

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM BORSİLİKAT CAMLARINDAN YÜKSEK
SİLİKALİ CAMLARIN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Mlz. Müh. Demet TATAR

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER
Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2006

**SODYUM BORSİLİKAT CAMLARINDAN YÜKSEK
SİLİKALİ CAMLARIN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Müh. Demet TATAR
(521041014)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2006

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)
Doç.Dr. Gültekin GÖLLER (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Günümüzde ileri teknolojiler malzeme grubunun içinde önemli bir yeri olan Vycor Camlarının farklı özelliklerde bulunabilmeleri ve mühendislik özelliklerinin rahat kontrol edilebilmelerinden ötürü teknolojinin birçok alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Ülkemizde gelişen cam teknolojisi ve bor metaline verilen önemin artması ile de Vycor Camlarının üretimi ve özelliklerinin araştırılması daha da artacaktır.

Gelişmekte olan cam teknolojisi ve poroz malzemeler konularında dünyada ve ülkemizde yapılan çalışmalara bir katkıda bulunmak amacı ile yapmış olduğum bu çalışmada yapılan deneylerde vermiş olduğu bilgiler, göstermiş olduğu alaka ve destek için Sayın Hocam Prof. Dr. Erdem Demirkesen'e en derin teşekkürlerimi ve minnetimi bildirmeyi bir borç bilirim.

Hayatta yapmış olduğum her konuda benden desteklerini ve güvenlerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli aileme çok teşekkür ederim.

Son olarak; benim bu mesleği seçmemde bana ilham kaynağı olan çok sevgili dedem Namık Kemal Gürdeniz'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran, 2006

Demet TATAR

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1 Camların Yapıları ve Genel Özellikleri	4
2.2 Silikatların Yapıtaşları	14
2.3 Cam Yapı Teorileri	15
2.3.1 Goldschmidt Teorisi	16
2.3.2 Zachariasen-Warren Ağ Yapısı Teorisi	16
2.3.3 Sun Teorisi	18
2.3.4 Stanworth Teorisi	18
2.3.5 Bağlanma kriterleri	18
2.3.6 Lebedev'in Kristal Teorisi	20
2.3.7 Kinetik Teori	20
2.4 Camın Fiziksel Özellikleri	21
2.4.1 Camın mukavemeti	23
2.4.2 Camın mukavemetini artırma yöntemleri	24
2.5 Faz Ayrışma Teorisi	26
2.5.1 Mikro Faz Ayrışması	30
2.5.2 Faz Ayrışmasının Cam Özellikleri Üzerindeki Etkileri	33
2.6 Poroz Malzemeler	35
2.6.1 Poroz Cam Üretimi	37
2.7 Renksiz Camların Yapı ve Özellikleri	38
2.7.1 Silika Camı	38
2.7.2 Alkali Silikat Camları	39
2.7.2.1 Karışık Alkali Etkisi	40
2.7.2.2 Toprak Alkali ve Alkali-Toprak Alkali Silikat Camları	41
2.8 Bor Silikat Camlarının Tanımı ve Kimyasal Bileşimi	42
2.8.1 Bor Silikat Camların Yapı ve Özellikleri	43
2.8.2 Bor Anomalisi ve İkili Alkali Bor Silikat Camları	44
2.8.3 Karışmazlık	45
2.8.4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_3-\text{SiO}_2$ Üçlü Sistemi	45
2.8.5 Alkali Bor Silikat Camları	47

2.8.6 Bor Silikat Camlarının Kullanım Alanları ve Özellikleri	49
2.8.7 Pyrex Camları	53
2.8.8 Vycor Camlarının Yapı ve Özellikleri	54
2.8.9 Vycor Camının Üretimi ve Proses Aşamaları	55
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
3.1 Faz Ayrışması Isıl İşlemleri	60
3.2 Camların Liç İşlemleri	60
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELERİ	61
4.1 Isıl İşlem Sıcaklığının ve Süresinin Liç Davranışına Etkisi	61
4.2 Liç Süresinin Etkisi	65
4.3 Liç Çözeltisi Konsantrasyonun Etkileri	67
4.4 Liç Çözeltisi Hacminin Etkisi	68
4.5 Liç Çözeltisi Bileşimi Deneyleri	69
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	73

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Katyon:anyon çap oranlarının koordinasyon polihedronu ile ilişkisi..... 5
Tablo 2.2	Cam yapıcı oksitler ile çap oranları..... 16
Tablo 2.3	Belirli iyonların cam yapısındaki yapısal rolleri..... 19
Tablo 2.4	Belirli oksitlerin koordinasyon sayıları ve tek bağ mukavemetleri..... 20
Tablo 2.5	Teknik camların düşük ve yüksek genleşme değerleri..... 22
Tablo 2.6	Belirli teknik camların yaklaşık lineer genleşme katsayıları..... 22
Tablo 2.7	Por boyutuna göre poroz malzemelerin uygulama alanları..... 35
Tablo 2.8	Borsilikat camların kimyasal bileşimleri..... 43
Tablo 2.9	Borsilikat camların özellikleri..... 43
Tablo 2.10	Yüksek silika camlarının fiziksel özellikleri..... 50
Tablo 2.11	Borsilikat camlarının karşılaştırmalı kimyasal bileşimleri..... 53
Tablo 2.12	Pyrex camının kimyasal bileşimi..... 54
Tablo 2.13	Pyrex camının fiziksel özellikleri..... 54
Tablo 2.14	Pyrex, Kimax ve Duran camlarının kimyasal bileşimleri..... 55
Tablo 2.15	Pyrex, Kimax ve Duran camlarının fiziksel özellikleri..... 55
Tablo 2.16	Vycor camının fiziksel özellikleri..... 56
Tablo 4.1	Farklı sıcaklıklarda 3 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısıtılma işlem sıcaklığının yüzde ağırlık kaybına etkisi..... 63
Tablo 4.2	620°C'de farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulduktan sonra hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısıtılma süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi..... 65
Tablo 4.3	560°C'de farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulduktan sonra hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısıtılma süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi..... 66
Tablo 4.4	620°C'de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı sürelerde hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde liç edilen camlarda liç süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi..... 67
Tablo 4.5	620°C'de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı çözelti konsantrasyonlarındaki 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda meydana gelen yüzde ağırlık kaybına liç çözelti konsantrasyonunun etkisi..... 69
Tablo 4.6	620°C'de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı çözelti konsantrasyonlarındaki 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda meydana gelen yüzde ağırlık kaybına liç çözelti konsantrasyonunun etkisi..... 70

Tablo 4.7	620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra 400ml hacimce %20’lik farklı kaynar asit çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda liç çözeltisinin bileşiminin yüzde ağırlık kaybına etkisi.....	71
------------------	---	----

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Cam.....	4
Şekil 2.2 : Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumlarda hacim-sıcaklık ilişkisi.....	5
Şekil 2.3 : Kehribar.....	6
Şekil 2.4 : Obsidiyen.....	6
Şekil 2.5 : Soğuma hızının camın viskozitesiyle olan ilişkisi.....	8
Şekil 2.6 : Spesifik ısıнын sıcaklıkla olan ilişkisi.....	9
Şekil 2.7 : Farklı su uzama miktarlarının sıcaklıkla ilişkisi.....	10
Şekil 2.8 : Camda meydana gelen uzama miktarlarının sıcaklık ile ilişkisi...	10
Şekil 2.9 : Gaz, sıvı, cam ve kristalin malzemeler için x-ışını paternleri.....	12
Şekil 2.10 : Soğuma hızının sıcaklıkla olan ilişkisi.....	13
Şekil 2.11 : (a) Silisyum-Oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü (b) Şematik görünümü.....	14
Şekil 2.12 : Silisyum-Oksijen tetrahedrallerinin oluşturduğu silikat iyonlarının yapısı. (a) $(\text{SiO}_4)^{4-}$, (b) $(\text{Si}_2\text{O}_9)^{6-}$, (d) $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, (e) $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	14
Şekil 2.13 : Süre-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) Eğrisi.....	21
Şekil 2.14 : Griffith çatlağının şematik görünümü.....	24
Şekil 2.15 : Camın mukavemetinin temperleme ile arttırılmasının şekilsel gösterimi.....	25
Şekil 2.16 : Camlarda meydana gelen faz dönüşümlerinin sınıflandırılması...	26
Şekil 2.17 : Spinodal faz ayrışma bölgesi.....	28
Şekil 2.18 : (a) Kalkogenit camının elektron mikroskobu ile görünümü (molce %67,5 Se, %22,5 Ge, %10 Pb), (b) Tellürit camının elektron mikroskobu ile görünümü, (c) ikili bor silikat camının elektron mikroskobu ile görünümü.....	31
Şekil.2.19 : Faz ayrışmasının şekilsel gösterimi.....	33
Şekil 2.20 : Farklı genleşme özelliklerine sahip camların faz ayrışmasına ayrışmaları.....	34
Şekil 2.21 : Membranlarda gerçekleşen akma mekanizmaları.....	36
Şekil 2.22 : Na_2O yapısının ağ yapısındaki rolü.....	39
Şekil 2.23 : İkili alkali silikat camların yoğunluk ve refraktif indeks eğrileri.	40
Şekil 2.24 : Farklı camların likidüs eğrileri.....	41
Şekil 2.25 : Borun BO_3 ve BO_4 tetrahedral yapılarının üç boyutlu gösterimi..	44
Şekil 2.26 : Bor tetrahedrallerinin atomsal gösterimi.....	44
Şekil 2.27 : Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 üçlü faz sistemi.....	46
Şekil 2.28 : Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 üçlü faz sistemi üzerinde bor anomali çizgisi...	46
Şekil 2.29 : Por boyutu 11nm olan ultra ince cam membranın elektron mikroskobu görüntüsü.....	48
Şekil 2.30 : İlintili (interconnected) yapı.....	49

Şekil 2.31	: Vycor camından üretilmiş bir Ag-AgCl referans elektrotu.....	50
Şekil 2.32	: Pyrexten yapılmış 200 inçlik Hale Teleskopu, Palomar Dağı....	51
Şekil.2.33	: Vycor camından üretilmiş laboratuvar camı.....	51
Şekil 2.34	: Obsidiyen.....	52
Şekil 2.35	: Bor silikat camının ergitilerek kalıba dökülmesi.....	57
Şekil 2.36	: Vycor camından yapılmış laboratuvar camı.....	58
Şekil 3.1	: Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimi.....	59
Şekil 4.1	: Hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen örneklerde gerçekleşen ağırlık kayıplarının ısı işlem sıcaklığı ile değişimi.....	64
Şekil 4.2	: 620°C'de farklı sürelerde ısı işlemi tabi tutulduktan sonra 400ml hacimce %20'lik kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısı işlem süresinin yüzde ağırlık kaybı ile değişimi.....	65
Şekil 4.3	: 560°C'de farklı sürelerde ısı işlemi tabi tutulduktan sonra hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısı işlem süresinin yüzde ağırlık kaybı ile değişimi.....	66
Şekil 4.4	: 620°C'de 2 saat ısı işlemi tabi tutulduktan sonra farklı sürelerde hacimce %20'lik 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltisinde liç edilen camlarda liç süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi	68
Şekil 4.5	: 620°C'de 2 saat ısı işlemi tabi tutulduktan sonra farklı çözelti konsantrasyonlarındaki 400ml kaynar H ₂ SO ₄ çözeltilerinde liç edilen camlarda liç çözelti konsantrasyonunun yüzde ağırlık kaybına etkisi.....	69
Şekil 4.6	: 620°C'de 2 saat ısı işlemi tabi tutulduktan sonra hacimce %20'lik kaynar H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda liç çözeltisi hacminin yüzde ağırlık kaybına etkisi.....	70
Şekil 4.7	: 620°C'de 2 saat ısı işlemi tabi tutulduktan sonra 400ml kaynar hacimce %20'lik farklı asit çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda meydana gelen yüzde ağırlık kaybına liç çözeltisinin bileşiminin etkisi.....	71

SEMBOL LİSTESİ

V	: Hacim
T	: Sıcaklık
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
G	: Kristal büyümesi
K	: Sabit
C_p	: Spesifik ısı
k	: Zemin yatak katsayısı
T_m	: Ergime sıcaklığı
λ	: Dalga boyu
I	: Şiddet
A	: Tavlama sabiti
n₀	: Çift kırınım
n	: Tavlama zamanındaki çift kırınım
M₁, M₂	: Deneysel sabitler
p	: Burada çekim ya da itme
Q	: Yüklü elektrik yüklerinin
a	: Yükler arası mesafe
Z_c, Z_a	: Katyon ve anyonların valanslarını
E	: Elementer yük
F	: İyonların alan mukavemeti
R	: İyonik yarıçap

SODYUM BORSİLİKAT CAMLARINDAN YÜKSEK SİLİKALI CAMLARIN ÜRETİMİ

ÖZET

Yüksek sıcaklık ve kimyasal dirence sahip olmasından dolayı silica camı cam bilimcileri tarafından çok istenilen özelliklere sahip olsa da; yüksek ergime sıcaklığının bulunmasından ötürü çok yüksek sıcaklıklarda bile viskoz olan bu camdan tamamen hava kabarcıklarından arınmış bir cam elde etmek ve bu camı şekle sokmak çok zordur.

Vycor camları %96 silikadan meydana geldiklerinden silika camının istenilen özelliklerine sahiptirler. Vycor camının yüzey alanı 150 ile 200m²/g arasında değişir ve por hacmi %28 oranındadır. Por boyut dağılımı oldukça dardır ve Hood ve Nordberg tarafından bulunmuş özel bir proses ile üretilebilir.

Bu çalışmada uygun bileşimde seçilen sodyum bor silikat camları ergitilerek suya dökülür ve elde edilen granüler camlar ısıtılma işlemine tabi tutulur. Isıl işlem sayesinde cam yapısında faz ayrışması meydana gelir ve bunun sonucu yapıda iki faz oluşur. Oluşan fazlardan silika fazı kimyasal direnci çok yüksek bir fazdır ancak ikinci faz olan sodyum boratça zengin olan fazın asit direnci oldukça düşüktür.

Isıl işleme tabi tutulan camların kaynar asit çözeltisi ile liç edilmeleri sonucu tercihi olarak çözünen sodyum borat fazı yapıdan uzaklaşır ve geriye sadece silikadan oluşan poroz bir cam yapı kalır.

SiO₂-Na₂O- B₂O₃ sisteminde meydana gelen faz ayrışmasının sebebi bor anomalisidir. Isıl işlem süresince oluşan mikro fazlar sıcaklıkla büyür ve silikat ile soyumca zengin bor oksit fazları meydana gelir.

Bu çalışmada üretilen sodyum borsilikat camları belirli sıcaklık ve sürede olan bir ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu ısıtılma işlemi takiben yapıda faz ayrışması gerçekleşmiş camlar kaynar asit çözeltisi ile liç edilerek yüksek silika ihtiva eden poroz cam yapı elde edilmiştir. Isıl işlem ve liç kademelerinin poroz camın içerdiği ağırlıkça yüzde silika üzerindeki etkilerini belirleyen parametreler olarak ısıtılma işlem sıcaklığı, ısıtılma işlem süresi, liç süresi, liç çözeltisinin konsantrasyonu, hacmi ve bileşimi olarak belirlenmişlerdir. Yapılan çalışmada amorf yapıda olan poroz camların yapılarında gerçekleşen ağırlık kaybından yola çıkılarak üretilmiş olan Vycor Camlarının SiO₂ oranları karşılaştırılmıştır.

PRODUCTION OF HIGH SILICA CONTENT GLASS FROM SODIUM BORO SILICATE GLASSES

SUMMARY

Although fused glass is an ideal glass for many applications for glass technologists who have been sought for glasses with higher heat shock resistance and greater resistance for deformation, it is difficult to produce a bubble free glass. Because of having high melting temperature, even at high temperatures the glass is highly viscous, hard to refine and hard to put in to shapes other than tubing or sheet because of the temperature required for having the appropriate viscosity.

Vycor Glasses are glasses with the desirable properties of fused silica and are almost pure vitreous silica nearly around 96%. Vycor glass has a surface area of 150 to 200m²/g as and has an internal pore volume of 28%. Its pore size distribution is generally very narrow. They are prepared by a unique process by Hood and Nordberg.

In this study sodium borosilicate glass is melted. After wards this glass is subjected to a heat treatment above its annealing point but below the temperature which will cause deformation. In this heat treatment phase separation takes place and two stable phases occur. The first phase is silica which has a high resistance against chemical attack and the second phase is rich in alkali and boric oxide and is readily soluble in acids.

After heat treatment the glass is immersed in to a hot acid solution for the removal of the preferable soluble sodium rich phase. The soluble phase dissolves leaving behind a porous high silica skeleton. The resulting porous glass is commonly called porous glass or thirsty glass

The phase separation in the SiO₂-Na₂O- B₂O₃ system is because of the boron anomaly and the leachable glasses are not homogeneous. During the heat treatment growth of micro phases with temperature takes place and the two silica and the sodium rich boron oxide phases form.

In this study after the production of the sodium borosilicate glass, it is subjected in to heat treatment and afterward the leaching process. The crucial parameters affecting the final silica content of the process steps are chosen as the temperature and the time of the heat treatment, the time of the leaching process and also the volume, concentration and the composition of the leaching solution. The weight loss of the porous glasses which are produced are compared and the obtaining the highest content of silica is aimed.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bor silikat esaslı camlar arasında teknik olarak en önemli olanı sodyum bor silikat camlarıdır. Bu tür camların karakteristik özellikleri, likidüs sıcaklıklarının altında (katı halde), belirli bileşim bölgesinde faz ayrışması göstermeleridir. Konvansiyonel ergitme ve döküm ile şekillendirme teknikleri sonrası normal koşullarda soğutulan cam eşyalarda bu tür bir faz ayrışması gözlenmez veya kalıpta soğutma hızına bağlı olarak çok düşük düzeylerde meydana gelir . Faz ayrışmasının gerçekleşebilmesi için şekillendirilen cam eşyanın uygun bir sıcaklığa tekrar ısıtılıp bu sıcaklıkta uygun bir süre tutulması gerekir. Faz ayrışması aynı zamanda “karışmazlık” (immiscibility) olarak da bilinir.

Faz ayrışması veya karışmazlığı sıvı veya katı halde meydana gelebilir. Likidüs sıcaklığının üstünde meydana gelen karışmazlık bir sıvı karışmazlığı olup bileşimleri birbirinden farklı, termodinamik olarak bir denge oluşturan iki sıvının karışmazlığıdır ve 'kararlı karışmazlık' (stable immiscibility) olarak adlandırılır. Bazı ikili veya üçlü sistemlerde bu karışmazlık, likidüs sıcaklığının altında, katı halde de gözlenebilir. Belirli bazı cam yapıcı sistemlerde, katı halde meydana gelen karışmazlık “yarı kararlı faz ayrışması / karışmazlık” (metastable phase separation) olarak bilinir.

Bu tür sistemlerde, başlangıçta homojen bir yapıya ve bileşime sahip cama uygun bir ısıtım işlemi uygulandığında bileşimleri birbirinden farklı iki camsı faz oluşur. Faz ayrışması işlemi cam içinde meydana geldiğinden ve ayınsan fazlar da camsı olduğundan işlem “cam içinde cam faz ayrışması” (glass- in- glass phase separation) veya “amorf faz ayrışması” (amorphous phase separation) olarak bilinir. Böylece, A-B gibi ikili bir cam yapıcı sistemde uygun koşullarda faz ayrışması meydana geldiğinde, fazlardan biri A-ca diğeri ise B-ce zengin olur.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü sisteminde belirli bileşim bölgesinde yer alan camlarda bu tür bir faz ayrışması gözlenir. Ayrılan fazlardan birisi sodyum boratça ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$), diğeri ise silikaca (SiO_2) zengindir. Ayrılan ve birbiri ile karışmayan bu camsı

fazların kimyasal kararlılıkları da birbirinden farklıdır. Faz ayrışmasının meydana geldiği cam kaynar mineral asit çözeltisinde liç edildiğinde, sodyum borat fazı kolaylıkla çözünerek çözeltiye geçerken silikaca zengin faz, çözünmeden kalır ve % 95 veya daha yüksek silikalı poroz yapılı bir cam elde edilir.

Bu cam daha sonra yaklaşık 1000–1100°C sıcaklığına ısıtılırsa, viskoz akma ile porlar kapanır ve sıfır poroziteli, saydam camlar elde edilir. Bu proses Vycor Prosesi, elde edilen camlar da Vycor camı olarak bilinirler. Bu tür camların önemli özellikleri, çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları, yüksek ısıl şok dirençleri, yüksek kimyasal kararlılıklarıdır. Bu özelliklerin önemli olduğu uygulamalarda kullanılırlar.

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılabileceği gibi Vycor prosesi aşağıdaki aşamalardan oluşur;

1. Faz ayrışmasının meydana gelebileceği uygun bir bileşimde olan sodyum bor silikat camının üretimi ve dökümü ile parçanın şekillendirilmesi,
2. Şekillendirilen parçaya faz ayrışması meydana getirecek uygun bir ısıl işlemin uygulanması,
3. faz ayrışmasının meydana geldiği parçanın kaynar asitte liç edilerek % 95'in üstünde silika içeren poroz camın üretimi
4. poroz yapılı camın sinterlenmesi ve bunun sonucunda porozitesiz, saydam camın elde edilmesi

Sodyum borsilikat camlarının günümüzdeki önemini arttıran en önemli özelliklerinden birisi, yukarıda tanımlanan proses akım şemasındaki üçüncü yani camın liç edilme aşamasıdır. Bu aşamada elde edilen nanometre mertebesinde poroz yapılı cam bir ara ürün olabildiği gibi bir ürün de olabilir. Uygun bir por hacim oranı, uygun por boyutu ve dar boyut dağılımı gösteren camlar değişik uygulamalarda, örneğin sıvı ve gaz ayırımında, kromatografide taşıyıcı olarak, moleküler biyolojide membran olarak, bazı moleküllerin izole edilerek incelenmesinde, nanokompozitlerin üretiminde kullanılırlar.

Bu amaçlarla kullanılacak nanoporoz camlarda porların ayırık (izole) değil, birbiriyle bağlantılı (interconnected) yapıda olmaları gerekir. Bu tür bir yapı cam bileşimi ve

ıslıl işlem ile kontrol edilir. Cam bileşimi, ayrışan faz partiküllerinin morfolojisini (damlacık/droplet veya birbiriyle ilintili/interconnected olmasının), ıslıl işlem koşulları ayrışan fazların hacim oranlarını ve boyutlarını, liç koşulları ise porozite yüzdesini kontrol eder.

Bu çalışmanın amacı, sodyum borsilikat sisteminde Vycor Prosesine uygun bileşim bölgesinde yer alan fakat daha önceki çalışmalarda incelenmemiş olan bir bileşimden yüksek silikalı poroz cam üretimi ve karakterizasyonudur.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Camların Yapıları ve Genel Özellikleri

Sıvı halden soğumaya başlarken herhangi bir sıcaklıkta kristalizasyon veya birden fazla faza ayrışma gibi bir süreksizliğe uğramayan ve aynı zamanda soğuma ile birlikte viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale cam denilir. [8] Cam, silikanın basit oksitlerle ergitilmesi sonucu elde edilen amorf bir katıdır. Genelde belirli bir bileşimdeki ergimiş viskoz bir malzemenin, düzenli kristal yapıyı oluşturmasına zaman bırakmayacak bir şekilde çok hızlı olarak cam geçiş sıcaklığının altına soğutulması ile yapılır. [1]



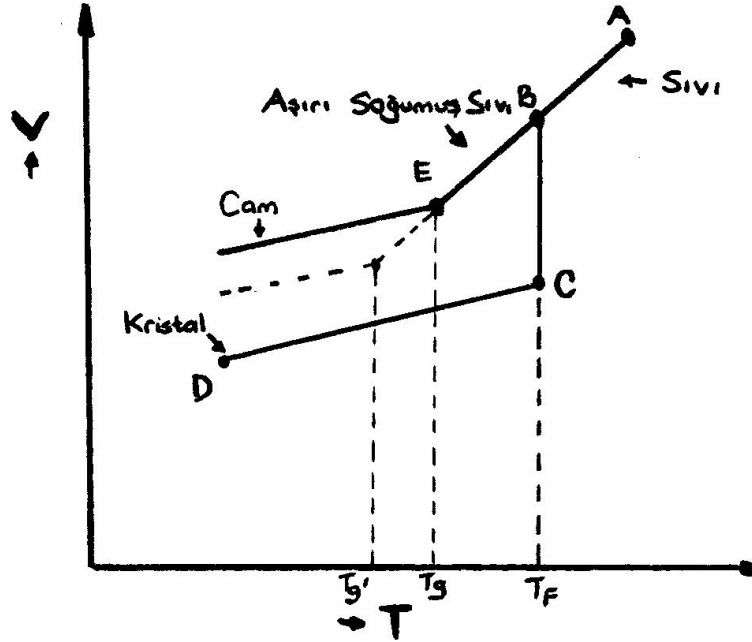
Şekil 2.1 : Cam[10]

Kristalleşme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş amorf yapılı bir malzeme olan cam, kristalin malzemelerde görülen ve periyodik olarak tekrarlanan düzenli kristal yapılarda değildir. Yapılarında birkaç üniteden ve boyutları $1000\text{\AA}$ 'un altında olan küçük kristaller ihtiva etmelerine rağmen genelde kısa mesafeli düzen gösterirler.

Başlıca organik ve inorganik esaslıdırlar. Organik esaslı camlar polimerlerden meydana gelir ve bunlara örnek olarak Pyrex Camı gösterilebilir. İnorganik esaslı camlar ise; camlaşma ve cam yapma özelliği yüksek olan SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 gibi oksitlerden; As_2S_3 , Sb_2S_3 gibi sülfidlerden; BeF_2 , AlF_2 , ZnCl_2 gibi tuzlardan; KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gibi nitratlardan; K_2CO_3 - MgCO_3 gibi karbonatlardan; Au_4Si , Pb_4Si gibi metalik bileşiklerden oluşabilirler.[8]

Mühendislikte ve genel olarak mühendislik dışı uygulamalarda kullanılan camlar oksit esaslı olan camlardır. Cam yapma özelliği çok yüksek olan silis oksit, camlarda en çok kullanılan bileşendir. Bu nedenle oksit esaslı camlar genellikle silikat camları olarak adlandırılırlar.[1]

Kristalin malzemelerden farklı olarak camlar kesin bir ergime sıcaklığına sahip değildirler. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık ilişkisini aşağıda verilmiştir.[8]



Şekil 2.2 : Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim- sıcaklık ilişkisi[7]

Ergime sıcaklığının üzerine çıkarılmış bir sıvının A noktasından itibaren soğutulması sırasında AB hattı boyunca hacminde sürekli bir azalma görülür. Şayet ortamda çekirdekler mevcutsa ve soğuma hızı yavaş ise T_f ile temsil edilen katılaşma noktasında kristalleşme başlar. Kristalleşmeyle birlikte yukarıda BC ile gösterilen aralıkla birlikte ΔV hacimsel küçülmesi meydana gelir ve bununla birlikte yoğunluk da artar.[3]

Şayet malzeme yeterli derecede hızlı bir şekilde soğutulabilirse; T_f sıcaklığında kristalleşme meydana gelmez ve BE aralığında “aşırı soğutulmuş sıvı” oluşur. Yukarıda T_g ile gösterilen kritik bir sıcaklık, V-T eğrisinin eğiminde önemli bir değişim meydana gelen bir noktadır ve cam geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Camı özellik sadece T_g cam geçiş sıcaklığı altında görülür.

Cam geçiş sıcaklığının üzerinde aynı amorf yapılı polimerlerde de olduğu gibi visko elastik davranış gözlenir. Cam geçiş sıcaklığına tekabül eden E noktası soğuma hızına bağlı olduğu için; sabit bir nokta olarak değil, bir aralık olarak tanımlanır. Cam geçiş sıcaklığında viskozite çok yüksektir ve yaklaşık olarak 10^{13} Poise'dır. Cam szciğ Latince buz anlamına gelen glacies kelimesinden gelir. Almanca Glas ve eski Anglo Saxon dilinde ise Glaes'dir. Romalılar ve Almanlar reineleşmiş fosillerden oluşan ve makro moleküllerin polimerizasyonu sonucu oluşan kehribarı tarif etmek için glaes szciğn kullanmışlardır.[7]



şekil 2.3 : Kehribar[10]

Dünyanın oluşumu sırasında yüksek silika bileşimli ergiyiklerin donması sonucu doğal camlar oluşmuştur. En iyi bilinen doğal camlardan bir tanesi obsidiyendir.[7] Obsidiyen, volkanlardan; silika, oksijen, alüminyum, sodyum ve potasyum gibi hafif elementlerce zengin silika mineralleri, magma ve kayalardan olabilen ve feldspat ile silikanın birleşimi olarak anılan ve felsik lavlarının kristal büyümesine imkan vermeden hızlı bir şekilde soğuyup donması sonucu oluşan % 70'i SiO_2 olan doğal bir camdır. Obsidiyen kristal yapıda olmayıp amorf halde olduğu için mineral değil bir yarı mineral ya da mineraloidtir. [7]



şekil 2.4 : Obsidiyen[10]

Volkanik patlamalar sonrası oluşan ergiyiklerin hızlı soğuması ve donması ile doğal camlar meydana gelir. Günümüzde cam üretiminde modern endüstrilerde de kullanılan teknikler aynı çerçevededir.

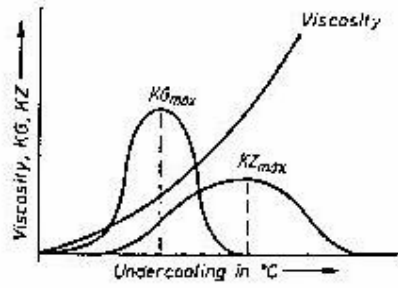
Cam insan tarafından ilk olarak çömlekçilikte kullanılan fırınlarla 4000 yıl önce Mısır'da üretilmiştir. Diğer birçok metalde de olduğu gibi ilk uygulamaları mücevherlerde olmuştur. [1]

Cam bileşiminin cam özelliklerine olan etkisinin araştırılması ilk olarak 1800'lü yıllarda Guinand ve Fraunhofer tarafından yapılmıştır. Fraunhofer, belirli dalga boyları ile camların geçirgenlik indekslerinin hesaplanmasını yapmış ve bu alanda yapmış olduğu birçok çalışma ile cam biliminin ve teknolojisinin gelişmesi için gerekli olan en önemli adımları atmıştır. [1] Fraunhofer özellikle fizik ve analitik kimyada kullanılan ışık spektrumunun emilimi ve yayınımları ile maddelerin karakterizasyonunun da kullanılan optik bir araç olan spektrometreyi icat etmiştir. [7]

Camın başlıca karakteristik özellikleri saydamlığı, atmosferik sıcaklıklardaki sertliği ve hidroflorik asit hariç diğer birçok kimyasala karşı mükemmel kimyasal direncidir.[3] Ünlü Alman yazar Goethe'nin de Jena'da bir bilimsel cam dökümhanesinde Döbereiner ile birlikte stroniyan camı üzerinde yapmış olduğu çalışmalarda cam biliminin gelişimi açısından oldukça önemli adımların atılmasına yardımcı olmuştur. [1]

Kristal bir katının ergime sıcaklığına ulaşıldığında, latisini meydana getiren elemanlar yer değiştirirler ve kristal yapı bozulur, şekil değiştirir ve bu şekilde katı sıvıya dönüşür. Ergime sıcaklığında sisteme dışarıdan eklenen bu termal enerji, ergime ısıdır ve yapıyı değiştirir. Sıvı haldeki bir malzemenin kristal yapıda olmayan yani vitrifiye, camsı ya da amorf bir halde katlaşması termodinamik olarak normal olanın dışında bir durumdur. Yapılan birçok araştırma ve gözlem göstermiştir ki; bir sıvının camsı bir şekilde katlaşması soğuma sırasında kristal latisinin kurulmasına imkân vermeyecek kadar hızlı bir şekilde soğutulduğu zaman mümkün olmuştur.

Silikat camlarında silikat gruplarının üç boyutlu ağ yapısını kurmalarına engel olan hızlı soğuma ile artan viskozitedir. Şayet viskozite ve sıcaklık arasındaki ilişki bir grafik ile ifade edilir ise camın ergime sıcaklığı düşük viskozite bölgesinde olur; o zaman camlaşma engellenir ve kırılgenlik artar. Buna örnek olarak zirkonyum floride camları verilebilir. [1]



Şekil 2.5 : Soğuma hızının camın viskozitesiyle olan ilişkisi[1]

Cam oluşumunda zamanın çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilediği için kritik bir öneme sahiptir. Gaz ya da sıvı olan her malzeme çekirdeklenme ve kristal büyümesinin engellenmesi için yeterli çabuklukta hızlı soğutulduğu takdirde kristal yapıda olmayan, camsı yani amorf bir katıya dönüşebilir.

Cam oluşumu ve soğuma hakkında yapılan ilk çalışmalar Tammann tarafından yapılmışlardır. Tammann'ın yapmış olduğu çalışmalara göre bir ergiyeğin kristalizasyon ya da cam oluşum davranışı iki parametreye bağlıdır.

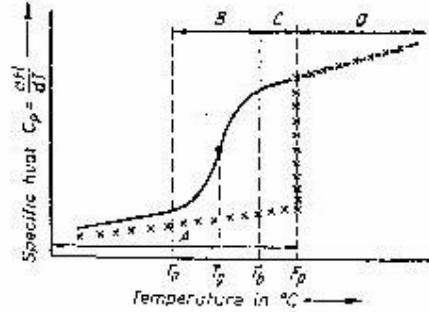
1. Birim zamanda oluşan çekirdeklerin sayısı (çekirdeklenme sıklığı)
2. Çekirdeklerin lineer büyüme hızları (cm/s^{-1})

Bu iki parametre de soğutmanın miktarına bağlıdır. ($T_m - T$) [1] Bununla birlikte Dietzel'in yapmış olduğu çalışmalarla da; camlaşma eğiliminin, maksimum kristal büyümesi miktarının tersi olduğunu kabul edilmiştir. G kristal büyümesi olarak kabul edilirse;

$$\text{Camlaşma Eğilimi} = 1 / K_{G_{\max}} \quad (2.1)$$

Kristal yapıların ve kristal yapıda olmayan camsı yapıların bazı farklılıkları vardır. Öncelikle camsı yapılı malzemelerin viskoziteleri kristal yapılı olan malzemelerin viskoziteleri olan 10^{13} Poise'dan daha fazladır. Aynı bileşime sahip olan kristal bir yapının ve vitrifiye bir yapının spesifik ısılarının sıcaklıkla değişimleri incelenirse belirli farklılıklar gözlemlenir. Ergime sıcaklığının üzerinde birbirinin aynı olan bu yapılar ergime sıcaklığının altında farklılıklar gösterirler. Ergime sıcaklığının altında sıvı kristal bir katı şeklinde katılaşırsa; C_p sürekli bir azalma gösterir ve mutlak sıfır değerine yakın değerlerde Debye prensibine uyar. (T^3) Ergime sıcaklığında

kristalizasyon engellenirse; C_p 'deki düşüş ile oluşan yapıya aşırı soğutulmuş sıvı adı verilir.



Şekil 2.6 : Spesifik ısı ile sıcaklık arasındaki ilişkisi [1]

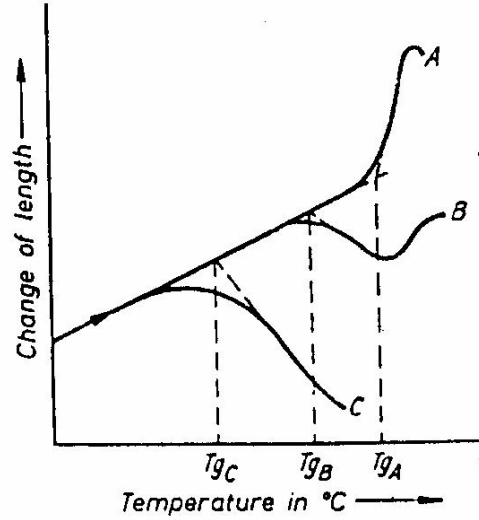
T_b sıcaklığında C_p artan bir eğimle düşer ve T_g 'den T_a 'a geçerek kristal katıya dönüşür. Bu aralık boyunca ergiyik cam olarak katılaşır ve viskozitesi yaklaşık olarak T_a 'da $10^{13.5}$ Poise olur. Soğumanın daha da ilerleyen kademelerinde C_p değerleri kristal katının C_p değerlerine yakın ancak biraz üzerinde daha büyük bir ivme ile azalır biçimde yer alır. Buradan da anlaşılacağı gibi cam, kristal yapı ile karşılaştırıldığı zaman daha yüksek enerjili ve yarı kararlı bir yapıdır. Yukarıda verilen Şekil 2.6'dan da görüleceği gibi T_b 'den T_a 'a geçiş cam geçişi ya da cam bilimcilerde yumuşama aralığı olarak adlandırılır. Şekil 2.6

Bu eğrideki bükülme noktasına cam geçiş sıcaklığı adı verilir. Bu cam geçiş aralığında camın viskozitesi 10^8 'den $10^{13.5}$ Poise'a yükselir. Kristal yapı katılarının karakterizasyonunda da ergime sıcaklığının kullanıldığı gibi, camı yapıların karakterizasyonunda ise cam geçiş sıcaklığı kullanılır. Ancak bu camların karakterizasyonunda için uygulanan ısı işlemlerin önceden tanımlanması gerekir.

Benzer eğriler genleşme katsayısı, hacim refraktif indeksi, elektrik direnci gibi diğer özellikler için de yapılabilir. Cam geçiş sıcaklığının hesaplanmasında kullanılan konvansiyonel metot, cam numunede standart bir ısıtma hızı sonucunda meydana gelen boyutsal uzama ile bulunur.

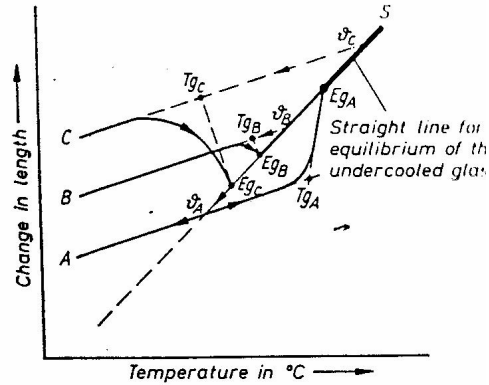
Cam geçiş aralığında camın kimyasal yapısında sıcaklık ve zamana bağlı olarak büyük farklılıklar meydana gelir. Bu nedenden dolayı bu aralıktaki camın bütün özellikleri sıcaklığa ve zamana bağlıdır. Bu da cam geçiş sıcaklığının (T_g),

sıcaklığa bağımlılığını açıklar. Aşağıda Şekil 2.7’de gösterilen A eğrisi çok yavaş soğutulan bir cam numunenin uzamasını göstermektedir.



Şekil 2.7 : Farklı su verme miktarları sonucunda farklı uzamalar göstermiş camların uzama miktarlarının sıcaklıkla ilişkisi

Daha hızlı soğutulmuş bir camın uzama eğrisi olan B eğrisinde cam geçiş sıcaklığının bulunmasında yeniden ısıtma kullanılır. Hacimde meydana gelen küçülmeler yapının su verme sırasında değişikliğe uğramasından kaynaklanır. Cam geçiş bölgesinde yeniden ısıtma ile yapı ve özelliklerde önemli değişiklikler gözlemlenir ki bu yeni düzenlenmeler de büzüşmeleri doğurur. Yukarıda verilen Şekil 2.7’de farklı su verme miktarları sonucunda farklı uzamalar göstermiş camların uzama eğrileri gösterilmektedir. Eğriler düşük sıcaklıklarda birbirine paralel iken; yükselen sıcaklıklarla farklılıklar göstermişlerdir.



Şekil 2.8 : Camda meydana gelen uzama miktarının sıcaklık ile ilişkisi[1]

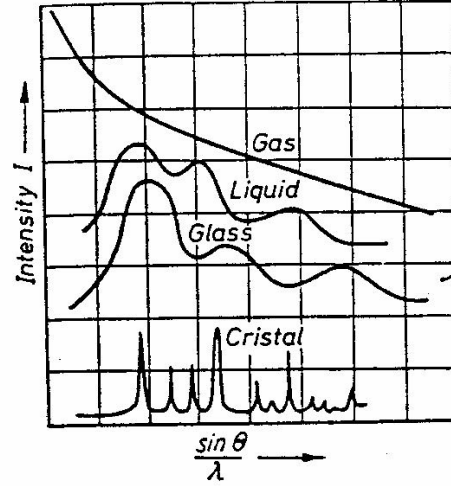
Rötger yapmış olduğu çalışmalarda aşırı soğutulmuş sıvının T_a 'nın üzerinde lineer bir büzülme gösterdiğini açıklamıştır. A durumunda soğuma hızı sabit kalırsa v_a 'a ulaşılır. Numunenin daha hızlı soğuma durumu B ve çok hızlı soğuma durumu C ile gösterilmiştir. Buradan da anlaşılabacağı gibi $S-v_c-C$, $S-v_c-A$ ve $S-v_B-B$ eğrileri büzülme göstermektedirler.(Şekil 2.8)

Çok yavaş bir şekilde soğutulmuş olan A camı yeniden ısıtılırsa düşük sıcaklık hacim değişim eğrisi E_{gA} 'da bir genleşme olacağından v_A 'dan T_{gA} 'a doğru artar. Bununla birlikte burada T_{gA} bu camın cam geçiş sıcaklığı olur. Daha hızlı olarak soğutulmuş olan B camı yeniden ısıtıldığı taktirde; T_{gB} 'e kadar katı eğrisi boyunca genleşir ve bundan sonra daha küçük hacimde olan A'ya yaklaşmak için hacimce büzülür. E_{gB} noktasında ise; lineer genleşme gösterir. Çok hızlı soğutulmuş olan C camında T_{gC} 'de büzüşmeler başlar ve E_{gC} 'e kadar devam eder. Burada $T_{gC} < T_{gB} < T_{gA}$ şeklindedir.

Farklı şekillerde su verilmiş olan bu üç cam da yeniden ısıtma işlemi sonucunda denge çizgisine ulaşmaya çalışsalar da; bu dengeyi farklı sıcaklıklarda yakalayabilirler. Buradan da anlaşılabacağı gibi camın soğuma ve yeniden ısıtma eğrileri aynı değildir. Bunun nedeni;

- Soğuma ve ısınma eğrileri, ancak soğutma ve ısıtma miktarları ile süreleri aynı olduğu zaman aynıdırlar.
- Camın ısınma miktarı soğuma miktarından daha fazla olursa, camın soğuma eğrisi A durumunda olduğu gibi ısınma eğrisini keser.
- Camın ısınma miktarı soğuma miktarından daha az olursa, B ve C durumlarında olduğu gibi soğuma eğrisinden yeniden ısıtma sırasında bir sapma gözlenir.

Cam yapılarla kristal yapıların farklılıklarından biri de X ışınları difraktometresi ile yapılan çalışmalarla ortaya konulabilir. Aşağıda Şekil 2.9'da gazlar, sıvılar, camlar ve kristaller için X ışınları difraksiyonu gösterilmektedir. Debye Scherrer X-ışınları paternlerinden de anlaşılabacağı gibi sıvı ve camlarda kısa mesafeli bağlar söz konusu iken kristallerde hem kısa mesafe hem de uzun mesafeli bağlar söz konusudur. Buradan da anlaşılabacağı gibi kristal ve camsı yapıda olan katılar başlıca sıcaklık ve Debye Scherrer X ışınları paternleri ile farklılıklar gösterirler.



Şekil 2.9 : Gaz, sıvı, cam ve kristalin malzemeler için x-ışını paternleri[1]

Camlar ergiyik halden katı hale geçerken özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu özelliklerden bir tanesi olan viskozite, cam yapımı ve şekillenmesinde büyük bir önem taşımaktadır. Belirli sıcaklıklar için standartlaştırılmış olan bu viskozite değerleri aşağıda verilmiştir.

- Gerilme noktası: Burada belirli bir gerilmeye tabi tutulmuş cam 15 saatte %10 uzama gerçekleşir. Viskozite $10^{13,5}$ Pa.s'dır.
- Tavlama noktası: %10'luk uzama 15 dakikada gerçekleşir. Viskozite 10^{12} Pa.s'dır.
- Dilatometrik yumuşama noktası: Viskozite $10^{10,3}$ Pa.s'dır
- Z_1 sıcaklığı: Burada $9,81 \times 10^3$ Pa ile yüklenmiş olan 0,3 mm çapındaki bir numune $10C^{\circ}.sn^{-1}$ hızla bir ısıtma ile dakikada 1 mm uzama gösterir. Viskozite yaklaşık olarak 10^7 Pa.s'dır.
- Yumuşama noktası: Burada 23,5 cm uzunluğunda ve 0,55-0,77m çapında olan bir numune dakikada 1 mm uzar. Viskozite $10^{6,6}$ Pa.s'dır.
- Akma noktası: Viskozite 10^4 Pa.s'dır.
- İşleme noktası: Viskozite 10^3 Pa.s'dır.
- Penetrasyon noktası: Viskozite 10^{11} Pa.s'dır.
- Viskozitenin 10^{12} - $10^{13,5}$ Pa.s olduğu yerlerde ise artık numune soğumuştur.

Cam için kullanılan tavlama terimi, camın içinde bulunan iç gerilmelerin giderilmesi için kullanılır. Cam yapısında bulunan kalıcı gerilmelerin nedeni, cam geçiş bölgesinden geçerken daha düşük bir enerji seviyeli hale geçemeyecek kadar çabuk

bir soğuma hızı sonucu yapıda istenilmeyen gerilmelerin hapis olmasıdır. Bu durumda cam, cam geçiş sıcaklığının yakınında bir sıcaklığa tekrar ısıtılıp kontrollü bir şekilde tavlânırsa; istenilmeyen bu gerilmeler giderilir. Ancak inhomojenlikler ya da yapı hataları tarafından doğan gerilmeler bu şekilde giderilemezler.

Optik camlarda refraktif indekste meydana gelen en ufak değişiklikler bile camın optik performansını etkilediğinden tavlama optik camların yapımında kullanılan çok önemli bir adımdır. Sıcaklık, zaman ve çift kırınım burada büyük önem kazanır.[1]

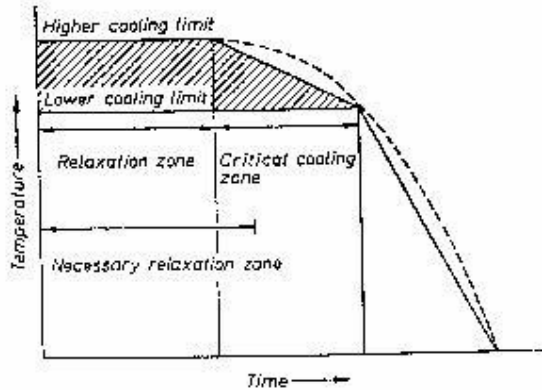
Çift kırınımı sıfıra indirmek için gerekli olan zaman aşağıda verilen denklemler ile hesaplanır. Burada n_0 orijinal çift kırınım, n ise t tavlama zamanındaki çift kırınımdır. Ayrıca burada kullanılan A , tavlama sabitidir ve her cam için farklıdır.

$$1/\Delta n - 1/n_0 = A.t \quad (2.2)$$

İki tarafın da logaritması alınır;

$$\log M = M_1 T - M_2 \quad (2.3)$$

Burada M_1 ve M_2 deneysel sabitlerdir ve deneysel sıcaklık T 'dir. Her cam için farklı olan tavlama sabiti hesaplanır. Çift kırınımı sıfıra indirmek için gerekli olan zaman ise; yukarıdaki denklemden bulunmaktadır. Cam yapısında bulunan iç gerilmelerin giderilmesinde cam üst tavlama limitinde belirli bir zamanda tutularak giderilir.

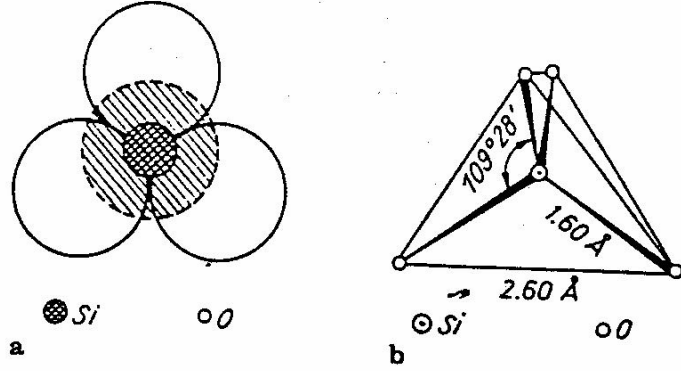


Şekil 2.10 : Soğuma hızının sıcaklıkla olan ilişkisi[1]

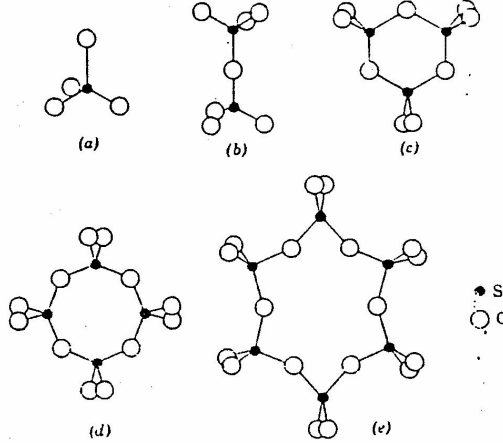
Alt tavlama limitine dakikada 2 C° gibi bir hızla yavaş bir şekilde ulaşılmalıdır. Soğuma hızının kritik tavlama bölgesinde yavaş olması yeni gerilmelerin oluşmaması için çok önemlidir. Kritik tavlama bölgesinden sonra cam oda sıcaklığına çok hızlı bir şekilde soğutulabilir.

2.2 Silikatların Yapı taşları

Bütün silikatların yapı taşları SiO_4 tetrahedronlarıdır. Silikatların yapılarında Si atomunun etrafında dört tane oksijen atomu bulunur. İki oksijenin bağ açıları $109^\circ 28'$ ve Si-O bağ uzunluğu $0,160\text{nm}$ ($1,60 \text{ \AA}$) ve SiO_4 tetrahedronunun kenar uzunluğu ise $0,262\text{nm}$ 'dur. ($2,62 \text{ \AA}$) [7]



Şekil 2.11 : (a) Silisyum-Oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü (b) Şematik görünümü[7]



Şekil 2.12 : Silisyum-Oksijen tetrahedrallerinin oluşturduğu silikat iyonlarının yapısı. (a) $(\text{SiO}_4)^{4-}$, (b) $(\text{Si}_2\text{O}_9)^{6-}$, (d) $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, (e) $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ [7]

Pauling'in yapmış olduğu çalışmalardan da anlaşılacağı gibi iki iyonun paketlenme yoğunluğu iyonların çaplarıyla ilgilidir. [1] Aşağıda verilen Tablo 2.1'de de gösterildiği üzere belirli çapta olan kation: anyonların çaplarının oranlarına göre koordinasyon numaraları belirlenebilir.

Tablo 2.1 : Katyon:anyon çap oranlarının koordinasyon polihedronu ile ilişkisi[1]

Katyon: Anyon ap Oranı $r_K:r_A$	Koordinasyon Numarası (KN)	Koordinasyon Polihedronu KA_n
>0,155	3	Düzlemsel Üçgen
>0,225	4	Tetrahedron
>0,415	6	Oktahedron
>0,732	8	Küp
>1,0	12	En Sıkı Paketlenmiş Küreler

Dört koordinasyonlu SiO₂ polihedraları birçok şekilde bağlanabilirler. Bunlar ada silikatlar yani nesosilikatlar (*Yunan* nesos : ada) grup silikatlar yani soro silikatlar (*Yunan* soro : grup), halka silikatlar yani cyclo silikatlar (*Yunan* kyklos: Çember), katman yani layer silikatlar (*Yunan* phyllon : blok), zincir silikatlar yani inosilikatlar (*Yunan* inos: fiber) ve ağı yapısı silikatları yani tekto silikatlardır. (*Yunan* tektoneia : latis) [1]

2.3 Cam yapı teorileri

Malzemelerde camsı yapının oluşabilmesi için kristalizasyonunun hızlı soğutma ile önlenerek ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulması gerekir. Sıvı fazdan itibaren kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzemedan cam üretmek mümkündür. Kristalizasyon hızı cam oluşumunu kontrol eden bir faktördür.

Teorik olarak kristalizasyonu hızlı soğutma ile önlenebilen her malzemedan cam üretmek mümkün ise de; pratikte bazı malzemeler için gerekli olan soğutma hızlarına ulaşmak mümkün değildir.[7]

Malzemelerin camlaşabilme özellikleri yani camlaşma eğilimleri ile malzemelerin yapıları arasında bazı ilişkiler vardır. Camlaşma eğilimi yüksek olan malzemelerin, ergime sıcaklığı civarındaki viskoziteleri çok yüksektir, denge katılama sıcaklıklarının oldukça altına aşırı soğutulabilirler ve yapılarındaki kovalent bağ yüzdesi yüksek olup üç boyutlu şebeke yapısı oluşturabilirler. Bununla birlikte camlaşabilen malzemelerin kristalizasyon hızları çok düşüktür.

Kristalizasyon için atomsal düzenlenmeler gerekli olduğundan viskoziteleri yüksek olan bu malzemelerin kristalizasyonu için atomların kovalent bağlarını kırarak düzenli kristal düzenini sağlamaları oldukça güçtür. Kristalizasyon, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarında meydana geldiği için; cam yapıcı sistemlerde çekirdeklenme ve büyüme hızlarının düşük olması gereklidir.

2.3.1 Goldschmidt Teorisi

Oksit esaslı malzemelerin cam yapma eğilimler hakkında çalışmalar yapmış olan Goldschmidt'e göre cam yapma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki vardır. A, bir metal katyonunu göstermek üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için, cam yapıcı oksidin iyonik yarıçapları oranı R_A/R_B , 0,2 ve 0,4 arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler ve bu oran 0,225 olduğu zaman koordinasyon sayısı 4 olur ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral konfigürasyon meydana çıkar. Bu tetrahedral yapı şebeke yapısını oluşturur.[7]

Tablo 2.2 : Cam yapıcı oksitler ile çap oranları[1]

Bileşen	Çap Oranı ($r_K:r_A$)
SiO ₂	$r_{Si}:r_O = 0,39 \text{ A} : 1,4 \sim 0,28$
B ₂ O ₃	$r_B:r_O = 0,20 \text{ A} : 1,4 \text{ A} \sim 0,15$
P ₂ O ₅	$r_P:r_O = 0,34 \text{ A} : 1,4 \text{ A} \sim 0,25$
GeO ₂	$r_{Ge}:r_O = 0,44 \text{ A} : 1,4 \text{ A} \sim 0,31$
BeF ₂	$r_{Be}:r_F = 0,34 \text{ A} : 1,4 \text{ A} \sim 0,25$

2.3.2 Zachariasen-Warren Ağ Yapısı Teorisi

Zachariasen'nin çalışmalarıyla ortaya koyduğu ve Warren'nin geliştirdiği bu teoriye göre kristal yapıda düzenli olarak bağlanmış SiO₂ tetrahedraları, SiO₂ camlarında düzensiz olarak bağlanırlar. Üç boyutlu olarak düşük koordinasyon sayısına sahip olan birimlerin (SiO₄ tetrahedraları için 4 ve BO₃ üçgenleri için 3) ağ yapısını oluşturmasıyla soğuma ile viskozitede meydana gelen artış açıklanabilir.

Zachariasen-Warren teorisine göre basit bileşimlerde olan (SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, As₂S₃, BeF₂) camların üç boyutlu ağ yapısını oluşturabilmeleri için bazı kurallar gereklidir.

1. Her oksijen iyonu ikiden fazla katyonla bağ yapmamalıdır.
2. Oksijen iyonlarının koordinasyon sayısı 4 veya daha düşük olmalıdır.
3. Oksijen polihedrasında köşeler paylaşılır, kenarlar ve yüzeyler paylaşılmaz.
4. Her polihedronun en azından üç köşesi paylaşılmalıdır. [9]

Zachariasen'e göre cam yapısında bulunan katyonlar üç şekilde sınıflandırılabilirler.

- a. Şebeke yapıcılar: Si, B, P, Ge, As, Be (F ile birlikte iken), Genelde koordinasyon numaraları 3 ya da 4'tür.
- b. Şebeke yapısını bozanlar: Na, K, Ca, Ba gibi. Koordinasyon numaraları genelde 6'dan daha büyüktürler.
- c. Ara katyonlar: Bunlardan koordinasyon numarası 4 olanlar ağ yapısını güçlendirirlerken, 6 ve 8 olanları ise yapıyı bozarlar.

Büyük katyonların cam yapısı içinde bulunma oranlarının artmaları ağ yapısı içinde bulunan yapısal köprüleri kıracağından, yapı taşlarını hareketli kılar ve viskoziteyi düşürerek elektriksel iletkenliği artırır.[5]

Dietzel yapmış olduğu çalışmalarla Goldschmidt'in kuramlarına iyonların polarizasyonu ve yüklerini de eklemiştir. Cam ergiyiğinin içindeki katyon ve anyonların birbirlerine uyguladıkları kuvvetleri de hesaba katmıştır. Burada çekim ya da itme P ve Q yüklü elektrik yüklerinin arasındaki mesafe a olmak üzere;

$$P=QQ/a^2 \quad (2.4)$$

$$K= Z_c Z_a e^2 / (r_c + r_a) = Z_c Z_a e^2 / a^2 \quad (2.5)$$

Yukarıda K etki kuvvetlerini, Z_c ve Z_a katyon ve anyonların valanslarını, e elementer yükü ve $a= r_k+r_a$ olacak biçimde Dietzel alan mukavemeti F'yi hesaplamıştır.

$$F= Z_c / a^2 \quad (2.6)$$

Zachariasen'nin yapmış olduğu çalışmalarla iyonların şebeke yapıcı, şebeke bozucu ya da ara iyonlar olmaları; bu iyonların alan mukavemetleri (F) ile yakından ilgilidir. Şebeke yapısını bozanların alan mukavemeti $F \sim 0,1-0,4$; şebekle yapıcıların alan mukavemeti $F \sim 1,4-2$ ve ara iyonların alan mukavemetleri $F \sim 0,5-1,0$ arasındadır.[1]

2.3.3 Sun Teorisi

Bir malzemede kristalleşme atomik düzenlenmeler sonucu meydana geldiğinden kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gerekir. Yeniden düzenleme ile bağların kuvvetleri bu nedenle alakalıdır. Bağlar ne kadar kuvvetli olur ve güç koparsa düzene girme o kadar zor olur. Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerini daha sonradan ileri sürülen ve daha doğru bir ifade olan bağ mukavemetine bırakmıştır. Bu teoriye göre; bağ mukavemeti:ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli ısı enerjisinin bir ölçüsü olarak ifade edilir.

2.3.4 Stanworth Teorisi

Oksit esaslı malzemelerin camlaşabilir nitelikte olabilmesi için belirli özelliklere sahip olmaları gerekir. Bu özellikler aşağıda verilmektedir.

1. Katyon valansı 3 veya daha büyük olmalıdır.
2. Cam yapma eğilimi katyon boyutunun küçülmesi ile artar.
3. Anyon ve katyonun elektro negativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1,5–2,1 arasında olmalıdır.

Bu kıstaslara göre Stanworth oksitleri dört ana grupta toplamıştır.

1. Kuvvetli cam yapıcılar. SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3
2. Orta derecede cam yapma eğilimi gösterenler. Bu oksitler ancak yeterli derecede hızlı soğutulmaları sonucunda cam oluşturabilirler. Sb, V, W, Mo, Te metallerinin oksitleri bu gruba girer.
3. Ara oksitler. Bu tür oksitlerin hızlı soğutulma ile camlaşabilme özellikleri yoktur ancak cam oluşturmayan oksitlerle ikili kombinasyonlarında cam yapabilirler. Kendi başlarına bir şebeke yapısı kuramamalarına rağmen mevcut olan bir şebeke yapısına katılabilirler. Al, Ga, Ti, Ta, Nb, Bi ve Zr metallerinin oksitleri bu özelliği taşırlar.
4. Cam yapmayan oksitler.

2.3.5 Bağlanma kriterleri

Camlaşma eğilimi ile cam yapısında yer alan oksitlerde bulunan kovalent bağ yüzdesi doğru orantılıdır. Cam yapısında yer alan oksitlerdeki kovalent bağ yüzdesi arttıkça camlaşma eğilimi ve camın kararlılığı artar. Oksijen ile katyonlar arasındaki kovalent bağlar şebeke yapısının oluşumunu sağlar. Cam oluşumunda temel şart şebeke yapısının oluşumudur. Katyonların elektronları çekerek kovalent bağ yapma

kabiliyetinin ölçüsü iyonik alan mukavemetidir ve F ile gösterilir. Katyon valansı Z ve r iyonik yarıçap olmak üzere:

$$F = Z / r^2 \quad (2.7)$$

Farklı katyonların iyonik alan mukavemeti ve camdaki yapısal rolleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Cam yapıcı oksitlerin iyonik alan mukavemetlerinin yüksek olduğu aşağıdaki Tablo 2.3'te de görülmektedir.

Tablo 2.3 : Belirli iyonların cam yapısındaki yapısal rolleri

İyon	İyonik Yarıçap, Å	Alan Mukavemeti	Camdaki Yapısal Rolü
B ³⁺	0,20	75	Şebeke Yapısını Oluşturan Oksitler
P ⁵⁺	0,34	43,2	
Si ⁴⁺	0,41	23,8	
As ⁵⁺	0,47	22,6	
Ge ⁴⁺	0,53	14,2	
Be ²⁺	0,31	20,8	Ara Oksitler
Al ³⁺	0,50	12	
Ti ⁴⁺	0,68	8,7	
Zr ⁴⁺	0,80	6,3	
Mg ²⁺	0,65	4,7	Şebeke Yapısını Modifiye Eden Oksitler
Li ⁺	0,60	2,78	
Ca ²⁺	0,99	2,04	
Na ⁺	0,95	1,11	
Ba ⁺	1,35	1,10	

Cam yapma özelliği taşıyan bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, ergime sıcaklığındaki viskoziteleri ve katyonların koordinasyon sayıları aşağıdaki Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4 : Belirli oksitlerin koordinasyon sayıları ve tek bağ mukavemetleri

Oksit	Koordinasyon Sayısı	Tek Bağ Mukavemeti	Ergime Sıcaklığı (C°)	Viskozite (Poise)
B ₂ O ₃	3	199 (B-O)	450	10 ⁵
B ₂ O ₃	4	89 (B-O)		
SiO ₂	4	106 (Si-O)	1710	10 ⁷
GeO ₂	4	108 (Ge-O)	115	10 ⁷
P ₂ O ₅	4	111 (P-O)	580	5x10 ⁷
V ₂ O ₅	4	112 (V-O)		

Kuvvetli cam yapıcı oksitlerin serbest bir akma gerçekleştirebilmeleri için gerekli aktivasyon enerjileri yüksektir. Bu enerjinin yüksek olması, ergimiş durumda ve bunu izleyen düşük sıcaklıklardaki viskozitesinin yüksek olması ile ilgilidir.

2.3.6 Lebedev'in Kristal Teorisi

İlk başlarda ağ yapısı teorisinin tamamen zıttı olarak ortaya atılan bu teori sonradan X ışınları ile yapılan araştırmalarla geliştirilmiştir. Ağ yapısı teorisinde büyük katyonlara şebeke bozucu olarak bakılıyorken; kristal teorisinde bu katyonların düzenli bir şekilde yapıda bulundukları savunuldu.

Bu teoride camın yapısında bulunan mikro kristallerin cam yapısı için önemi vurgulanmıştır. Lebedev'in kristal teorisinden camın yapısında bulunan düzensizliklerin, camın bileşimi ve özelliklerine etkisi araştırılırken yararlanılır.

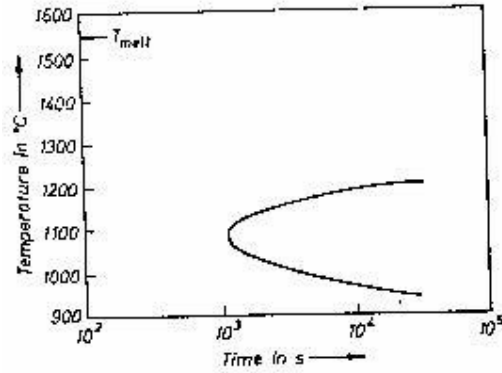
2.3.7 Kinetik Teori

Uygun soğuma hızı sağlandığı zaman camlaşma her malzemede mümkün olan bir proses olduğu için, cam oluşumunda kristalizasyon ve çekirdeklenme çok önemlidirler. Çekirdeklenme frekansı (I) (s⁻¹) ve büyüme hızı (u) (cm.s⁻¹) sıcaklığın birer fonksiyonu olduğundan gerekli hacim fraksiyonunu sağlayacak (10⁻⁶) zaman, sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$10^{-6} = (\pi/3) I u^3 t^4 \quad (2.8)$$

Aşağıda Süre-Sıcaklık-Dönüşümü olan TTT (Time-Temperature-Transformation) diyagramı gösterilmektedir. Bu eğriye burun eğrisi de denir. Büyüme için gerekli

olan en kısa süreye burun süresi t_b adı verilir ve bu en hızlı kristalizasyon için gerekli olan sıcaklığa tekabül eder ki; bu da burun sıcaklığı, T_b 'dir.



Şekil 2.13 : Süre-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) Eğrisi

Bu diyagram sayesinde her sıcaklıkta kristalizasyonu engellemek için gerekli olan su verme miktarını hesaplayabiliriz.

$$dT / dt \sim \Delta T_b / t_b \quad (2.9)$$

Burada $\Delta T_b = T_1 - T_b$, likidüs (T_1) sıcaklığından burun sıcaklığına (T_b) kadar olan mesafedir. Cam oluşumunda viskozitenin çekirdeklenme ve büyüme kinetiği üzerindeki etkileri:

1. T_1 sıcaklığında yüksek viskozite bir avantajdır.
2. T_1 sıcaklığında viskozite yüksek olmasa da; dik bir artış bile bir avantaj olur.

2.4 Camın Fiziksel Özellikleri

Cam hakkında yapılan çalışmaların çok büyük bir çoğunluğu camın özellikleri ve bu özelliklerin birbirlerine olan etkileri hakkındadır. Camın bileşiminin cam özelliklerine olan etkisi araştırılırken; bu ilişkinin her zaman lineer olmadığı görülmüş ve bu nedenle de; cam yapısı ve her bir özelliği için ayrı ayrı matematiksel tanımlar ortaya atılmıştır.

Yoğunluk, camın kırılma indeksi kadar önemli bir özelliği olmasa da; molar hacim, molar kırılma gibi başka özelliklerin araştırılmasında önemli rol oynar. Bununla birlikte molar kırılma özellikle organik kimyada kullanılan bir özelliktir.

Sıvı bir cam ergiyiği, katılaşmaya başladığı zaman ısısal genişlemenin 3 kat gibi bir oranda değiştiği görülür. Buradan lineer genişleme katsayısı α :

$$\alpha_{\Delta T} = (1/l_0) (\Delta l / \Delta T) \quad (2.10)$$

olarak bulunur. Burada l_0 camın başlangıç uzunluğu ve Δl de uzama miktarıdır.

Kübik termal uzama katsayısı β :

$$\beta_{\Delta T} = (1/V_0) (\Delta V / \Delta T) \quad (2.11)$$

olarak bulunur. Burada V_0 camın başlangıç hacmi ve ΔV de hacimce artış miktarıdır.

Genel olarak;

$$\beta \sim 3\alpha \quad (2.12)$$

kabul edilir. Teknik camların sınıflandırılmasına termal genleşme katsayıları kullanılabilir.

Tablo 2.5 : Teknik camların düşük ve yüksek genleşme değerleri [1]

Düşük Genleşme	$\alpha < 60.10^{-7} K^{-1}$
Yüksek Genleşme	$\alpha > 60.10^{-7} K^{-1}$

Bu değerlere verilebilecek örnekler aşağıda Tablo 2.6’da verilmektedir.

Tablo 2.6 : Belirli teknik camların yaklaşık lineer genleşme katsayıları (α) [1]

Camın Cinsi	Yaklaşık α Değeri
ULE Camı	0
SiO ₂ Camı	$5,0.10^{-7} K^{-1}$
Pyrex camı	$30.10^{-7} K^{-1}$
Konvansiyonel Camlar	$90.10^{-7} K^{-1}$
Cs-borat Camı	$300.10^{-7} K^{-1}$

Cam teknolojisinde yararlanılan en önemli cam özelliği viskozitedir. Camın karıştırılmasında, camda bulunan hava kabarcıklarının giderilmesinde, camın şekillendirilmesinde mikro fazların oluşumunda yararlanılan bir özelliktir. Pratikte çoğunlukla kinematik viskoziteden yararlanır. Viskozite η ve yoğunluk ρ olmak üzere:

$$\text{Kinematik Viskozite} = \eta / \rho \quad (2.13)$$

$$\text{Akışkanlık} = 1 / \eta \quad (2.14)$$

kabul edilir. Cam teknolojisi için viskozitenin sıcaklık ile değişimi çok önemlidir. Viskozitenin sıcaklıkla olan değişimi Boltzman denklemi ile açıklanır.

$$\eta = K \exp E_{\eta} / RT \quad (2.15)$$

Burada η viskozite, K sabit, E_{η} viskozitenin aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklıktır. Bilindiği gibi Boltzman denklemi sadece akışkanlar için ve küresel partiküllü yapılar için geçerli olduğundan cam ergiyikleri için tamamen geçerli değildir. Bu nedenle camın aktivasyon enerjisi olan E_{η} bir sabit olarak kabul edilir. Bu şekilde Boltzman denklemi camlar için kullanılabilmektedir. Cam teknolojisinin gelişmesi için bu denklem büyük katkılarda bulunmuştur. Boltzman denkleminin pratikte kullanılan logaritmik ifadesi aşağıda verilmektedir.[1]

$$\text{Log } \eta = A + B / (T - T_0) \quad (2.16)$$

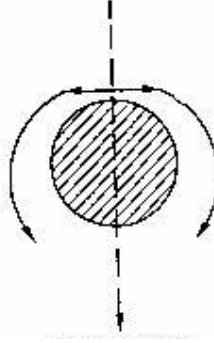
2.4.1 Camın Mukavemeti

Cam yapı olarak kırılma ve mekanik tokluğu çok düşük olan bir yapıdır. Camın mukavemetinin artırılması konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Camın mukavemetini etkileyen en önemli faktörlerden biri, camı meydana getiren yapı taşlarının arasında bulunan bağ kuvvetleridir. Camın bileşiminin değiştirilerek camın mukavemetinin artırılması üzerinde birçok çalışmalar yapılmıştır.

Cam yüzeyinde bulunan çatlakların, camın yüzey enerjisinde bir artışa sebep olduklarından camın mukavemetine olan etkileri çok büyüktür. Camın yapısında bulunan mikro çatlaklar gerilimlerin merkezleridir. Kırılma sırasında bu çatlaklar üzerinde bulunan gerilme teorik gerilmeye eşit olur. Masif camın mukavemeti fazla yüksek değildir. Genellikle 50MPa'dır. Bununla birlikte organik fiberlerin mukavemeti 390MPa ve metallerin mukavemeti ise 290MPa ile 2940MPa arasında değişir.

Camın mukavemeti camın çapı ile ilişkilidir. Bir kıyaslama yapmak gerekirse daha küçük çaplı numuneler kullanıldığı zaman camın mukavemetinin 50MPa'dan 690MPa'a yükseldiği görülmüş, numune çapının çok az olduğu cam fiberlerde ise cam mukavemetinin 3330MPa'a kadar yükseldiği anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalarla cam mukavemetinin 9810MPa'a kadar arttırılabildiği görülmüştür.

Camın mukavemetinin camın yapısında bulunan küçük çatlaklar nedeni ile büyük değişiklikler göstermesi Griffith tarafından açıklanmıştır. Bu çatlaklara Griffith çatlakları adı verilmiştir. [1] Griffith çatlakları camın fiziksel özellikleri ve mekanik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptirler.



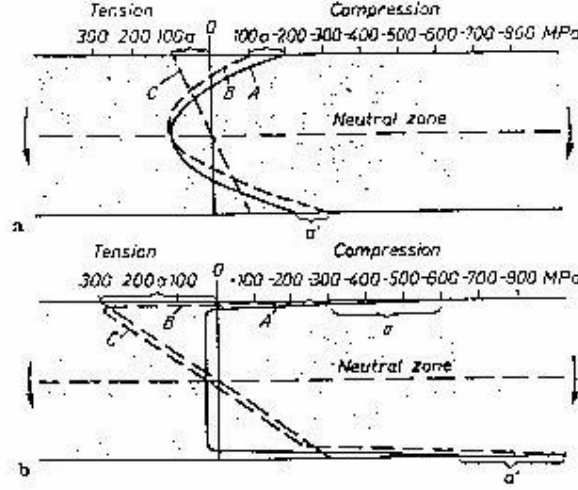
Şekil 2.14 Griffith çatlağının şematik görünümü

Mühendislikte kullanılan ham camın mukavemeti yaklaşık olarak 50MPa'dır. Bu cam yüzeyi alevle işleme tabi tutulursa; yüzey hataları ve çatlaklar giderilir ve mukavemet 50MPa'dan 200MPa'a kadar arttırılabilir.

Aynı işlem camın asitle dağlanarak, camın yüzey hatalarının ortadan kaldırılması ile de yapılabilir. Bu şekilde yapılan bir işlem sonucu camın mukavemeti 50MPa'dan 220MPa'a kadar arttırılabilir. Mukavemeti 690MPa olan cam çubuklara alevle muamele edildikten sonra mukavemetinin 1370MPa'a çıktığı, bu işlemi takiben HF asit ile dağlanmasından sonra da 1770-3420MPa'a kadar arttığı görülmüştür.[1]

2.4.2 Cam Mukavemetini Arttırma Yöntemleri

Temperleme (Menevişleme) : Cam geçiş sıcaklığının biraz altındaki bir sıcaklıkta temperlenen ve soğuk hava veya metal yüzeylerle temas ettirilerek su verilen yeterli kalınlıktaki cam numunelerde, cam yüzeyinin çok hızlı bir şekilde katılaştığı ancak iç kısımlarda bu soğuma hızının daha yavaş olduğu anlaşılmıştır. Bu şekilde yüzeyde sıkışma nedeni ile gerilmelerin oluştuğu ve iç kısımlarda ise iç gerilmelerin meydana geldiği görülmüştür.[1]



Şekil 2.15 Camın mukavemetinin temperleme ile arttırılmasının şekilsel gösterimi[1]

Otto Schott tarafından 1891 yılında yapılan çalışmalarla camın kendinden daha düşük bir genleşme katsayısına sahip başka bir cam ile kılıflandığı zaman, kılıflama tabakasının baskısı altında daha mukavim bir yapıya dönüştüğü anlaşılmıştır. [1]

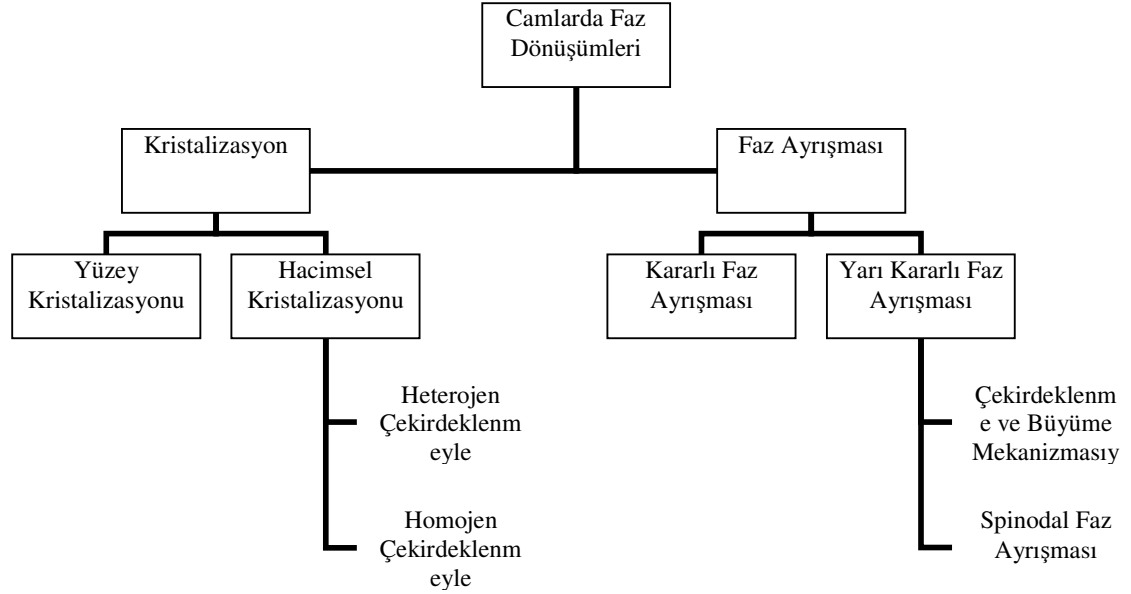
Camın mukavemet kazandırmak için yapılan işlemlerden biri de camın bir kloro silan çözeltisi içerisine batırılmasıdır. Cam bu çözeltiye batırıldığı zaman hidroliz sonucu yüzeyde bir SiO_2 tabakası oluşur. Bu sayede yüzeyde bulunan çatlaklar kapatılmış olurlar.

Camın mukavemetini arttırmak için kullanılan bir başka yöntem ise; camın bir tuz ergiyiği içine batırılıp ve cam yüzeyinde bulunan Na^+ gibi büyük iyonların Li^+ gibi daha küçük iyonlara yer değiştirmeleri sağlanmasıdır. (Li_2SO_4 banyosu) Benzer işlem yüksek sıcaklıklarda CuCl_2 buharı ile de yapılabilir.

Son olarak bir diğer mukavemetlendirme yöntemi iyon değişimine uğratılmış iki düz camın organik bir ara katman ile birleştirilmesidir. Bu şekilde birleştirilmiş camın mukavemetinde büyük artış olduğu görülmüştür. Corning Glass Şirketi bu yöntemi çok daha geliştirerek 7 katlı mukavim camlar elde etmiştir.

2.5 Faz Ayrışması Teorisi

Camlarda meydana gelebilen faz dönüşümleri iki ana grupta toplanabilirler. Faz dönüşümleri Şekil 2.16’da şemasal olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.16 : Camlarda meydana gelen faz dönüşümlerinin sınıflandırılması

Kristalizasyon bir veya daha fazla sayıdaki fazın camı fazdan çekirdeklenip büyümesidir. Kristalleşen fazlar başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı veya farklı bileşimde olabilirler. Kristalizasyon ikiye ayrılır. Yüzey kristalizasyonu, cam ve atmosfer arasında meydana gelir ve cam-atmosfer ara yüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümeleri sonucunda oluşur. Yüzey kristalizasyonunda fazlar genellikle ara yüzeye dik olarak büyürler. Hacim kristalizasyonun da ise; kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinden başlar ve bütün hacimde meydana gelir.

Çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler ise buna heterojen çekirdeklenme; cam bileşenlerinden biri ise buna homojen çekirdeklenme adı verilir. Homojen çekirdeklenmenin meydana gelmesi için, sıvının denge ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulması gerekir. Ergime sıcaklığının altında yarı kararlı bölge olarak adlandırılan bir sıcaklık aralığında ölçülebilir hızlarda çekirdeklenme meydana gelmez.

Yarı kararlı bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalizasyonu kontrol eden iki faktör vardır. Bunlar çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızıdır. Camlarda da, sıvılarda çekirdeklenme ve büyüme hızının maksimum olduğu sıcaklıkların olduğu gibi sıcaklıklar vardır. Küçük boyutlu kristallerin elde edilebilmesi için, çekirdeklenme hızının maksimum olduğu bir sıcaklık bölgesinde çekirdeklendirme ısı işleminin yapılması gerekir.

Homojen çekirdeklenmenin meydana gelmesi için, çekirdeklerin kritik boyuta ulaşarak kararlı yapıda olmaları gerekir. Kritik boyutun altında kalan çekirdeklere embriyon adı verilir. Bu çekirdekler kararlı olmayıp yeniden ergirler. Homojen çekirdeklenmede küresel şekilli çekirdeklerin oluşumu ile başlayan sıvı-katı faz dönüşümünün serbest enerji değişimi aşağıda verilmektedir.

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 \Delta \hat{G} + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.17)$$

Homojen çekirdeklenmedeki kritik yarıçap bu eşitliğin sıfıra eşitlenmesi ile hesaplanır.

$$d(\Delta G)/dr = -12/3\pi r^2 \Delta \hat{G} + 8\pi r \sigma = 0 \quad (2.18)$$

$$r^* = 2\sigma / \Delta \hat{G} \quad (2.19)$$

Sistemde kritik boyuttaki çekirdekler oluştuğunda meydana gelen toplam enerji azalır. Toplam enerjinin düşmesi ΔG^* ile temsil edilirse, kritik yarı çap değerinin bu ifadeye eklenmesi ile hesaplanabilir.

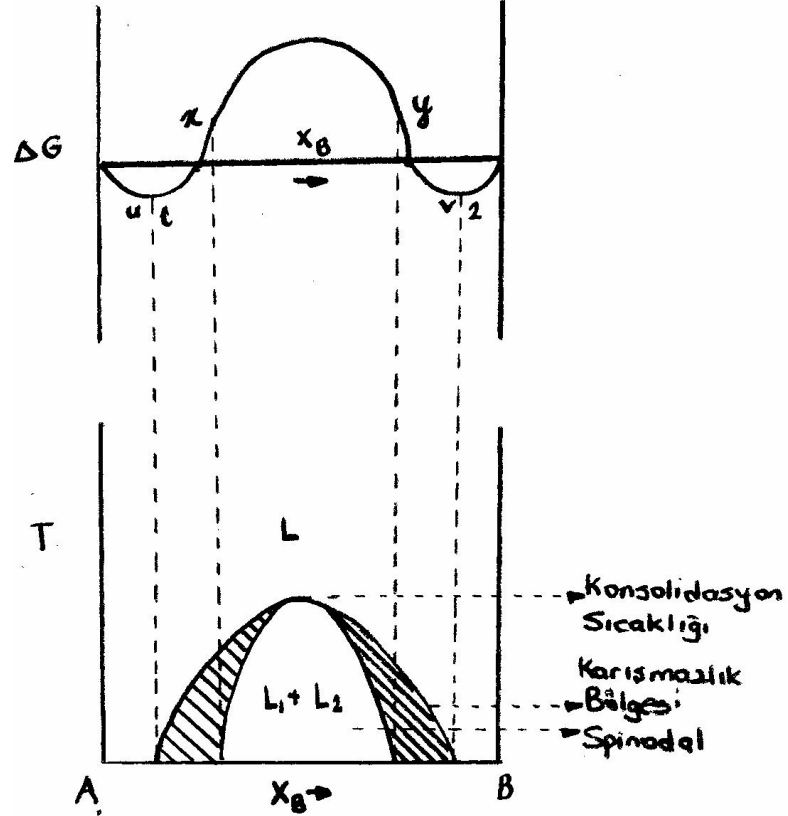
$$\Delta G^* = -4/3 \pi (2\sigma / \Delta \hat{G})^3 \Delta \hat{G} + 4 \pi (2\sigma / \Delta \hat{G})^2 \sigma \quad (2.20)$$

$$\Delta G^* = 16 \pi \sigma^3 / 3 (\Delta \hat{G})^2 \quad (2.21)$$

ΔG^* serbest enerji değişimi, homojen çekirdeklenme ile meydana gelen kristalizasyon için “serbest enerji engeli” veya “termodinamik engel” olarak tanımlanır.

Faz ayrışması gösteren en önemli cam sistemleri $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, BaO-SiO ve $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 'dir. Likidüs sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda meydana gelen faz ayrışmalarına ‘kararlı karışmazlık’, likidüs sıcaklığının altında meydana gelen faz ayrışmalarına ise ‘yarı kararlı karışmazlık’ veya cam içinde cam faz ayrışması denilir.[3]

Kararlı karışmazlık durumunda yapıda yoğunluklarına göre sıralanmış iki sıvı bulunur. Katı halde yani likidüs sıcaklığının altında meydana gelen yarı kararlı faz ayrışmasında ise; cam içinde yine camsı yapıda olan ayrı bileşimde iki faz meydana gelir. Bu fazlardan birinde bileşenlerden birinin konsantrasyonu yüksek iken diğer fazda diğer bileşenin konsantrasyonu yüksektir.[5]



Şekil 2.17 : Spinodal faz ayrışma bölgesi

Serbest enerji-bileşim diyagramında u ve v ile temsil edilen iki minimum nokta arasında bir faz ayrışmasının meydana geleceği görülür. Bu noktalardan çizilen teğet, faz ayrışması sonucu serbest enerjide düşmenin meydana geleceğini ifade etmektedir. Bu diyagramda iki kubbe görülmektedir.

Dıştaki kubbe, serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında u ve v noktalarının konumlarının geometrik yerini temsil eder. Sıcaklık yükseldikçe bu iki minimum nokta birbirlerine yaklaşırken, sıcaklık düştükçe ayrılırlar. Buradan da anlaşılabileceği gibi u ve v noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak çizilmesi sonucunda dıştaki kubbe çizilmiş olur. Bu iki minimum noktanın çakıştığı noktaya konsolidasyon sıcaklığı yani kritik sıcaklık (T_c) denilir.

Spinodal ve çekirdeklenme-büyüme mekanizmaları arasındaki farklılıklar ve karakteristik özellikleri karşılaştırmalı olarak verilirse;

1. Fazların Bileşimi: Spinodal mekanizmada denge durumuna ulaşmaya kadar ayrılmış faz bileşimi değişirken; çekirdeklenme- büyüme mekanizmasında belirli bir sıcaklıkta çekirdeklenmiş fazın bileşimi sabittir.
2. Fazların Arasındaki Ara Yüzey: Spinodal mekanizmada ayrışmanın ilk aşamalarında ara yüzey değildir ancak ayrışmanın ilerleyen aşamalarında ara yüzey belirginleşir. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmalarında ise ayrılmış fazlar arasında belirgin bir ara yüzey mevcuttur.
3. Morfoloji: Spinodal mekanizmada ayrışan faz genellikle küresel şekilli değildir, lif şeklinde partiküller halinde ayrışır. Bu partiküller belirli bir boyut dağılımı gösterirler ve birbiri ile temas dereceleri yüksektir. Çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında ise çekirdeklenen faz genellikle küresel şekilli partiküller halinde olup; partikül boyutu ve partiküller arası mesafe düzensizdir, partiküllerin birbirleri ile temas derecesi düşüktür.

Bileşim noktası spinodal bölgede yer alan bir camın yüksek sıcaklıktan itibaren soğutulması sırasında öncelikle çekirdeklenme-büyüme bölgesinden geçilir. Bu nedenle normal soğutma koşullarında faz ayrışmasının bu mekanizma ile gerçekleşmesi ihtimali çok yüksektir.

Camlarda kararlı bir karışmamazlık likidüs eğrisinin üstünde ve yarı kararlı bir karışmamazlık ise; likidüs eğrisinin altında gerçekleşir. Sıvılarda bu durum söz konusu olduğunda, yer çekimi daha yoğun olan sıvıyı altta bulunur. Ergimiş camın viskozitesine bağlı olarak oluşan iki faz (A ve B fazları) düzenli bir şekilde dağılırlar. Ergimiş camların içindeki bu ayrı fazların oluşmasının temel nedeni bilişimsel farklılıklardan ve enerji (E) etkilerinden dolayıdır. Birçok durumda enerji anlamında camın içinde bulunan bazı yapısal birimler için diğerlerinden ayrı olmak daha çok tercih edilir. Başka bir şekilde ifade etmek gerekirse; A-B atomları arasındaki bağ kuvveti A-A ve B-B bağ kuvvetlerinden daha küçüktür.

Bilindiği gibi entropi (S) düzensizliğin bir ölçüsü olduğu için, sistemler daha da karmaşılaştıkça entropi de artar. Aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi Gibbs serbest enerjisi minimum bir değere sahip olduğu zaman, sabit bir basınç (P) ve

hacimde (V) entropiyi arttırarak ve bununla birlikte sistemin enerjisini (F) azaltarak bir denge kurulabilir.

$$G= F + PV \quad (2.22)$$

$$F= E - TS \quad (2.23)$$

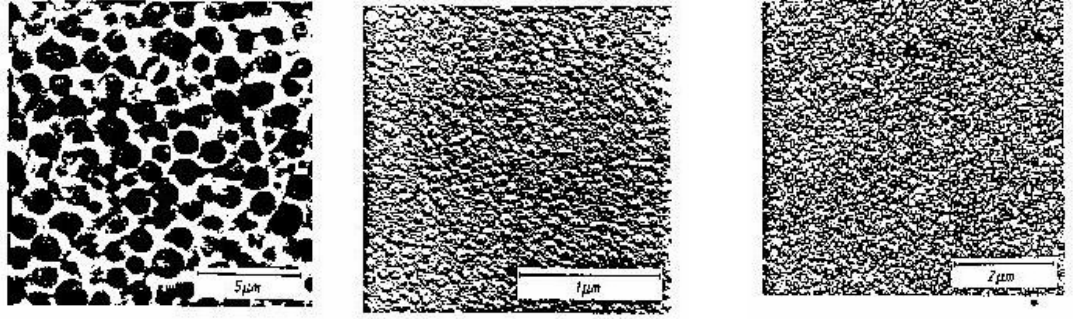
Yüksek sıcaklıklarda sistemin termal enerjisi daha büyük ve entropinin serbest enerji üzerindeki etkisi daha yoğun olur. Bunun sonucu olarak kritik bir sıcaklık değerinin üzerinde olan bir sıcaklıkta ($T > T_c$), cam homojen bir yapıya sahip olur ve bununla birlikte serbest enerji düz bir fonksiyonla ifade edilebilir. Kritik sıcaklığın (T_c) altında olan değerlerde ise; serbest enerji eğrisi farklı bir eğri çizer. Bu farklı eğrinin dönüm noktalarına spinodal noktalar adı verilir. Bu eğri, faz ayrışması ile sistemin serbest enerjisinin azaldığı bölgeleri gösterir.

2.5.1 Mikro Faz Ayrışması

Camlarda faz ayrışması ilk olarak 1930'lı yıllarda araştırılmaya başlanmış ve 1950'li yıllardan itibaren daha da önem kazanmıştır. Elektron mikroskobu ile cam yapısı daha ayrıntılı incelenmeden önce, faz ayrışması camda nedeni belirsiz bir bulanıklık olarak adlandırılıyordu. Mikro inhomojenitelerin camların yapısı içindeki varlığının kanıtlanması elektron mikroskobunun camlardaki kullanımı ile olmuştur. Bu tarihlerde bilim adamları bu faz ayrışmasından dolayı meydana gelen bu değişiklikleri, camın kristal ya da ağ yapısı teorilerine ait farklı nedenlerle açıklamaya çalışmışlardır. [1]

Camların yapılarının ne gelişi güzel bir şekilde, ne de kristal teorisindeki gibi bir düzen içinde olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte camların yapıları içince bulunan inhomojenitelerin, ergiyiğin yeterli homojenize olup karışamamasından değil; yapısal bazı prosesler sonucu meydana geldiği anlaşılmıştır.

Faz ayrışmasının araştırılmasında; Vogel, daha önceden de Goldschmidt'in zayıflatılmış modeller olarak incelediği BeF_2 camlarını sistematik bir şekilde model yapı olarak araştırmıştır. Model yapı, birbirleri ile aynı ya da yakın iyon yarıçapına sahip, farklı yüklerde olan ve aynı latis şeklinde kristalize olan iki yapıdan birine denilir. Model ve orjinal yapıların latis kuvvetleri birbirinden farklıdır.[1]



Şekil 2.18 : (a) Kalkogenit camının elektron mikroskobu ile görünümü (molce %67,5 Se, %22,5 Ge, %10 Pb), (b) Tellürit camının elektron mikroskobu ile görünümü, (c) ikili bor silikat camının elektron mikroskobu ile görünümü [1]

Model BeF_2 camların, orijinal SiO_2 camından farklı yanı, berilyum ve florinin arasındaki bağ kuvvetleri, silisyum ve oksijene iyonlarının dörtte biri kadardır. Bağ kuvvetlerinin daha az olması nedeni ile BeF_2 camlarının daha kolay oluşması gerekirken bu camlar aniden opak görüntü almışlardır.

İkili alkali BeF_2 camlarının elektron mikroskobu ile incelenmesinden sonra bu farklılaşmanın nedenin damlacık şeklinde olan karışmamazlık bölgeleri olduğu ortaya çıkmıştır.

Bulanıklık yani Tyndall etkisinin görülmediği model camlarda bile boyutları 30 ile 60nm arasında değişen karışmamazlık bölgelerine rastlanmış olması karışmamanın nedeninin yapısal nedenlere bağlı olduğunu göstermiştir. [1]

Bütün sistemler için bir genelleme yapılacak olursa faz ayrışmasının genel özellikleri listelenebilir.

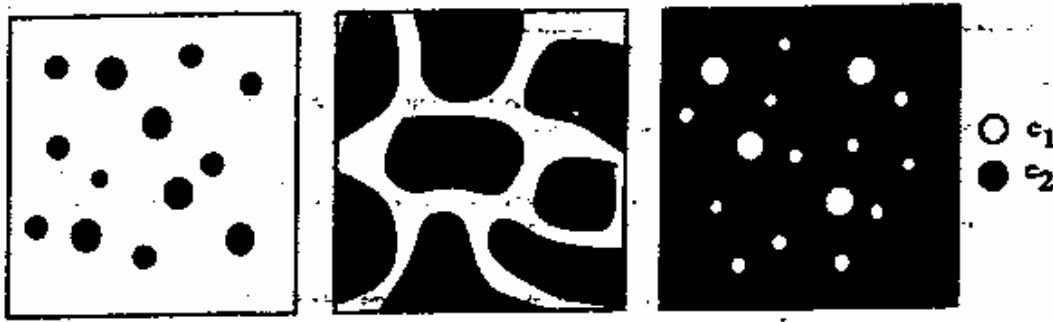
1. Klasik cam yapıcılar olarak bilinen B_2O_3 , SiO_2 ve P_2O_5 gibi yapılar, Zachariasen-Warren kuralına uymalarına rağmen az çok faz ayrışmasına eğilim gösterirler. Bunun nedenini Dietzel alan mukavemetleri ile açıklamıştır. [1]
2. SiO_2 ve B_2O_3 ikili sistemlerinin periyodik cetvelin ilk kolonundaki elementlerle (Li, Na, K) faz ayrışması gösterip, damlacık şeklinde karışmamazlık bölgeleri oluştururlar.
3. SiO_2 ve B_2O_3 ikili sistemlerinin periyodik cetvelin ikinci kolonundaki elementlerle (Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd) çok daha fazla oranda faz ayrışması gösterirler. SiO_2 sistemleri sıvı fazda kararlı termodinamik karışmamazlık alancıkları gösterirler. Üçüncü bir

- bileşğin eklenmesi ile bunlar gözle görülemeyecek kadar küçülüp kaybolsalar da; mikro faz ayrışması vardır.
4. SiO_2 ve B_2O_3 ikili sistemlerinin periyodik cetvelin üçüncü kolonundaki elementlerle (Al, Ga, Tl, Y, La) faz ayrışması gösterirler. Yani ikinci kolon elementlerinde olduğu gibi; üçüncü bir bileşenin eklenmesi ile karışmamazlık gözle görülemez kadar küçülse de kararlıdır. Bu camlardan alümina silikat camları önemli camlardır. Bu camlar uzun seneler homojen olarak bilinmiş olsalar da; yüksek ergime sıcaklıkları sonucu döküm sonucu hızlı soğumaya maruz kaldıklarından karışmamazlık bölgeleri son derece küçük olmuştur ve gözlemlenememiştir. Al_2O_3 - SiO_2 camlarındaki faz ayrışmasının incelenmesi Al_2O_3 'ün camlara etkisinin incelenmesi açısından son derece önemlidir.
 5. SiO_2 ve B_2O_3 ikili sistemleri periyodik cetvelin dördüncü kolonundaki elementlerle çok şiddetli oranda faz ayrışması gösterirler.
 6. Borat ve silikat camlarının periyodik cetvelin beşinci ve altıncı kolon elementleri ile yapmış oldukları bileşikler karışmamazlık yönünde eğilim gösterirler ve bu eğilimin kontrollü bir şekilde kullanılması ile Ti, Zr, Th, Nb, Ta ve W ihtiva eden optik camlar üretilir.
 7. Germanat camları da silikat camları gibi davranış gösterirler.
 8. Optik lenslerde kullanılan tellürit sistemleri de karışmamazlık gösterirler.
 9. Basit borat ve ada silikat camlarına periyodik cetvelin yedinci kolon elementlerinin (F, Cl, Br) ve $(\text{SO}_2)^{-2}$ iyonlarının eklenmesi karışmamazlığa eğilimin yüksek oranda artırır.
 10. Dietzel'in alan mukavemetleri ile de açıklanacağı gibi uygun bir oranda ve nisbeten olarak daha az ağ yapısını bozan bir şekilde P_2O_5 'in yapmış olduğu bileşikler de karışmamazlık eğilimi gösterirler.
 11. S, Se, Te ve bu elementlerin As, Ge, Pb, Te, P, ve I elementleri ile bileşimine dayanan oksitli olmayan camlar faz ayrışmasına

uğrarlar. Bu camlar kızıl ötesi (IR) ışınları geçirebilme ve elektronik özelliklerinden dolayı kullanılırlar.

2.5.2 Faz Ayrışmasının Cam Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Camlarda faz ayrışması farklı boyutlarda olabilir. Boyut, ayrılmış iki fazın farklı şekilde ışığı yansıttığını görebileceğimiz kadar büyük miktarda ya da sadece elektron mikroskobu ile ya da küçük açılı x ışını difraksiyonu ile gözlemlenebilecek kadar küçük miktarlarda olabilir. Cam özelliklerinin incelenmesinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri faz ayrışmasının varlığını anlamak için de kullanılır.

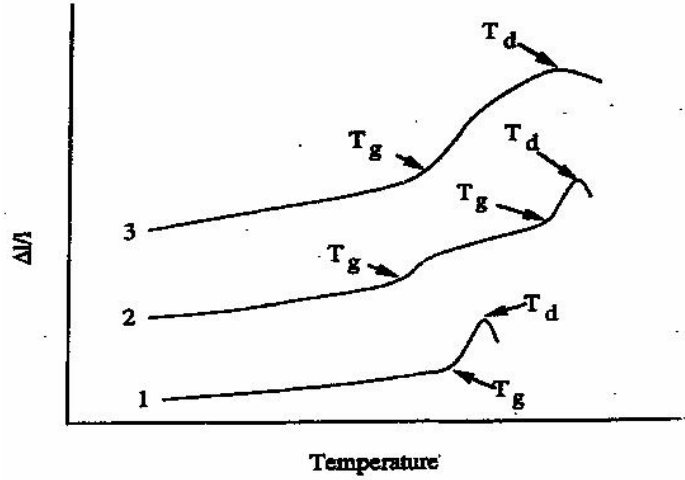


Şekil 2.19 : Faz ayrışmasının şekilsel gösterimi

Her faz kendi cam geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu cam geçiş sıcaklığı T_g , fazın camdaki hacim oranından tamamen bağımsızdır. İki fazın cam geçiş sıcaklıkları DSC veya DTA bölgelerinde ise; ikisi de rahatça bulunabilir. Buna örnek olarak kurşun bor sistemlerinde verilebilir. Bu sistemlerde T_g 'ler rahatça ayırt edilebilir.[2]

Şayet elastik modüller birbirine eşit ise, faz ayrışmasına uğramış camın morfolojisi termal genleşme kat sayısını etkilemez. Elastik modülleri arasında bir fark var ise; daha rijit olan faz daha çoksa ortalama termal genleşme katsayısı tek başına rijit fazın termal genleşme kat sayısına daha yakın olur.

Termal genleşme eğrileri camların faz ayrışmalarına dair çok kullanışlı ve önemli bilgiler verebilirler. Aşağıda verilen Şekil 2.20'teki üç genleşme eğrisine bakacak olursak; faz ayrışmasına uğratılmış camın yüksek viskoziteli ve yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip olan bir faz ile düşük viskoziteli ve düşük cam geçiş sıcaklığına sahip olan ikinci bir faza ayrılmış olduğunu görürüz.[2]



Şekil 2.20 : Farklı genleşme özelliklerine sahip camların faz ayrışmasına ayrışmaları

Dilatometre yardımı ile ilk ölçülen T_g düşük viskoziteye sahip olan faza aittir. Yüksek viskoziteye olan ikinci fazın T_g 'si dilatometre eğrilerinde görülmeyebilir. Yüksek viskoziteli fazın kritik sıcaklığı T_g 'sinden az ise; ($T_c < T_g$), ya da ya da T_g zor okunur bir değer ise; o zaman T_g eğrilerde görülmez.[2]

Eğer kritik sıcaklık T_g 'den daha yüksek ise; o zaman her iki T_g de eğride gözüktürler. Dilatometrede ölçülen yumuşama noktası çekilen rotun basınca daha fazla dayanamadığı noktadır. Eğer yüksek viskoziteli faz matris ise o zaman ölçülen T_d yüksek viskoziteli faza aittir. Bu nedenledir ki T_d ile T_g arasındaki fark normalden daha fazla ise ($> 50 \text{ K}$) ; o zaman yüksek viskoziteli faz baskın olacak şekilde faz ayrışmasına uğrar. Eğer $T_d - T_g$ arasındaki değer 50K 'dan daha küçük ise, o zaman cam ya homojen ya da şekil 1'deki gibi yüksek fazın damlacıklar halinde bulunacağı bir şekilde olabilir.[2]

İki fazın da benzer termal genleşme kat sayılarının olduğunu var sayarsak; iki fazlı bir malzemenin yoğunluğu aşağıdaki denklem ile bulunabilir.

$$1/\rho = x/\rho_1 + 1/\rho_2 (1-x) \quad (2.24)$$

Bu denklemde ρ_1 birinci fazın yoğunluğu, ρ_2 ikinci fazın yoğunluğu ve x de birinci fazın ağırlık oranıdır. Eğer termal genleşme kat sayıları belirgin bir şekilde birbirinden farklı ise; deviasyon görülür. Genelde camlarda lineerlikten sapma çok küçüktür.[2]

Elektriksel iletkenlik faz ayrışmasına uğramış camların yapılarını ayırt edici bir özellik olarak kullanılabilir. Genelde alkali silikat camlar, alkalice zengin ve alkalice fakir olmak üzere iki faza ayrışırlar. Alkalice zengin olan faz daha iletken olan fazdır. Eğer iletken olan faz ana yapı içinde damlacıklar halinde ise; o zaman iletkenlik çok düşük olur. Camın başlangıç bileşimi değiştikçe ve iletken fazın bileşimi arttıkça; iletkenlik büyük bir hızla artış gösterir.[2]

2.6 Poroz Malzemeler

Gazları ayırmakta kullanılan membranlar büyük partikülleri, kir, tuz ve diğer empürileri tutan filtrelerden daha zor üretilirler. Bu membranlar ince, eşit ve dağılmış bir miktarda poroz ihtiva eden, korozif ve yüksek sıcaklıktaki ortamlara dayanabilen özellikte olmalıdırlar.

Membranların yapımında kullanılan malzemeler önceden seramik olarak seçiliyordu. Bunun nedeni seramik membranların sıcaklığa, kimyasallara ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, 1000C°' de kararlı yapılarda bulunup, temizliklerinin bir çok ajan ya da deterjanla yapılabilmesi, yüksek basınçlara dayanıklı olmalarıydı. Ancak seramik membranların kullanımında prosesin kontrolünün zor olması son yıllarda membranların polimerlerden üretilmeye başlamasına sebep olmuştur. [2]

Poroz malzemeler por boyutuna göre veya kullanım alanlarına göre sınıflandırılırlar. Kullanım alanlarına ve por boyutuna göre sınıflandırılmış poroz malzemeler aşağıdaki tabloda gösterilmektedir. Gazları ayıran membranlar hiperfiltrasyon membranlarıdır.

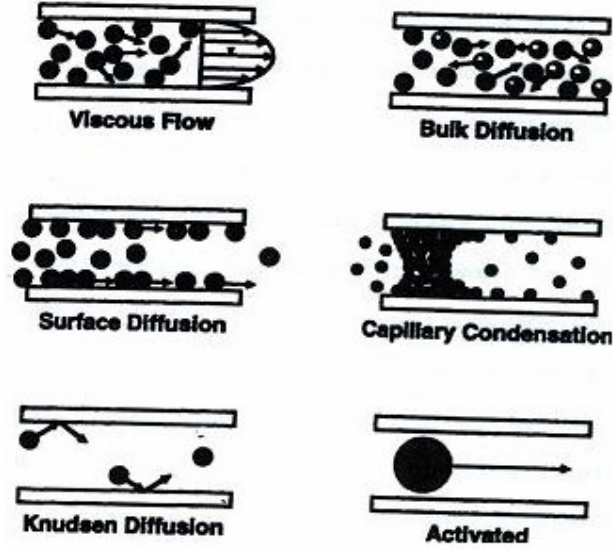
Tablo 2.7 : Por boyutuna göre poroz malzemelerin uygulama alanları[2]

Uygulama	Por Boyutu
Hiperfiltrasyon	1 nm
Ultrafiltrasyon	2-100 nm
Mikrofiltrasyon	100-5000 nm
Partikül Filtrasyonu	>5000 nm

Gaz membranları por boyutuna göre sınıflandırılırlar. IUPAC'a göre 2nm'den daha küçük porlara sahip membranlar mikroporoz membranlar, 2-50nm arasında porları

olan membranlara mezoporoz membranlar ve 50 nm'den daha büyük porları olan membranlara da makro poroz membranlar denilir.[2]

Membranların içinden akma mekanizması başlıca por boyutuna ve gaz molekülünün boyutuna bağlıdır. Mikroporoz membranlarda aktive olmuş difüzyon görülür. Mezoporoz membranlarda kapiler kondensasyon, yüzey ve knudsen difüzyonu görülürken; makro poroz membranlarda ise viskoz akma ve kütle difüzyonu görülür. [2]



Şekil 2.21 : Membranlarda gerçekleşen akma mekanizmaları

Ticari poroz canların ortalama 4-6nm boyutlarında porları vardır ve sınıflandırmada mezoporoz camlara girerler. Poroz membranları uygulama alanlarına göre de sınıflandırılırlar. Farklı uygulama alanları, farklı özellikler gerektirir. Termal izolasyon gerektiren uygulama alanları için kütlese yoğunluk ve por boyutu dağılımı önemlidir. Gazları ayırmaya yarayan membranların etkinliği ise; poroz yapıdaki şişe ağzına benzeyen porlarla ilgilidir. Adsorpsiyon uygulamaları ise; yüzey alan ve por boyutu bilinmelidir. [2]

Porozite, poroz malzemenin hacim fraksiyonu olarak tanımlanırlar. Poroz malzemelerde tanımlayıcı özellikler; açık ve toplam porozite, iskelet ve hacimsel yoğunluk, yüzey alanı ve por boyutu dağılımıdır. [2]

Açık porozite en çok kullanılan tanımlayıcı özelliktir. İskelet yoğunluğu matris membranın yoğunluğudur. Bununla birlikte hacimsel yoğunluk ise katının ağırlığına katının ve porların toplam hacminin oranıdır.[19] Açık porların yüzey alanı gaz

adsorpsiyonu ile veya civa porozimetresi tekniği ile ölçülür. Bunların dışında toplam yüzey alanı ise; SAXS (küçük açılı X ışınları sıçratma metodu) ile ölçülebilir. Por boyutu dağılımı kumlatif, diferansiyel ya da logaritmik diferansiyel olarak ifade edilebilir.[2]

Poroz seramik membranlar sol-jel, ince film teknolojisi ve faz ayrışmasına uğrayabilen camların liç edilmesi ile üretilirler. Camdan bir poroz membran üretmek için cam ısıtılma işlemine tabi tutulur ve kaynar asit çözeltisi ile tercihi olarak çözünen fazın yapıdan uzaklaştırılır. Bu şekilde üretilen poroz camlarda por boyutu ve yapısının kontrolü için camın konsolide edilmesi gerekir.

İlk yıllarda camlardan yapılan membran üretiminde tek alkali borsilikat camları kullanılmıştır. Daha sonradan karışık alkali borsilikat camları tercih edilmiştir. Karışık alkali borsilikat camlarının kullanılması ile faz ayrışmasının morfolojisinin ve liç işleminin kontrolü daha kolaylaştırılmıştır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda poroz camların kullanıldığı alanlar; hidrojen etan, nitrojen, karbondioksit, soy gazlar, karbon tetraklorit, sülfür hekzaflorit, ikili likit karışımlar, likit kristaller, metal oksitler, cam yapıcı sıvılar, iletken polimerler (polimer teller), yarı iletkenler ve fotosensitiv organometalik bileşiklerin ayrılmalardır. [18]

2.6.1 Poroz Cam Üretimi

Poroz camlar kısaca alkali borsilikat camların faz ayrışması sonucu elde edilmiş son ürünleri olarak tanımlanırlar. Aynı zamanda cam sinterlemesi sonucu elde edilmiş açık porlu camlar ve sol-gel metodu ile üretilen poroz silika camlar da poroz cam olarak adlandırılırlar.

Uygun bir bileşimdeki alkali bor silikat camların 500C° ile 700C° sıcaklıkları arasındaki bir sıcaklıkta ısıtılma işlemi sonucu faz ayrışması meydana gelir. Bu faz ayrışması sonucu birbirlerine bağlı iki ayrı faz oluşur. Bu fazlardan birincisi sıcak mineral asitlerinde, su veya alkolde çözülebilen alkalice zengin borat fazıdır. İkinci faz ise neredeyse saf silikadır. Bileşim olarak %96 silika ihtiva eden poroz camlar, faz ayrışmasına uğrayarak iki faza ayrılmış bu yapının liç edilmesi ile elde edilirler. Ticari adı Vycor olan poroz cam da bu yöntem ile elde edilir.

Poroz camların yüzey alanları ve por boyutu dağılımı çok önemlidir ve uygulama alanlarının belirlenmesinde belirleyici rol oynar. Poroz camların yüzey alanları

Brunauer- Emmett-Teller (BET) ile nitrojenin fiziksel olarak adsorpsiyonunun hesaplanması ile bulunur. [17]

Bir poroz camın yapısını ve özelliklerini belirleyen en önemli parametreleri:

- Camın başlangıç bileşimi
- Isıl işlemin koşulları (sıcaklık ve süre)
- Liç koşullarıdır. [8,9]

2.7 Renksiz Camların Yapı ve Özellikleri

2.7.1 Silikat Camları

İlk camlar saf SiO_2 camları olmamalarına rağmen, SiO_2 camları ilk camlar olarak bilinirler. İlk camlarda SiO_2 'nin yanında bileşen olarak K_2O , Na_2O , CaO ve diğer başka oksitler (ağ yapı bozucuları) bulunmaktaydı. SiO_2 'nin yalnız kullanılamamasının nedeni, çok yüksek olan ergime sıcaklığıdır. Günümüzde halen 2500C° 'da bilinen yöntemlerle saf ve hava kabarcığı bulundurmeyen SiO_2 camı yapmak mümkün değildir. Bunun bir nedeni de camın 2000C° 'de bile viskozitesinin çok yüksek olmasıdır. [1]

Zachariasen ve Warren'nin ağ yapı teorilerinde de açıklandığı gibi, SiO_2 camının yapısının sahip olduğu yüksek viskozitesinin de nedeni olan üç boyutlu ve düzensiz SiO_4 tetrahedronlarıdır. Gelişen cam teorileriyle bu camın da yapısı daha net olarak anlaşılabilmiştir. Bu çalışmalarda özellikle Warren'nin X ışınları ile yapmış olduğu çalışmalar bu camın yapısının anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır[1]

Quartz camı olarak da bilinen SiO_2 camı ilk olarak Gaudin tarafından 1839'da quartz granüllerinin ergitilmesi ile yapılmıştır. Bu nedenden dolayı X ışınları ile yapılan incelemeler sonucunda homojen bir yapıdansa; içinde kalıntılar ihtiva eden bir yapıya rastlanmıştır.[1]

Bu camın içindeki homojenliği bozan kalıntıların incelenmesinde 1960'lı yıllardan sonra kullanılmaya başlanan düşük açılarla kullanılabilen X ışınlarının önemi büyüktür. Bu yapı bozuklukları SiO_2 camı içinde hapis kalmış küçük OH^- konsantrasyonlarıdır ve bunların mikro faz ayrışması ile ilgisi yoktur. Mikro faz ayrışması elektron mikroskobu ile incelenmelerin başlanması ile anlaşılmıştır ve genel bir kural olarak faz ayrışmasının tek bileşenli saf camlarda gerçekleşmesinin zor olduğu anlaşılmıştır.

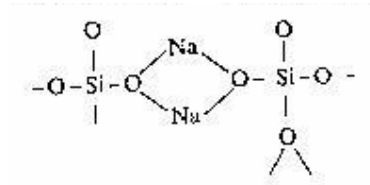
Silika camının diğerk bir adının da quartz camı olmasının nedeni günümüzde kullanılmamasına rağmen ilk zamanlarda üretiminde başlangıç malzemesi olarak quartz kristalinin kullanılmasıdır.[7]

2.7.2 Alkali Silikat Camları

İkili alkali silikat camları günümüzde mühendislik alanlarında çok fazla kullanılmazlar. Daha çok sulu çözeltileri ile elde edilen su camlarının yapımında kullanılırlar. [1] İkili $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ veya $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ergiyikleri molce %50'lik alkaliler kantitatif olarak su içinde kaynatılmaları ile elde edilirler.

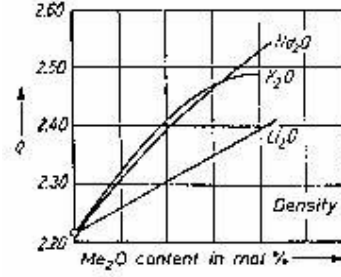
Yapıca basit ikili alkali silikat camları karışmamazlığa maksimum eğilimi bileşimde molce 0 ile 33% alkali ihtiva eden konsantrasyon bölgelerinde gösterirler. Ayrıca bu eğilim $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sisteminden $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ya da $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemlerine doğru azalma gösterir.

Yapılarında bulunan her bir Na_2O molekülü, ağ yapısındaki her bir SiO_2 'ye fazladan bir oksijen sağlayarak, bir köprü kurucu oksijeni (-O-) elemine eder ve iki köprü kurmayan oksijeni sisteme kazandırmış olur. Bu sayede anyonik olan SiO_4 tetrahedra grupları ile Na katyonları yapıda serbest kalır.[1]



Şekil 2.22 : Na_2O yapısının ağ yapısındaki rolü

İkili alkali silikat camların yoğunluk ve refraktif indeks eğrileri aşağıda verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde yoğunluk eğrisinin düşük alkali konsantrasyonuna bağımlı olduğu görülür. Sırası ile Li-Na-K oksitleri, artan atomik ağırlıkları ile birbirleri üstünde bulunurlar. K ve Na oksitlerinin birbirleri neredeyse çakışmalarının nedeni ise; potasyumun diğerlerine nazaran daha küçük iyon yoğunluğuna sahip olmasıdır.[1] Argon serisinde bulunan elementler (19–36 arasında bulunan elementler) düşük iyon yoğunluğuna sahiptirler.



Şekil 2.23 : İkili alkali silikat camların yoğunluk ve refraktif indeks eğrileri [1]

Dietzel'e göre bunun sebebi alkalilerce SiO₂ yapısının boşluklarının, farklı şekillerle doldurulmasıdır. Misal olarak Li iyonları oksijen köprülerinin kırılmasından sonra yapıyı % 127 oranında doldururlar. Bu da bize ağ yapısının aslen kısalmış olduğunu gösterir. Köprülerin kırılması ile yapıda hacimce artış gerçekleşir.[1]

Bununla birlikte Na iyonları yapının %70'ini ve K iyonları da % 27'sini doldururlar. Sodyum silikat camının potasyum silikat camına kıyasla daha yüksek olan yüksek yoğunluğunun nedeni hafif olan Na iyonlarına, K iyonlarına nazaran kurulan yeni yapıda daha az ihtiyaç olmasıdır.[1]

Artan polarizasyon ve elektron sayısına rağmen refraktif indeksin Li₂O-Na₂O-K₂O serisinde neden azaldığı görülmektedir. Refraktif indeksin sistemdeki elektron yoğunluğu ile alakalı olduğu bilinmektedir. Eklenen alkalilerle ağ yapısını ve oksijenin polarizasyonunu arttırmaktadır.

2.7.2.1 Karışık Alkali Etkisi

İkili sodyum silikat camlarının yapısında bulunan sodyum yerine azar azar potasyum iyonları yerleştirildiğinde transfer mekanizmasına dayanan bütün cam özelliklerinin (elektriksel iletkenlik, kendi kendine olan difüzyon, dielektrik kaybı ve ya internal damping) anormal değişiklikler gösterdiği saptanmıştır.[1]

Bu özelliklerin lineer olmayan davranışla önceki hallerine nazaran birkaç kat azaldığı anlaşılmıştır. Bu olağan dışı olaya “ karışık alkali etkisi” adı verilir. Scholze' e göre karışık alkali etkisinin görülebilmesi için toplam olarak yapıda en az %10 alkali içeriği bulunmalıdır.[1]

Ayrıca sıcaklıktaki artışla azalmaktadır. Bu etki özellikle birbirine çok yapın alan mukavemetine F, sahip olan iki iyon aynı yapıda bulunduğu zaman ortaya çıkar. Aynı Na/K iyonlarında olduğu gibi, bu iyonların alan mukavemetleri aralarındaki

fark olan ΔF çok düşüktür. Bununla birlikte Na/Rb veya Na/Cs ΔF 'leri çok büyüktür bu nedenle bu etki bu yapılarda çok daha az görülür. [1]

Deneyssel olarak bir alkali ile bir toprak alkali ya da iki alkali iyonunun aynı yapıda kullanılması ile ortaya çıkmıştır. Bu etki tam olarak açıklanamamış değildir ancak iyon agregasyonu ve sıcaklık düşmesi ile karışmamazlığın meydana gelmesi ile alakalı olduğu bilinmektedir.

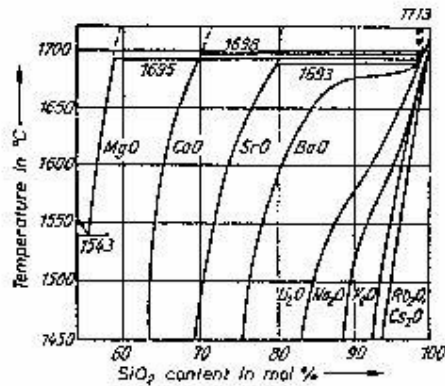
Birbirleri ile neredeyse aynı alan mukavemetine F_c sahip iki alkali iyonu yapı içerisinde tıpkı sodyum ve potasyumda olduğu gibi birbirlerinden farklı ve kararlı iki moleküler damlacıklar halinde yapı kurmaya çalışırlar.

Bu hal mevcut iken ortamda Na/Cs veya Na/Ca'da olduğu gibi ağ yapısını bozucu ve çok farklı alan mukavemetine sahip maddelerin bulunması ile camın karışmamazlık ilkelerince, yapıda sadece bir tane kararlı moleküler yapı kalabilir ve bu da en yüksek alan mukavemetine sahip olan ağ yapıcı maddelerdir. Çekirdeklenme ve kristalizasyon sırasında meydana gelen karışmamazlık bölgelerinde de ilk önce oluşan en yüksek alan mukavemet değerine sahip katyondur. [1]

2.7.2.2 Toprak Alkali ve Alkali-Toprak Alkali Silikat Camları

İkili toprak alkali silikat camları pratikte çok kullanılmazlar. BaO-SiO₂ sistemi dışındaki bütün toprak alkali silikat ergiyikleri likidüsün üstünde bulunan karışmamazlık bölgelerine sahiptirler likidüsleri S şeklindedir.

BaO-SiO₂ sistemi alkali silikat sistemlerine geçişi temsil eder ve S şeklinde olan faz diyagramı daha yumuşaktır. Bu camların likidüs eğrileri aşağıda Şekil 2.24'te verilmektedir.



Şekil 2.24 : Farklı camların likidüs eğrileri

Alkali silikat camlarında da olduğu gibi faz ayrışması sonucunda neredeyse tamamen saf SiO_2 fazı ve katyonca zengin oksit olmak üzere iki faz meydana gelir. Meydana gelen damlacıklar çok büyük olduğundan bu camda transparanlığı elde etmek neredeyse imkansızdır.[1]

Burada iki tane ikili sisteminin birleştirilmesi ile faz ayrıştırılması kontrol altına alınır. Oksijeni kapmak için yapılan rekabet nedeni ile neredeyse görülemeyecek kadar küçük olan mikro fazlar oluşur. Bununla birlikte CaO ilavesi ile sodyum silikat camlarının kimyasal dirençleri artar.[1]

Bu sistemlerden teknolojik anlamda en çok kullanılan Na_2O -CaO- SiO_2 sistemidir. Soda kireç camı olarak da bilinir ve kavanoz, pencere camı ve optik camların yapımında yaygınca kullanılır. Ortalama tipik bileşimi ağırlıkça %72 SiO_2 , %14 Na_2O , %11 CaO, %1 MgO ve %2 Al_2O_3 'dır. Pratikte %0,1 oranında sülfatın yapıya ilavesi ile hammaddelerden gelen karbonatlar nedeni ile yapıda oluşan hava kabarcıkları giderilir.[1]

Mükemmel bir üçlü Na_2O -CaO- SiO_2 cam sisteminde bile damlacıklar halinde küçük fazlar meydana gelir. Karışmazlık alkalice zengin bir faz ve SiO_2 'ce zengin diğer bir faz olmak üzere gerçekleşir. Su ya da hava ile alkalice zengin faz liç edilir.[1]

2.8 Bor ve Borsilikat Camların Tanımı ve Kimyasal Bileşimi

Borsilikat camları, silika ve bor okside az miktarlarda alkali eklenmesi ile elde edilirler. İlk olarak Alman bilim adamı Otto Schott tarafından 19. yüzyılda üretilmiş ve Duran adı altında 1893 yılında üretilmeye başlanmışlardır.[1] Daha sonradan Corning Glass Works'ün 1924 yılında borsilikat cam ailesinin en bilinenlerinden olan Pyrex camını geliştirmesi ile bor silikat camları günümüzde daha çok Pyrex camı ile tanımlanmışlardır. [13] En çok bilinen bor silikat camları Pyrex, Kimax, Duran ve Vycor camlarıdır.

Bor silikat camlarının genel kimyasal bileşimi SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 ve Na_2O yapılarından meydana gelir.

Tablo 2.8 : Borsilikat camların kimyasal bileşimleri

Kimyasal Bileşim	Ağırlıkça Yüzde Miktarı (%)
SiO ₂	80.6%
B ₂ O ₃	13.0%
Na ₂ O	4.0%
Al ₂ O ₃	2.3%

Soda camının önemli bir sorunu, termal genleşme katsayısının büyük olması nedeniyle, boyutlarının sıcaklıkla önemli derecede değişmesidir. Soda camı ısısal şoka karşı dirençli değildir. Bu durum eskiden demir yollarında kullanılan fenerlerde önemli bir sorun yaratmaktaydı. Yağmurda bu fenerlerdeki sıcak cam sık sık çatlıyordu. Sorun, cama bor oksidin katılmasıyla çözülmüştür. Borsilikat camları düşük bir termal genleşme kat sayısına sahip olduğundan termal şoka karşı dirençlidir. [12] Düşük termal genleşme katsayısı [$(-83-6) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$] ve yüksek kimyasal direncine sahip oldukları için çok geniş bir kullanım alanına sahip bir cam ailesidir. [1]

2.8.1 Borsilikat Camlarının Yapı ve Özellikleri

Borsilikat camlarının kimyasal dirençleri oldukça yüksek, optik özellikleri çok iyi ve termal genleşme katsayıları çok düşüktür. Kararlı kimyasal yapılarından ötürü kuvvetli asit ve alkalilere maruz kalacak alanlarda ve sıcaklık dirençlerinden ötürü otoklav gibi yüksek sıcaklıklarda kullanılan uygulamalarda daha çok tercih edilirler.

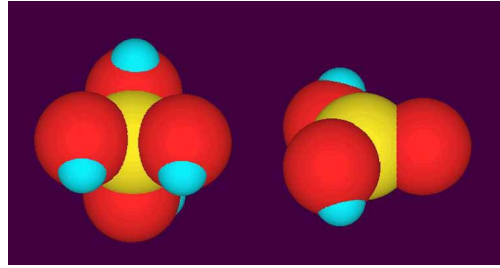
Tablo 2.9 : Borsilikat camların özellikleri

Genleşme Katsayısı	32.5 x 10 ⁻⁷ cm/cm/°C
Deformasyon Noktası	510°C
Tavlama Noktası	560°C
Yumuşama Sıcaklığı	821°C
Yoğunluk	2.23 g/cm ³
Young Modülü	6.4 x 10 ³ Kg/mm ²
Sıcaklık Limitleri	490°C (Aşırı Servis Koşullarında) 230°C (Normal Servis Koşullarında)
Maksimum Termal Şok Sıcaklığı	160°C

Optik camlar, ısısal ve korozyona karşı dirence sahip laboratuvar camları ve lehim camlarının yapımında da kullanılırlar. Borsilikat camlarının yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için bor camları ve bor anomalisi üzerinde de birçok araştırmalar yapılmıştır. Saf B_2O_3 yapıda BO_3 üçgenleri şeklinde 3 üyeli halkalar olarak bulunur.

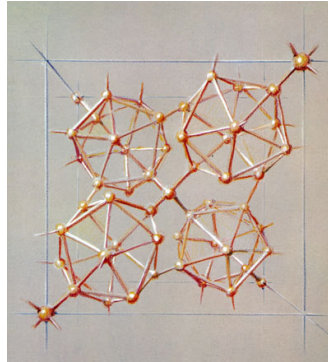
2.8.2 Bor Anomalisi ve İkili Alkali Borat camları

Silika camının içine NaO ya da LiO gibi alkali oksitler azar azar devamlı olarak eklenirse; camın özelliklerinde devamlı bir değişim gözlenir. Ancak eğer Na_2O , B_2O_3 camına eklenirse, özelliklerde anormal davranışlar meydana gelir. Misal olarak genleşme katsayısının molce %16 alkali eklenmesine kadar, önce azaldığı; %16 alkali eklentisinin üstündeki eklentilerde ise diğer alkali silikat camlarında olduğu gibi genleşme katsayısının artış gösterdiği görülmüştür.[1]



Şekil 2.25 : Borun BO_3 ve BO_4 tetrahedral yapılarının üç boyutlu gösterimi

Biscoe ve Warren'nın yapmış olduğu çalışmalar ile anlaşılmıştır ki; %16 miktarına kadar, Na_2O yapıdaki BO_3 köprülerini kırıp köprü kurmayan oksijenleri yapmaz ama BO_3 gruplarını BO_4 tetrahedralarına dönüştürerek ağ yapısının üç boyutta mukavemet kazanmasını sağlar.[1]



Şekil 2.26 : Bor tetrahedralarının atomsal gösterimi

Özelliklerdeki maksimum ve minimum boyutlara varan değişiklikler BO_4 tetrahedralarının molce %16 Na_2O 'da oluşmasına dayanır. Bor tetrahedralın yapısı yukarıda Şekil 2.26'da gösterilmektedir. Bor anomalisi kısaca borun koordinasyonunu uygun koşullara göre optimal bir şekilde ayarlamasıdır ve kısaca aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



2.8.3 Karışmazlık

İkili sodyum borsilikat camlarının karışmazlığa olan eğilimi ve damlacık şeklinde karışmazlık bölgelerinin çok küçük boyutlardaki varlığı elektron mikroskobunun yardımı ile 1958 yılında Vogel tarafından anlaşılmıştır. Maksimum değerine %16 Na_2O 'da ulaşmış ve Na_2O içeriğinin %16'dan daha fazla olduğu hallerde karışmazlıkta bir azalma olduğu gözlenmiştir.[1]

Bu değer %26 Na_2O olduğu zaman ise; elektron mikroskobu ile mevcut bir homojen fazın meydana geldiği görülmüştür ki bu yine bor anomalisinin etkisidir. Damlacık şeklinde olan bölgeler alkalice zengin bor fazından olan tetraboratlardan meydana gelmiştir. [1]

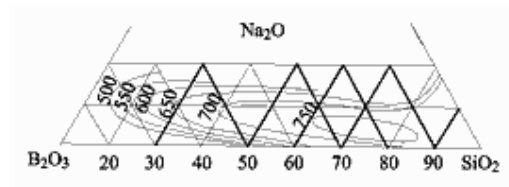
Borlu camlardaki %16'lık Na_2O sınırına yakın yerlerde genleşmenin minimum ve faz ayrışmasının maksimum olması ile birlikte, camın ağ yapısında yapısal sıkışma meydana gelir. Bunu takiben ağ yapısının parçalanması ile köprü kurmayan oksijenlerin miktarının %16'a çıkması sonucu koordinasyon numarasının 3'ten 4'e değişmesi ile gerçekleşir.

Sodyum iyonlarına, elektronik nötrlüğü sağlamak için BO_4 grupların yanında ihtiyaç duyulur. Minimum genleşme ve maksimum karışmazlık gösteren bu camlar ticari önem taşır.

2.8.4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Üçlü Sistemi

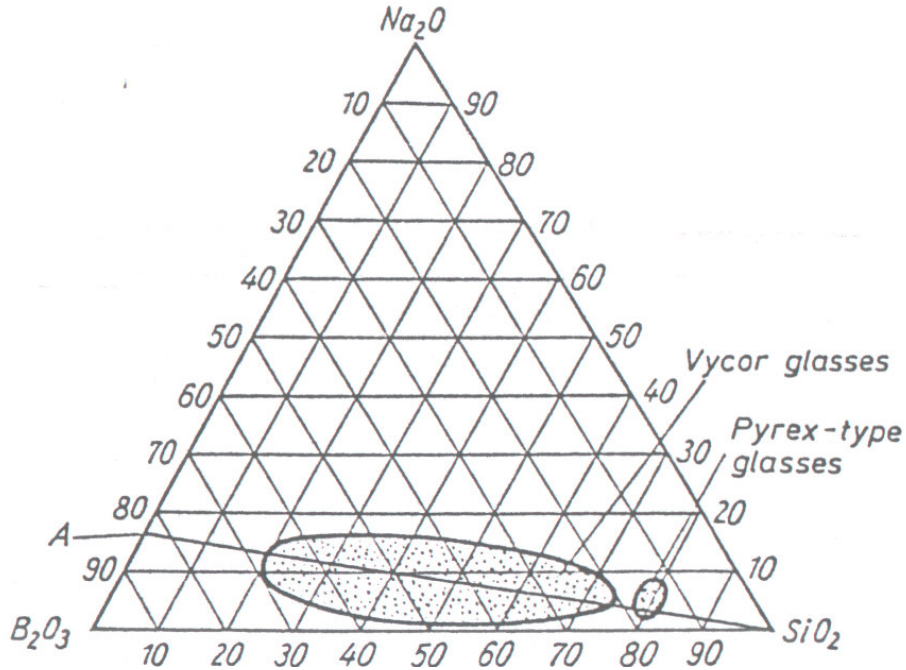
Bu tür üçlü sistemlerin en önemli olanları sodyum borsilikat camlarıdır. Alkali borsilikat camlarının likidüsleri ilk olarak Rocket tarafından bulunmuştur.[1] Aynı diğer borlu camlarda da olduğu gibi, alkalilerin eklenmesi 4 değerlikli BO_4 gruplarının oluşmasına ve aynı zamanda SiO_4 tetrahedrillerinde köprü kurmayan oksijenlerin oluşmasına sebep olur. [1]

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemini ele aldığımızda bileşimin camın üstündeki etkisini göz önünde bulundurarak, her bir ikili sistemin ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) karışmazlığa eğilimi olduğu ve her birinin mikro heterojen yapıları olduğu elektron mikroskobu ile ispatlanmıştır. Her üç durumda da temiz cam içinde bulunan mikro faz miktarı son derece azdır. Bu $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü sistemi üst kritik limiti 760°C olan bir karışmazlık tepesi gösterir. Şekil 2.28'de $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz sistemi gösterilmektedir.



Şekil 2.27 : $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz sistemi

Bu sistem birçok kişi tarafından araştırılmıştır. En önemlileri Molchanova, Vogel, Kühne, Skattula ve Porai-Koshits'dir.[1] Aşağıda Şekil 2.29'da verilen faz diyagramında SiO_2 'den $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ kenarına çekilen bir çizgi ile sabit bir 16:84 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ oranına sahip ve artan SiO_2 miktarını içerebilen farklı bileşimdeki camlar gösterilmektedir.



Şekil 2.28 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü faz sistemi üzerinde bor anomali çizgisi[1]

Bu çizgi maksimumuna ikili ve anomali bir bileşimde ulaşır. Üçlü karışmazlık bölgesinin bu çizgiyi kapsadığı görülmektedir. $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ oranı olan 16:84 bölgesinden uzaklaştıkça, karışmazlığın azaldığı gibi genleşme katsayıları da artar.[1]

Bu bölgenin sol tarafında bulunan camların, konvansiyonel bir oranda dökülüp soğutuldukları takdirde boyutları elektron mikroskobu ile 20-30nm ($200\text{-}300\text{\AA}$) arasında değişen damlacıklar içerdiği görülür. Bu damlacıklar ısıtılma işlem sonrasında 100 kat büyüme gösterebilirler.[1]

Miktarca %50mol SiO_2 ihtiva eden camlar, silikaca zengin bir matrise sahiptir. Buradaki damlacıklar alkalice zengin bir bor fazından meydana gelirler. Karışmazlık bölgesinin merkezinde faz fonksiyonları spinodal bölgede farklılaşırlar ve burada yapı ilintili yani interconnected haldedir. SiO_2 'ce zengin matrisin bulunduğu bu tarafta karışmazlık eğilimi azdır. Bu da alkali borat fazının çözünürlüğünün yüksek sıcaklıklarda bile az olduğunu gösterir.[1]

SiO_2 'nin yüksek sıcaklıklardaki çözünürlüğü soğuma ile çok düşer ve büyük damlacıklar içerisinde SiO_2 damlacıklarının çökmesi gerçekleşir. Bununla birlikte SiO_2 matrisinde soğumaya bağlı olarak çözünürlüğün veya çözünürlüğün değişiminin az olarak değişmesi eğride dik bir iniş olarak gösterilmiştir. Bu da sadece çok küçük alkali borat damlacıklarının çökmesine izin vermektedir. Sonuçta dört faz oluşur:

1. Birincil bir SiO_2 'ce zengin matris
2. İkincil, borca zengin damlacıklar
3. Birincil geniş ve borca zengin damlacıklar
4. İkincil SiO_2 'ce zengin damlacıklar[1]

2.8.5 Alkali Bor Silikat Camları

Poroz camlar alkali borsilikat camların faz ayrışması sonucu elde edilmiş son ürünleri olarak tanımlanırlar. Başlangıçtaki camın 500C° ile 700C° arasındaki sıcaklıklardaki ısıtılma işlemi ile makro poroz camlar elde edilir. Silikanın asidik ortamlarda çok az çözülmesinden dolayı, silika jel ana silika iskeletin boşlukları içerisine dağılarak kalır ve porların boyutunu ve özelliklerini belirler. Bu boşluklarda kalan kalıntılar ise; sulandırılmış alkali çözeltisi ile giderilir. Bu prosedür ticari Kontrollü Poroz Camların üretiminde kullanılır.[1]

Poroz camlar, faz ayrışmasına uğramış borsilikat camlarının asit veya kombine edilmiş asit /alkali çözeltiler ile liç edilmesi sonucu elde edilirler. Mekanik anlamda kararlı bir yapıya sahip olan bir poroz camın elde edilmesinde alkalice zengin çözünür borat fazla, yaklaşık olarak saf SiO_2 fazının birbirlerine bağımlı yapısı çok önemli gerekli bir ön koşuldur.

Poroz cam üretiminde meydana gelen faz ayrışmasının mekanizması çok tartışılan bir konudur. Faz ayrışması çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları ile açılır ve oluşan iki fazın birleriyle bağlantılı olmaları, çekirdeklenme yoğunluğuna ve sonuçta oluşan fazların hacimce oranlarına bağlıdır.[6]

Alkali bor silikat camlardaki faz ayrışmasından spinodal ayrışma sorumludur. Bu mekanizmaya göre bileşimler sabit değildir, değişken bir karışabilirlik bölgesinde yer alır ve faz ayrışması bu değişken bileşim dalgalanmalarının artması ile olur. [1]

Por boyutu 0,5 ile 0,6nm arasında olan poroz cam, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ başlangıç camı olarak kullanılarak iki yolla elde edilebilir. Öncelikle ergimeden sonraki faz ayrışmasının yüksek soğuma hızları ile su vererek mümkün olduğu kadar az gerçekleşmesi sağlanır. Bunu takiben camın liç edilmesi sonucu saf ve süngerimsi bir mikro poroz yapı elde edilir[1]. İkinci bir yöntem ile sodyum borsilikat başlangıç cam boncuklarının ayrışma sıcaklığının alt sınırlarına yakın ve ölçülemeyecek boyutlarda az faz ayrışması verecek olan bir sıcaklıkta ısıtılma işlemi tabi tutulması sonucu kontrollü mikro- ve mezoporoz camlar elde edilir.

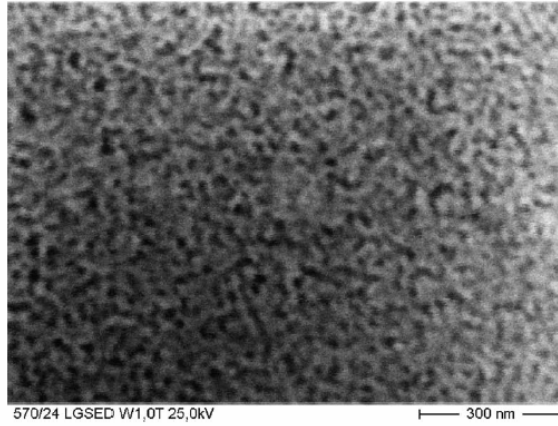
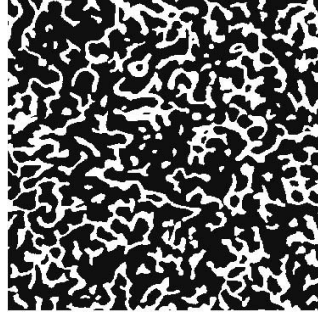


Fig. 3. Electron micrographs of an ultrathin porous glass membrane with 11 nm pore size.

Şekil 2.29 : Por boyutu 11nm olan ultra ince cam membranın elektron mikroskobu görüntüsü

Por boyutu asit liç yönteminin koşullarına göre <2 ve 10nm arasında değişmektedir. Kısa sürelerde liç edilmiş camlar mikroporoz camlardır İki fazlı poroz camların

yapısı ve dokularıyla ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır. Tavlama sırasındaki kontrolsüz faz ayrışması nedeni ile belirli porozite şekline sahip (düzlemsel, tüp şeklinde, geniş küreler halinde, vb.) ve saf bir süngerimsi yapı elde etmek oldukça zordur. Bu gibi durumlarda ikinci yol tercih edilebilir.



Şekil 2.30 : İlintili (interconnected) yapı

Poroz camların en önemli avantajları yapılarının esnek ve geometrik olmasıdır. Bu da onların diğer poroz camlara nazaran çok daha zahmetli bir hazırlama proseslerinin olmasına rağmen tercih edilmelerinin nedenidir. Optik kimya sensörleri, membran bilimi ve mikro-reaksiyon mühendisliği uygulamaya göre değişen yüzeyi olan, yüksek termal, mekanik ve kimyasal kararlılığı bulunan, yüksek optik saydamlık gösterebilen, kolay bulunabilen düz ince poroz membranlara ihtiyaç duyar. Poroz camlar yukarıda sayılan bu özellikleri mükemmel bir şekilde sağlayabildiklerinden bu alanlarda çok kullanılırlar.

2.8.6 Borsilikat Camların Kullanım Alanları ve Özellikleri

Toz halinde bor silikat camlar, kontrollü poroziteye sahip sinterlenmiş cam yapımında ve kompozit malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Bu camların tıpkı silisyum gibi düşük dielektrik sabitleri ve düşük termal genleşme katsayıları vardır. Bu nedenden dolayı bu camlar mikro elektronik paketlemede kullanılan cam/seramik kompozitler için en çok tercih edilen camlardır. Yüksek silika camların üstün fiziksel özellikleri aşağıda Tablo'da verilmektedir.

Tablo 2.10 : Yüksek silika camlarının fiziksel özellikleri

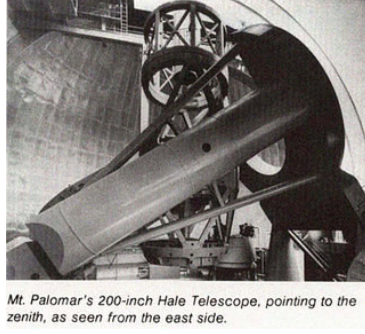
Fiziksel Özellik	
Genleşme Katsayısı	$5,5 \times 10^{-7}/C$
Akma Noktası	$956C^{\circ}$
Yumuşama Noktası	$1580C^{\circ}$
Tavlama Noktası	$1084C^{\circ}$
İşlenme Aralığı	$1800C^{\circ}$
Refraktif İndeks	1,45

Bunun yanı sıra borsilikat camlar, yapısal uygulamalarda kullanılan kompozitlerin üretiminde, mekanik mukavemeti ve tokluğu arttırmak için matris olarak kullanılırlar. Referans elektrodu olarak kullanılan bor silikat camlar aşağıda Şekil 2.33'te gösterilmektedir.



Şekil 2.31 : Vycor camından üretilmiş bir Ag-AgCl referans elektrotu

Termal genleşme katsayıları çok düşük olduğundan, sıcaklık değişimi ile cam şeklinde meydana gelebilecek en küçük bir deviasyonun istenmediği mikroskop aynası ve mikroskop camı yapımında da kullanılırlar. Aşağıda Şekil 2.24'te dünyanın en büyük mikroskoplarından biri olan ve Pyrex camından yapılmış bir camı bulunan Hale Teleskobu gösterilmektedir.



Şekil 2.32 : Pyrexten yapılmış 200 inçlik Hale Teleskopu, Palomar Dağı

Laboratuarlarda en çok tercih edilen camlardır. Ayrıca mutfaklarda kullanılan fırına girebilen camlarda bor silikat camlarından yapılırlar. Günümüzde Borcam olarak da bilinen mutfak camları Pyrex camlardan üretilmişlerdir. Aşağıda Şekil 2.2’te borsilikat camlarından biri olan Vycor’dan yapılmış olan bir laboratuvar camı gösterilmektedir.



Şekil 2.33 : Vycor camından üretilmiş laboratuvar camı

Nükleer atıkların veya diğer zehirli atıkların saklanması ve depolanmasında borsilikat camları kullanılırlar. Bu proseste atıklar öncelikle cam yapıcı kimyasallarla karıştırılırlar ve vitrifiye edilirler. Elde edilen cam ergiyiğin katılaşması ile atık immobilize edilmiş olur. Sonuç olarak Obsidiyen diye bilinen %70 SiO₂ ihtiva eden doğal cam meydana gelir. Aşağıda Şekil 2.35’te de görülen obsidiyen çözünmeyen ve kararlı bir yapıdır. Bu şekilde atıklar bu kararlı camsı yapı içerisinde hapis olur.



Şekil 2.34 : Obsidiyen

Atıklar bu sayede hava ya da yeraltı sularından etkilenmeden uzun süre depolanabilirler. Ulusal Pasifik Northwest Laboratuarlarının yapmış olduğu çalışmalara göre bu şekilde depolanan nükleer atıklar bin yılı aşkın bir süre saklanabileceği gösterilmektedir. [7]

Borsilikat camları endüstride filtre ve membran da çok önemlidir. Bunlar:

- Metal filtrasyonu
- Katalist olarak kullanılma
- Gaz-yag desülfürizasyonu
- Doğal gazın CO₂ ve H₂S'den arındırılması
- Rafineri akımlarından H₂ kazanımı
- Madenlerden CH₄ kazanımı

Tablo 2.11 : Borsilikat Camlarının Karşılaştırmalı Kimyasal Bileşimleri
(Ağırlıkça yüzde)

Bileşim	Corning® 7740 Pyrex® Borsilikat Camı	Corning® 7913 Vycor® Borsilikat Camı	Wheaton 180, 200, 400 Borsilikat Camı	Wheaton 800, 900 Soda-Kireç Camı
SiO ₂	80.6%	96.4%	69.15%	72.3
Na ₂ O	4.0%	—	8.6%	13.4%
B ₂ O ₃	13.0%	3.0%	10.8%	0.3%
Al ₂ O ₃	2.3%	0.5%	5.9%	2.7%
CaO	—	—	0.8%	10.3%
K ₂ O	0.1%	—	1.2%	0.5%
BaO	—	—	2.5%	0.2%
Fe ₂ O ₃	—	—	< 0.05%	0.04%
MgO	—	—	0.4%	0.3%
ZnO	—	—	0.6%	—
Diğer	—	0.1%	—	—

Bununla birlikte aşağıda Tablo 2.12’de laboratuarlarda kullanılan önemli borsilikat camlarından olan Corning ve Wheaton camlarının bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

2.8.7 Pyrex Camları

Pyrex camları üçlü $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminin en az genleşme yeri olan %16 Na_2O anomali çizgisinin yanında bulunurlar. Buna rağmen bileşimi ağırlıkça %80 SiO_2 olan bölgelerde gözle görülen bir faz ayrışması göstermezler.

Tablo 2.12 : Pyrex camının kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim	Ağırlıkça Yüzde(%)
SiO_2	74,3
Al_2O_3	2,0
Ca_2O	0,2
Na_2O	4,5
K_2O_5	2,0
B_2O_3	17,0

Bununla birlikte oldukça düşük genleşme gösteren transparan laboratuvar camları olarak kullanmalarına rağmen aslında az da olsa karışmazlık gösterdiklerinden kimyasal dirençleri Vycor camlarına nispeten düşüktür. Bu camların yapılarına katılan az miktarlarda Al_2O_3 ilaveleri, faz ayrışmasını ve kimyasal direnci değiştirir.

Tablo 2.13 : Pyrex camının fiziksel özellikleri[11]

Lineer Genleşme Kat Sayısı	32×10^{-7}
Akma Noktası	510C°
Tavlama Noktası	553C°
Yumuşama Noktası	819C°

Ticari Pyrex camları minimum genleşme ve maksimum kimyasal direncin uzlaşma noktası olarak adlandırılırlar. Bununla birlikte $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ikili sisteminin bazı karakteristik özelliklerini de halen korurlar.

Bor silikat cam ailesinin Vycor camları dışındaki üyeleri olan Pyrex, Kimax ve Duran camlarının kimyasal bileşimleri ve mühendislik uygulama alanlarda çok tercih

edilmelerinin sebebi olan fiziksel özellikleri aşağıda Tablo 2.16 ve Tablo 2.17’de gösterilmektedir.

Tablo 2.14 : Pyrex, Kimax ve Duran camlarının kimyasal bileşimleri
Pyrex, Kimax ve Duran Camlarının **Ağırlıkça %**

Kimyasal Bileşimi

SiO ₂	80,5
B ₂ O ₃	12,9
Na ₂ O	3,8
K ₂ O	0,4
Al ₂ O ₃	2,2

Tablo 2.15 : Pyrex, Kimax ve Duran camlarının fiziksel özellikleri

Genleşme Katsayısı	32,5 x 10 ⁻⁷ /C
Akma Noktası	515 C°
Yumuşama Noktası	821 C°
Tavlama Noktası	565 C°
İşleme Sıcaklığı	1220 C°

2.8.8 Vycor Camlarının Yapı ve Özellikleri

SiO₂ camının 2000C°’de ergitilerek elde edilmesi oldukça zor bir proses olduğundan, endüstride çok fazla uygulanamaz. Bu nedenle silika camının üstün özelliklerine sahip bir cam olan Vycor camı, silika camına bir alternatif cam olarak gösterilebilir. Camın daha düşük sıcaklıklarda ergitilmesi ve cama kolayca şekil verilebilmesi açısından çok daha fazla tercih edilen bir yöntem olan Vycor Prosesi ile silika camının konvansiyonel olan özelliklerini veren Vycor camları üretilebilir.

Quartzın 2000C°’de ergitilmesi nedeni ile birçok cam obje bu çok yüksek sıcaklıkta istenilen şekilde sokulamaz. Vycor Prosesi özellikle laboratuvar cam eşyalarının yapımında ve halojen lambalarının tüplenmesinde kullanılır. Ancak bu prosesin başarılı bir şekilde çalışabilmesi patentinin önerdiğinden çok daha fazla detay gerektirir.

Birçok cam sisteminde kimyasal dirençten farklı olan faz ayrışması sonucu mikro fazlar meydana gelebilir. Uç durumlarda da bu fazlardan biri tamamen dışarı

atılabilir veya sistemden uzaklaştırılabilir. Vycor prosesinde bu durum üçlü $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde eliptik bir bölge olarak gösterilir.

Ticari uygulamalarda kullanılan tipik Vycor camı kütlece bileşimi:

- %95–98 SiO_2
- %0,3–0,6 Na_2O
- %2,5–3,5 B_2O_3

Vycor camının karakteristik özellikleri aşağıda Tablo 2.20’de verilmektedir.

Tablo 2.16 : Vycor camının fiziksel özellikleri [12]

• Lineer Genleşme	• $7-8 \times 10^{-7}$
• Maksimum Termal Şok	• 1100C°
• Termal Direnç	• $800-900\text{C}^\circ$
• Kimyasal Direnç	• 1. Sınıf (Alman Standartlarında)
• Yoğunluk	• $2,18 \text{ g/cm}^3$
• Yumuşama Noktası	• $1500-1530\text{C}^\circ$
• Boşluk Hacmi	• %28
• İç Yüzey Alanı	• $250 \text{ m}^2/\text{gr}$
• Ortalama Por Çapı	• 4 Å
• Kayıp Tanjant (250C°)	• 100 Hz.
• Görünüm	• Şeffaf

2.8.9 Vycor Camının Üretimi ve Proses Aşamaları

Bileşim olarak kütlece %55–75 SiO_2 , % 20–35 B_2O_3 ve % 5–10 Na_2O ihtiva eden cam, önce eritilerek, faz ayrıştırılmasına tabi tutulur. Sonra sodyum boratça zengin fazın liç edilerek yapıdan uzaklaştırılması sonucu neredeyse tamamen saf SiO_2 camı elde edilir. Bu prosesin başlıca beş ana adımı vardır.[4]

- (1) Sodyum bor silikat camı ergitilir ve kullanılacağı uygulamaya göre istenilen şekle sokulur.



Şekil 2.35 : Bor silikat camının ergitilerek kalıba dökülmesi

- (2) Bu cam cisim, 500°C - 600°C arasında bir sıcaklıkta ısıtılarak ısıtılarak faz ayrışmasının gerçekleşmesi sağlanır ve opak bir cam elde edilir.
- (3) Saydamlığını yitirmiş olan bu camlar kaynar asit çözeltisi ($3\text{N H}_2\text{SO}_4$) ile liç edilirler. Tercihli bir şekilde çözünen sodyum borat fazı neredeyse tamamen yapıdan uzaklaştırılır. Bunun sonucu olarak neredeyse saf SiO_2 poroz cam yapı oluşur. Sodyum boratça zengin fazın yapıdan uzaklaştırılması 0,8 ile 1,5 mm/saat hızla gerçekleşir ve son derece karmaşık bir mekanizmadır. Bu nedenden dolayı liç edilen camın kalınlığı çok önemlidir.
- (4) Cam yıkandıktan sonra kurutulur. Sonuç olarak neredeyse tamamen saf SiO_2 opak, por çapı 2-5nm ($20\text{-}50\text{\AA}$) oranda değişen ve boşluk hacmi % 25-40 arasında olan bir cam elde edilir. Bu camın spesifik yüzey alanı son derece geniştir ve $100\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişir. Bu alanın kontrolü ikinci basamak olan ısıtma işlemi ile sağlanır. Bu ara basamaktaki farklılıklarda susanmış olan Vycor camı farklı özellikler kazandırılarak, değişik uygulamalarda kullanılmaya fırsat bulur. Yüksek sıcaklık katalizörü olarak kromatografide, gaz difüzyonunda membran olarak veya biyoloji ile uğraşan biyo mühendisliklerde filtre olarak veya nükleer atıkların atılmasında ve daha birçok farklı uygulamalarda kullanılır.
- (5) Bu poroz malzeme 1100°C 'de ısıtılarak ısıtılarak tutulup, sinterlenirse hacimce %30 büzülme göstererek, mükemmel şeffaflıkta ve neredeyse tamamen saf SiO_2 camını meydana getirir.

Isıl işlem sonucunda meydana gelen faz ayrışması sonrasında yapılan liç işlemi ile HCl, HNO₃ ya da H₂SO₄ asitlerinin kullanımına göre H⁺ ya da H₃O⁺ iyonları alkalice zengin olan faz ile reaksiyona girerler. Bu sayede soydum oksit, kullanılan asit çözeltisinin cinsine göre NaCl, NaNO₃ ya da Na₂SO₄'a çevrilir. Borik asit ise H₃BO₃'e dönüşür. Oluşan bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen bu yapılar çözeltiye geçerler. Bu sayede yapıda sadece silika fazı kalır.[15] Sonuç olarak asit ile liç prosesi çok karmaşık bir süreçtir ve halen tam olarak çözülmüş değildir.

Bileşime çoğunlukla Al₂O₃ eklenir. Buradaki amaç kristalizasyonu bastırmak ve kontrollü bir faz ayrışmasını sağlamaktır. Bu sebepten dolayı son ürün çoğunlukla az miktarda da olsa biraz Al₂O₃ ihtiva eder.

Vycor prosesi sodyum bor silikat camının yumuşama sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta ısıtılarak işleme uğratılması ve sonra da çözünür fazın liç yolu ile uzaklaştırılmasından öte gelir. Daha az çözünür olan faz alkalice zengin olan fazdır. Vycor prosesinin patentine Hood ve Nordberg sahiptir.[2]

Vycor Camı nanoporoz bir camdır ve ortalama por boyutu yaklaşık olarak 40Å ve porozitesi 0.28'dir. Vycor membran üretiminde Vycor camının CVD (Chemical Vapour Deposition) yöntemi ile modifiye edilmesi gerekir. Vycor Camının por boyutuna göre gaz/gaz ve gaz/buhar ayrımı yapılabilir ve bu işlemlerden Knudsen difüzyonu ve kapılar kondensasyon mekanizmaları sorumludur. [21]

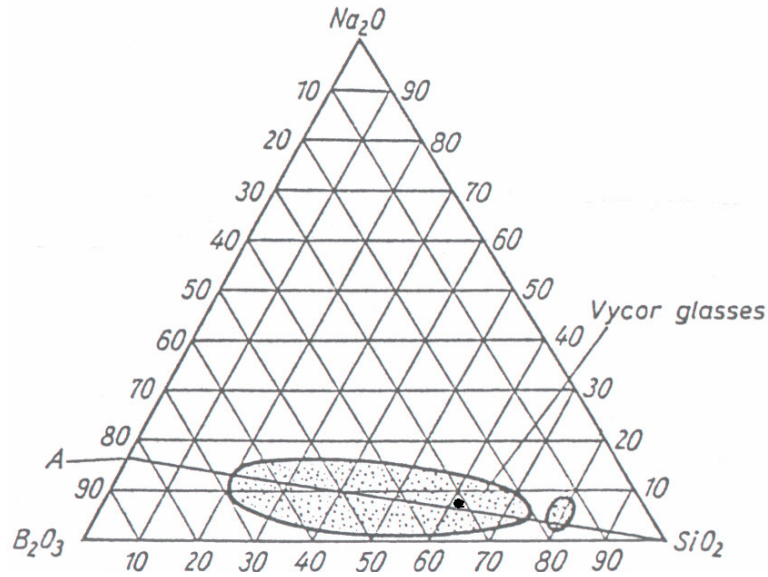


Şekil 2.36 : Vycor camından yapılmış laboratuvar camı

Çalışılan camın bileşimine göre camın liç özellikleri de değişir. İncelenilen camın bileşiminin bor ve sodyumca zengin olması liç edilebilme özelliğini artırır. Liç işlemi liç edilerek çözeltiye alınan sodyum ve bor miktarı ile karakterize edilir ve camın bileşimine bağlıdır. [20]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda %62 SiO₂, %27 B₂O₃, %7 Na₂O ve %3 Al₂O₃ (ağırlık yüzdesi) bileşimindeki cam, yüksek saflıkta (Merck kalitesi) borik asit (H₃BO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), kuvars (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimi

Başlangıç malzemeleri, istenilen cam bileşimini verecek miktarlarda tartıldıktan sonra karıştırılarak homojenleştirilmiş ve platin pota içinde ergitilip 16–18 saat sürede tutularak homojenleşmesi ve rafine olması (hava kabarcıklarının uzaklaştırılması) sağlandıktan sonra 1400-1450°C sıcaklığında dökülmüşlerdir.

Poroziteli veya liç sonrası sinterleme ile elde edilecek porozitesiz yüksek silikalı camların üretimi, camda faz ayrışmasına neden olacak uygun ısıl ilsem koşullarının belirlenmesi ile mümkündür. Bu koşulları belirlemek için - 2 + 1.6mm elek boyutundaki camlara 100–640°C sıcaklık aralığında 3 saatlik ısıl işleminden sonra 5

saatlik sürelerle asit liçi uygulanmıştır. Liç işlemlerinde hacmen % 20 kaynar H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. 2gram ağırlığındaki granüler cam örnekleri 400 ml çözelti içinde 5 saat süreyle kaynatıldıktan sonra damıtık su ve alkolle yıkanmış, 16–18 saat süreyle etüvde $100^{\circ}C$ de kurutulmuş ve tekrar tartılarak ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

Liç deneyleri her bir sıcaklık için aynı anda ikişerli olarak yapılmış ve ağırlık kayıpları iki deneyin ortalama değeri olarak verilmiştir. iki değer arasındaki farkın %10'dan fazla olması durumunda deney tekrarlanmıştır. Maksimum ağırlık kaybını veren ısı işlem sıcaklığı uygun ısı işlem sıcaklığı olarak alınmıştır. Uygun ısı işlem süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde, belirlenmiş olan sıcaklıkta 0,5–6 saat sürelerle tutulan örneklerle aynı koşullarda liç işlemi uygulanmış ve ağırlık (ortalama) kayıpları belirlenmiştir.

Daha önce belirlenen sıcaklıkta maksimum ağırlık kaybı oluşturan süre, uygun ısı işlem süresi olarak alınmıştır. Uygun sıcaklık ve sürenin belirlenmesinden sonra, uygun liç süresinin belirlenmesi için, 1–6 saatlik liç işlemleri uygulanarak meydana gelen ağırlık kayıpları ölçülmüştür.

Isıl işlem ve liç işlemi basamaklarının, belirleyici parametreleri

- ısı işlem sıcaklığı
- ısı işlem süresi
- liç süresi
- liç çözeltisinin konsantrasyonu
- liç çözeltisinin hacmi
- liç çözeltisi bileşimi olarak belirlenmiştir.

Üretilen camın istenilen %96 SiO_2 bileşimine sahip olabilmesi için belirli sıcaklıkta ısı işlem sonucunda meydana gelen faz ayrışması ve bunu takiben liç işlemi sonucunda yapısında meydana gelmesi gerekli ağırlık kaybı %33–34 oranındadır. Yapılan deneylerin sonuçları bu ağırlık kaybı derecelerine göre karşılaştırılmıştır.

Gerekli parametrelerin belirlenmesi için, yalnızca araştırılan parametre değiştirilmiş, diğer parametreler ise her deneyde bir önceki seride elde edilen uygun değerler çerçevesinde sabit değerde tutulmuştur.

3.1 Faz Ayrışması Isıl İşlemleri

Isıl işlemler, elektrik fırınına yerleştirilen cam örneklerine normal atmosferde, değişik sıcaklık ve sürelerde, yaklaşık 15C°/dak.'lık ısıtma ve 5 C°/dak.'lık soğutma hızları ile uygulanmıştır. Isıl işlem sonucunda yapısında faz ayrışması meydana gelen cam numuneler %20'lik kaynar asit çözeltisi ile uygun süre liç edilmiştir.

3.2 Camların Liç İşlemleri

Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak yapısında faz ayrışması meydana gelen numuneler uygun konsantrasyon, hacim ve çözelti bileşimindeki asit çözeltileri ile belirli sürelerde kaynatılmışlardır. Isıl işlem sonucu yapısında faz ayrışması meydana gelen cam örneklerin yapılarındaki alkali borat fazı liç işlemi sonucunda cam yapısından tercihli olarak çözeltiye geçerek ayrılması beklenmiştir. Liç işlemlerinde belirleyici parametre olarak liç çözeltisinin hacmi, konsantrasyonu, bileşimi ve liç işleminin süresi alınmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELERİ

4.1 Isıl İşlem Sıcaklığının ve Süresinin Liç Davranışına Etkisi

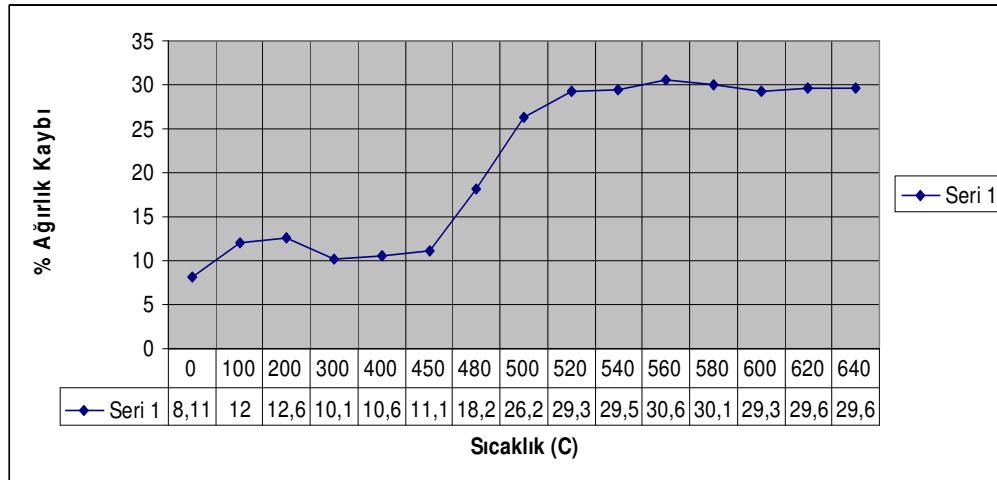
Granüle edilmiş 2 gr.lık cam numuneler, ısıtıl işlem sıcaklığının belirlenmesi için 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 480°C, 500°C, 520°C, 540°C, 560°C, 580°C, 600°C, 620°C, 640°C sıcaklıklarında 3 saat ısıtıl işleme tutulmuşlardır. Bu sıcaklıklarda ısıtıl işleme tabi tutulan camlar 400ml hacminde, konsantrasyonu hacimce %20 olan ve bileşimi H₂SO₄ seçilen kaynar asit çözeltisinde 5 saat liç edilmiştirler. Liç edilen camlar liç işleminin sonunda damıtık su ile durulandıktan sonra etil alkol ile yıkanıp etüvde 100°C’de kurutulmuşlardır. Kurutma işlemi sonucunda numunelerde meydana gelen yüzde ağırlık kaybı hesaplanmıştır.

Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak ölçülen ağırlık kayıpları Tablo4.1’de toplu olarak verilmiş ve bu verilere göre çizilen yüzde ağırlık kaybı-ısıtıl işlem sıcaklığı diyagramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.1’de 3 bölge ayırt edilebilmektedir; hiçbir ısıtıl işlem uygulanmadığı ham cam ile 100, 200, 300, 400 ve 450°C’de 3 saat ısıtıl işlemin uygulandığı camlarda asit liç işlemi sonucunda %8-12 arasında değişen bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 450°C’nin üstündeki sıcaklıklarda (480-520°C), ağırlık kaybı hızlı bir şekilde artmaktadır. 520-640°C arasında uygulanan ısıtıl işlemler ise diyagramca üçüncü bölgesini oluşturan ağırlık kayıplarını oluşturmaktadır.

Tablo: 4.1 : Farklı sıcaklıklarda 3 saat ısıtılma tutulduktan sonra hacimce %20'lik 400ml kaynar H₂SO₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısıtılma sıcaklığının yüzde ağırlık kaybına etkisi

Isıtılma Sıcaklığı(°C)	%Ağırlık Kaybı
Ham Cam	8,11
100	12,02
200	12,58
300	10,14
400	10,55
450	11,14
480	18,17
500	26,21
520	29,33
540	29,48
560	30,63
580	30,05
600	29,28
620	29,64
640	29,63

Bu bölgede ağırlık kayıplarının fark edilir derecede değişmediği, pratik olarak sabit kaldığı görülmektedir. 450°C'ye kadar olan birinci bölgedeki ağırlık kaybının ısıtılma işlemsiz camda meydana gelen ağırlık kaybına çok yakın değerlerde olması, ölçülen ağırlık kayıplarının, bu sıcaklık aralığında uygulanan ısıtılma işlemlerin etkisiyle meydana gelen bir faz sonucunda değil, katılaşma sırasında meydana gelen faz ayrışmasının etkisinde gerçekleştiğini göstermektedir. 450°C'ye kadar olan ısıtılma işlemlerin faz ayrışmasına neden olacak bir iyonik hareketlilik oluşturmadığı anlaşılmaktadır.



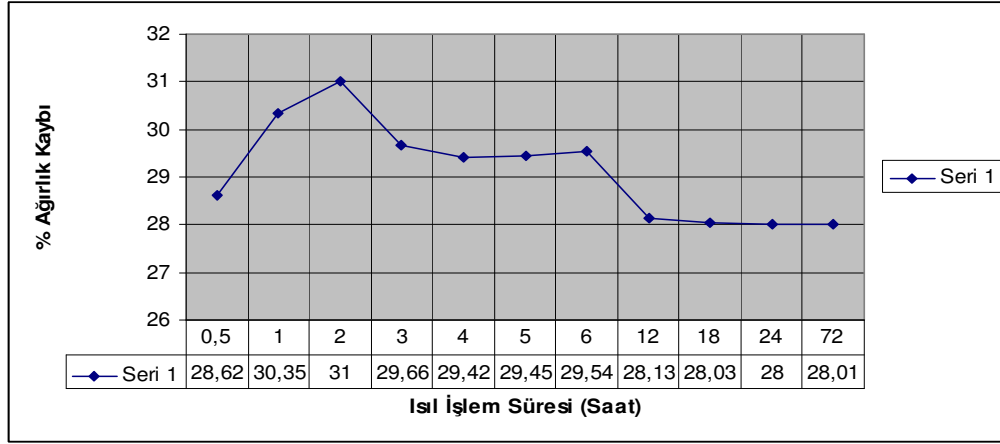
Şekil: 4.1 : Hacimce %20'lik 400ml kaynar H₂SO₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen örneklerde gerçekleşen ağırlık kayıplarının ısıtılma sıcaklığı ile değişimi

Bu tür bir iyonik hareketlilik 450°C'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. 480-590°C arasında uygulanan ısıt işlemlerin camda hızlı bir faz ayrışmasına neden olduğu, bu sıcaklık aralığında ısıt işlem görmüş örneklerde gerçekleşen ağırlık kayıplarından anlaşılmaktadır. İkinci bölgeyi izleyen 540-640°C sıcaklık aralığında ise; ağırlık kayıplarının pratik olarak değişmediği Şekil 4.1'den görülmektedir. Bu grup deneylerden çalışılan camın bileşiminde faz ayrışmasının maksimum olduğu sıcaklığın 520°C'nin hemen üstünde olduğu anlaşılmıştır.

İlk grup deneylerden, 3 saatlik bir ısıt işlem süresi için maksimum ağırlık kaybının 540-640°C arasında gerçekleştiği belirlendikten sonra, ikinci grup deneylerde ısıt işlem süresinin ağırlık kaybına etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla 520°C'lik düşük sıcaklık ve 620°C yüksek sıcaklık seçilmiş ve bu sıcaklıklarda 0,5 ile 72 saatlik ısıt işlemler sonucu meydana gelen ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Uygun ısıt işlem süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu deneylerde çözelti türü (H₂SO₄), hacmi (400ml), konsantrasyonu (hacmen %20) ve liç süresi (5 saat), sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler için aynıdır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2, 4.3 ile Şekil 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Tablo: 4.2 : 620°C'de farklı sürelerde ısıt işleme tabi tutulduktan sonra hacimce %20'lik 400ml kaynar H₂SO₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlarda ısıt işlem süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi

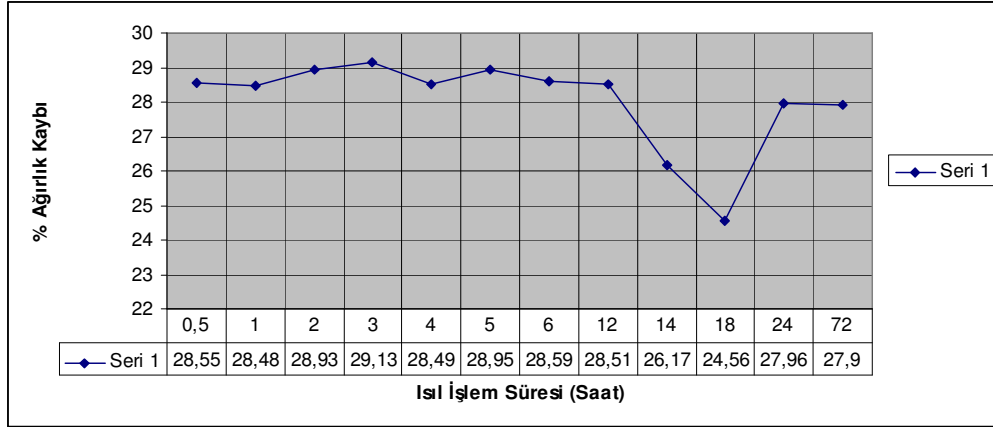
Isıt İşlem Süresi (Saat)	% Ağırlık Kaybı
0,5	28,615
1	30,35
2	31
3	29,655
4	29,42
5	29,45
6	29,54
12	28,13
18	28,03
24	28
72	28,01



Şekil 4.2 : 620°C’de farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulduktan sonra ısıtılma işlem süresine bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıpları

Tablo 4.3 : 560°C’de farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulduktan sonra hacimce %20’lik 400ml kaynar H₂SO₄ çözeltisinde 5 saat liç edilen camlardaki ısıtılma işlem süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi

Isıl İşlem Süresi(Saat)	%Ağırlık Kaybı
0,5	28,545
1	28,475
2	28,93
3	29,13
4	28,49
5	28,95
6	28,59
12	28,51
14	26,17
18	24,56
24	27,96
72	27,9



Şekil 4.3 : 560°C’de tutulan örneklerde meydana 0,5-72 saat tutulan örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları

540°C ve 620°C sıcaklıklarında ilk yarım saat içinde önemli derecede bir faz ayrışmasının meydana geldiği açıkça anlaşılmaktadır. 620°C’lık ısıtıl işlem sıcaklığında 2 saatlik bir sürede %31 düzeyinde maksimum ağırlık kaybına ulaşılmıştır. 1-6 saatlik ısıtıl işlem süresinde bu ağırlık kaybının önemli derecede değişmediği görülmektedir. 6 saatin üstündeki sürelerde ağırlık kaybında hafif bir değişimin meydana geldiği dikkati çekmektedir.

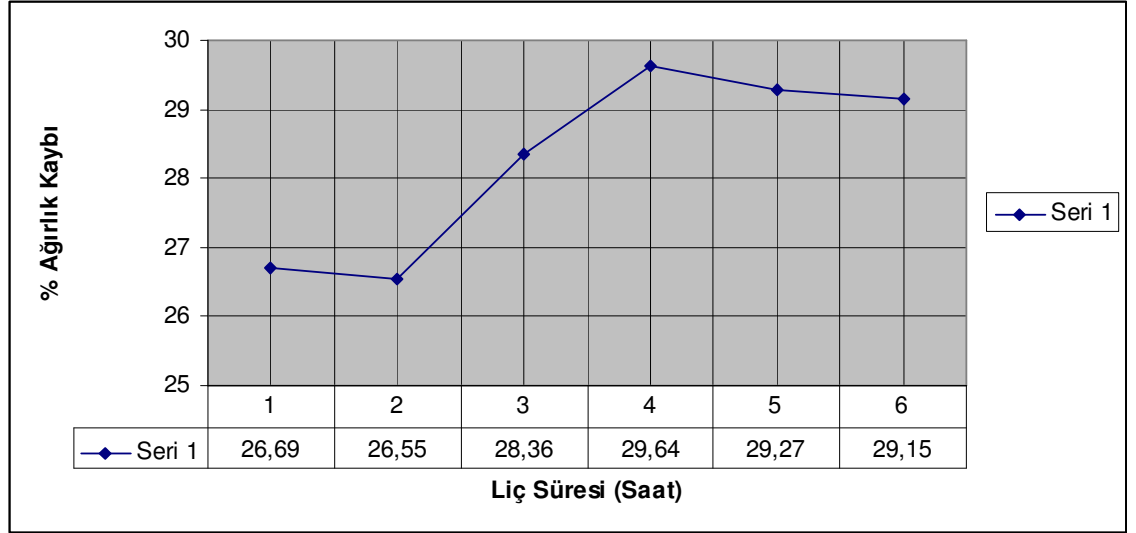
Uzun süreli ısıtıl işlemlerden sonra cam tanelerinin birbirine yapıştığı gözlenmiştir. Bu tür bir yapışma camda viskoz akma sonucu gerçekleşebilir. Cam tanelerinin yapılarındaki boşlukların bu mekanizma ile kapanması sonucu toplam yüzey alanının küçülmesi ağırlık kaybındaki bir düşüşe neden olabilir. 560°C’lık ısıtıl işlem sıcaklığı için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu grup deneyler, seçilen camın bileşimi için 620°C’de 2 saatlik bir ısıtıl işlem süresinin seçilmesinin uygun olacağını göstermiştir.

4.2 Liç Süresinin Etkisi

620°C’de 2 saat olarak belirlenen uygun ısıtıl işlemin uygulandığı cam örneklerinde 1-6 saatlik liç süresinin ağırlık kaybına etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 ve Şekil 4.4’te verilmiştir. 4 saatlik liç işlemi ile maksimum ağırlık kaybına ulaşıldığı, daha uzun sürelerde ağırlık kaybında fark edilir bir değişimin meydana gelmediği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.4 : 620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı sürelerde hacimce %20’lik 400ml kaynar H₂SO₄ çözeltisinde liç edilen camlarda liç süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi

Liç Süresi (saat)	%Ağırlık Kaybı
1	26,69
2	26,55
3	28,36
4	29,64
5	29,27
6	29,15



Şekil 4.4 : 620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı sürelerde hacimce %20’lik 400ml kaynar H₂SO₄ çözeltisinde liç edilen camlarda liç süresinin yüzde ağırlık kaybına etkisi

Düşük sıcaklıklarda uzun süreli ısıtılma işlemi ve uzun süreli liçin etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde 560°C’de 24saat tutulan örnekler %20’lik kaynar H₂SO₄ çözeltisinde 10 ve 15 saat süreyle liç edildiklerinde sırasıyla %28,05 ve %28,12’lik ağırlık kayıpları belirlenmiştir. 560°C’de 72 saat tutulan örnek 5 saat süreyle liç edildiğinde ise ölçülen ağırlık kaybı %28,00’dır.

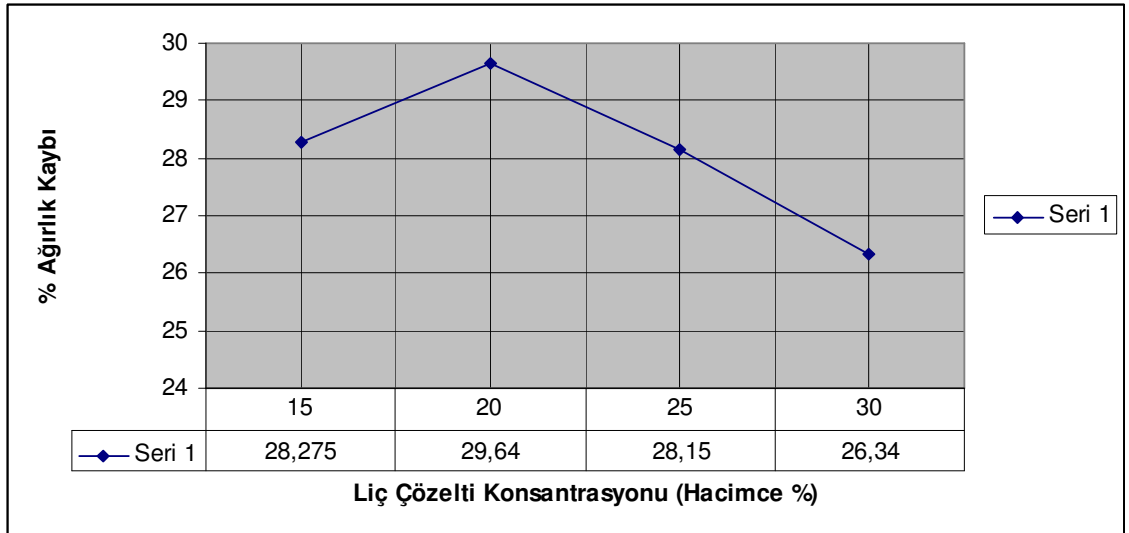
Bu karşılaştırmalardan, 620°C’de 2 saat tutulan örneklerin %20’lik H₂SO₄ çözeltisinde 4 saat süreyle liç edilmelerinin uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

4.3 Liç Çözeltisinin Konsantrasyonunun Etkileri

Liç çözeltisi konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde 620°C’de 2 saat tutulan örnekler hacmen %15, 20, 25 ve 30 H₂SO₄ içeren kaynar çözelti-lerde 4 saat süreyle liç edildikten sonra meydana gelen ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.5 ve şekil 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5 : 620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı çözelti konsantrasyonlarındaki 400ml kaynar H₂SO₄ çözelti-lerinde 4 saat liç edilen camlarda meydana gelen yüzde ağırlık kaybına liç çözelti konsantrasyonunun etkisi

Konsantrasyon (%)	% Ağırlık Kaybı
15	28,275
20	29,64
25	28,15
30	26,34



Şekil 4.5 : 620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra farklı çözelti konsantrasyonlarındaki 400ml kaynar H₂SO₄ çözelti-lerinde 4 saat liç edilen camlarda liç çözelti konsantrasyonunun yüzde ağırlık kaybına etkisi

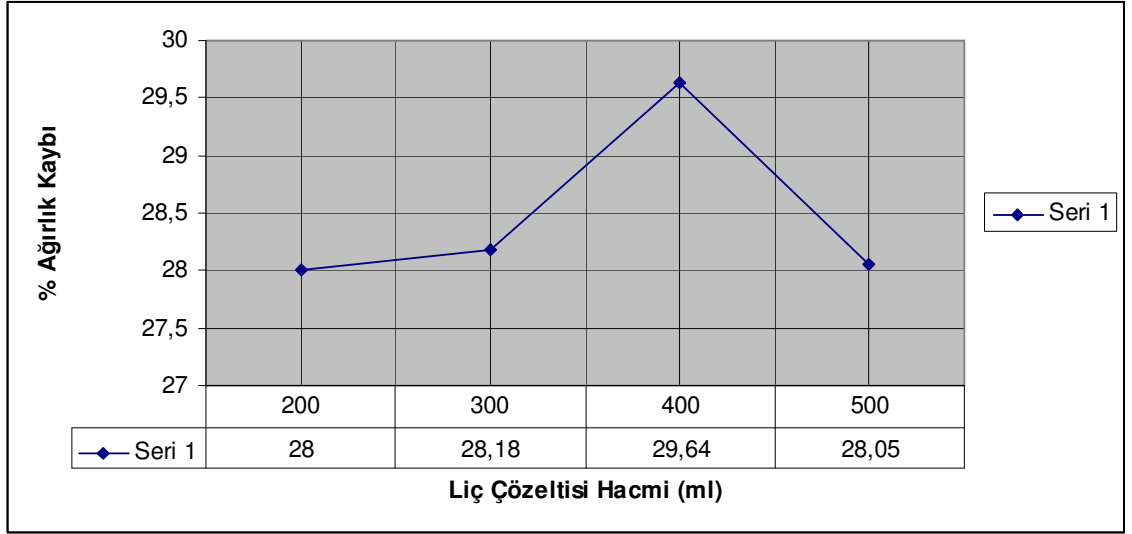
%15’lik asit konsantrasyonunda ağırlık kaybı %28,27 iken, konsantrasyonun, %20’ye çıkarılması ile bu değer %29,64’e çıkmakta ve daha yüksek konsantrasyonlarda ağırlık kaybında fark edilir bir düşme meydana gelmektedir. Camların asit çözeltilerinde çözünmelerinin temel mekanizması H^+ iyonları ile camdaki alkali (ve bor) iyonları arasında gerçekleşen bir iyon değişimine dayanmaktadır. Asit konsantrasyonu arttığında çözünürlüğün de artması beklenebilir. Ancak, belirli bazı cam bileşimlerinde asit konsantrasyonunun artması ile çözünürlüğün azaldığı da bilinmektedir. Nedeni tam olarak anlaşılamayan bu alışılmamış davranışta, artan asit konsantrasyonu ile cam yüzeyinde hidrojen iyonlarının difüzivitesini yavaşlatan bir mekanizmanın işlerlik kazanması mümkün görünmektedir.

4.4 Liç Çözeltisi Hacminin Etkisi

620C°’de 2 saat ısıtılma işlemi tabii tutulduktan sonra, %20’lik kaynar H_2SO_4 çözeltisinde 4 saat liç edilen cam numuneler için maksimum yüzde ağırlık kaybını verecek uygun liç çözeltisi hacminin araştırılmasında 200ml, 300ml ve 500ml’lik çözeltilerle çalışılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları aşağıda Tablo 4.6’de verilmiştir. En yüksek ağırlık kaybına 400ml’lik çözelti hacminde ulaşılmıştır.

Tablo 4.6 : 620°C’de 2 saat ısıtılma işlemi tabii tutulduktan sonra hacimce %20’lik kaynar H_2SO_4 çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda liç çözeltisi hacminin yüzde ağırlık kaybına etkisi

Liç Çözeltisi Hacmi (ml)	% Ağırlık Kaybı
200	28
300	28,18
400	29,64
500	28,05



Şekil 4.6 : 620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra hacimce %20’lik kaynar H_2SO_4 çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda liç çözeltisi hacminin yüzde ağırlık kaybına etkisi

4.5 Liç Çözeltisi Bileşimi Deneyleri

Liç çözeltisi tipinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde 620°C’de 2 saat tutulan örnekler 400ml çözelti hacminde 4 saat süre ile %20’lik H_2SO_4 , HCl ve $H_3(NO)_3$ çözeltilerinde liç edildiklerinde %29-30 arasında bir ağırlık kaybı belirlenmiştir. Kullanılan çözelti türlerinin liç işleminde önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmıştır.

Tablo 4.7 : 620°C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra 400ml hacimce %20’lik farklı kaynar asit çözeltilerinde 4 saat liç edilen camlarda liç çözeltisinin bileşiminin yüzde ağırlık kaybına etkisi

Çözelti Bileşimi	% Ağırlık Kaybı
H_2SO_4	29,64
HCl	30,68
$H(NO)_3$	29,36

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Çalışılan bileşim 1400,1450°C arasında homojenleştirilip döküldüğünde renksiz, saydam camlar elde edilmektedir.
2. Üretilen camların yüksek silikalı cama dönüştürülmesini sağlayan uygun ısıtıl işlem koşulları 620°C ve 2 saat olarak belirlenmiştir. Bu ısıtıl işlemden sonra %20'lik H₂SO₄, HCl veya H₃(NO)₃ çözeltilerinde 4 saatlik bir liç işlemi sonucunda %29-30 düzeyinde ağırlık kayıpları meydana gelmektedir. %96 saflıkta yüksek silikalı cam üretimi için hesaplanan ağırlık kaybı yaklaşık olarak %33 kadardır. Teorik ağırlık kabından daha düşük ağırlık kaybının meydana gelmesinin çok muhtemel bir nedeni 1400-1450°C'de yapılan ergitme işlemi sırasında B₂O₃ ve Na₂O'nun buharlaşmasıdır. Asitte çözünen bu iki temel bileşenin ergitme işlemi sırasında buharlaşması, liç işlemi sonucu ağırlık kaybının azalmasına yol açabilir.
3. Liç işlemi ile elde edilen granüler camların soğuk preslendikten sonra sinterlenmesi ve sinterlenmiş ürünlerin karakterizasyonu yapılarak yüksek silikalı camların toz metalürjisi tekniği ile üretimleri bundan sonraki çalışmalarda incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Vogel, W.**, 1994. Glass Chemistry, Springer-Verlag , Berlin, Second Edition.
- [2] **Lord, C.E.**, 1998. Alkali Borosilicate Glasses as Precursors for Nanocomporous Membranes, *Doktora Tezi*, Alfred University, New York.
- [3] **Jones, G.O.**, 1971. Glass, Northumberland Pres Ltd. Gateshead, Great Britain, Second Edition.
- [4] **Liu, D.M.**, 1996. Porous Ceramic Materials Fabrication, Characterization, Applications, Trans Tech Publications, USA, First Edition.
- [5] **Paul, A.**, 1982. Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, New York, Second Edition,
- [6] **Doremus, R.H.**, 1994. Glass Science, Wiley-Interscience Publication, New York, Second Edition,
- [7] <http://www.wikipedia.org/>
- [8] Demirkesen, E., Cam ve Cam Seramikler, *Ders Notları*, İTÜ, İstanbul.
- [9] Lütfü Öveçoğlu, Metaldışı Mühendislik Malzemeleri ve Üretim Teknikleri, *Ders Notları*, İTÜ, İstanbul.
- [10] <http://www.ecu.edu/chem/glassblowing/glassproperties.html>
- [11] <http://www.coleparmer.com>
- [12] <http://www.koslow.com/vycor.html>
- [13] <http://www.macbicnj.com>
- [14] <http://www.udel.edu/chem/GlassShop/PhysicalProperties.htm>
- [15] **Thomas H. and Emler**, 1992. Corning Porous and Reconstructed Glasses, AMS International. 425–432 7.
- [16] **Vogel, W.**, 1971. Structure and Crystallization of Glasses, Edition Leipzig. Germany.

- [17] **Romanos G.E., Kasselouri V., Beltisios K. and Kanellopous N.K.,** 2003. Pore Structure of Glasses Derived From A Leachable Borosilicate Precursor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **73**, 183-190
- [18] **Enke D., Janowsli F. and Schweiger W.,** 2003. Porous Glasses in the 21th Century, *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, Issue 1-3, pp 19-30.
- [19] **Gille W.,** 2003.About the Realistic Porosity or Porous Glasses, *Journal of Porous Materials*, **10**: 179-187.
- [20] **Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Sicard L. and Spalla O.,** 2004. Leaching of borosilicate Glasses. I. Experiments , *Journal of Non-Crystalline Solids* 343 3-12
- [21] **Beltsios K., Charalambopoulou G. and Romanos G. and Kanelloporrous N.,** 1999. A Vycor Membrane with Reduced Size Surface Pores I. Preparation and Chracterization, *Journal of Porous Materials* **6**, 25-31.

ÖZGEÇMİŞ

3 Aralık 1980 tarihinde İstanbul’da doğdu. İlköğrenimini Tevfik Fikret İlk Okulunda tamamladı. Orta öğretimini Özel Boğaziçi Kolejinde tamamladıktan sonra lise öğrenimi için Erenköy Kız Lisesine devam etti. Türk Kültür Vakfının sınavlarını ve bursunu kazanarak lise dört eğitimi için Blue Springs South High School’a gitti. 1999 yılı ABD’de yapılan eyalet yarışmalarında piyano alanında Missouri Eyaleti ikincisi oldu. Lisans eğitimi için 2000 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliğine girdi. Lisans tezini Polimerik Kompozit Bot Üretimi olarak Prof. Dr. Erdem Demirkese ile tamamladıktan sonra aynı yıl İleri Teknolojiler Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programına girdi.