T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAT ESASLI CAMLARIN ÇÖZÜNME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE KONTROLLÜ SALINIMLI GÜBRE OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Bahar KUZU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU

Şubat, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAT ESASLI CAMLARIN ÇÖZÜNME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE KONTROLLÜ SALINIMLI GÜBRE OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Bahar KUZU tarafından hazırlanan tez çalışması 01.02.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla AYDIN
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Fosfat Esaslı Camların Çözünme Davranışlarının İncelenmesi ve Kontrollü Salınımlı Gübre Olarak Kullanılabilirliklerinin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Bahar KUZU

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince, değerli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, desteğini ve pozitif enerjisini her daim hissettiğim, bana benden çok inanarak hissettirdiği güven duygusuyla kendimi geliştirmemde yardımcı olan, çalışma bilinci ve disiplinini her zaman kendime örnek alacağım çok sevgili ve değerli hocam Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca, kıymetli bilgi ve deneyimleri ile tez çalışmamın tamamlanmasında bana yol gösteren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve yapıcı eleştirileri ve yönlendirmeleri ile beni her zaman sorgulamaya teşvik eden çok sevgili ve değerli hocam Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya,

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca, bana her konuda yardımcı olan, bilgi birikimlerini paylaşan ve fikirlerine oldukça önem verdiğim Yük. Met. Müh. Naji VAHEDI GHAREHCHOPOGH, Yük. Met. Müh. Orhan KIBRISLI, Yük. Met. Müh. Erdinç EROL ve diğer YTÜ Cam Araştırma Grubu üyelerine,

Deneysel çalışmalarımın önemli bir kısmını bünyesinde gerçekleştirdiğim Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezinin yardımsever ve güler yüzlü çalışanlarına, tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Ergitme Kinetiği Müdürü Şefika Banu ARSLAN GÜVEL'e,

Ve son olarak beni bugünlere getirmiş olan, maddi ve manevi olarak beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme,

En içten teşekkürlerimle…

Bahar KUZU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

TABLO LİSTESİ xiv

ÖZET xvi

ABSTRACT xiii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Orijinal Katkı 2

2 TEORİK BİLGİ 4

2.1 Dünya'da ve Türkiye'de Domates Yetiştiriciliği 4

2.2 Domates Bitkisinin Yetişme Koşulları 4

2.3 Bitkilerde Besin Elementleri 5

2.3.1 Makro Besin Elementleri 6

2.3.2 Mikro Besin Elementleri 9

2.4 Gübre Kullanımı 11

2.5 Gübre Çeşitleri 12

2.5.1 Organik Gübreler 13

2.5.2 Kimyasal Gübreler 14

2.5.3 Kontrollü Salınımlı Gübreler 15

2.5.4 Cam Gübreler 17

2.5 Fosfat Camlar 21

2.5.1 Fosfat Cam Yapısı 21

2.5.2 Fosfat Camların Çözünme Mekanizması 24
2.5.3 Fosfat Camların Çözünme Mekanizmasına Etki Eden Faktörler 26
2.6 Fosfat Esaslı Kontrollü Salınımlı Cam Gübre 29
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 31
3.1 Numunelerin Üretimi 31
3.2 Numunelerin Kimyasal Analizi 35
3.3 Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 35
3.4 Numunelerin Isıl Analizi 36
3.5 Numunelerin Yapısal Analizi 36
3.6 Numunelerin Çözünme Davranışlarının İncelenmesi 36
3.6.1 Ağırlık Kaybı İncelemeleri 36
3.6.2 pH İncelemeleri 37
3.6.3 İyon Salınımı Ölçümleri 38
3.7 Saksı Deneyleri 38
4 DENEYSEL SONUÇLAR 40
4.1 P50C20K30 Numunesi 40
4.2 P50C20N15K15 Numunesi 44
4.3 P50C20N30 Numunesi 50
4.4 P50C20M7,5N7,5K15 Numunesi 54
4.5 P50C20M15K15 Numunesi 55
4.6 P45C20A5N15K15 Numunesi 56
4.7 P40C20A10N15K15 Numunesi 60
4.8 P45C20S5A5N12,5K12,5 Numunesi 65
4.9 P45C20S5A5N12,5K12,5-M Numunesi 72
5 DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI 75

5.1 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O Sistemi 75

5.2 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O Sistemi 85

5.3 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O Sistemi 92

5.4 Tüm Numunelerin Çözünme Davranışlarının Karşılaştırılması 99

5.5 Saksı Deneyi Sonuçlarının Yorumlanması 101

6 SONUÇ VE ÖNERİLER **104**

KAYNAKÇA **107**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **113**

SİMGE LİSTESİ

X_i	Bileşenlerin mol kesri
M_i	Bileşenlerin molekül ağırlığı
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
DR	Çözünme oranı
ΔT	Isıl kararlılık değeri
T_c	Kristalizasyon onset sıcaklığı
T_p	Kristalizasyon pik sıcaklığı
V_M	Molar hacim
W_{Etanol}	Numunenin etanoldeki ağırlığı
W_{Hava}	Numunenin havadaki ağırlığı
A	Numune yüzey alanı
C	Oksijen atomu sayısı
V_O	Oksijen molar hacim
OPD	Oksijen paketlenme yoğunluğu
ρ	Yoğunluk
t	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

CAN	Kalsiyum amonyum nitrat
CRF	Kontrollü salınımlı gübre
DAP	Diamonyum fosfat
DTA	Diferansiyel termal analiz
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma – optik emisyon spektrometresi
IFA	Uluslararası Gübre Endüstrisi Birliği
NBO	Bağ yapmayan oksijen
NPK	Azot-Fosfat-Potasyum
USPTO	Amerika Birleşik Devletleri Patent ve Ticari Marka Ofisi
XRF	X–ışını floresans spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Gübre çeşitleri 13

Şekil 2.2 Kükürt a) ve polimer b) kaplı CRF çalışma mekanizması [18, 19]. 17

Şekil 2.3 Cam gübrenin çalışma mekanizması ve kimyasal gübre ile karşılaştırması [20] 18

Şekil 2.4 a)Silika ve b)fosfat tetrahedronu [32] 22

Şekil 2.5 Fosfat tetrahedronlarının sınıflandırılması [33] 22

Şekil 2.6 Hidrasyon reaksiyonu [36] 24

Şekil 2.7 Hidroliz reaksiyonu[36] 25

Şekil 2.8 $50K_2O - 10Al_2O_3 - 40P_2O_5$ camına ait a) yapısal birimler ve b) ağ yapısı [46] 27

Şekil 3.1 Toz tartımı ve toz karışımının hazırlanması 34

Şekil 3.2 Döküm sonrası numune görünümü 34

Şekil 3.3 Numunelerin %2'lik sitrik asit ve saf su içerisindeki ağırlık kaybı incelemeleri 37

Şekil 3.4 Çözücülerin pH takibi 38

Şekil 3.5 Saksı deneyi düzeneği 39

Şekil 4.1 P50C20K30 numunesinin makro görünümü 40

Şekil 4.2 P50C20K30 numunesinin DTA termogramı 41

Şekil 4.3 P50C20K30 numunesinin FTIR spektrumu 42

Şekil 4.4 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P50C20K30 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı 43

Şekil 4.5 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği 44

Şekil 4.6 P50C20K30 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği 44

Şekil 4.7 P50C20N15K15 numunesinin makro görünümü 45

Şekil 4.8 P50C20N15K15 numunesinin DTA termogramı 46

Şekil 4.9 P50C20N15K15 numunesinin FTIR spektrumu 47

Şekil 4.10 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P50C20N15K15 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı 48

Şekil 4.11 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği 49

Şekil 4.12 P50C20N15K15 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği 49

Şekil 4.13 P50C20K30 numunesinin makro görünümü 50

Şekil 4.14 P50C20N30 numunesinin DTA termogramı 51

Şekil 4.15 P50C20N30 numunesinin FTIR spektrumu 52

Şekil 4.16 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P50C20N30 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı 53

Şekil 4.17 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği 54

Şekil 4.18 P50C20N30 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği 54

Şekil 4.19 P45C20A5N15K15 numunesinin makro görünümü 56

Şekil 4.20 P45C20A5N15K15 numunesinin DTA termogramı 57

Şekil 4.21 P45C20A5N15K15 numunesinin FTIR spektrumu 58

Şekil 4.22 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P45C20A5K15N15 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı 59

Şekil 4.23 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği 60

Şekil 4.24 P45C20A5N15K15 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği 60

Şekil 4.25 P40C20A10N15K15 numunesinin makro görünümü 61

Şekil 4.26 P40C20A10N15K15 numunesinin DTA termogramı 62

Şekil 4.27 P40C20A10N15K15 numunesinin FTIR spektrumu 63

Şekil 4.28 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P40C20A10K15N15 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı 64

Şekil 4.29 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği..... 65

Şekil 4.30 P40C20A10N15K15 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği 65

Şekil 4.31 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin makro görünümü 66

Şekil 4.32 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin DTA termogramı 67

Şekil 4.33 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin FTIR spektrumu 68

Şekil 4.34 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P45C20S5A5K12,5N12,5 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı 69

Şekil 4.35 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği..... 70

Şekil 4.36 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği 70

Şekil 4.37 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin çözünmesi sırasında a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya geçen element miktarı-zaman grafikleri 71

Şekil 4.38 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin makro görünümü 72

Şekil 4.40 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin FTIR spektrumu 73

Şekil 4.41 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin DTA termogramı 74

Şekil 5.1 Cam bileşimi içerisinde değişen Na_2O/Na_2O+K_2O oranına göre a) yoğunluk, molar hacim ve b) oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu değişimi 76

Şekil 5.2 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin DTA termogramları 77

Şekil 5.3 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin FTIR spektrumları 79

Şekil 5.4 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı 81

Şekil 5.5 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemi için a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafikleri 83

Şekil 5.6 Cam bileşimi içerisinde değişen Al_2O_3 oranına göre a) yoğunluk, molar hacim ve b) oksijen molar hacmi, oksijen paketlenme yoğunluğu değişimi 85

Şekil 5.7 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin DTA termogramları 86

Şekil 5.8 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin FTIR spektrumları 87

Şekil 5.9 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı 89

Şekil 5.10 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemi için a)%2'lik sitrik asit çözeltisi ve b)saf suya ait pH-zaman grafikleri 91

Şekil 5.11 Cam bileşimi içerisinde değişen SiO_2 oranına göre a) yoğunluk-molar hacim ve b) oksijen molar hacim-oksijen paketlenme yoğunluğu değişimi 93

Şekil 5.12 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin DTA termogramları 94

Şekil 5.12 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin FTIR spektrumları 95

Şekil 5.13 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı 96

Şekil 5.14 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemi için a)%2'lik sitrik asit çözeltisi ve b)saf suya ait pH-zaman grafikleri 98

Şekil 5.15 Sentezlenen tüm numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı 99

Şekil 5.16 Sentezlenen tüm numuneler için a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafikleri 100

Şekil 5.17 Gübresiz, katkısız cam gübreli, mikro element katkılı cam gübreli ve kimyasal gübreli domates fidelerinin 1, 3, 5 ve 7 hafta sonundaki görüntüleri 102

Şekil 5.18 Gübresiz, katkısız cam gübreli, mikro element katkılı cam gübreli ve kimyasal gübreli domates fidelerinden elde edilen domateslerin makro görüntüsü.....103

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Domates bitkisinde bulunması gereken bazı besin elementlerinin miktarları [5]. 5

Tablo 2.2 Besin elementleri, fonksiyonları ve bitki tarafından alınabilmeleri için bulunmaları gereken formlar [6, 7]. 6

Tablo 2.3 Cam gübre ve kimyasal gübrelerin karşılaştırılması. 19

Tablo 2.4 Cam gübre üzerine yapılmış bazı patent çalışmaları [23–26]. 20

Tablo 3.1 Numune üretiminde yer alan oksitli bileşiklerin özellikleri 32

Tablo 3.2 Cam numune kodları ve bileşimleri 33

Tablo 3.3 Mikro element katkılı içeren cam numune kodu ve bileşimleri 33

Tablo 4.1 P50C20K30 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri ... 41

Tablo 4.2 P50C20K30 numunesinin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) ve ΔT değerleri 41

Tablo 4.3 P50C20N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri ... 45

Tablo 4.4 P50C20N15K15 numunesinin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) ve ΔT değerleri 46

Tablo 4.5 P50C20N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri ... 50

Tablo 4.6 P50C20N30 numunesinin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) ve ΔT değerleri 51

Tablo 4.7 P50C20N7,5M7,5K15 numunesine ait harman bileşimi ve XRF analiz sonuçları 55

Tablo 4.8 P45C20A5N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 56

Tablo 4.9 P40C20A10N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 61

Tablo 4.10 P50C20S5A5N12,5K12,5 numunesine ait harman bileşimi ve XRF analiz sonuçları 66

Tablo 4.11 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 67

Tablo 4.12 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 72

Tablo 5.1 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelere ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 75

Tablo 5.2 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemine ait cam numunelerin ısıl analizleri sonucu elde edilen cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c / T_p) ve ΔT değerleri 77

Tablo 5.3 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelere ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 85

Tablo 5.4 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelere ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri 92

Tablo 5.5 Gübresiz, katkısız cam gübreli, mikro element katkılı cam gübreli ve kimyasal gübreli domates fidelerinin boylarındaki değişim 101

ÖZET

Fosfat Esaslı Camların Çözünme Davranışlarının İncelenmesi ve Kontrollü Salınımlı Gübre Olarak Kullanılabilirliklerinin Araştırılması

Bahar KUZU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU

Dünya nüfusu hızla artarken kişi başına düşen ekilebilir alanlar giderek daralmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak, hızla artan nüfusun besin ihtiyacının karşılanabilmesi amacıyla tarımsal alanda verimi arttıracak gübre kullanımı kaçınılmaz hale gelmiştir. Organik ve kimyasal gübreler olmak üzere ikiye ayrılan gübrelerden organik olanlar, düşük besin içerikleri nedeniyle genellikle toprak düzenleyicisi olarak kullanılırken; kimyasal gübreler yüksek besin içerikleri itibariyle daha fazla tercih edilmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan kimyasal gübreler bir yandan çevre ve sağlık açısından önemli hasarlara yol açarken bir yandan da hızlı çözünme davranışı göstererek bitki beslenmesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla birlikte ticarileşmiş olan ve nispeten daha çevre dostu olarak kabul edilen kontrollü salınımlı gübreler ise, etkin olarak kullanılamamakta ve kaplama malzemeleri nedeniyle doğaya zarar verebilmektedir. Mevcut ticari gübrelerdeki bu gibi sorunlardan dolayı tarım alanında yeni gübre teknolojileri arayışına gidilmiş ve bu doğrultuda kontrollü salınımlı gübre olarak cam malzemenin kullanılabilirliği üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Cam malzeme; birçok besin elementini yapısında bulundurabilmesi, çevre dostu olması, bileşim değişikliği ile çözünme hızının kontrol edilebilmesi itibariyle önemli bir potansiyel taşımaktadır. Cam gübre olarak henüz ticarileşmiş bir ürün bulunmamakla beraber, konu hakkında az sayıda araştırma makalesi ve patent mevcuttur. Literatürdeki cam gübre çalışmaları, genellikle silika ve fosfat esaslı camlar üzerinden ilerlemektedir. Ancak son dönemlerde, geniş bir aralıkta kimyasal kararlılığı değiştirilebilen fosfat camlar ön plana çıkmaya başlamıştır.

Bu tez çalışmasında; sentezlenen farklı bileşimlerdeki fosfat esaslı camlar fiziksel, ısıl ve yapısal açıdan incelenmiş, camların farklı çözücü ortamlarındaki çözünme davranışları gözlemlenmiş ve domates bitkisi için uygun olduğu belirlenen mikro element katkılı ve katkısız camların domates bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi incelenerek kontrollü salınımlı cam gübre olarak kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kontrollü salınımlı gübre, cam gübre, fosfat cam, çözünme davranışı

ABSTRACT

Investigation of Dissolution Behavior of Phosphate-Based Glasses and Evaluation of Their Use as Controlled-Release Fertilizer

Bahar KUZU

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU

The world's population increase rapidly, while arable land per person shows a dramatic decrease. As a result, in order to meet the nutritional needs of the increasing population, it has become inevitable to increase productivity in agricultural field by using fertilizers. Fertilizers that increase the agricultural yield are basically divided into two groups: organic fertilizers and chemical fertilizers. Among those; chemical fertilizers are widely used due to their high nutrient content, while organic fertilizers are generally used as soil conditioners because of their low nutrient content. Widely used chemical fertilizers cause significant damage to the environment and health and also affect plant nutrition negatively by showing rapid dissolution behavior. On the other hand, commercialized controlled release fertilizers, which are considered relatively more eco-friendly, cannot be used effectively and their coating materials can be toxic for the environment. Due to problems with existing commercial fertilizers, studies in agriculture have focused on new fertilizer technologies. Accordingly, various studies have been carried out on the usability of glassy material as controlled release fertilizers. In this sense; glass material has an important potential due to its favorable properties such as rich nutrient content, eco-

friendly behavior and controllable dissolution rate via composition changes. Although there is not yet a commercialized product as glass fertilizer, a few of research articles and patent studies are available on the subject. Studies in the literature generally proceed on silica-based and phosphate-based glasses. However, phosphate glasses have started to gain great attention due to their controllable chemical stability in a wide range.

In this thesis study; phosphate-based glasses were synthesized in different compositions and investigated in terms of their physical, thermal and structural properties. Also the dissolution behavior of glasses in different solvent environments was observed. The effects of selected glasses on the growth of tomato plants were examined and their potential use as a controlled release glass fertilizer was evaluated.

Keywords: Controlled release fertilizer, glass fertilizer, phosphate glass, dissolution behavior

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde dünya nüfusu hızla artmakta, buna karşın kişi başına düşen ekilebilir alan miktarı her geçen yıl azalmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak, giderek artan besin ihtiyacının daha az alandan daha yüksek verimle karşılanması gerekmektedir. Tarımsal alanda ihtiyaç duyulan verim ise gübre kullanımı ile sağlanabilmektedir.

Bitkiler gelişimleri boyunca çeşitli besin elementlerine ihtiyaç duymaktadır. Gübreler ise içeriklerinde bulundurdukları farklı formlardaki besin elementlerini toprağa salgılayarak bitki beslenmesine katkı sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan gübre çeşitleri, organik ve kimyasal gübreler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Organik gübreler, toprak ortamında bulunan mikroorganizmaların etkinliğini arttırarak dolaylı yoldan bitki beslenmesine katkı sağlamakta, dolayısıyla düşük besin içeriğine sahip olan organik gübreler genellikle toprak düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal gübreler ise, sahip oldukları yüksek besin içeriklerinden dolayı bitki beslenmesine doğrudan katkı sağlayarak oldukça etkili bir şekilde tarımsal verimi arttırmaktadır. Hızlı sonuç vermesi itibariyle de tarımsal alanda en çok kullanılan gübre çeşidi kimyasal gübrelerdir. Fakat kimyasal gübreler su içerisinde çok hızlı bir çözünme davranışı göstermekte, bu durumda besin elementlerinin önemli bir kısmının bitki bünyesine alınamadan topraktan yıkanması ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca kimyasal gübrelerin çevre, sağlık ve canlılar üzerinde oldukça ciddi sonuçlara varabilen olumsuz etkileri mevcuttur. Kimyasal gübrelerin sahip oldukları tüm bu dezavantajları minimuma indirmek amacıyla, kimyasal gübrelere alternatif olarak, kontrollü salınımlı gübreler son dönemlerde piyasada yer edinmeye başlamıştır.

Kontrollü salınımlı gübreler, kimyasal gübre içeriğine sahip olmakla beraber, dış kısımlarında bulunan kaplama ile besin elementlerini, toprağa yavaş bir şekilde salgılamaktadırlar. Bu şekilde daha çevre dostu ve verimli bir gübreleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Fakat günümüzde mevcut kontrollü salınımlı gübrelerin üretiminde kullanılan çoğu kaplama malzemesi biyobozunur özellik göstermediğinden toprakta toksik etki yaratabilmektedir. Bununla birlikte; kullanım oranı bakımından incelendiğinde, kontrollü salınımlı gübrelerin diğer gübre çeşitleri arasında çok düşük bir

orana sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle, kontrollü salınımlı gübre teknolojisinde yeni arayışlara gidilmiş ve son yıllarda cam oldukça ilgi gören bir malzeme haline gelmiştir. Çevre üzerinde hiçbir zararlı etkisi bulunmayan cam, birçok besin elementini yapısında bulundurabilmekte ve toprak ortamında gösterdiği çözünme davranışı sonucu yapısındaki besin elementlerini kontrollü şekilde salgılayarak bitki beslenmesine katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, camların kimyasal kararlılığı bileşiminde yapılacak farklılıklar ile değiştirilebilmekte, cam gübreler hem içerik hem de çözünme açısından farklı bitki türlerinin gelişim süreçlerine ve ihtiyaçlarına uygun şekilde sentezlenebilmektedir.

Günümüzde, cam gübre olarak ticarileşmiş bir ürün bulunmamaktadır. Fakat konu hakkında araştırma makaleleri ve patent çalışmaları mevcuttur. Şu ana kadar bu konuda literatürde çalışılmış olan cam türleri, silika esaslı ve fosfat esaslı camlar olmak üzere ikiye ayrılmakta, ancak yapılan çalışmalar incelendiğinde, fosfat esaslı camlar üzerindeki ilginin son dönemlerde yoğunlaştığı görülmektedir.

Fosfat, çok iyi bir cam ağ yapıcı olmasına rağmen tek başına kullanıldığında kimyasal kararlılığı çok düşüktür. Bununla birlikte; yapıya farklı bileşenlerin eklenmesi ve bileşenlerin oranlarının değiştirilmesi ile, fosfat camların kimyasal kararlılıkları çok geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir. Bu nedenle; bu tez çalışması kapsamında, değişen bileşim ile modifiye edilebilen kimyasal kararlılıkları itibariyle kontrollü salınımlı cam gübreler için yüksek potansiyele sahip olan fosfat camlar tercih edilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında; farklı bileşimlerdeki fosfat esaslı cam numunelerin fiziksel, ısıl ve yapısal açıdan incelenmesi, camların farklı çözücü ortamlarındaki çözünme davranışlarının belirlenmesi ve domates bitkisinin gelişimi için çevre dostu kontrollü salınımlı cam gübre olarak kullanım potansiyellerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Orijinal Katkı

Tarımsal alanda verimi arttırmak amacıyla kullanılan gübreler, organik ve kimyasal gübreler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Organik gübreler düşük besin içeriğine sahip olmaları itibariyle toprak düzenleyicisi olarak kullanılırken, yaygın olarak kullanılan kimyasal gübreler hızlı bir çözünme gösterdiklerinden dolayı besin içeriklerini önemli

ölçüde kaybetmekle beraber canlılar, çevre ve sağlık üzerinde de birçok olumsuz etki yaratmaktadır. Kimyasal gübrelere nazaran daha etkin bir bitki besleme sağlayan ve daha çevre dostu olan ticarileşmiş kontrollü salınımlı gübreler ise biyobozunur özellik göstermeyen kaplama malzemeleri itibariyle toprakta toksik etki yaratabilmektedir. Tüm bu negatif etkenler nedeniyle, mevcut gübrelere alternatif etkili, çevre dostu ve uygulama kolaylığı sunan yeni tip kontrollü salınımlı gübre arayışına gidilmiştir. Bu doğrultuda cam malzemelerin, kontrollü salınımlı gübre olarak değerlendirilmesi son yıllarda ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Günümüzde, cam gübre olarak ticarileşmiş bir ürün bulunmamakla birlikte, konu hakkında sınırlı sayıda araştırma makalesi ve patent çalışması mevcuttur. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; çoğunlukla SiO_2 – MgO – CaO – K_2O – P_2O_5, P_2O_5 – CaO – K_2O ve P_2O_5 – CaO – K_2O – MgO cam sistemlerinin gübre olarak kullanımının araştırıldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar daha çok kompozisyonun camın çözünme davranışına etkisi üzerine olup; çalışmaların çoğunda seçilen cam kompozisyonunun hangi bitkiye yönelik olduğu ve bileşenlerin ve oranlarının neye göre belirlendiği tanımlanmamıştır. Ayrıca bu çalışmaların yalnızca beşinde cam gübrelerin bitki üzerindeki etkisinin incelendiği ancak camların çözünme davranışının yapısal özelliklerle ilişkilendirilerek çözünme mekanizmasının belirlenmediği görülmüştür. Geliştirilen cam gübrelerin bitki gelişimine etkisinin incelendiği çalışmaların ise yalnızca bir tanesinde domates bitkisi incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında; P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O ve P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemlerinde farklı bileşimlerde sentezlenen camların sırasıyla değişen Na_2O/Na_2O+K_2O, Al_2O_3/P_2O_5 ve SiO_2/Na_2O+K_2O bileşimine göre fiziksel, ısıl ve yapısal özellikleri incelenmiş, camların farklı ortamlardaki çözünme davranışı yapısal özelliklerle ilişkilendirilerek çözünme mekanizmaları irdelenmiş ve yapılan saksı deneyleri ile geliştirilen camların domates bitkisi gelişimi üzerine etkisi kimyasal gübrelerle karşılaştırmalı olarak incelenerek gübre olarak kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. Bu anlamda, bu tez çalışması fosfat esaslı camların çözünme davranışlarının belirlenmesi, domates bitkisine yönelik kontrollü çözünebilir cam gübre kompozisyonu geliştirilmesi ve geliştirilen camların domates bitkisi için kontrollü salınımlı gübre olarak kullanım potansiyelinin değerlendirilmesi bakımından özgün değer taşımaktadır ve literatüre özgün katkı sağlayacaktır.

2

TEORİK BİLGİ

2.1 Dünya'da ve Türkiye'de Domates Yetiştiriciliği

Domates; dünyada üretiminin, tüketiminin ve ticarete yönelik potansiyelinin yüksek olması, gıda sektöründe çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olması itibariyle önemli bir sebze türüdür. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) 2017 verilerine göre, Dünya'daki yaş sebze üretimi içerisinde domates %16'lık bir paya sahiptir. Dünya domates üretiminde 2017 yılı itibariyle 59,6 milyon tonluk üretim ile Çin ilk sırada yer almakta ve üretimin %32'lik kısmını karşılamaktadır. Türkiye'de ise 2017 verilerine göre, 12,6 milyon tonluk bir üretimle domates toplam sebze üretiminin %40-45'ini oluşturmakta ve Türkiye; dünya domates üretiminin %7,2'lik kısmını gerçekleştirmektedir [1]. Bu üretim verileri domatesi önemli ihracat potansiyeline sahip bir ürün haline getirmektedir. Buna karşın UN-Comtrade'in 2018 dünya domates ticareti verilerine göre domates ihracatında beşinci sırada yer alan Türkiye'nin 2018 yılında ihracattaki payı 525 bin tondan 530 bin tona yükselmiş ancak domates ithalatı ise 553 tondan 1041 tona yükselerek %88'lik bir artış göstermiştir [2].

Türkiye domates üretiminin %68-72'lik kısmı açıkta yapılırken, %32'si (yaklaşık 4 milyon ton) ise örtü altında yapılmaktadır. Örtü altı domates üretimi, hali hazırda 280,805 dönüm alanda yapılmakta ve örtü altı domates üretim miktarı son yıllarda üretim alanı artışı, kaliteli tohum ve modern tarım tekniklerinin kullanılmasına bağlı olarak belirgin düzeyde artış göstermektedir [1, 2].

2.2 Domates Bitkisinin Yetişme Koşulları

Domates bitkisinin yetişme koşulları incelendiğinde, tohum ekiminden ilk hasadın alınmasına kadar 65-80 gün geçtiği, son hasadın alınmasının ise 210 güne kadar varabildiği görülmektedir [3]. Bu süreçte bitki gelişimi için en uygun sıcaklık 22-26 °C olmakla birlikte sıcaklık 15 °C'nin altına düştüğünde veya 35 °C'nin üstüne çıktığında meyve tutumunda düzensizlikler olmaktadır. Bununla birlikte, gece ile gündüz arasındaki sıcaklık farkının 8-12 °C derece olması istenmektedir [4].

Domates bitkisinin gelişimi açısından, toprak isteği de önem arz etmektedir. Domates, toprak bakımından çok seçici bir bitki olmayıp kumlu topraklardan hafif killi topraklara kadar neredeyse her tip toprakta yetişebilmektedir. Bitki gelişimi sırasında bir diğer önemli parametre ise toprak pH değeridir. Domates bitkisinin yetişmesinde iyi bir sonuç elde etmek için uygun olan toprak pH değeri 5,5-7 arasındadır [4].

Domates bitkisi gelişimi sırasında yüksek oranda N, P, K, Ca, S elementlerine ihtiyaç duymaktadır. Bunlar, makro besin elementleri olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca gelişim süresince, makro elementlerin yanında B, Fe, Mn, Cu, Zn ve Mo gibi mikro besin elementlerine de ihtiyaç duyulmaktadır. Tablo 2.1'de, domates bitkisinin içermesi gereken bazı besin elementlerinin miktarları verilmiştir [5].

Tablo 2.1 Domates bitkisinde bulunması gereken bazı besin elementlerinin miktarları [5]

Besin elementi	**Bitkide istenen miktar (mg/kg)**
N	30.000 - 50.000
P	4.000
K	60.000
Ca	12.500
B	40-60
Mn	30

2.3 Bitkilerde Besin Elementleri

Bitkiler, tohum ekiminden hasat dönemine kadar olan dönemde gelişimleri için çeşitli besin elementlerine ihtiyaç duymaktadır. Bu besin elementlerinin her birinin bitki yapısında çeşitli fonksiyonları bulunmaktadır. Besin elementlerinin bitkideki fonksiyonları ve bitki bünyesine alınabilmek için bulunmaları gereken formlar Tablo 2.2' de verilmektedir.

Tablo 2.2 Besin elementleri, fonksiyonları ve bitki tarafından alınabilmeleri için bulunmaları gereken formlar [6, 7]

	Besin Elementi	Fonksiyon	Form
Temel Elementler	Karbon (C)	Bitkilerde bulunan çoğu bileşiğin bir bileşenidir.	Hava ve sudan alınır
	Hidrojen (H)		
	Oksijen (O)		
Makro Besin Elementleri	Azot (N)	Protein sentezi, klorofil oluşumu ve hızlı gelişimde etkilidir.	NO^{-3}, NH_4^+
	Fosfor (P)	Kök oluşumunu sağlar, olgunlaşmayı hızlandırır, tohum oluşumuna yardımcı olur	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}
	Potasyum (K)	Su dengesini sağlar, enzimlerin çalışmasında ve fotosentezde görevlidir.	K^+
	Kalsiyum (Ca)	Hücre duvarının yapısında bulunur ve hastalıklara karşı hassasiyeti azaltır.	Ca^{+2}
	Magnezyum (Mg)	Klorofil oluşumuna ve fosfor metabolizmasına yardım eder.	Mg^{+2}
	Kükürt (S)	Temel aminoasitlerin sentezinde ve klorofil oluşumunda etkilidir.	SO_4^{-2}
Mikro Besin Elementleri	Bor (B)	Hücre duvarı oluşumunda ve polen tüpü gelişiminde etkilidir. Metabolizmaya katkı sağlar.	H_3BO_3
	Demir (Fe)	Klorofil sentezinde etkilidir.	Fe^{+2}, Fe^{+3}
	Mangan (Mn)	Fotosentez için gereklidir.	Mn^{+2}
	Molibden (Mo)	Çimlenme ve olgunlaşmayı hızlandırmaya yardımcı olur.	MoO_4^{-2}
	Çinko (Zn)	Oksin sentezinde etkilidir.	Zn^{+2}
	Bakır (Cu)	Azot ve karbonhidrat metabolizmasında etkilidir.	Cu^{+2}

2.3.1 Makro Besin Elementleri

Bitkilerin gelişimleri süresince büyük ölçüde ihtiyaç duydukları azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve kükürt makro besin elementleri olarak sınıflandırılmış olup; bu elementlerin bitki gelişimindeki görevleri şunlardır:

- **Azot (N)**

Azot, protein ve amino asitlerin bir bileşenidir ve azotun olmadığı bir ortamda bitki gelişimindeki hayati fonksiyonların yerine getirilmesi mümkün değildir. Domates bitkisi özelinde ele alındığında, azot; domates büyümesi için en sınırlayıcı besin elementidir. Domates bitkisi yetişme sürecinde topraktan önemli miktarda azot kaldırmaktadır. Bu nedenle optimum üretim performansına ulaşabilmek için azot elementi büyük ölçüde gereklidir. Azot eksikliği, domates bitkisinde bodur büyümeye ve bitki tabanındaki yaprakların sararmasına neden olabilmektedir. Bununla birlikte genç yapraklar küçük ve soluk yeşil renkte kalırken daha ciddi durumlarda erişkin yapraklar sararmaya ve erkenden ölmeye başlar. Bu durum bir yandan üretimi azaltırken, bir yandan da domates sayısında, büyüklüğünde, renk ve tat kalitesinde düşüşe yol açmaktadır. Toprakta yeterli miktarda azotun bulunması sadece optimum domates üretimini sağlamakla kalmayıp; aynı zamanda meyve etrafında yeterli oranda yeşillik oluşturarak meyvenin, güneşten kaynaklı olarak aşırı ısınmasını da engellemiş olur. Diğer yandan, toprakta azot fazlalığı aşırı vejetatif büyümeye sebep olmakla birlikte meyve tutumunu da azaltmaktadır [5].

Azot, topraktan bitki bünyesine nitrat (NO^{-3}) ve amonyum (NH_4^+) formunda alınmaktadır. Çoğu bitki azotu, amonyum formundansa nitrat formunda alma eğilimindedir. Gübreleme ile toprağa verilen azot hızlı bir şekilde nitrat formuna dönüşmektedir. Yüksek miktarda yapılan gübrelemelerde toprakta nitrat birikmesi meydana gelir ancak nitrat su içerisinde çok çabuk çözünebildiğinden topraktan kolayca yıkanarak yeraltı sularına karışır ve kirliliğe yol açar [7].

- **Fosfor (P)**

Fosfor; bitki büyümesi, hücre bölünmesi, kök uzaması, tohum ve meyve gelişimi ve bitki gelişimin ilk aşamalarındaki olgunlaşma için gerekli olan temel bir besin elementidir. Bitki bünyesinde gerçekleşen metabolik reaksiyonlarda katalizör görevi görmektedir. Kök gelişiminin sağlanması için ekimden sonraki birkaç günde toprağa fosfor takviyesi yapılmaktadır. Nükleik asidin bir bileşeni olan fosforun eksikliği, domates bitkisinde mor renkli yapraklara, zayıf bitki kök sistemine yol açmakla beraber bazı bitkilerde bodur büyümeye de sebep olmaktadır. Fosforun toprakta fazla bulunması ise, diğer besin elementlerinin fazla olmasıyla karşılaştırıldığında, bitki için daha az zararlı bir durumdur. Ancak Fe, Zn, Mn ve Cu gibi bazı besin elementlerinin topraktaki çözünürlüklerini

azaltarak bu elementlerin bitki bünyesine alınmasını olumsuz etkileyebilmektedir. Bu problem pH'ın yüksek olduğu topraklarda ciddi boyutlara ulaşabilmektedir [5].

Fosfor, bitkiler tarafından ortofosfat iyonu ($H_2PO_4^-$) ya da sekonder ortofosfat iyonu (HPO_4^{-2}) formunda alınmaktadır. Azotun aksine fosfat, toprak tarafından absorbe edilmektedir. Bunun sonucunda, topraktan çok zor yıkandığından dolayı bir çok toprak bol miktarda fosfor elementi içermektedir [7].

- **Potasyum (K)**

Potasyum, domates tarafından en çok miktarda alınan besin elementidir. Potasyum, bitkilerde su dengesini sağlamakla birlikte 60'tan fazla enzimin çalışmasında, fotosentezde ve fotosentez ürünlerinin depolanmasında rol oynamaktadır. Bunların yanı sıra potasyum, domates bitkisinin meyvesindeki sitrik asit, malik asit, toplam katı madde, şeker ve karoten konsantrasyonlarını da arttırarak ürünün depolama kalitesini önemli oranda geliştirmektedir. Potasyum eksikliği durumunda bitkide lekeli olgunlaşma görülmektedir. Lekeli olgunlaşma; domatesin bir tarafının kızarmış, diğer tarafının ise yeşilimsi sarı bir renkte kaldığı durumdur. Aynı zamanda yaşlı yapraklarda sararma gözlemlenmekte ve ilerleyen zamanlarda bu durumu kurumalar ve dökülmeler takip etmektedir. Aşırı potasyum varlığının ise domates üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamakla beraber fazla potasyum varlığı toprakta Mg eksikliğine yol açabilmektedir[5].

- **Kalsiyum (Ca)**

Kalsiyum elementi, genellikle bitki ihtiyacını karşılayacak miktarda toprakta mevcuttur. Fakat yağış alan bölgelerde topraktan yıkanarak uzaklaştığı için daha az miktarda bulunmaktadır. Bu durumda gübreleme yoluyla toprağa Ca ilavesi yapılmaktadır. Kalsiyum, bitki bünyesine Ca^{+2} formunda alınmaktadır ve hücre duvarlarında önemli bir yapı taşı görevi görmektedir. Bununla birlikte bitkisel hastalıklara karşı dayanıklılığı da arttırmaktadır. Ca eksikliğinin olduğu durumlarda domatesin meyvesinde, "çiçek burnu çürüklüğü" (blossom–end rot) olarak bilinen bozukluk ortaya çıkmaktadır. Bu bitki bozukluğu kalsiyumun bitki içerisinde yetersiz dağılımından ve hareketsizliğinden kaynaklanmaktadır. Bu bozukluktan etkilenen meyveler aşağıdan başlayarak çürürler ve bu çürüme zamanla meyvenin üst kısmına doğru yayılır. Kalsiyum elementinin fazla

bulunması durumu ise P,K ve Mg ve birçok mikro besin elementinin eksikliğine yol açmaktadır [5, 7].

- **Magnezyum (Mg)**

Magnezyum; klorofil, pektin, organik asitler ve çeşitli takviyelerin bileşenidir. Aynı zamanda çeşitli enzim sistemlerinde de aktivatör görevi görmektedir. Eksikliğinde klorofil miktarı düşeceğinden fotosentez de buna paralel olarak gerilemektedir ve sonuç olarak bitki gelişiminde gerileme ve ürün kaybı ortaya çıkmaktadır. Magnezyumun fazla olduğu durumlarda ise potasyum ve kalsiyum eksikliği oluşmaktadır [6].

- **Kükürt (S)**

Kükürt, protein ve aminoasitlerin bir bileşenidir. Aynı zamanda klorofil oluşumunda ve enzimlerin aktivasyonunda da önemli bir rol oynamaktadır. Kükürt, genellikle bitki kökü tarafından sülfat iyonu (SO_4^{-2}) formunda alınsa da, düşük konsantrasyonlarda atmosferden SO_2 gazı şeklinde absorblanabilmektedir. Kükürt eksikliğinin bitki üzerindeki etkisi azot eksikliği ile benzerdir. Kükürdün eksik olduğu durumlarda bitki yapraklarında sararmaya yol açmaktadır. Kükürt noksanlığının ileri seviyelerinde, yaprak sapı boyunca kahverengi lezyonlar ve nekrotik lekeler gelişebilmekte ve yapraklar daha kırılgan hale gelebilmektedir [5].

2.3.2 Mikro Besin Elementleri

Bitkilerin gelişimleri süresince küçük miktarlarda ihtiyaç duydukları bor, demir, mangan, molibden, çinko ve bakır mikro besin elementleri olarak sınıflandırılmış olup; bu elementlerin bitki gelişimindeki görevleri şunlardır:

- **Bor (B)**

Bor, domatesin döllenmesinde ve üremesinde önemli bir rol oynamaktadır ve bitkide çiçeklenme ile meyve oluşumunda etkilidir. Hücre duvarının oluşumunda, polen tüpünün çimlenmesi ve uzamasında görev almakla birlikte şekerlerin taşınmasına ve metabolizmaya da katkı sağlamaktadır. Eksikliği durumunda damarlarda kahverengi pigmentasyon ile kırılgan hale gelen yeşil yaprakların sarıya dönmesine neden olan bir bozukluk ortaya çıkabilmektedir. İleri vakalarda yaprak klorozu ve distorsiyonu meydana gelmektedir. Bunlara ek olarak bor noksanlığı kök büyümesini kısıtlayabilmekte, düzensiz yaprak gelişmesine ve hücresel yapıda anormalliklere neden olabilmektedir.

Toprak pH'ının artması ile bor eksikliği de artmaktadır. Borun fazla olduğu durumlar ise bitkide bor toksisitesine yol açabilmektedir. Bor toksisitesi, yaprak ucunun sararması ile ortaya çıkmakta, yaprak kenarları ve ucundan başlayıp merkezi damarlara doğru yayılan kademeli nekroz ile devam etmektedir. Bu durum da yaprak kavrulması ve yaprakların erken düşmesi ile sonuçlanabilmektedir [6, 5].

- **Demir (Fe)**

Demir, domatesin metabolizmasında bulunan birçok enzimin yapısında bulunmakla beraber klorofil sentezi için de önemlidir. Bitki tarafından çoğunlukla Fe^{+2} formunda alınabilen demirin eksikliği genellikle pH'ın yüksek olduğu topraklarda görülmektedir. Demir eksikliği, bitkide öncelikle genç yapraklarda damarlar arasında sararma ile başlamakta ve giderek tüm yaprağa yayılmaktadır. Sonunda yaprak tamamen ağarmış bir duruma gelmekte ve bu ağarmış bölgelerde nekrotik noktalar oluşmaktadır [5].

- **Mangan (Mn)**

Mangan, domateste fotosentez süreci için gerekli bir besin elementidir. Fotosentez sırasında su moleküllünün ayrılması için önemlidir ve bitki bünyesine Mn^{+2} formunda alınabilmektedir. Eksikliği durumunda genç yapraklarda, yaprak damarları arasında kloroz görülmeye başlar ve bu bölgelerde nekrotik noktaların oluşması ile devam eder. Fazla olması durumunda ise Mn toksisitesi ortaya çıkar. Mn toksisitesi, damarlarda kahverengi nekrotik bölgelerin oluşmasına ve sonrasında bu bölgelerin ana lateral damarlara doğru genişlemesine neden olmaktadır. Genç yapraklarda ise kloroza ve yaprakların küçük kalmasına yol açmaktadır [6, 7].

- **Molibden (Mo)**

Molibden, domates bitkisinde azot metabolizması için gereklidir. Nitrat redüktaz başta olmak üzere birçok enzim sisteminde bulunmaktadır ve bitkiler tarafından MoO_4^{-2} formunda alınabilmektedir. Eksikliği durumunda olgun yapraklarda, yaprak damarları arasında kloroz görülebilmektedir [7].

- **Çinko (Zn)**

Bitki bünyesine Zn^{+2} olarak alınabilen çinko, bitkilerde büyüme ve gelişme için en önemli hormonlardan biri olan oksin sentezinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte domateste besin metabolizması için önemli olan karbonik anhidraz enziminin bir bileşenidir.

Eksikliği durumunda genç yapraklarda sararma görülürken, olgun yaprakların damarlar arası üst yüzeylerinde çukurlar oluşmaktadır. Çinko noksanlığının ilerlemesiyle damarlar arasında nekroz gelişmeye başlamaktadır. Buna karşın, çinkonun toprakta fazla bulunması bitki için toksik etki yaratmaktadır. Bu durumdan etkilenen bitkilerde bodur büyüme ve daha küçük yapraklar gözlemlenmekle beraber genç yapraklarda damarlar arası kloroz ve yaşlı yapraklarda aşağı doğru kıvrılma meydana gelmektedir [5, 7].

- **Bakır (Cu)**

Bakır elementi, bitkide azot ve karbonhidrat metabolizmasında etkilidir. Bitki bünyesine Cu^{+2} formunda alınabilen bakır, klorofil sentezine katkı sağlamaktadır ve sitokrom oksidaz gibi birkaç enzimin bileşenidir. Bitkideki bakırın yaklaşık %70'i klorofilde bulunmakla beraber fotosentezde sırasında elektron taşıma zincirinde bir bağlantı oluşturan plaztosiyaninin de bir parçasıdır. Eksikliğinde görülen semptomlar; yaprakların boru şeklinde kıvrılması ve yaprak saplarının aşağı doğru eğilmesidir. Bakır noksanlığı, bitkilerin genç yapraklarında kalıcı turgor basıncı kayıplarıyla beraber hafif kloroza yol açabilmektedir [6, 7].

2.4 Gübre Kullanımı

Bilindiği üzere dünya nüfusu hızlı bir şekilde artmaktadır. 2019 yılı itibariyle dünya, yaklaşık olarak 7,7 milyarlık bir nüfusa sahipken; 2030 yılına kadar bu sayının 8,5 milyar civarına çıkması beklenmektedir [8]. Buna karşın, 1990 yılında 0,26 hektar olan, kişi başına düşen ekilebilir alanın ise 2050 yılında 0,15 hektar alana düşmesi öngörülmektedir [9]. Bu nedenle gübreler, artan besin ihtiyacını daha az alandan yüksek verimle karşılamada önemli bir tarımsal girdi haline gelmiştir. Bitkiler gelişim süreleri boyunca bazı besin elementlerine ihtiyaç duymaktadır. Bunların büyük bir kısmını oluşturan C, H, ve O havadan ve sudan temin edilmektedir. N, P, K, Mg, Ca, S gibi makro besin elementleri ve B, Mo, Cu, Zn, Mn, Fe, Cl gibi mikro besin elementleri ise topraktan alınmaktadır. Bitkinin ihtiyaç duyduğu bu makro ve mikro besin elementlerini toprağa takviye ederek verimi arttırmak amacıyla yaygın olarak gübreler kullanılmaktadır. Tarım alanında kullanılan gübreler, organik ve kimyasal gübreler olarak ikiye ayrılmaktadır. Organik gübrelerin besin elementi içeriği kimyasal gübrelere göre çok daha az olduğundan besin elementi sağlamaktan ziyade toprak düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal gübreler ise günümüzde en yaygın olarak kullanılan

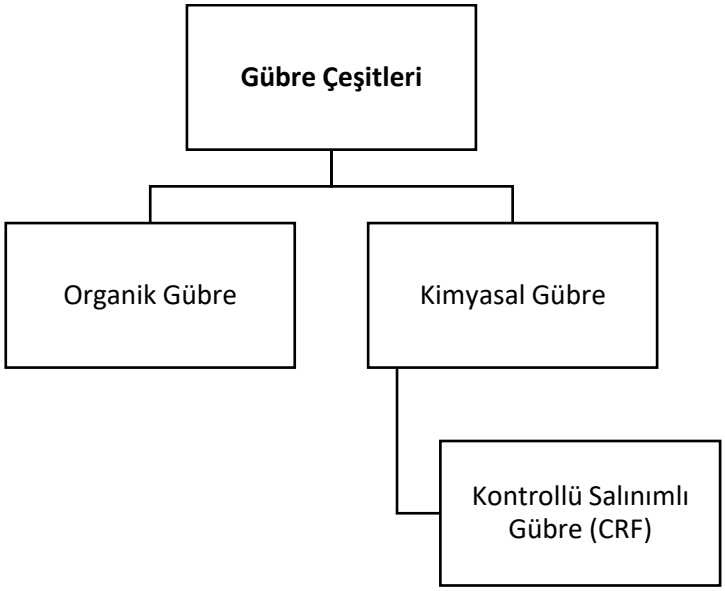
gübrelerdir. Dünyada yükselen organik tarım trendi, dış talebe cevap verebilmek adına Türkiye'de de 1980'li yıllar itibariyle organik tarım uygulamalarına başlanmasına vesile olmuş ve bu uygulamalar iç pazarda oluşan organik ürün talebiyle beraber giderek artış göstermiştir. Her ne kadar bu durum organik gübre kullanımında artış yaratsa da Türkiye'de organik gübre kullanımı kimyasal gübrenin yanında hala çok düşük seviyede kalmaktadır.

Dünya gübre üretim dağılımı hammadde kaynaklarına ve tüketim bölgelerine göre yapılanmıştır. Dünyadaki kimyasal gübre üretim kapasitesi incelendiğinde; Çin, Hindistan, Rusya, ABD ve Kanada gibi ülkeler sahip oldukları geniş tarım arazileri ve yüksek nüfus itibariyle başta gelmektedir. 2015 yılında dünyada üretilen NPK gübre (Azot – Fosfat – Potasyum) miktarı 199 milyon ton olmakla birlikte %57'lik bir oranla en büyük paya azotlu gübreler sahiptir. Aynı yıla ait azotlu gübre üretimi verileri incelendiğinde, 114 milyon ton olan üretimin %52'lik kısmının Çin, Hindistan ve ABD tarafından gerçekleştirildiği görülmektedir. NPK gübre tüketimi ise 2015 yılında 184 milyon ton olup, 2005 yılına göre %20'lik artış göstermiştir. Yaklaşık 51 milyon ton ile Çin, NPK tüketiminde de ilk sırada gelmektedir [10].

Türkiye'deki kimyasal gübre üretim ve tüketimi incelendiğinde ise, hammadde ihtiyacının dışarıdan karşılanması nedeniyle üretimin %90 oranında dışa bağımlı olduğu görülmüştür. Aynı zamanda üretimin tüketimi karşılayamadığı ihtiyacın ithalat yoluyla karşılandığı tespit edilmiştir. 2017 yılında Türkiye'de tüketilen 6,3 milyon ton kimyasal gübrenin %85'i ithal edilmiştir [10].

2.5 Gübre Çeşitleri

Tarımsal olarak kullanılan gübre çeşitleri temel olarak ikiye ayrılmaktadır: organik ve kimyasal (inorganik) gübreler (Şekil 2.1). Bununla birlikte, son dönemlerde, hem çevresel sorunların etkisi hem de daha verimli bir tarımsal üretim yapabilme amacı ile kontrollü salınımlı gübreler (CRF – Controlled Release Fertilizer) de gübre sektöründe yer almaya başlamıştır. Bu gübreler, kimyasal gübrelere bir dış kaplama yapılması ile elde edildiğinden dolayı kimyasal gübrelerin bir alt grubu olarak sınıflandırılabilmektedir.



Şekil 2.1 Gübre çeşitleri

2.5.1 Organik Gübreler

Organik gübreler, biyobozunur olan organik maddelerin kullanılmasıyla üretilen gübrelerdir ve doğal yollarla oluşarak toprağın besin içeriğini arttırmaktadır. Gübreyi oluşturan bu organik maddeler parçalanarak toprakta bulunan birçok mikroorganizma tarafından daha küçük ve çözünebilir parçacıklara ayrıştırılır. Çözünebilir ve daha basit bileşenlere ayrılan organik maddeler bitki kökleri tarafından bitkinin bünyesine alınır. Arıtma çamuru, hayvansal ve bitkisel atıklar, solucan gübresi, turba, deniz yosunu ve guano gibi doğal yollarla oluşan organik gübrelerin yanında; kompost, kan unu, kemik tuzu, deniz yosunu özleri gibi üretilen organik gübreler de bulunmaktadır. Günümüzde organik gübrelemenin kimyasal gübrelemeyle kıyaslandığında daha çevre dostu olduğu ve daha yavaş ama istikrarlı sonuçlar gösterdiği evrensel olarak kabul görmüş bir gerçektir.

Organik gübrelemede besin maddeleri daha yavaş bir hızla salınmaktadır. Bu sayede bitkilerin baskı altında olgunlaşmaları değil doğal kapasitelerinin arttırılması sağlanmaktadır. Böylece bitkilerdeki toksik madde seviyesinde azalmalar gerçekleşmektedir. Buna ek olarak, organik gübreleme ile toprakta bulunan mikroorganizmalar için hayati olan organik maddeler sağlanmış olur. Organik gübreler çok yavaş çözündüğü için hiçbir element toprakta aşırı birikmez ve tamamen sağlıklı bir duruma erişen toprakta organik gübrelemenin gerektirdiği işçilik de azalır. Ayrıca,

organik gübreler kolaylıkla topraktan yıkanmadıkları için çevre kirliliğine de sebep olmamaktadır [11].

Organik gübreler her ne kadar çevre, sağlık ve canlılar açısından birçok avantaja sahip olup bu açılardan değerlendirildiklerinde kullanıma daha uygun gibi gözükseler de, besin elementi içerikleri az olduğu için toprağa büyük miktarlarda uygulanmaları gerekmekte ve etkileri uzun süreler sonunda gözlemlenebilmektedir. Tüm bu parametreler göz önüne alındığında, bir tarım alanındaki tüm ihtiyacın organik gübreler ile karşılanabilmesi mümkün değildir.

2.5.2 Kimyasal Gübreler

Kimyasal gübreler inorganik maddelerden oluşmaktadır ve organik gübrelerin aksine genellikle biyobozunur değillerdir. Triple süper fosfat, NPK, üre, DAP (diamonyum fosfat), amonyum sülfat gibi besin elementi kaynağı olarak kullanılabilecek çok çeşitli kimyasal gübreler bulunmakla beraber günümüzde hala en yaygın olarak kullanılan gübre türleri kimyasal gübrelerdir. Bu durumun başlıca sebepleri ise kimyasal gübrenin ekonomik açıdan daha az maliyetli olması ve çok hızlı sonuç vermesidir. Bu avantajlarından ötürü tarımsal üretimde çoğunlukla tercih edilen kimyasal gübreler, çok yüksek olan besin elementi içerikleri sayesinde yaklaşık 1-2 hafta gibi kısa bir süre içerisinde etkisini gösterir. Kimyasal gübreler; uygulama açısından kolaylık sağlayan şekilde granül, sıvı, pelet, tablet gibi birçok formda bulunabilmektedir [11].

Kimyasal gübreler, ucuz ve etkili bir gübre çeşidi olmalarına rağmen sağlık ve çevre açısından oldukça zararlı etkiler göstermektedir. Kullanılan kimyasal gübre, çeşidine bağlı olarak, toprakta tuzluluğa veya asiditeye yol açabilmekte ve bunun bir sonucu olarak toprak yapısının bozulmasına neden olarak verimliliği düşürebilmektedir. Bunun yanı sıra gübreleme işleminin yapıldığı bölgeye yakın olan su kaynaklarında azot ve fosfor birikmesi sonucu ötrofikasyon denen probleme yol açarak suların oksijence fakirleşmesine ve bu su kaynaklarındaki canlı popülasyonunun düşmesine sebep olabilmektedir. Kimyasal gübreler ayrıca sularda nitrat birikmesi gibi bir sorun da yaratabilmektedir. Nitrat, normal şartlarda insan vücudunda toksik bir etki göstermemekle beraber vücut içerisinde nitrit iyonuna dönüştüğünde, özellikle bebeklerde, ölüme varan sonuçlar doğurabilen methemoglobinemi hastalığına neden olabilmektedir. Bununla beraber kimyasal gübre kullanımı toprakta ağır metal birikimine

yol açabilmekte ve bu ağır metallerin besinler yoluyla insan vücuduna girmesi sonucu çeşitli hastalıklar ortaya çıkabilmektedir. Tüm bu sağlık ve çevre sorunlarına ek olarak; kimyasal gübreler, çok hızlı bir çözünme davranışı göstermekte olup; bu nedenle besin elementlerinin yaklaşık olarak 1/3'i bitki tarafından alınmadan topraktan yıkanmaktadır [12].

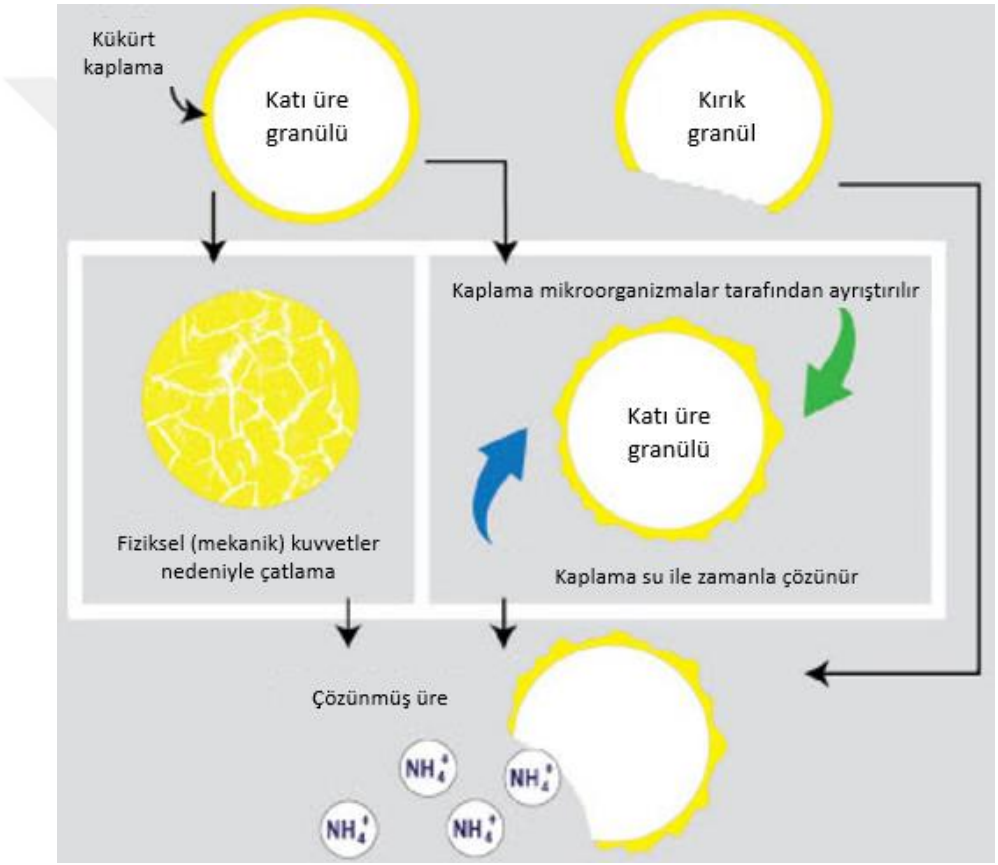
2.5.3 Kontrollü Salınımlı Gübreler

Günümüzde insanlar doğa ve çevre konusunda giderek hassaslaşan bir bilinç geliştirmeye başlamış ve artan çevresel sorunlara karşı çözüm arayışına girmişlerdir. Bu doğrultuda tarımsal alanlardan optimum verim elde etmekle beraber bu süreçte oluşan çevresel hasarları da ortadan kaldırmak önemli hale gelmiştir. Bu nedenle tarımda verimi arttırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan kimyasal gübrelere alternatif olabilecek kontrollü salınımlı gübreler, birçok endüstri ve bilim insanının dikkatini çekmektedir.

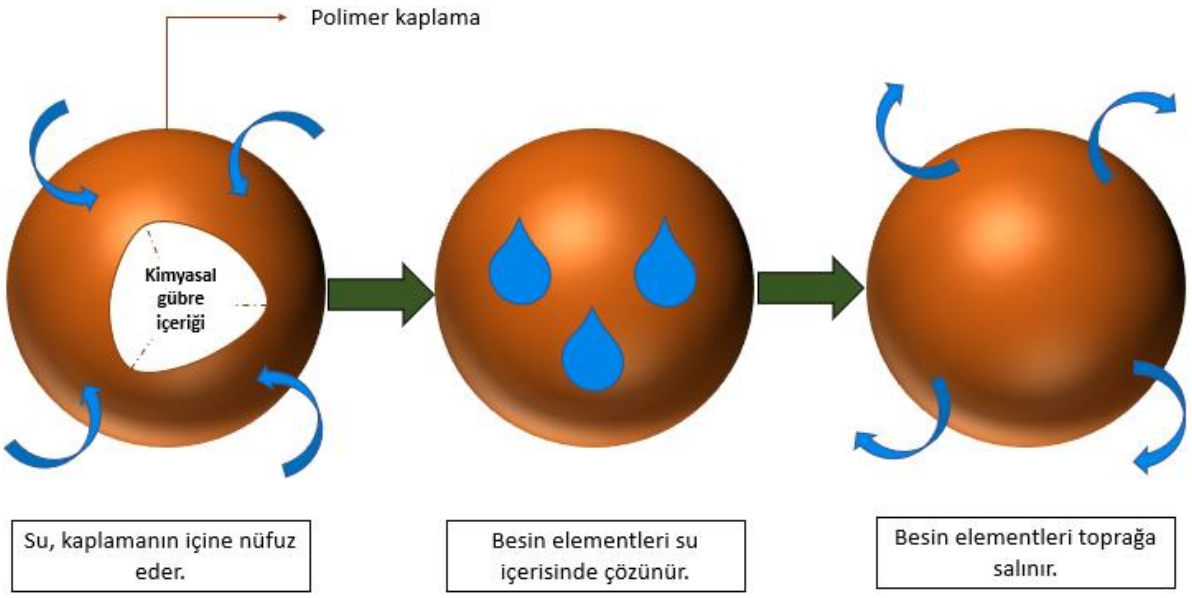
"Kontrollü salınımlı gübre" kavramı, yapısında bulundurduğu besin elementlerini uzun bir zaman aralığında bulunduğu ortama salgılayan gübreyi ifade etmektedir [13]. Kontrollü salınımlı gübreler, yavaş salınım gösterdiklerinden dolayı, kullanımlarında topraktan yıkanarak kaybolan besin miktarı önemli ölçüde azalmaktadır. Bu durum, bitkilerin besin elementi alımında doğrudan bir artış sağlamaktadır. Aynı zamanda, etkili besin alımı sayesinde gübre kullanım miktarında düşüş gözlemlenmekte ve bu sayede tarımsal süreçlerde gerekli olan işgücü azalmaktadır. Bahsedilen bu avantajlarla birlikte, kontrollü salınımlı gübrelerin çevresel zararları minimuma indirerek daha çevre dostu bir gübreleme sağladığı günümüzde kabul görmektedir. IFA'nın (International Fertilizer Industry Association), 2010 yılı verilerine göre kontrollü salınımlı gübrelerin dünyadaki gübre tüketimi içerisindeki oranı %0,20 olarak belirlenmiştir [14].

Gübrelerin kontrollü salınımı, kükürt veya polimer gibi bir malzemeyle kaplanmaları ile sağlanmaktadır. Kontrollü salınım mekanizması; kaplama malzemesi, gübre çeşidi, agronomik koşullar gibi birçok faktöre bağlı olması itibariyle karmaşık bir yapıdadır. Liu ve diğ. (2008) ve Shaviv ve diğ. (2011)'nin bu konuda sundukları modele göre, CRF toprak ortamına bırakıldıktan sonra sulama suyu kaplamadan içeri nüfuz etmeye başlar ve çekirdekte bulunan gübre etrafında yoğunlaşır. Ardından gübrenin içerdiği besin elementleri su içerisinde çözünür ve kaplama içerisinde oluşan osmotik basınç ile şişmeye başlar. Bu aşamada iki olası senaryo vardır. Bunların ilki, osmotik basıncın membran

direncini aşması sonucu kaplamanın patlaması durumudur ve bu durum "katastrofik salınım" olarak adlandırılır. İkinci durumda ise membran direnci oluşan basıncı karşılayabilir ve konsantrasyon farkı, basınç farkı veya bu iki mekanizmanın kombinasyonu sayesinde besin elementleri difüzyon ile yavaş bir şekilde toprağa salınır. Bu ikinci durum ise "difüzyon mekanizması" olarak adlandırılır [15, 16]. Katastrofik salınım genellikle kükürt kaplamalarda gözlemlenirken, polimer kaplı kontrollü salınımlı gübrelerde difüzyon mekanizması ile salınım gerçekleşmektedir [17]. Kükürt kaplı ve polimer kaplı CRF çalışma mekanizmaları Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



(a)



(b)

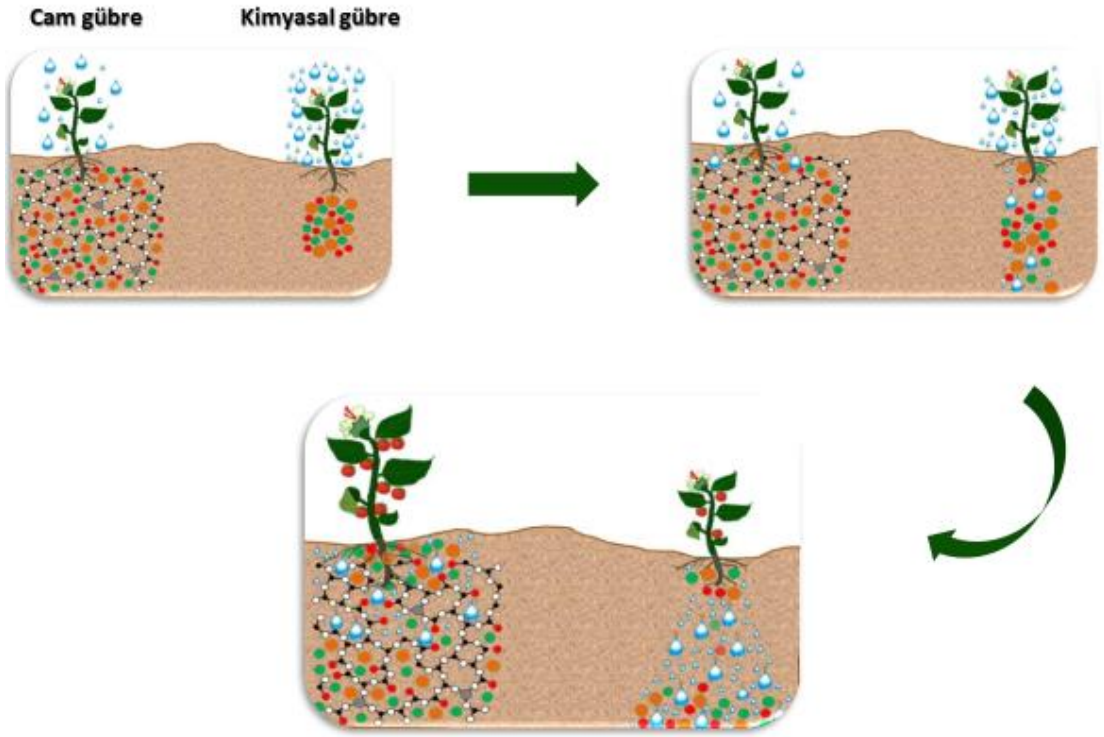
Şekil 2.2 Kükürt a) ve polimer b) kaplı CRF çalışma mekanizması [18, 19]

Günümüzde ticarileşmiş olan kontrollü salınımlı gübrelerin çoğu kontrollü salınım özelliğini dış yüzeylerinde bulunan kükürt veya polimerik bir kaplama ile kazanmıştır. Kükürt kaplı olan kontrollü salınımlı gübrelerin %50' si taşıma sırasında çatlamakta ve bu durum da besin elementlerinin hızlı bir şekilde salınmasına neden olmaktadır [13]. Bununla birlikte piyasada bulunan kontrollü salınımlı gübreler, geleneksel kimyasal gübrelerle karşılaştırıldığında, çevresel zararı azaltsa da kullanılan kaplama malzemelerinin çoğu biyobozunur olmadığı için toprakta toksik etki gösterebilmektedir [17].

2.5.4 Cam Gübreler

Cam, bitki beslenmesi için gerekli olan makro ve mikro elementleri yapısı içerisinde bulundurabilmekte ve bileşimine bağlı olarak çözünebilmektedir. Gösterdikleri çözünme davranışı sayesinde cam gübreler, içerisindeki besin elementlerini toprağa vererek bitki gelişimine katkı sağlamaktadır. Çözünme hızı ise, cam kompozisyonuna yeni bileşen ilavesi veya bileşenlerin yapı içerisindeki oranlarının değiştirilmesi ile geniş bir aralıkta değişkenlik gösterebilmektedir. Bu sayede bitki beslenmesi için gerekli olan makro ve mikro elementlerin yavaş ve kontrollü bir şekilde salınmasını sağlanabilmektedir [11]. Şekil 2.3'te, bitki gelişimi sırasında, cam gübre yapısında bulunan besin elementlerinin

salınım mekanizması ve kimyasal gübre ile karşılaştırılması şematik olarak gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, kimyasal gübrenin önemli bir kısmı sulama suyu ile topraktan yıkanmakta ve bu nedenle de besin içeriğinin önemli bir kısmı kaybedilmektedir. Cam gübre ise bitki gelişimi süresince yavaş bir çözünme davranışı göstererek besin elementi kayıplarını önlemektedir.



Şekil 2.3 Cam gübrenin çalışma mekanizması ve kimyasal gübre ile karşılaştırması [20]

Cam gübreler geliştirilirken; kullanılacak camın kompozisyonu bitki, toprak çeşidi ve iklime göre değiştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra, bilindiği üzere cam %100 geri dönüştürülebilir bir malzemedir ve toprağa takviye edildiğinde herhangi bir toksik madde salgılamamaktadır [21]. Tablo 2.3'te cam gübreler ve mevcutta yaygın olarak kullanılan kimyasal gübrelerin karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.3 Cam gübre ve kimyasal gübrelerin karşılaştırılması

	Kimyasal Gübre	**Cam Gübre**
Çözünme	Çözünme hızlı gerçekleşir ve besin elementlerinin 1/3'ü bitki tarafından alınamadan hızlıca topraktan yıkanmaktadır.	Çözünme süresi, bitkinin besin ihtiyacı duyduğu süreye göre kompozisyon değişimi yoluyla ayarlanabilmektedir.
pH	Toprakta asiditiye veya alkaliniteye sebep olabilmektedir.	Topraktaki pH dengesi korunabilmektedir.
Biyobozunurluk	Biyobozunur değildir.	Biyobozunur özellik taşımaktadır.
Gübre Uygulama	Bitki ihtiyacına bağlı olarak, tohum ekiminden hasada kadar birden çok kez uygulanabilmektedir.	Tohum ekiminin başında bir kez uygulanmaktadır.
Besin Elementleri	Besin elementi ihtiyacı birçok farklı kimyasal gübrenin bir arada uygulanması ile sağlanmaktadır.	İhtiyaç duyulan çoğu besin elementi tek bir cam gübre kompozisyonunda bulundurulabilmektedir.
Çevresel Etki	Çevreye zararlıdır ve toksik etki yaratabilmektedir.	Çevre dostudur ve hiçbir toksik madde salgılamamaktadır.

Cam gübre olarak şu an için ticarileşmiş bir ürün bulunmamakla birlikte konu hakkında az sayıda patent (Tablo 2.4) ve makale çalışmaları mevcuttur. Bunun dışında, İspanya'da CDTI (Centre for the Development of Industrial Technology) tarafından "Victoria Project" adı altında cam gübreler konusunda gerçekleştirilen kapsamlı bir proje yapılmıştır. Bu proje kapsamında çeşitli cam kompozisyonları ile cam gübre üretimi yapılmış ve analizler doğrultusunda optimum sonucun elde edildiği kompozisyona sahip cam gübre pilot bir tarım alanında denenmiştir [22].

Tablo 2.4 Cam gübre üzerine yapılmış bazı patent çalışmaları [23–26]

Patent Numarası	Patent İsmi	Tarihi	Buluş Sahipleri	Özet bilgi
USPTO 3.762.909	Phosphorous-Borate Glass Frits as Plant Micro Nutrient Carriers	2.10.1973	William R. Davie, Lonzo F. Green	Patent kapsamında bitkilere mikro besin elementi sağlamak amacıyla fosfat-borat camları üretilmiştir. Camlar yüksek oranda fosfor, bor ve demir içermektedir. Bununla birlikte cam yapısına; molibden, mangan, bakır, çinko gibi mikro besin elementleri de ilave edilmiştir.
USPTO 4.123.248	Controlled Release Fertilizer	31.10.1978	Cyril F. Drake	P_2O_5-K_2O-CaO-MgO sisteminde camlar elde edilmiştir. Bu camların yapısına azot elementinin de katıldığı ve 2:3:1 NPK kimyasal gübresi ile yaklaşık olarak aynı miktarda besin içeriğine sahip cam gübreler elde edildiği belirtilmiştir.
USPTO US 6.488.735 B1	Fertilizer Compound Having a Glass Matrix	3.11.2002	Giuseppe Macchioni, Giovanni Marazzi, Franco Ambri	SiO_2-P_2O_5-K_2O-Na_2O sisteminde camlar elde edilmiş ve yapıya mikro bileşenler eklenmiştir. Farklı besin elementi ihtiyacına ve yetişme koşullarına sahip bitkiler için, cam gübrelerin çözünme hızları geniş bir aralıkta değiştirilebildiği belirtilmiştir.
USPTO US 7.645.314 B2	Composition Useful for Making Slow Release Nitrogen Free Phosphorous, Potassium and Sulfur Oxide Glass and a Process of Making Glass Therefrom	12.01.2010	Nisha Biswas, Gour Krishna, Koushik Ghosh	(%20-35)P_2O_5-(%15-30)K_2O-(%25-40)SO_3-(%10-13)CaO-(%0,5-3)Al_2O_3 sisteminde camlar üretilmiş ve yapıya mikro elementler ilave edilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, üzerine çalışılan cam kompozisyonlarının temel olarak silika esaslı ve fosfat esaslı olmak üzere ikiye ayrıldığı, ancak fosfat esaslı camlar üzerine daha yoğun bir çalışma olduğu görülmektedir. İncelenen silika esaslı camların çözünme hızları, bileşim içerisindeki fosfat miktarının değiştirilmesi ile modifiye

edilebilmektedir. Fosfat, çok iyi bir ağ yapıcı olmasına rağmen tek başına kimyasal dayanımı çok düşüktür. Fosfat cam kompozisyonu içerisine farklı bileşenlerin ilave edilmesi veya bileşenlerin oranlarının değiştirilmesi sonucu camın kimyasal dayanımı geliştirilebilmekte; cam bileşimi değiştirilerek, fosfat camın çözünme süresi günler mertebesinden yıllar mertebesine kadar değiştirilebilmektedir. Çözünme süresinin bu kadar geniş bir aralıkta modifiye edilebilir olması kontrollü salınımlı cam gübre için yapılan çalışmalarda fosfat camları ilgi çekici bir hale getirmiştir.

2.5 Fosfat Camlar

Cam yapısında; SiO_2, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, V_2O_5, As_2O_3 gibi birçok bileşen ağ yapıcı görevini üstlenebilmektedir. Bunların arasında en yaygın olarak kullanılmakta olan ağ yapıcılar SiO_2 ve B_2O_3'tir. P_2O_5'in kullanımı ise, iyi bir ağ yapıcı olmasına rağmen, zayıf bir kimyasal dayanıma sahip olmasından dolayı özel uygulamalar ile sınırlı kalmıştır. Fosfat camlar; düşük ergime sıcaklığı, yüksek ısıl genleşme katsayısı, düşük cam geçiş ve yumuşama sıcaklığı ve biyo-uyumluluk gibi özelliklere sahiptir. Önceleri fosfat camların kullanımı optik camlar, ısı absorblayan camlar, HF (hidroflorik asit) dirençli camlar, dozimetre camları gibi uygulamalarla kısıtlıyken [27]; fosfat camlar son yıllarda, lazerler, radyoaktif atık depolama, geçici implantlar ve tarımsal gübreler gibi çeşitli uygulamalar için de ilgi çekici hale gelmiştir. Dolayısıyla günümüzde fosfat cam üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmaya başlamıştır [28].

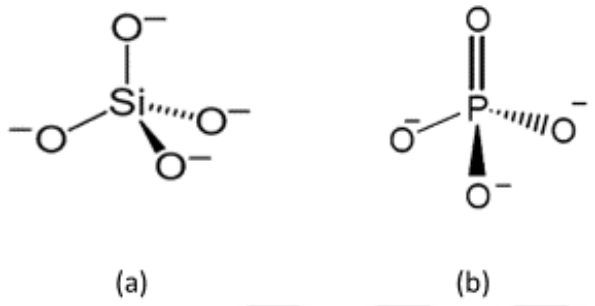
2.5.1 Fosfat Cam Yapısı

Fosfor, $[Ne]3s^23p^3$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir ve birçok allotropik formda var olabilir. Doğada oksit halinde bulunmakta olup; oksijenle bir araya geldiğinde altı farklı oksit yapı oluşturabilmektedir. Bu oksitler arasından yalnızca fosfor pentaoksit (P_2O_5) cam oluşturabilmektedir [29].

Kristalin ve amorf fosfatların temel yapı taşları, fosforun dış kabuğunda bulunan elektronlarındaki ($3s^23p^3$) sp^3 hibritleşmesi ile meydana gelen fosfor tetrahedronundan oluşmaktadır. Geriye kalan beşinci elektron ise 3d orbitaline geçer ve burada oksijenin 2p orbitalindeki elektronlar ile güçlü π-bağları kurarak moleküler orbitalleri oluşturur [30].

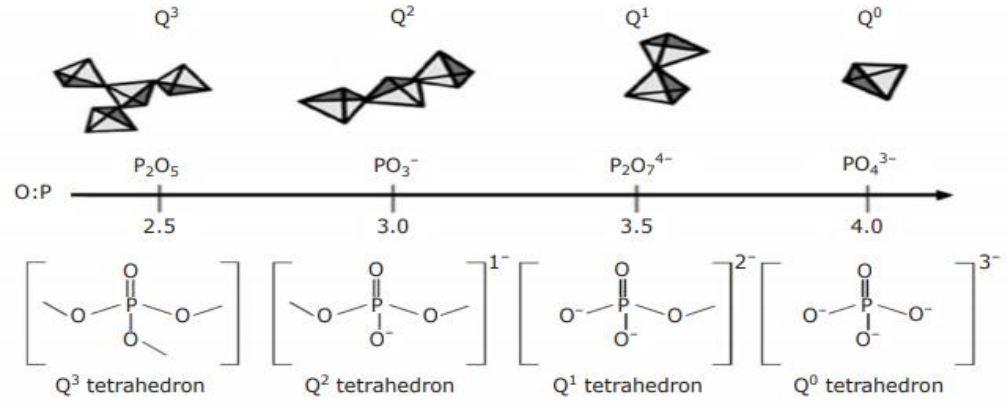
Şekil 2.4'te görüldüğü gibi silika esaslı camlarla benzer olarak, fosfat camlar da tetrahedral birimlerden (PO_4) oluşmaktadır. Fakat +4 değerliğe sahip silisyumun aksine

fosfor, +5 değerlikli bir iyondur ve dört bağ yapan oksijen ile fosfor-oksijen tetrahedronu oluşturması sonucu net yükü +1 olan bir birim ortaya çıkmaktadır. Ancak fosfat biriminde bulunan üç oksijen, komşu tetrahedronlar ile bağ yaparken; oksijenlerden biri P^{+5} iyonunla çift bağ yaparsa tetrahedronun yük dengesi sağlanmış olur [31].



Şekil 2.4 a)Silika ve b)fosfat tetrahedronu [32]

Fosfat tetrahedronu, yapısında bulundurduğu bağ yapan oksijen sayısı üzerinden sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma yapılırken Q^n terminolojisi kullanılmaktadır. Buradaki "*n*" harfi bağ yapan oksijen sayısını temsil etmekte ve 0 ile 3 arasında bir değere sahip olabilmektedir. Bununla birlikte fosfat camın ağ yapısı, oksijenin fosfora olan oranı (O/P) ile de sınıflandırılabilmektedir (Şekil 2.5). Bu oran komşu tetrahedronların bağ yapan oksijenler aracılığı ile yaptıkları bağ sayısını belirlemektedir [30].



Şekil 2.5 Fosfat tetrahedronlarının sınıflandırılması [33]

Amorf P_2O_5'in yapısı yalnızca Q^3 tetrahedronundan oluşmaktadır. Ancak yapıya metal oksit eklenmesiyle birlikte P—O—P bağlarının kırılması sonucu ağ yapısında "depolimerizasyon" gerçekleşmektedir. Bu durumda bağ yapmayan oksijenler (NBO) ortaya çıkmakta ve bu negatif yüklü bağ yapmayan oksijenler metal katyonlarını dengelemektedir. Brow ve Kirkpatrick tarafından önerilen bu depolimerizasyon modeli, yapıyı modifiye eden oksit miktarının artmasıyla birlikte, Q^n türünün $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$ doğrultusunda değişeceğini öngörmektedir. Yapıda bulunan metal oksit miktarındaki yükseliş O/P oranında da bir artışla sonuçlanmakta ve bu da her fosfat tetrahedronundaki ortalama bağ yapan oksijen sayısını belirlemektedir. Buradan yola çıkılarak hangi Q^n türünün yapı içerisinde dominant olacağı öngörülebilmektedir [34].

Ultrafosfat camlar $(M_{2/v}O)_x(P_2O_5)_{1-x}$ kompozisyonuna sahip olan camlardır. Burada v metal katyonun değerliğini temsil etmekte ve x ise $0 \leq x \leq 0,5$ aralığında değişmektedir. Ultrafosfat cam kompozisyonu, O/P oranı ile de tanımlanabilmektedir ($3 \leq O/P \leq 2,5$). Belirtilen aralıkta bir kompozisyona sahip olan camlarda ağ yapı Q^2 ve Q^3 türleri ile domine edilmektedir. Bu durum ^{31}NMR ile yapılan yapısal çalışmalar ile doğrulanmış olup, Q^2 ve Q^3 gruplarının konsantrasyonlarının Van Wazer'ın depolimerizasyon modelinden hesaplanabildiği teyit edilmiştir [34].

Metafosfat camların ağ yapısı ise tamamıyla Q^2 tetrahedronlarının oluşturduğu zincir ve halkalardan meydana gelmektedir. Bu tür camlar, $(M_{2/v}O)_{0,5}(P_2O_5)_{0,5}$ kompozisyonuna sahip olmakla beraber O/P oranı 3'e eşittir. Bu fosfat zincirleri ve halkaları, modifiye edici çeşitli metal katyonları ile bağ yapmayan oksijenler arasında oluşan bağlarla birbirine bağlanmaktadır. Yapılan yapısal çalışmalar; metafosfat camların özelliklerinin zincirleri oluşturan P—O—P bağlarından ziyade daha çok zincirler arasındaki P—O—M bağlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Genel olarak, modifiye edici katyonun alan mukavemetinin artmasıyla metafosfat ağ yapısının rijiditesinde de bir artış gözlemlenmekte ve buna bağlı olarak cam geçiş sıcaklığı (T_g) de yükselmektedir [30].

$(M_{2/v}O)_x(P_2O_5)_{1-x}$ kompozisyonuna sahip ($x > 0,5$) ve $O/P > 3$ olan camlar ise polifosfat camları olarak sınıflandırılmaktadır. Polifosfat camlarının ağ yapıları, Q^1 birimi tarafından sonlandırılan Q^2 zincirlerini içermektedir. $O/P = 3,5$ ve $x = 0,667$ değerlerine sahip pirofosfat kompozisyonunda yapı, iki Q^1 biriminin bir bağ yapan oksijeni paylaşmasıyla oluşan fosfat dimerleri tarafından domine edilmektedir. Öte yandan $O/P > 3,5$ ve $x = 0,75$ olduğunda yapıda yalnızca izole ortofosfat Q^0 birimleri mevcuttur. Polifosfat camlar

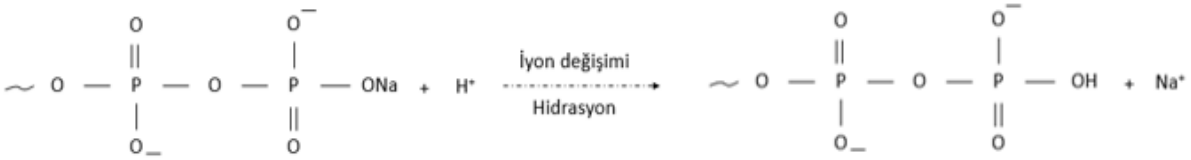
genellikle, yapılarında hızlı bir şekilde hidrolize olan Q^2 birimlerini daha az bulundurmaları itibariyle, metafosfat camlara göre daha kararlıdır [30, 35].

2.5.2 Fosfat Camların Çözünme Mekanizması

Düşük kimyasal dayanım özelliklerinden dolayı fosfat camların uygulama alanları geçmişte kısıtlı kalmıştır. Fosfat camların zayıf kimyasal dayanımlarının kökeninin fosfat camın temel yapı bloğu olan PO_4 tetrahedronunun sahip olduğu asimetri olduğu düşünülmektedir [36]. Buna karşın, son yıllarda, fosfat camlar kontrollü salınımlı sistemler için (kontrollü salınımlı ilaç taşıyıcıları, geçici implantlar, kontrollü salınımlı gübreler vb.) üzerinde yoğun şekilde çalışılan bir malzeme haline gelmiştir. Fosfat camların çözünme davranışı; cam kompozisyonuna, çözücü ortamın pH değerine, sıcaklığa, camın ısıl geçmişine ve cam yüzey alanına bağlıdır [32].

Literatürdeki çalışmalarda, fosfat camın sıvı ortamda çözünmesi sırasında üç tip reaksiyonun rol oynayabileceği belirtilmiştir. Bunlar, asit – baz, hidroliz ve hidrasyon reaksiyonlarıdır. Asit – baz reaksiyonu, pH'a son derece bağımlı olan, ağ yapıdaki zincirler arasındaki iyonik etkileşimin bozulmasından sorumludur [37].

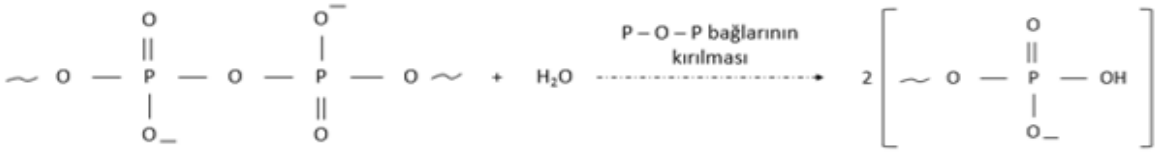
Hidrasyon reaksiyonu sırasında, cam yapısında bulunan mobilitesi yüksek katyonlar ile (Na^+ gibi) suyun yapısındaki H^+ iyonları yer değiştirmektedir (Şeki2.6). Bu iyon değişimi sonucunda cam – su ara yüzeyinde bir hidrasyon tabakası oluşmaktadır [36].



Şekil 2.6 Hidrasyon reaksiyonu [36]

Bu aşamada; hidrasyon tabakasında bulunan P—O—P bağları, su molekülleri ve hidrojen iyonlarının etkisi ile kırılmakta ve hidroliz reaksiyonu gerçekleşmektedir (Şekil 2.7). Bu durum, camın ağ yapısının bozulması ve farklı uzunluktaki fosfat zincirlerinin çözeltiye geçmesi ile sonuçlanmaktadır. Bu adım, çözeltideki H^+ iyon konsantrasyonunun artması ile hızlanacağından dolayı ortam pH'ına oldukça bağımlıdır. Asidik bir ortamda, protonlar P—O—M bağlarının ayrışmasını arttırmaktadır. Bu nedenle nötr bir ortam ile

karşılaştırıldığında asidik ortam, daha yüksek oranda bir hidrasyon reaksiyonuna ve çözünmeye yol açacaktır[38].



Şekil 2.7 Hidroliz reaksiyonu [36]

Literatürde daha önce fosfat camların çözünme davranışı konusunda yapılan çalışmalarda, Bunker ve diğ., $(MO + M_2O)/P_2O_5 = 1$ ($M = Ca^{+2}, Ba^{+2}, Na^{+}, Li^{+}$) molar oranına sahip metafosfat cam kompozisyonları ile olan çalışmalarda fosfat camların çözünmesi sırasında Na^{+} - H^{+} iyon değişim reaksiyonunun, çözünme hızını sınırlayıcı basamak olduğunu öne sürmüştür [37]. Öte yandan, Gao ve diğ., çözünme hızını etkileyen basamağın hidroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği basamak olduğunu ve Na^{+} - H^{+} iyon değişim reaksiyonlarının yalnızca cam yüzeyini ıslatıp ağ yapıdaki bağların kırılma sürecini başlatmada bir rol oynadığını belirtmiştir [36]. Bununla birlikte Delahaye ve diğ., pH = 3 olan bir çözelti ortamında $(50 - x)Na_2O–xCaO–50P_2O_5$ bileşimine sahip metafosfat camlarda çözünmenin, hidroliz olmaksızın, hidratlı zincirlerin camın dışında oluşan tabakadan ayrılması şeklinde gerçekleştiği sonucuna varmıştır [38].

Bunker ve diğ; çözünme sürecini, P_2O_5-CaO-Na_2O sistemi için, kütle kaybı profillerine göre iki kinetik periyoda ayırmıştır. Buna göre; ilk aşamada çözünme oranı, DR, zamanın, t, karekökü ile doğru orantılıdır ($DR \propto t^{1/2}$) ve bu ilk aşama yüzey hidrasyonu kontrollüdür. Sonraki aşamada ise çözünme oranı zamanla lineer olarak değişmektedir ($DR \propto t$). Fosfat zincirleri tamamen su ile çevrelendiğinde, kısmen hidratlı olan zincirlerden ayrılıp çözünebilmektedirler. Bu durum da çözünmenin başlangıç aşamasında daha hızlı bir davranış göstermesi ile sonuçlanmaktadır. Çözünme işlemi ilerledikçe, hidratlı tabaka kararlı bir duruma ulaşır ve çözünme zamana bağlı lineer bir değişim gösterir. Her iki aşamada da çözünme oranı, çözelti pH'ına ve diğer iyonların çözeltideki konsantrasyonlarına bağlıdır [37]. Bununla birlikte; Bunker ve diğ.'nin modelindeki $t^{1/2}$ yasası ile yorumlanmış olan, başlangıçta lineer bir davranış göstermeyen çözünme, literatürdeki bazı çalışmalarda gözlemlenememektedir [38–40]. Bu durum, ara

yüzey özellikleri, çözeltinin derişimi, cam yüzey alanı gibi faktörlerin fosfat camların çözünme kinetiği üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu göstermektedir [41]. Delahaye ve diğ. ise Bunker ve diğ.'nin modelindeki $t^{1/2}$ yasasının aslında çözeltinin iyonik gücünün artması sonucu çözünmenin yavaşlamasından kaynaklandığını öne sürmüştür [38].

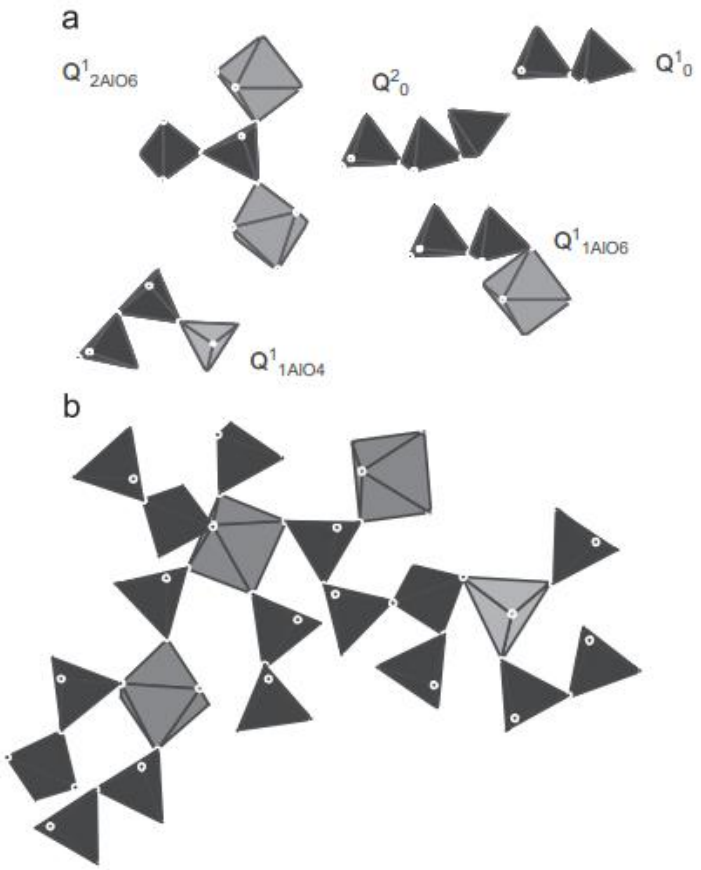
2.5.3 Fosfat Camların Çözünme Mekanizmasına Etki Eden Faktörler

Camların çözünme mekanizması oldukça kompleks olmakla birlikte; ara yüzey alanı, ara yüzey geometrisi, çözelti derişimi, sıcaklık, katalizör etkisi, karıştırma, camın ısıl geçmişi gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Ancak bu bölümde yalnızca cam kompozisyonu ve pH etkisi detaylı olarak açıklanacaktır.

Fosfat camların kimyasal kararlılığı, kompozisyonuna bağlı olarak günler mertebesinden yıllar mertebesine kadar değişebilmektedir [42]. Fosfat camların kimyasal kararlılığı, modifiye edici katyonun boyutuna, yüküne ve alan mukavemetine bağlıdır [32]. Konu ile ilgili literatürde, Knowles ve diğ., $45P_2O_5–x_1K_2O–(x\text{-}x_1)Na_2O–x_2CaO$ sisteminde yaptıkları çalışmada azalan sodyum oranına karşılık artan potasyum oranının etkisini inceleyerek sabit CaO oranında artan K_2O ile daha hızlı bir çözünme gerçekleştiğini tespit etmiş ve bu durumun Na^+ iyonuna kıyasla daha büyük bir iyonik yarıçapa sahip olan K^+ iyonunun ağ yapıyı zayıflatmasından kaynaklandığını belirtmiştir [40]. İyonik yarıçapın yanı sıra, yapılan farklı çalışmalarda tek değerlikli iyonların yerini iki değerlikli iyonların almasının çözünme oranını düşürdüğü görülmektedir [32]. Literatürde yapılan birçok çalışmada P_2O_5-Na_2O ikili sistemine Fe_2O_3, CaO ve MgO bileşenleri eklenmiş ve bu bileşenlerin camın kimyasal dayanımı üzerindeki etkisi incelenmiş ve bu modifiye edici oksitlerin yapı içerisindeki miktarlarının artmasıyla camın çözünme oranının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür [40, 43, 44]. Bununla birlikte demir (Fe^{+3}), titanyum (Ti^{+3}) ve bor (B^{+3}) gibi üç değerlikli katyonların oksitlerinin, iki değerlikli katyonlar ile karşılaştırıldıklarında camın çözünme davranışı üzerinde daha büyük bir etkiye sahip oldukları görülmüştür [39, 44, 45]. Bu durumun iki ve üç değerlikli iyonların oksitlerinin çapraz bağlar oluşturarak fosfat camın ağ yapısını güçlendirici etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ara oksitlerden olan alümina (Al_2O_3), fosfat cam yapısına eklendiğinde, cam bileşimine de bağlı olarak, kimyasal dayanımı önemli ölçüde arttırmaktadır. Al_2O_3'nın cam yapıya ilave edilmesi, Al—O—P bağlarının oluşmasıyla fosfat zincirleri arasında bir miktar çapraz

bağlanmaya neden olmakta ve bu da daha sıkı ağ yapısına sahip bir cam ile sonuçlanmaktadır. Bu bağlamda, Al^{+3} katyonlarının yapısal ortamının incelenmesi, yapı – özellik arasındaki ilişki açısından önemlidir. Yüksek Al_2O_3 oranlarında, cam yapısında çoğunlukla oktahedral AlO_6 birimi bulunurken, düşük Al_2O_3 içeriğine sahip kompozisyonlarda tetrahedral AlO_4 birimleri bulunmaktadır. Van Wüllen ve diğ. tarafından $50K_2O$-$10Al_2O_3$-$40P_2O_5$ kompozisyonuna sahip camın yapısal analizi yapılmış olup; Şekil 2.8'de bu kompozisyona ait yapısal birimlerin ve ağ yapının şematik temsili gösterilmektedir. Buradaki yapısal birimler $Q^n_{m,AlOx}$ notasyonuna göre verilmektedir (n, bağ yapan fosfat tetrahedronu sayısını, m ise fosfat birimine bağlı alümina türlerinin sayısını temsil etmektedir.)[46].



Şekil 2.8 $50K_2O$ – $10Al_2O_3$ – $40P_2O_5$ camına ait a) yapısal birimler ve b) ağ yapısı [46]

Ağ yapıyı modifiye eden oksitlerin ve ara oksitlerin yanı sıra, cam kompozisyonundaki ağ yapıcı olan fosfat oranı da camın çözünme davranışı üzerinde oldukça etkilidir. Önceki bölümde açıklandığı üzere, P_2O_5 içeriği molce %50'den yüksek olan camlar ultrafosfat

cam olarak adlandırılmaktadır ve Q^3 yapısal birimlerinden oluşan bir ağ yapısına sahiptir. Yapısında molce %50 P_2O_5 bulunduran camlar ise metafosfat camları olarak sınıflandırılmakta uzun zincirlerden oluşan bir ağ yapısına sahiptir. Polifosfat kompozisyonuna sahip camlar ise içeriklerinde molce %50'den az P_2O_5 bulundurmaktadır ve ağ yapıda $P_2O_7^{-4}$ birimleri (Q^1 dimerleri) ve ortofosfat (Q^0) grupları mevcuttur. P_2O_5 içeriği molce %40' dan az olan camların özellikleri ağ yapıcıdan ziyade ağ yapıyı modifiye eden oksitlere bağlı olarak değişmektedir. Bu tür camlar, metafosfat ve ultrafosfat camlara göre daha yavaş bir çözünme göstermektedir [47]. Cam kompozisyonu, ultrafosfattan polifosfata doğru gittikçe camın kimyasal dayanımında bir artış meydana gelmektedir. Bu durum; uzun fosfat zincirlerinin, daha küçük fosfat gruplarına kıyasla, hidrasyona karşı daha hassas olmalarından kaynaklanmaktadır [32]. Döhler ve diğ.'nin yapmış olduğu çalışmada P_2O_5-CaO-Na_2O üçlü sisteminde P_2O_5 molce %55 ile %35 arasında değiştirilmiş ve değişimin çözünme davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fosfat içeriği azaldıkça yapıda kısa fosfat zincirleri oluşmaya başlamış ve bunun bir sonucu olarak da tris tampon çözeltisi (pH=7,6) içerisindeki camların çözünme oranları, 24 saat için de %90'dan %15'e kadar düşmüştür [28].

Fosfat camların çözünme davranışı ortam pH'ına karşı oldukça hassastır. Asidik çözeltilerde, fosfat camların çözünme oranında hızlı bir artış gözlemlenmektedir. Bu durum camın çözünmesinde etkili olan hidroliz reaksiyonunda H^+ iyonlarının doğrudan rol oynamasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde, bazik bir ortam içerisindeyken de çözünme oranında bir artış söz konusudur. Fakat bazik ortamın çözünmedeki artışa etkisi, asidik ortamdakine kıyasla daha azdır [32].

Camların fosfat içeriğinin çözelti pH'ı üzerinde de etkili olduğu bilinmektedir. P_2O_5-CaO-Na_2O üçlü sisteminde P_2O_5 miktarındaki değişimin camın çözünme davranışı üzerindeki etkisini inceleyen Döhler ve diğ., yüksek fosfat oranına sahip camların çözelti pH'nı düşürdüğünü, fakat fosfat miktarı düştükçe pH değerinin daha az değiştiğini gözlemlemişlerdir. Buradan yola çıkarak, sulu çözeltilerde uzun zincirlerden oluşan bir ağ yapısına sahip olan fosfat camların çözünmesinde P—O—P bağlarının hidrolizinin büyük ölçüde etkili olması nedeniyle çözelti pH'ının düştüğü belirtilmiştir. Bunula birlikte, kısa zincir ve halkalardan oluşan bir yapıya sahip olan camın çözünmesi hidrasyon ve hidroliz reaksiyonlarının kombinasyonları ile gerçekleşeceğinden çözelti pH'ında çok büyük bir değişime yol açmadığı tespit edilmiştir [28].

2.6 Fosfat Esaslı Kontrollü Salınımlı Cam Gübre

Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, konrollü salınımlı cam gübre olarak ticarileşmiş bir ürün olmamakla birlikte özellikle son dönemde bu konu üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmaya başlamıştır. Bu anlamda fosfat camlar, geniş bir aralıkta değiştirilebilen kimyasal dayanımları ile cam gübre çalışmalarında çokça ilgi görmeye başlamışlardır.

Waclawska ve diğ.'nin yaptıkları çalışma kapsamında K_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2-Mikro element (Mn, Cu, B, Mo, Zn, Fe) sistemi incelenmiş ve bileşim değiştirilerek 10 adet cam üretilmiştir. Sonrasında bu camlar, %2 sitrik asit içeren çözeltiler içerisine konarak ICP-AES metodu ile çözünme davranışları incelenmiştir. Çalışma sonunda K_2O ve P_2O_5 oranlarının artmasıyla camın çözelti içerisinde daha kolay çözündüğü, CaO ve MgO oranlarının artmasıyla ise çözünmenin daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür [48].

Waclawska ve diğ.'nin 2011 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada ise, K_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2 içeren cam sisteminde MgO/CaO oranı sabit tutularak yapıdaki P_2O_5 oranı değiştirilirken; kompozisyona Fe_2O_3 ilavesi yapılmıştır. Sonuç olarak, yapıda kimyasal açıdan daha kararlı P—O—Fe^{+3} ve P—O—Fe^{+2} bağlarının artması ile camın kimyasal dayanımının da arttığı belirtilmiştir [49].

Ivanenko ve diğ., yaptıkları çalışma kapsamında P_2O_5-K_2O-MgO-CaO cam sisteminde fosfat oranını değiştirmiş ve sisteme molce %1,5-8,3 arası değişen miktarlarda SiO_2 eklemiştir. Üretilen camların çözünme davranışları geometrik şekillerine ve çözünme koşullarına göre dört farklı teknik ile incelenmiştir. Çözücü olarak hem saf su hem de %2'lik sitrik asit çözeltisi kullanılmış, çözünme süresi boyunca ağırlık kaybı ve pH takibi yapılmıştır [42].

Lee ve diğ.'nin 2005 yılında gerçekleştirdiği çalışmada, P_2O_5-K_2O-CaO üçlü sisteminde, molce %40, 50 ve 60 P_2O_5 içeren üç set numune üretilmiş ve bu üç setin her birinde K_2O oranı düşürülürken CaO oranı arttırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda cam içerisindeki fosfat oranının düşmesi ile çözünmenin daha yavaş gerçekleştiği ve pH değişiminin çözünme boyunca daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra yapıdaki CaO oranının artması ile çözünmenin yavaşladığı tespit edilmiştir. Çalışma sonunda ise, çözünme davranışını 40P_2O_5-30K_2O-30CaO kompozisyona sahip cam çeltik ve marul yetiştirmek amacıyla kullanılmış ve etkileri kimyasal gübrenin kullanımı ile kıyaslanmıştır. Cam

gübrenin kullanıldığı ürünlerin kalitesinin kimyasal gübrenin kullanıldıkları ile aynı olduğu gözlemlenmiştir [50].

Faivre ve diğ. ise, P_2O_5-K_2O-Na_2O üçlü cam sisteminde belirlenen bir bileşime sırasıyla CaO ve Al_2O_3 eklemiştir. Bulk halinde üretilen camların çözünme testi saf su içerisinde belirli aralıklarla ağırlık ölçümü yapılarak gerçekleştirilirken; toz haline getirilen camlar da saf su içerisine bırakılmış ve belirli periyotlarda pH takibi yapılmıştır. Cam yapısına eklenen CaO ve Al_2O_3 bileşenlerin çözünmeyi yavaşlatıcı yönde etki gösterdiği görülmüştür. Sadece CaO'in molce %30 oranında eklendiği cam bir ay sonunda %10'luk bir çözünme gösterirken; sadece Al_2O_3' nın molce %8 ilave edilmesi ile bu oranın bir ay sonunda %1'e düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak Al_2O_3'nın fosfat camın kimyasal dayanımı üzerindeki etkisinin CaO' e göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir [51].

Tamayo ve diğ. tarafından Victoria projesi kapsamında yapılan çalışmada ise, K_2O- Al_2O_3-CaO-P_2O_5-SiO_2 sisteminde sabit P_2O_5/K_2O oranı korunarak diğer bileşenlerin miktarları sırasıyla değiştirilmiştir. Üretilen her bir cam ve günümüzde yaygın olarak kullanılan NPK (azot-fosfor-potasyum) gübre saf su içerisine bırakılarak çözünme davranışları ICP-AES kullanılarak incelenmiş ve sonuçları kıyaslanmıştır. İnceleme sonucunda molce %29SiO_2-%5CaO-%7Al_2O_3-%30P_2O_5-%25K_2O-%4(S, Mg, Mn, Fe, Zn, B) bileşimine sahip camın en iyi sonucu verdiği tespit edilmiş ve 1 hektar alanda domates yetiştirmek için uygulanmıştır. Eş zamanlı olarak 1 hektarlık başka bir alanda ise NPK gübre uygulaması yapılarak domates yetiştirilmiştir. Cam gübrenin uygulandığı durumda, toprağa azot sağlamak amacı ile ilaveten CAN (kalsiyum amonyum nitrat) gübresi de kullanılmıştır. Hasat sonrası elde edilen ürünlerin yaprakları ve meyveleri analiz edilerek besin elementi içerikleri karşılaştırılmış, ayrıca toprak analizleri üzerinden de bir karşılaştırma yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları arasında çok büyük bir fark tespit edilmemiştir. Elde edilen ürün miktarı incelendiğinde ise NPK kullanılan alandan alınan ürün miktarı 119,960 kg/ha iken, cam gübrenin kullanıldığı toprak için bu değerin 148,720 kg/ha olduğu görülmektedir. Çalışma sonucunda uygun bileşime sahip cam gübre kullanımı ile birim alandan aynı kalitede daha fazla ürün elde edildiği tespit edilmiştir [52].

3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında; fosfat esaslı farklı cam kompozisyonlarına ait numuneler geleneksel ergitme-döküm yöntemi ile üretilmiş, elde edilen cam numuneler fiziksel, ısıl ve yapısal olarak incelenmiş, cam numunelerin farklı çözücü ortamlarında göstermiş oldukları çözünme davranışları takip edilmiş ve bileşim değişikliğinin camın kimyasal kararlılığı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, domates bitkisinin gelişimi için kullanılmak üzere en uygun olduğu düşünülen cam gübre kompozisyonu belirlenmiş ve bu kompozisyon içerisine bitkinin ihtiyaç duyduğu mikro elementler de katkılandırılmıştır. Mikro element katkılı ve katkısız cam kompozisyonlarına ait numuneler domates bitkisi yetiştirmek amacıyla kullanılarak, elde edilen cam gübrenin bitki gelişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.1 Numunelerin Üretimi

Cam numunelerin üretimi aşamasında, başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta P_2O_5 (%99,0, Sigma Aldrich), $CaCO_3$(%99, Merck - Suprapur), Na_2CO_3(%99,5, Alfa Aesar), K_2CO_3(%98,5, Sigma Aldrich), MgO (%98, Sigma Aldrich), Al_2O_3 (%99,9, Alfa Aesar), SiO_2 (%99,8, Sigma Aldrich), ZnO(%99, Merck – Supelco), CuO(%99, Alfa Aesar), Fe_2O_3(%99,5, Alfa Aesar), MoO_3(%99,95, Alfa Aesar), MnO (%95, Honeywell-Riedel de Haen) ve H_3BO_3 (%99,9, Zag Kimya) tozları kullanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan toprak alkali ve alkalilerin karbonatlı bileşikleri ergime esnasında kalsine olarak oksit haline dönüşmüştür. Numune üretiminde yer alan oksitli bileşiklerin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Numune üretiminde yer alan oksitli bileşiklerin özellikleri

Bileşen	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk	Ergime noktası	Kaynama noktası	Kristal yapı
	(g/mol)	(g/cm^3)	(°C)	(°C)	
P_2O_5	141,94	2,3	340	360	Ortorombik
CaO	56,08	3,34	2572	2850	Kübik
Na_2O	61,979	2,27	1132	1950	Kübik
K_2O	94,2	2,35	T > 340°C, bozunma	-	Kübik
MgO	40,30	3,58	2852	3600	Kübik
Al_2O_3	101,96	3,95	2072	2977	Hegzagonal
SiO_2	60,08	2,65	1710	2230	Trigonal
MnO_2	86,94	5,03	T > 535°C, bozunma	-	Rutil
Fe_2O_3	159,69	5,25	T > 1565°C, bozunma	-	Trigonal
ZnO	81,37	5,6	1974	2360	Vürtzit
B_2O_3	69,63	2,46	450	1500	Trigonal
CuO	79,545	6,315	1326	2000	Monoklinik
MoO_3	143,95	4,70	802	1155	Ortorombik

Numune üretimi sırasında, kullanılan hammaddelerin molar ağırlıkları esas alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Numunelerin isimlendirilmesi ise, bileşenlerin baş harfleri ve

teorik mol yüzdeleri yan yana yazılarak yapılmıştır. Numune kodları bileşimleri ile birlikte Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.2 Cam numune kodları ve bileşimleri

Numune Kodu	Bileşim (%mol)						
	P_2O_5	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
P50C20K30	50	20	-	30	-	-	-
P50C20N15K15	50	20	15	15	-	-	-
P50C20N30	50	20	30	-	-	-	-
P50C20M7,5N7,5K15	50	20	7,5	15	7,5	-	-
P50C20M15K15	50	20	-	15	15	-	-
P45C20A5N15K15	45	20	15	15	-	5	-
P40C20A10N15K15	40	20	15	15	-	10	-
P45C20S5A5N12,5K12,5	45	20	12,5	12,5	-	5	5

Tablo 3.3 Mikro element katkılı içeren cam numune kodu ve bileşimleri

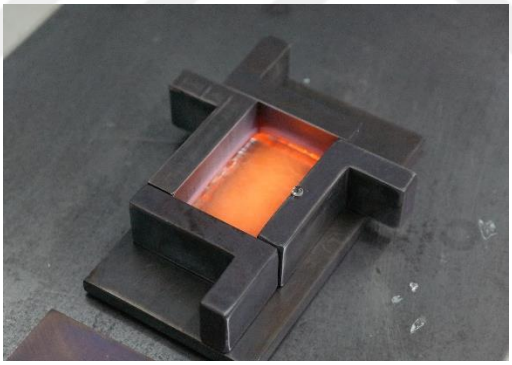
Numune Kodu	Bileşim (%mol)											
	P_2O_5	CaO	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	MnO_2	Fe_2O_3	ZnO	B_2O_3	CuO	MoO_3
P45C20S5A5N12,5K12,5-M	44,5	20	12	12	4,5	5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Cam numunelerin üretimi amacıyla, belirlenen bileşimlere göre, hammaddeler Precisa™ 10^{-4} hassasiyetteki hassas terazide tartılmış ve agat havan içerisinde karıştırılarak homojen bir toz karışımı elde edilmiştir (Şekil 3.1). Hazırlanan toz karışımları; Protherm PLF 160/9 fırın içerisinde ergitilmiş olup; kompozisyondaki değişime bağlı olarak, bazı numuneler için, üretim sürecine 700 °C'de 30 dakikalık ön ısıtma basamağı eklenmiştir. Ergitme işlemi farklı bileşimdeki numuneler için 20 ve 60 dakikada gerçekleştirilmiş ve ergime sıcaklığı 1000 °C – 1300 °C arasında değiştirilmiştir.



Şekil 3.1 Toz tartımı ve toz karışımının hazırlanması

Ergitme işleminin ardından, numuneler önceden ısıtılmış paslanmaz çelik kalıba dökülmüş ve sonrasında Protherm PLF 120/5 fırın içerisinde 250 °C – 380 °C arasında değişen sıcaklıklarda 3 saat boyunca gerilim giderme tavlamasına tabii tutulmuştur (Şekil 3.2). Tavlama işleminin ardından numuneler fırın içerisinde kontrollü olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 3.2 Döküm sonrası numune görünümü

Karakterizasyon aşamasının öncesinde, elde edilen numunelerin bir yüzeyi sırasıyla 320, 800, 1200 ve 2500'lük zımpara kağıtları ile zımparalanmış ve elmas pasta (Struers – diaduo-2) ile parlatılmıştır.

3.2 Numunelerin Kimyasal Analizi

Üretim sırasında bileşimde herhangi bir sapma olup olmadığını tespit etmek amacıyla, seçilen numuneler için, X–ışını floresans spektrometresi (XRF) yöntemi kullanılarak numunelerin kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan toz numuneler, 1/3 oranında selüloz ile karıştırılmış ve ardından preslenerek Rigaku – ZSX Primus II model XRF cihazı ile analiz edilmiştir.

3.3 Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen numunelerin kompozisyonlarına bağlı olarak cam yapısında meydana gelen değişimleri yorumlamak amacıyla; yoğunluk, ρ, molar hacim, V_M, oksijen molar hacmi, V_O, oksijen paketlenme yoğunluğu, OPD, değerleri hesaplanmıştır.

Cam numunelerin yoğunlukları, hassasiyeti 10^{-4} olan hassas terazide Arşimet metodu kullanılarak 3 tekrarlı ölçüm ile belirlenmiş olup, daldırma sıvısı olarak etanol kullanılmıştır. Cam numunelerin yoğunlukları Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{W_{Hava}}{W_{Hava} - W_{Etanol}} \times \rho_{Etanol} \tag{3.1}$$

Denklemde belirtilen ρ camın yoğunluğunu, ρ_{Etanol} daldırma sıvısı olarak kullanılan etanolün yoğunluğunu, W_{Hava} camın havadaki ağırlığını ve W_{Etanol} ise camın etanol içerisindeki ağırlığını ifade etmektedir.

Cam numunelerin molar hacimleri, V_M, Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_M = \frac{\sum X_i M_i}{\rho} \tag{3.2}$$

Denklem uyarınca X_i bileşenlerin mol kesrini, M_i bileşenlerin molekül ağırlığını ve ρ numunenin yoğunluğunu ifade etmektedir.

Cam numunelerin oksijen molar hacimleri, V_O, Denklem 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_O = \left(\frac{\sum X_i M_i}{\rho}\right)\left(\frac{1}{\sum X_i n_i}\right) \tag{3.3}$$

Denklem uyarınca X_i bileşenlerin mol kesrini, M_i bileşenlerin molekül ağırlığını, ρ numunenin yoğunluğunu ve n_i her bir oksitteki oksijen atomu sayısını ifade etmektedir.

Cam numunelerin oksijen paketlenme yoğunlukları, OPD, Denklem 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\mathrm{OPD} = 1000\mathrm{C}\left(\frac{\rho}{\mathrm{M}}\right) \tag{3.4}$$

Denklemde verilmiş olan C her bileşim için oksijen atomu sayısı, ρ yoğunluğu ve M molekül ağırlığını ifade etmektedir.

3.4 Numunelerin Isıl Analizi

Elde edilen cam numunelerin ısıl özellikleri diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ile tespit edilmiştir. Numunelerin ısıl analizleri EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı ile gerçekleştirilmiş olup; 25 ± 1 mg 'lık toz numuneler alüminyum potalar içerisinde, N atmosferinde 550 °C 'ye kadar 10 °C/dk 'lık bir hızla ısıtılmıştır. Gerçekleştirilen ısıl analiz sonucunda numunelerin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset (T_c) ve pik (T_p) sıcaklıkları ve ısıl kararlılık (ΔT) değerleri tespit edilmiştir. Cam numunelerin kristalizasyona karşı gösterdikleri direncin bir ölçütü olan ısıl kararlılık değerleri, kristalizasyon onset sıcaklığı ile cam geçiş sıcaklığı arasındaki fark alınarak, $\Delta T = T_c - T_g$, hesaplanmıştır.

3.5 Numunelerin Yapısal Analizi

Numunelerin yapısal analizleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Cam numunelerin FTIR spektrumları Bruker Hyperion 3000 model FTIR cihazı kullanılarak, 400 – 4000 cm^{-1} dalga numarası aralığında ve reflektans modunda elde edilmiştir.

P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin FTIR analizi, toz numuneden, Bruker Vertex 70 cihazı kullanılarak Pt ATR ile 400 – 4000 cm^{-1} dalga numarası aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.6 Numunelerin Çözünme Davranışlarının İncelenmesi

3.6.1 Ağırlık Kaybı İncelemeleri

Sentezlenen numunelerin çözünme davranışlarının incelenmesi amacıyla, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi olmak üzere iki farklı ortamda, zamana bağlı ağırlık kaybı takibi gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan saf su nötr bir ortamı temsil ederken; %2'lik

sitrik asit çözeltisi, besin elementlerinin kök bölgesinden bitki bünyesine alındığı ortamın pH değerini simüle etmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Numunelerin %2'lik sitrik asit ve saf su içerisindeki ağırlık kaybı incelemeleri

Ağırlık kaybı incelemeleri amacıyla elde edilen numuneler, numune ağırlığı/çözücü ağırlığı = 0,1 oranına bağlı olarak, her iki çözücü ortamı içerisine de bırakılmıştır. Çözücü ortamına bırakılan numunelerin ağırlıkları; ilk gün 0,5, 1 ve 2 saat, sonrasında bir hafta boyunca 24 saat aralıklarla ve ilerleyen süreçte de haftada bir defa olmak üzere takip edilmiştir. Cam numunelerin, çözünme oranları Denklem 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$DR = \frac{W_i - W_s}{A \times t} \tag{3.5}$$

Denklem uyarınca DR (dissolution rate) çözünme oranını, W_i numunenin ilk ağırlığını, W_s numunenin son ağırlığını, A numunenin başlangıçtaki yüzey alanını ve t ise çözelti içerisinde kaldığı zamanı ifade etmektedir.

3.6.2 pH İncelemeleri

Numunelerin çözünmeleri süresince çözücü ortamın pH takibi WTW İnolab pH/cond 720 model pH metre ile ±0,005 hassasiyette gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerde meydana gelen pH değişimleri; çözünmenin ilk haftası 24 saat aralıklarla, sonrasında ise haftada bir defa olmak üzere belirli periyotlarla ölçüm alınarak takip edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Çözücülerin pH takibi

3.6.3 İyon Salınımı Ölçümleri

Çözünme sırasında, cam numuneden zamana bağlı olarak salınan iyon miktarını belirlemek amacıyla farklı çözücüler kullanılarak iki ayrı deney seti oluşturulmuştur. %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf suyun kullanıldığı iki çözücü ortamı için; 1, 2, 3 ve 4 hafta sonunda çözeltiye geçen iyonların miktarları indüktif eşleşmiş plazma – optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir. Perkin Elmer Avio 200 model ICP-OES cihazı kullanılarak gerçekleştirilen analiz öncesinde standart çözeltiler kullanılarak 4 noktada kalibrasyon yapılmış olup; her bir ölçümden önce %2'lik sitrik asit çözeltisi için 100 kat seyreltme uygulanırken, saf su için herhangi bir seyreltme işlemi gerçekleştirilmemiştir.

3.7 Saksı Deneyleri

Seçilen cam gübre kompozisyonunun domates bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla saksı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol setlerini de içerecek şekilde 4 farklı saksı deneyi kurgulanmıştır. Bu amaçla, 4 adet çeri domates fidesi 3 litrelik saksılara dikilmiştir. Şekil 3.5 'te saksı deney düzeneği görülmektedir. Buna göre, 1. saksı gübre içermemekte, 2. saksı belirlenen ana kompozisyona ait cam gübre, 3. saksı mikro element katkılı cam gübre ve 4. saksı kimyasal gübre (NPK) içermektedir. Saksı deneylerinde kullanılan mikro element katkılı ve katkısız cam gübreler 0,25-0,50 mm tane boyut aralığında öğütülerek toprakla homojen bir şekilde karıştırılmış olup, cam gübre miktarları domates bitkisinin gelişimi süresince bünyesine aldığı element

miktarları ve belirlenen cam gübre kompozisyonunun çözünme deneyi sonuçları uyarınca hesaplanmıştır. Bununla birlikte, her bir saksı bitki yetiştirme amacıyla kullanılan tam spektrum led lambalar ile aydınlatılmış olup; ortamın sıcaklığı ve nem oranı TT-Technic HTC-I saatli nem ölçer ve termometre ile takip edilmiştir. Bitki gelişimi sırasında fidelerin boyları haftalık periyotlarda ölçülerek boylarında meydana gelen değişim kaydedilmiş, elde edilen meyve sayısı, ağırlığı, ortalama yaprak boyutu ve ortalama gövde kalınlığı belirlenmiştir.



Şekil 3.5 Saksı deneyi düzeneği

4

DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemlerinde değişen bileşimlerde üretilen tüm cam numunelerin makro görüntüleri, fiziksel, ısıl, yapısal analiz sonuçları ve çözünme davranışları ayrıntılı olarak verilmektedir.

4.1 P50C20K30 Numunesi

Molce %50 P_2O_5, %20 CaO ve %30 K_2O içeren P50C20K30 numunesi; ergitme-döküm işlemi sonunda homojen görünümlü, saydam ve renksiz olarak elde edilmiştir. Elde edilen numunenin makro fotoğrafı Şekil 4.1'de verilmiştir.



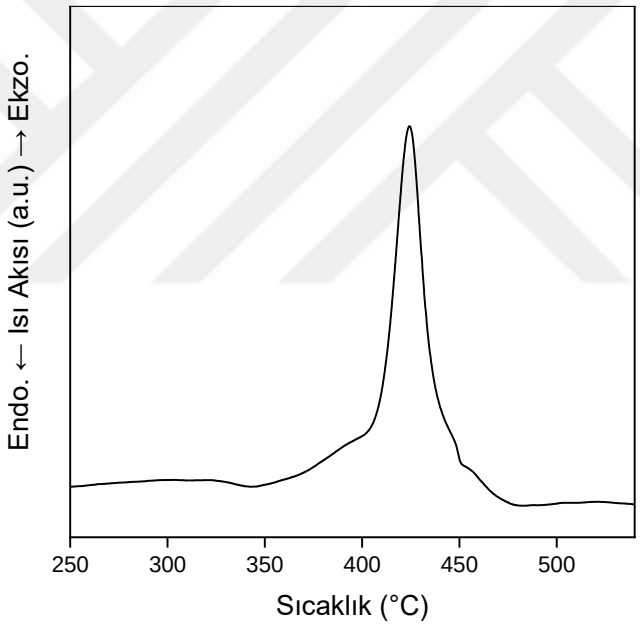
Şekil 4.1 P50C20K30 numunesinin makro görünümü

P50C20K30 numunesinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yoğunluk değeri ölçülmüş ve 2,481 g/cm^3 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen yoğunluk değeri kullanılarak numunenin; molar hacmi, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu hesaplanmış ve O/P oranı ile birlikte Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 P50C20K30 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	V_O (cm³/mol)	OPD (mol/L)
P50C20K30	2,481	2,523	44,52	15,35	67,39

P50C20K30 numunesinin, ısıl karakterizasyonu DTA analizi ile gerçekleştirilmiş olup, analiz sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir. Elde edilen DTA termogramında cam geçiş reaksiyonunun yanı sıra bir adet ekzotermik reaksiyon tespit edilmiştir. Analiz sonucunda, cam geçiş, kristalizasyon onset ve pik sıcaklık değerleri ve numunenin hesaplanan ısıl kararlılık değeri Tablo 4.2'de verilmiştir.

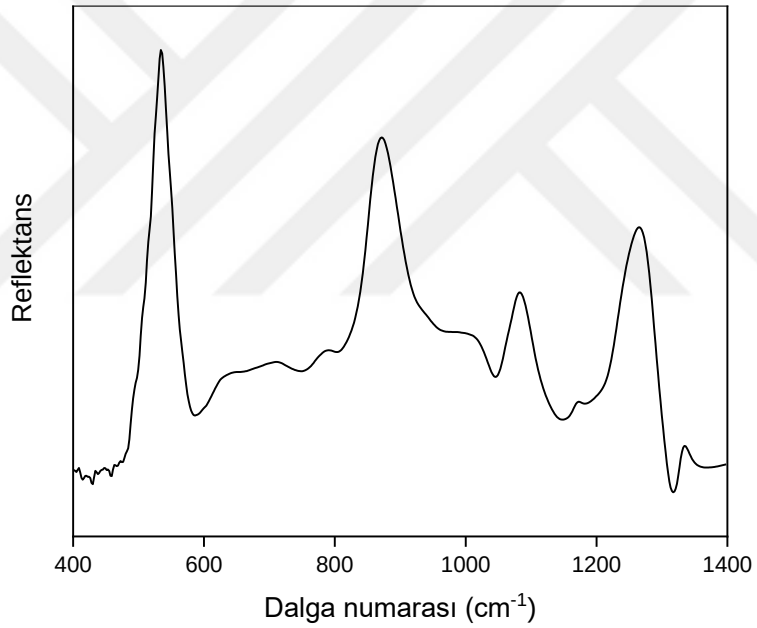


Şekil 4.2 P50C20K30 numunesinin DTA termogramı

Tablo 4.2 P50C20K30 numunesinin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) ve ΔT değerleri

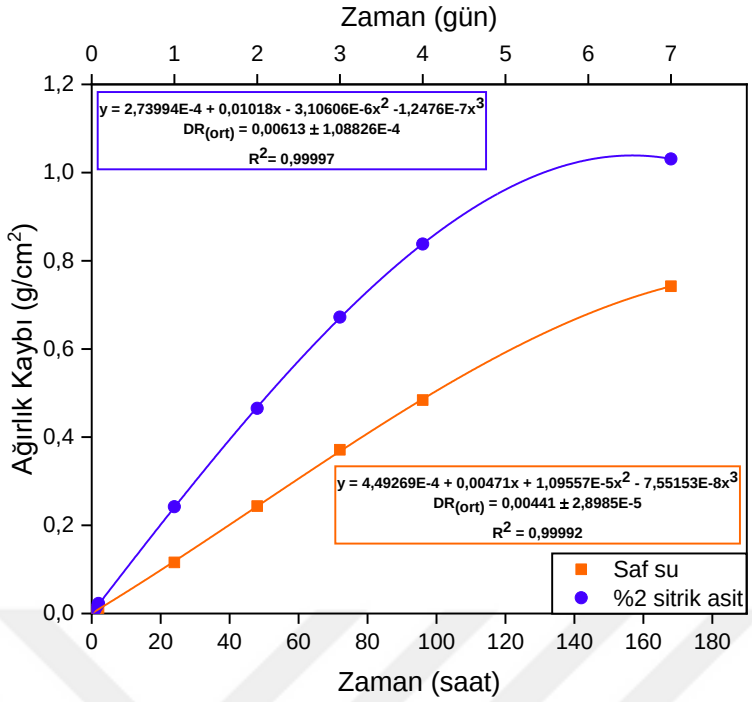
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)
P50C20K30	332	403	423	71

P50C20K30 numunesinin yapısal karakterizasyonu amacıyla yapılan FTIR analizi sonucu Şekil 4.3'te verilmiştir. Spektrumda gözlemlenen 534 cm^{-1} dalga numarasında bulunan pikin O═P—O veya P—O—P bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklandığı, 600-800 cm^{-1} aralığında gözlemlenen zayıf piklerin ise Q^2 birimine ait P—O—P bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. 872 cm^{-1} ve 1012 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen pikler ise Q^2 birimine ait olan, lineer ve halkasal yapılardaki P—O—P bağlarını temsil etmektedir. Bununla birlikte, 1083 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pik Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun titreşiminden kaynaklanırken; 1174 ve 1265 cm^{-1} dalga numaralarında bulunan pikler Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimine aittir. Ek olarak, 1336 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pikin ise Q^3 yapısal birimine ait P═O bağının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [53–56].



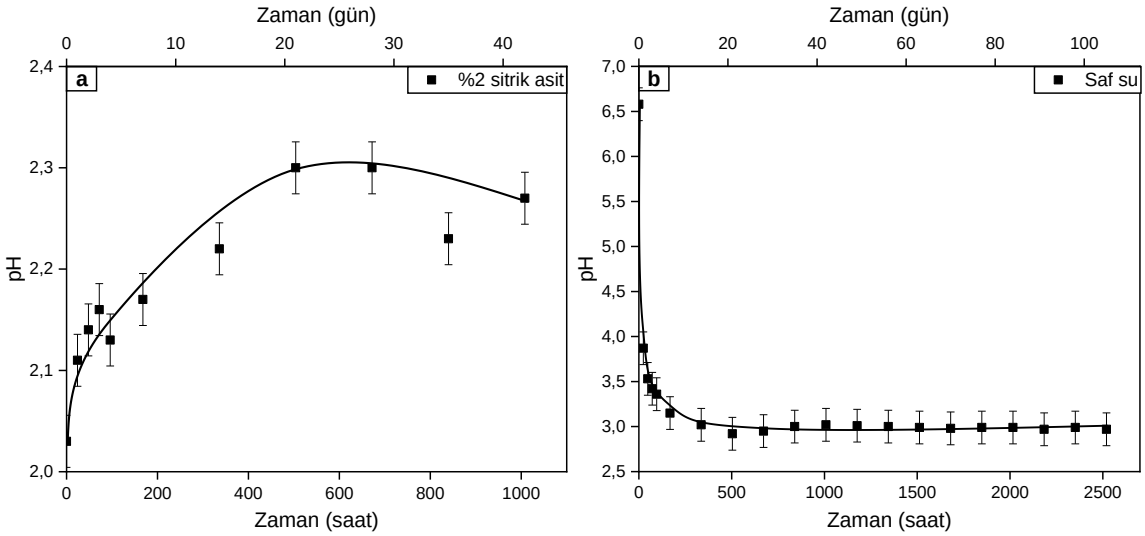
Şekil 4.3 P50C20K30 numunesinin FTIR spektrumu

P50C20K30 numunesinin çözünme davranışının belirlenmesi amacıyla, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilen ağırlık kaybı takipleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Numunenin her iki çözücü ortamında sahip olduğu ortalama çözünme oranları elde edilen grafikler kullanılarak hesaplanmış, sırasıyla, saf su için 4,41E-03 $g/cm^2.s$ ve %2'lik sitrik asit çözeltisi için 6,13E-03 $g/cm^2.s$ olarak tespit edilmiştir.



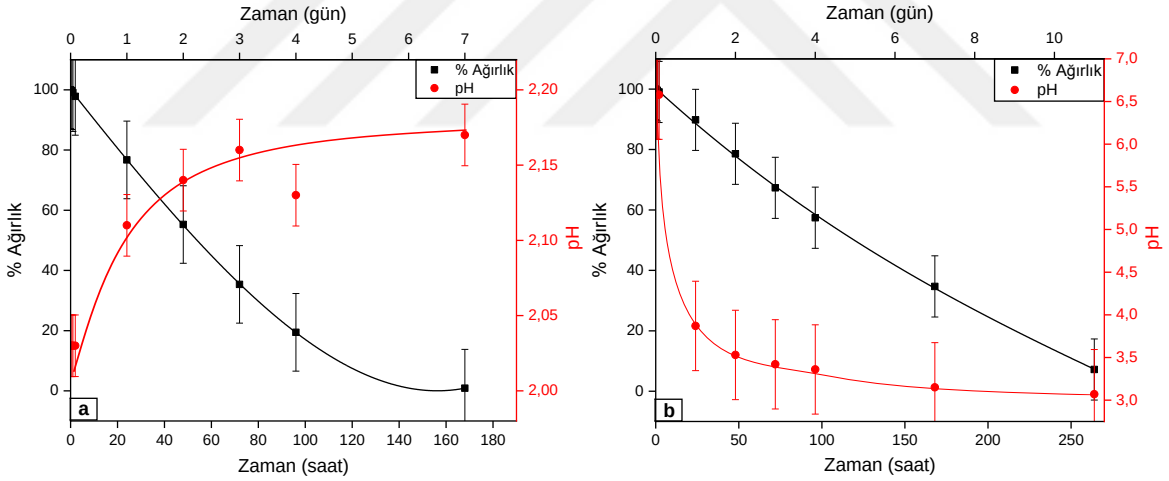
Şekil 4.4 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P50C20K30 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı

P50C20K30 numunesinin çözünmesi sırasında, çözücülerde meydana gelen pH değişimleri takip edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiştir. P50C20K30 numunesinin çözünmesi süresince %2'lik sitrik asit çözeltisinin pH değeri 2-2,3 aralığında değişim göstermiş olup; çözünmenin ilk safhalarında pH değerlerinde bir artış gözlemlenmiş, ancak çözünmenin ilerlemesi ile çözelti pH'ı 2,26 ± 0,02 seviyesinde seyretmiştir. Numunenin saf su içerisinde çözünmesi ile, çözücü pH değerinin ilk 24 saat içerisinde 3,87'ye ulaşarak asidik bölgeye kaydığı tespit edilmiş olup, zaman ilerledikçe pH değerinin 2,99 ± 0,005 seviyesinde seyrettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği

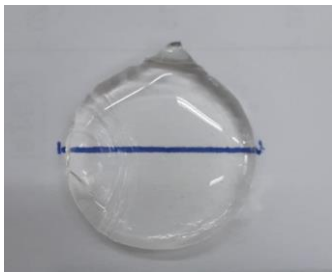
P50C20K30 numunesinin, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki % ağırlık değişimi ile çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 P50C20K30 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği

4.2 P50C20N15K15 Numunesi

P50C20N15K15 numunesi uygulanan döküm koşulları sonucunda homojen görünümlü, saydam ve renksiz olarak elde edilmiştir. Numuneye ait makro fotoğraf Şekil 4.7'de verilmiştir.



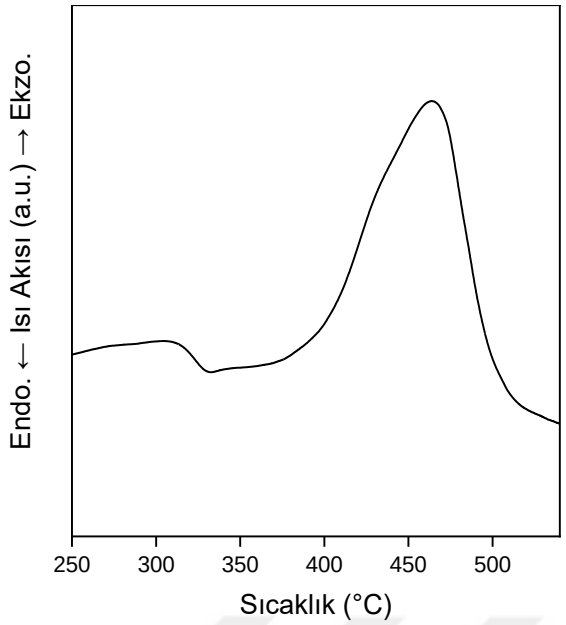
Şekil 4.7 P50C20N15K15 numunesinin makro görünümü

P50C20N15K15 numunesinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla yoğunluğu ölçülmüş olup, yoğunluk değeri 2,539 g/cm^3 olarak tespit edilmiştir. Ölçülen yoğunluk değeri kullanılarak numunenin; molar hacim, oksijen molar hacmi, oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmış ve tespit edilen O/P değeri ile birlikte Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 P50C20N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

	ρ (g/cm^3)	ρ_{Teorik} (g/cm^3)	V_M (cm^3/mol)	V_O (cm^3/mol)	OPD (cm^3/mol)
P50C20K15N15	2,539	2,511	41,59	13,86	72,12

P50C20N15K15 numunesinin ısıl karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen DTA analizinin sonucu Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen termogramda, cam geçiş reaksiyonundan kaynaklanan endotermik adım değişiminin yanı sıra bir adet ekzotermik pik gözlemlenmiştir. DTA analizi sonucunda; cam geçiş, kristalizasyon onset ve pik değerleri tespit edilmiş ve numunenin ısıl kararlılık değeri hesaplanarak Tablo 4.4'te verilmiştir.

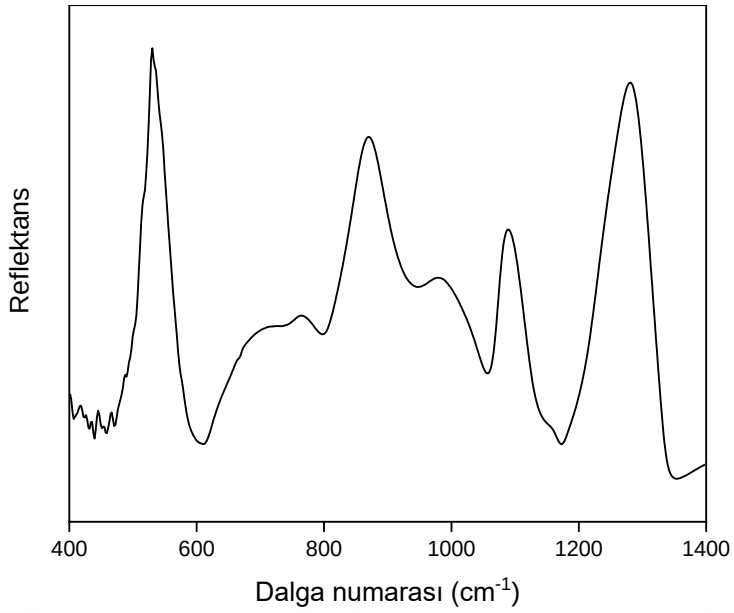


Şekil 4.8 P50C20N15K15 numunesinin DTA termogramı

Tablo 4.4 P50C20N15K15 numunesinin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) ve ΔT değerleri

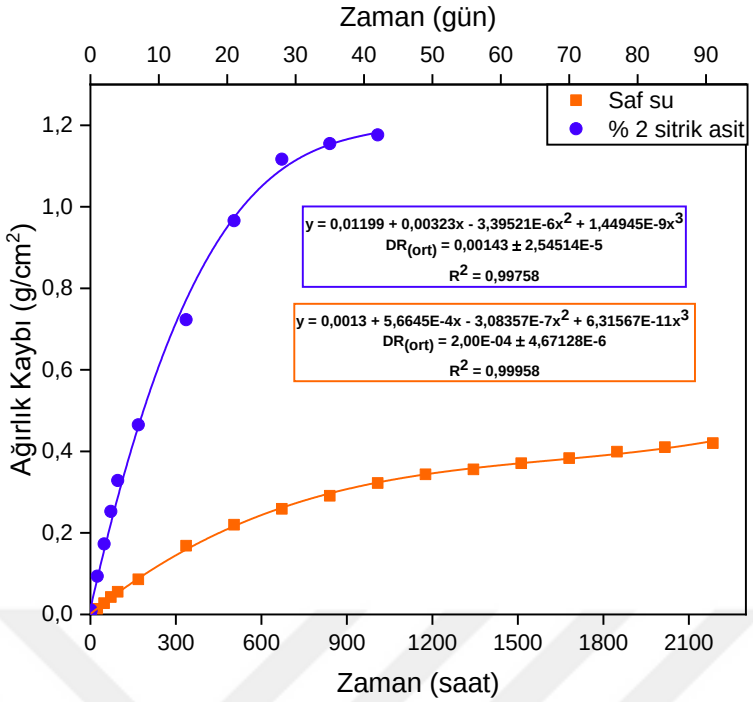
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)
P50C20N15K15	313	388	463	75

P50C20N15K15 numunesinin yapısal karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu Şekil 4.9'da verilmiştir. Spektrumda gözlemlenen 529 cm^{-1} dalga numarasında bulunan pikin O═P—O veya P—O—P bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiş olup; 600-800 cm^{-1} aralığında gözlemlenen iki adet zayıf pikin Q^2 birimine ait P—O—P bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, 872 cm^{-1}'de gözlemlenen pik ve 981 cm^{-1}'de oluşan omuz Q^2 yapısal birimine ait olan lineer ve halkasal yapıdaki P—O—P bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ek olarak, 1087 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pik Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanırken; 1280 cm^{-1} dalga numarasında oluşan şiddetli pik Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir [53–55].



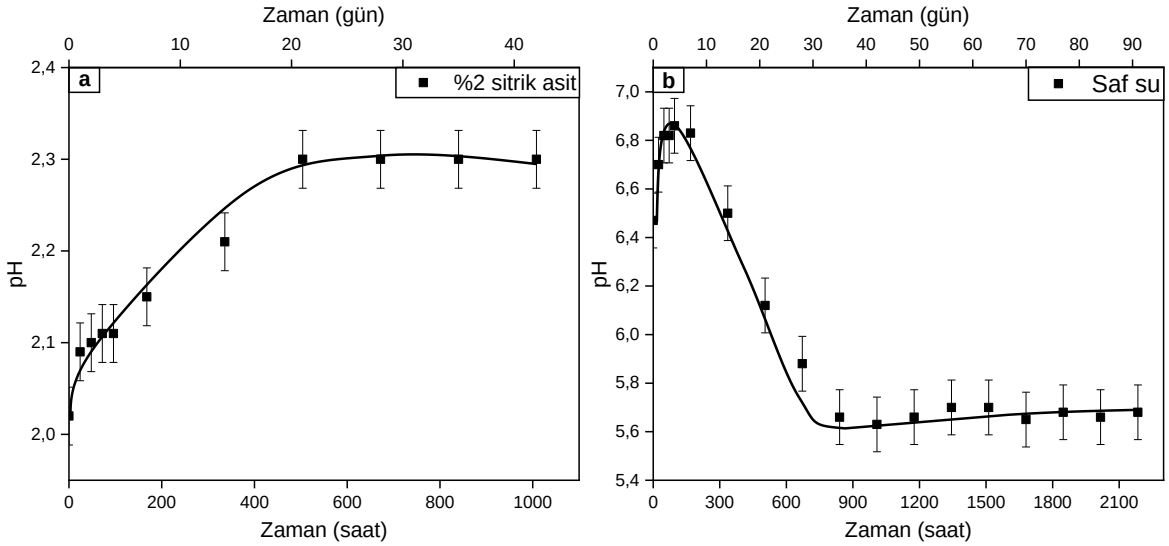
Şekil 4.9 P50C20N15K15 numunesinin FTIR spektrumu

P50C20N15K15 numunesinin çözünme davranışının incelenmesi amacıyla iki farklı çözücü ortamında gerçekleştirilen ağırlık kaybı incelemelerinin sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir. Numunenin ortalama çözünme oranları saf su için 2,00E-04 g/cm^2.s ve %2'lik sitrik asit çözeltisi için 1,43E-03 g/cm^2.s olarak tespit edilmiştir.



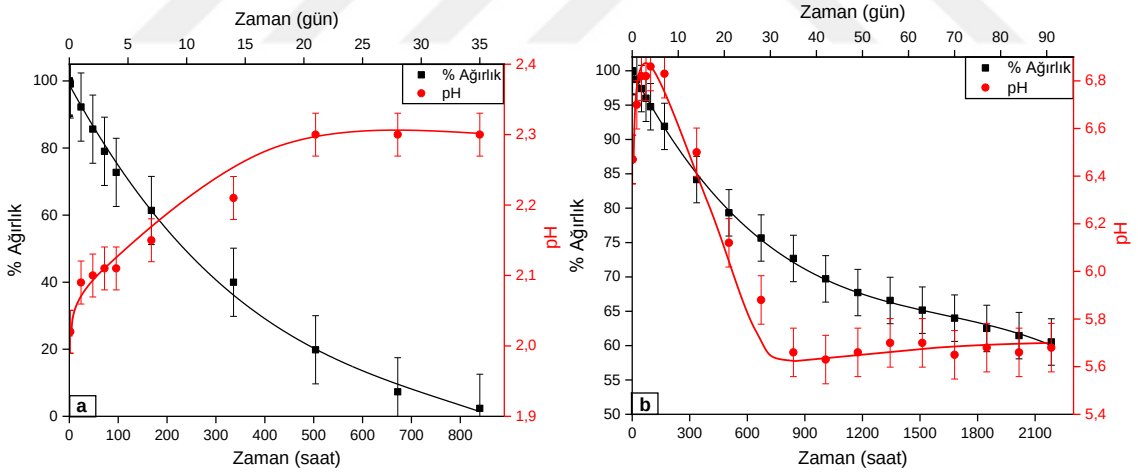
Şekil 4.10 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P50C20N15K15 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı

P50C20N15K15 numunesinin iki farklı ortamda çözünmesi sırasında çözücülerin pH takipleri gerçekleştirilmiş olup, çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Numunenin %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisinde çözünmesi süresince, çözücü pH'ı 2,02-2,3 değerleri arasında değişim göstermiştir. Çözücünün pH değerinde 504. saate kadar bir artış gözlemlenmiş olup, çözünmenin ilerleyen safhalarında pH değerinin 2,3 olarak sabit seyrettiği tespit edilmiştir. Saf su içerisinde gerçekleşen çözünmede ise, ilk 96 saatte çözücünün pH değeri 6,47'den 6,86'ya kadar artış göstermiş, bunu takip eden 5 hafta boyunca pH değerinde sürekli olarak bir düşüş gözlemlenmiş ve ilerleyen süreçte ise 5,67± 0,024 seviyesinde seyretmiştir.



Şekil 4.11 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği

P50C20N15K15 numunesinin, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki % ağırlık değişimi ile çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12 P50C20N15K15 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği

4.3 P50C20N30 Numunesi

Uygulanan üretim koşulları sonucu P50C20N30 numunesi homojen görünümlü, saydam ve renksiz olarak elde edilmiştir. Numuneye ait makro fotoğraf Şekil 4.13'te verilmiştir.



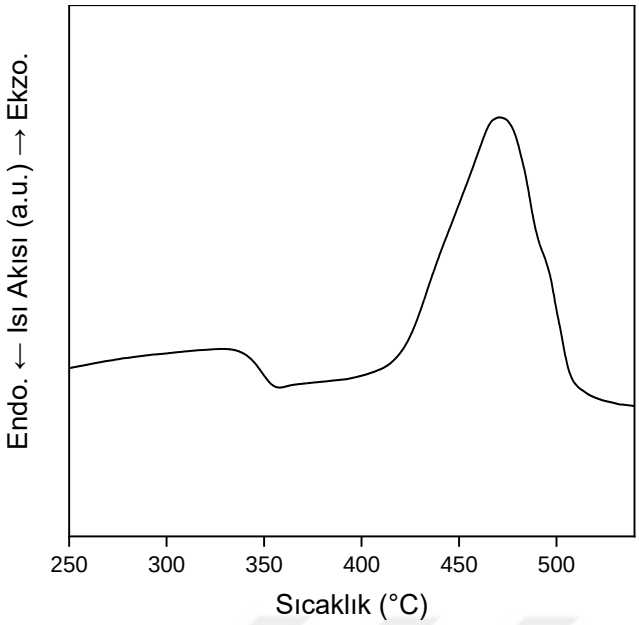
Şekil 4.13 P50C20K30 numunesinin makro görünümü

P50C20N30 numunesinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yoğunluğu ölçülmüş olup; molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, numunenin hesaplanan O/P değeri ile birlikte Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5 P50C20N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	V_O (cm³/mol)	OPD (cm³/mol)
P50C20N30	2,564	2,499	39,31	8,62	76,32

P50C20N30 numunesinin ısıl karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen DTA analiz sonucu Şekil 4.14'te verilmiştir. Elde edilen termogramda gözlemlenen endotermik adım değişiminin cam geçiş reaksiyonundan kaynaklandığı belirlenmiş olup, ek olarak bir adet ekzotermik pik gözlemlenmiştir. Numunenin cam geçiş, kristalizasyon onset ve pik sıcaklığı değerleri tespit edilmiş ve ısıl kararlılık değeri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

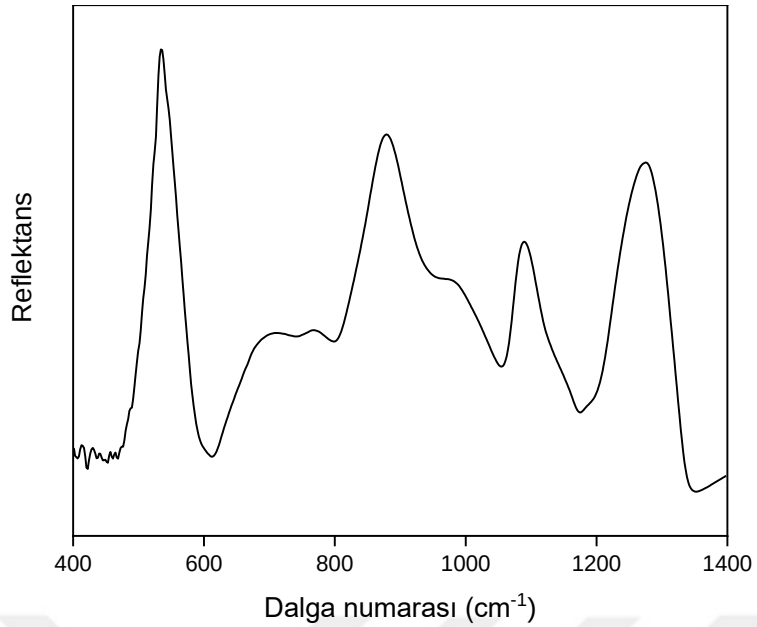


Şekil 4.14 P50C20N30 numunesinin DTA termogramı

Tablo 4.6 P50C20N30 numunesinin cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c/T_p) ve ΔT değerleri

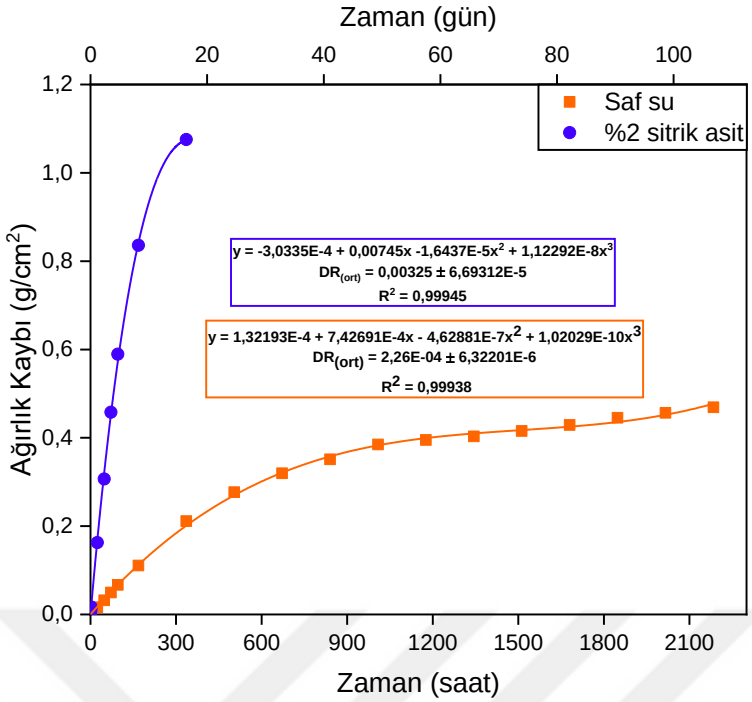
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p(°C)	ΔT (°C)
P50C20N30	338	415	469	77

P50C20N30 numunesinin yapısal karakterizasyonu için gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu Şekil 4.15'te verilmiştir. Elde edilen spektrumda 534 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen şiddetli pikin O═P—O veya P—O—P bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiş olup; 600-800 cm^{-1} dalga numaraları arasında gözlemlenen zayıf piklerin Q^2 yapısal birimine ait P—O—P bağlarının gerilme titreşimini temsil ettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte; 878 cm^{-1} dalga numarasında oluşan pik ve 983 cm^{-1} dalga numarasında bulunan omuz, Q^2 yapısal birimine ait olan lineer ve halkasal yapıdaki P—O—P bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ek olarak; 1089 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pik Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşimini, 1278 cm^{-1} dalga numarasında oluşan şiddetli pik ise Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun asimetrik gerilme titreşimini temsil etmektedir [53–55].



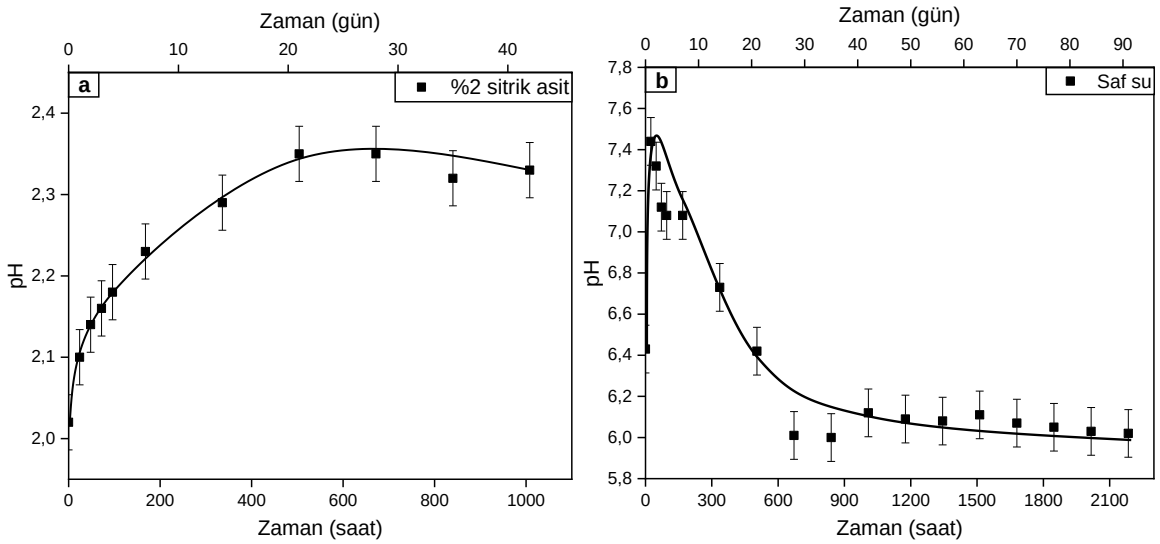
Şekil 4.15 P50C20N30 numunesinin FTIR spektrumu

P50C20N30 numunesinin çözünme davranışını gözlemlemek amacıyla iki farklı ortamda gerçekleştirilen ağırlık kaybı incelemelerinin sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen grafikler kullanılarak numunenin her iki çözücü ortamında sahip olduğu çözünme oranları hesaplanmıştır. Çözünme oranı, saf su için 2,26E-04 g/cm^2.s ve %2'lik sitrik asit çözeltisi için 3,25E-03 g/cm^2.s olarak tespit edilmiştir.



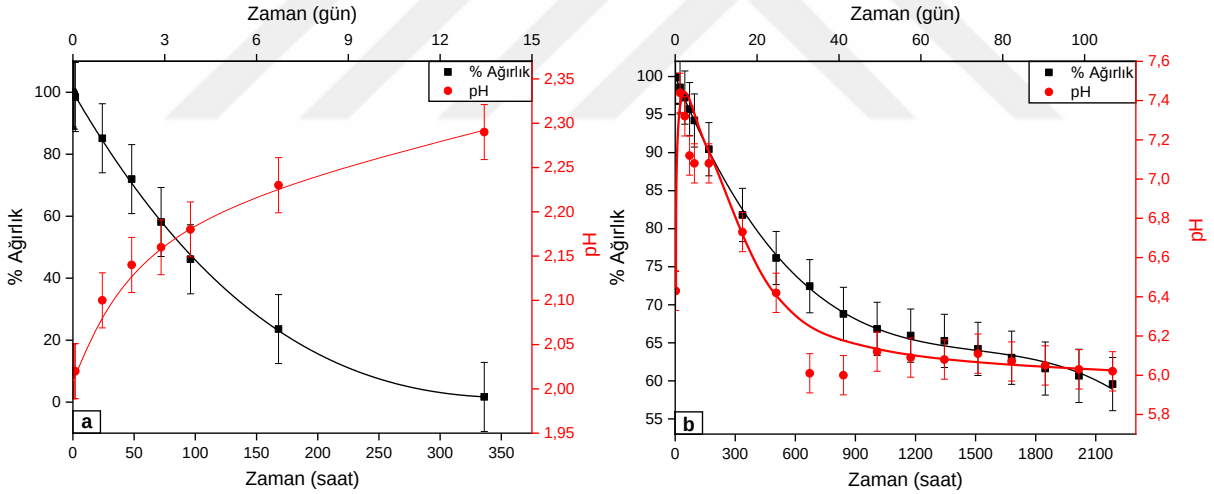
Şekil 4.16 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P50C20N30 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı

P50C20N30 numunesinin iki farklı çözücü ortamında çözünmesi sırasında, çözücülerde meydana gelen pH değişimleri takip edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir. %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisinde gerçekleşen çözünmenin ilk 504 saatinde çözücü pH'ı sürekli olarak artış göstermiş olup, ilerleyen aşamalarda sabitlenmiş ve 2,34±0,0075 seviyesinde seyretmiştir. Saf su için gerçekleştirilen pH incelemelerinde ise, çözücü pH'nın ilk 24 saat boyunca artış gösterdiği, bunu takip eden 5 hafta boyunca sürekli olarak düştüğü ve sonrasında 6,04±0,022 seviyesinde sabitlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.17 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği

P50C20N30 numunesinin, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki % ağırlık değişimi ile çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.18'te verilmiştir.



Şekil 4.18 P50C20N30 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği

4.4 P50C20M7,5N7,5K15 Numunesi

P50C20M7,5N7,5K15 numunesinin üretimi sırasında gerçekleştirilen ergitme işleminde; numunenin taştığı gözlemlenmiş olup, numune üretimi için birçok farklı yöntem denenmiştir. Belirlenen üretim yöntemine göre; 10°C/dk ile 700°C'ye çıkılmış, bu

sıcaklıkta 30 dakika ön ısıtma uygulanmış ve yine 10°C/dk ile 1275°C'ye çıkılarak 60 dakika boyunca ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen üretim yöntemi ile elde edilen numunenin XRF analizi yapılarak, numunenin belirlenen cam harman bileşimi ile karşılaştırması yapılmıştır. Tablo 4.7'de verilen sonuçlara göre, harman bileşiminden önemli ölçüde sapma olmadığı belirlenmiş ve uygulanan üretim yönteminin P50C20M7,5N7,5K15 numunesinin üretimi için uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.7 P50C20N7,5M7,5K15 numunesine ait harman bileşimi ve XRF analiz sonuçları

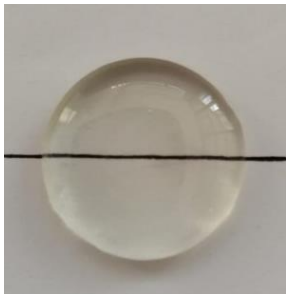
	% Ağırlık								
	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**Na_2O**	**MgO**	**K_2O**	**P_2O_5**	**Diğer**
Harman Bileşimi	-	-	-	10,79	4,47	2,91	13,59	68,25	-
XRF Analiz Sonucu	0,21	0,04	0,02	13,3	4,82	1,88	14,6	65	0,13

4.5 P50C20M15K15 Numunesi

P50C20M15K15 numunesinin üretimi için iki farklı yöntem denenmiştir. Birinci üretim yönteminde, hazırlanan toz karışımı 1275 °C'de 30 dakika ergitilip önceden ısıtılmış, paslanmaz çelik kalıba dökülerek 350 °C'de 3 saat boyunca gerilim giderme tavlamasına tabii tutulmuştur. İkinci üretim yönteminde ise, 1275 °C'de 1 saat ergitilmiş, elde edilen numune öğütülerek 1300 °C'de 1 saat boyunca tekrar ergitilmiştir. Döküm işlemi sonrasında numune 350 °C'de 3 saat boyunca gerilim giderme tavlamasına tabii tutulmuştur. Uygulanan üretim yöntemleri sonucu P50C20M15K15 numunesi homojen olarak elde edilememiştir. Numunenin homojen olarak elde edilememesi nedeniyle, P_2O_5 – CaO – MgO – Na_2O – K_2O sistemine ait camların fiziksel, ısıl, yapısal özelliklerinde ve çözünme davranışlarında meydana gelen değişim üzerine detaylı bir inceleme gerçekleştirilmemiştir.

4.6 P45C20A5N15K15 Numunesi

Molce %45 P_2O_5, %20 CaO, %5 Al_2O_3, %15 Na_2O ve %15 K_2O içeren P50C20A5N15K15 numunesi, uygulanan üretim yöntemi sonucu homojen görünümlü, saydam ve renksiz olarak elde edilmiştir. Numuneye ait makro fotoğraf Şekil 4.19'da verilmiştir.



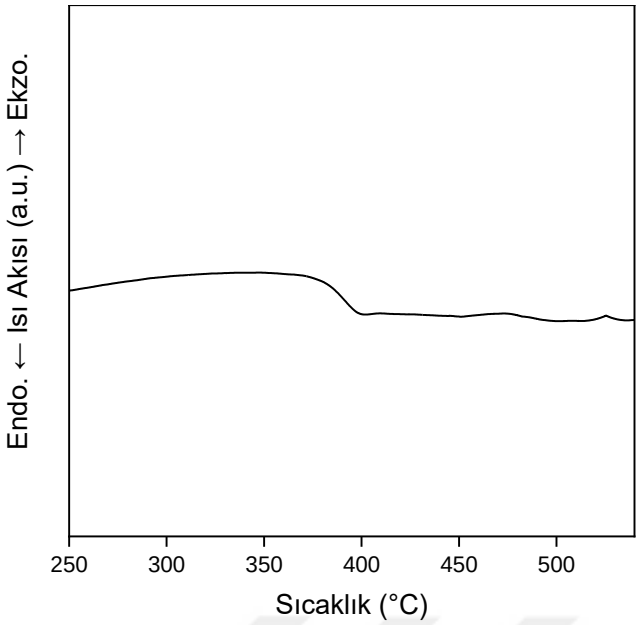
Şekil 4.19 P45C20A5N15K15 numunesinin makro görünümü

P45C20A5N15K15 numunesinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla yoğunluğu ölçülmüş olup; molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, numunenin hesaplanan O/P değeri ile birlikte Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8 P45C20A5N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

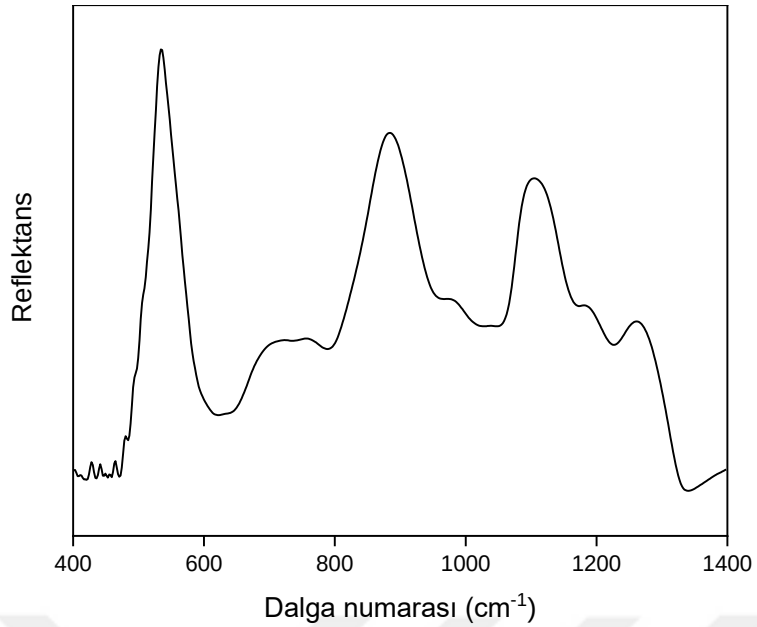
	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	V_O (cm³/mol)	OPD (cm³/mol)
P45C20A5N15K15	2,629	2,593	39,41	13,59	73,57

Numunenin ısıl özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen DTA analizi sonucu Şekil 4.20'te verilmiştir. Elde edilen termogramda gözlemlenen endotermik adım değişiminin cam geçiş reaksiyonundan kaynaklandığı tespit edilmiş ve cam geçiş sıcaklığı değeri 376 °C olarak belirlenmiştir. Analizin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında herhangi bir ekzotermik pik gözlemlenmemiştir.



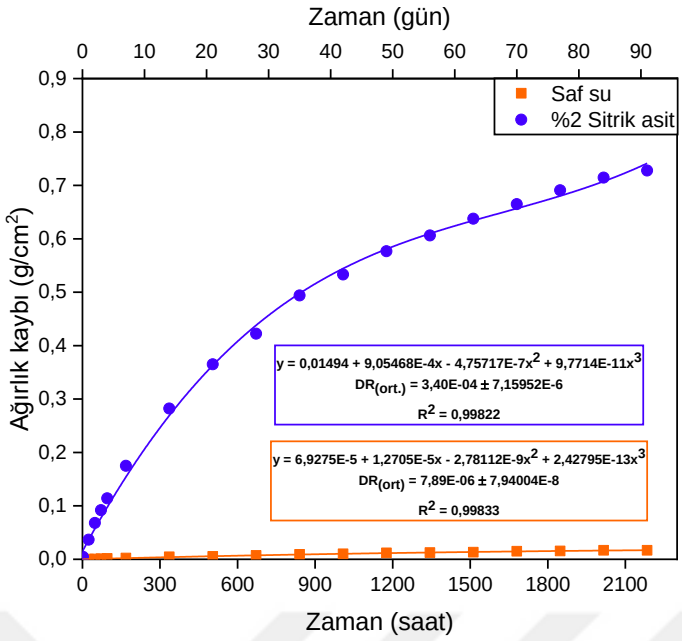
Şekil 4.20 P45C20A5N15K15 numunesinin DTA termogramı

P45C20A5N15K15 numunesinin yapısal karakterizasyonu için gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu Şekil 4.21'de verilmiştir. Elde edilen spektrumda 534 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pikin O═P—O veya P—O—P bağlarının eğilme titreşiminden, 710 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} dalga numaralarında oluşan zayıf piklerin ise metafosfat zincirlerinde bulunan $P_2O_6^{-2}$ grubundaki P—O—P bağlarının titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 883 cm^{-1} ve 980 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen piklerin Q^2 yapısal birimine ait lineer ve halkasal yapıda bulunan P—O—P bağlarının titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. Ek olarak; 1103 cm^{-1} dalga numarasında oluşan pik Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşimini, 1184 cm^{-1} ve 1263 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen pikler ise Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimini temsil etmektedir [53–55].



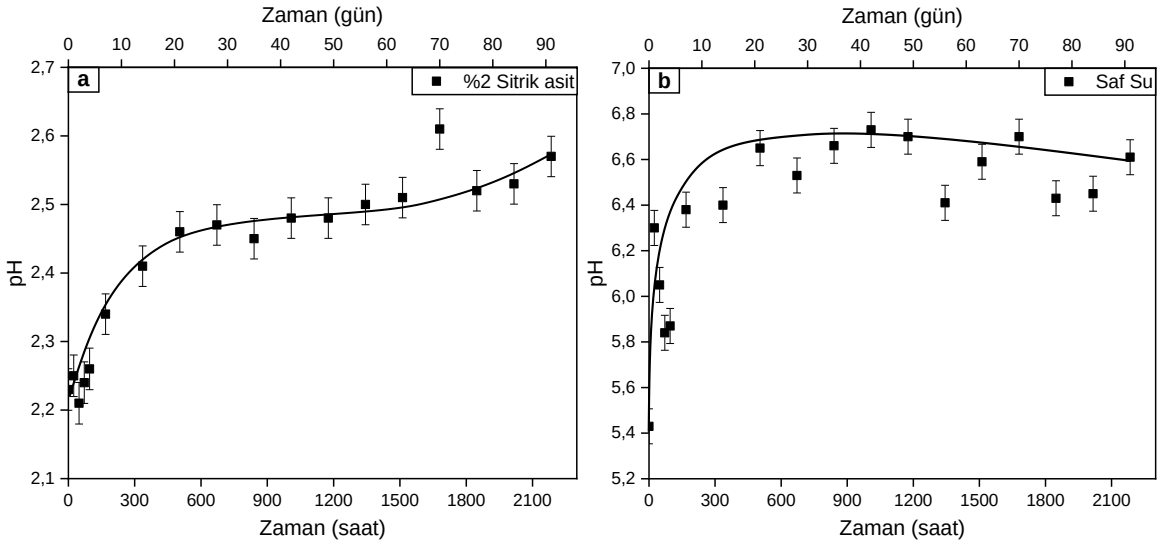
Şekil 4.21 P45C20A5N15K15 numunesinin FTIR spektrumu

P45C20A5N15K15 numunesinin, çözünme davranışının incelenmesi amacıyla iki farklı çözücü ortamında gerçekleştirilen ağırlık kaybı incelemelerinin sonucu Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak numunenin iki çözücü ortamında sahip olduğu ortalama çözünme oranı hesaplanmış olup, saf su için 7,89E-06 g/cm^2.s ve %2'lik sitrik asit çözeltisi için 3,40E-04 g/cm^2.s olarak tespit edilmiştir.



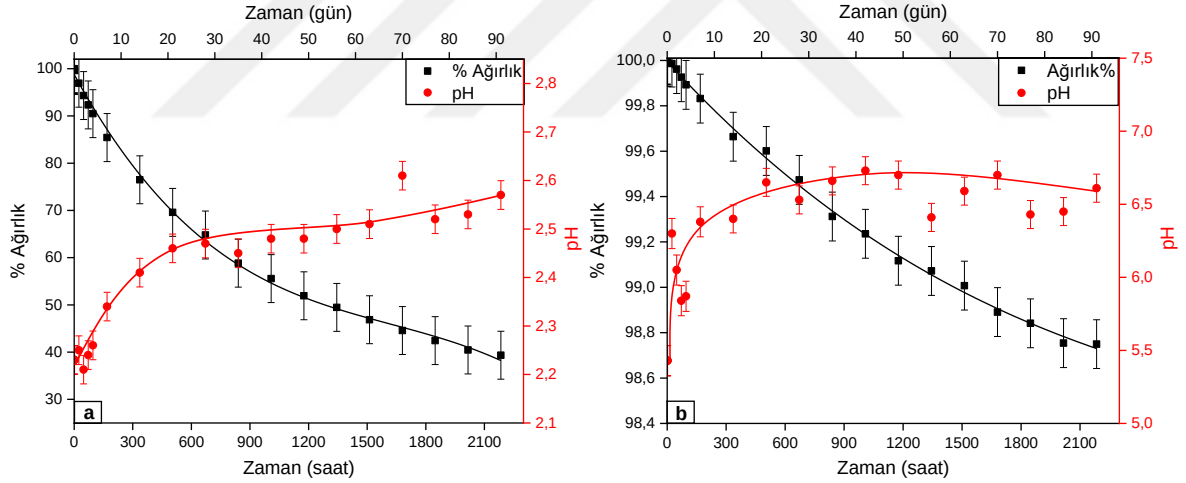
Şekil 4.22 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P45C20A5K15N15 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı

Numunenin iki farklı çözücü ortamında gerçekleşen çözünmesi sırasında, çözücülerin pH değerleri takip edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.23'te verilmiştir. %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisinde gerçekleşen çözünme sırasında, çözücü pH'ı 2,23'ten 2,6'ya artmış olup, gözlemlenen artış çözünmenin 336. saatinden sonra yavaşlamıştır. Numunenin saf su içerisinde çözünmesi sırasında ise, çözücü pH'ı 508. saate kadar artış göstermiş ve sonrasında 6,57±0,0302 seviyesinde seyrettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.23 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği

P45C20A5N15K15 numunesinin, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki % ağırlık değişimi ile çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24 P45C20A5N15K15 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği

4.7 P40C20A10N15K15 Numunesi

P40C20A10N15K15 numunesi, uygulanan üretim koşullarında homojen görünümlü, saydam ve renksiz olarak elde edilmiştir. Numuneye ait makro fotoğraf Şekil 4.25'te verilmiştir.



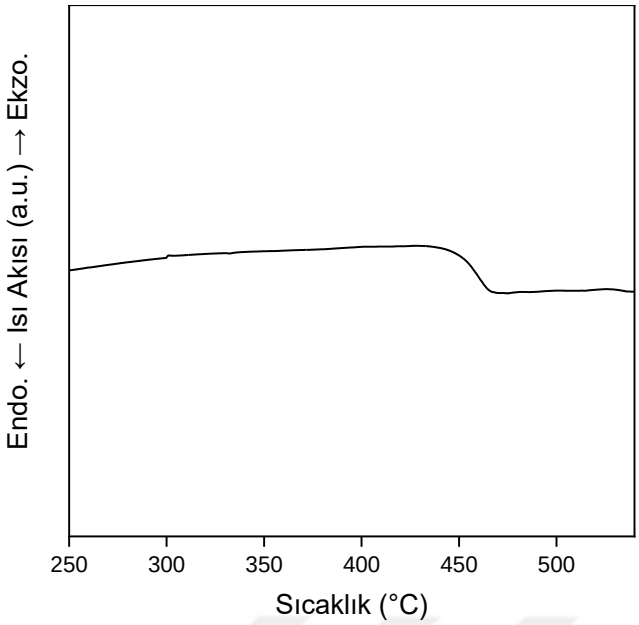
Şekil 4.25 P40C20A10N15K15 numunesinin makro görünümü

Numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla yoğunluk ölçümü gerçekleştirilmiş; molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.9 P40C20A10N15K15 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

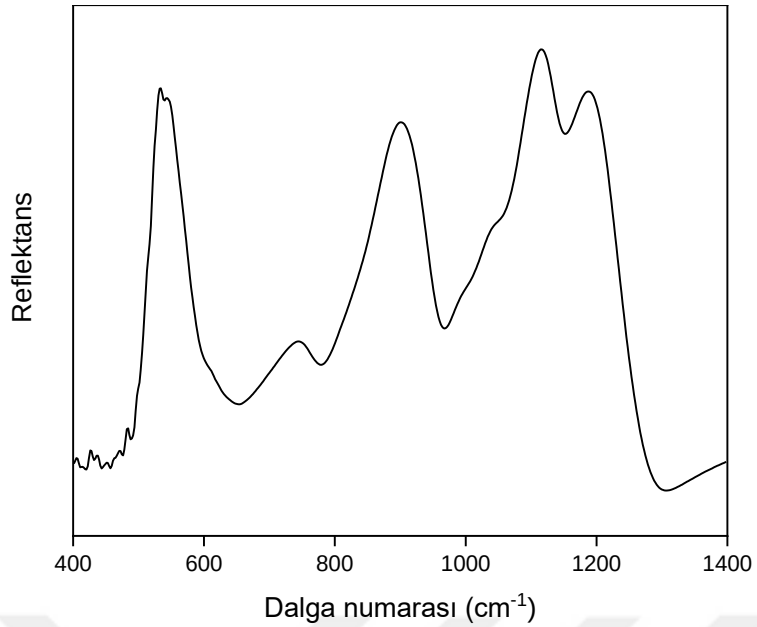
	ρ (g/cm^3)	ρ_{Teorik} (g/cm^3)	V_M (cm^3/mol)	V_O (cm^3/mol)	OPD (cm^3/mol)
P40C20A10N15K15	2,672	2,676	38,03	13,58	73,62

P40C20A10N15K15 numunesinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen DTA analizi sonucu Şekil 4.26'de verilmiştir. Elde edilen termogramda gözlemlenen endotermik adım değişiminin cam geçiş reaksiyonundan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Belirlenen cam geçiş sıcaklığı değeri 446 °C olarak saptanmış olup; analizin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında herhangi bir ekzotermik pik gözlemlenmemiştir.



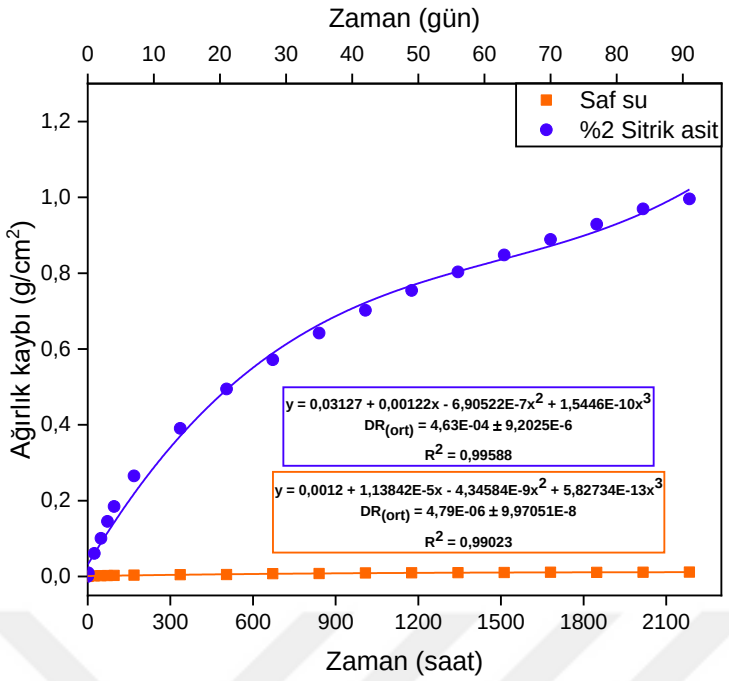
Şekil 4.26 P40C20A10N15K15 numunesinin DTA termogramı

Numunelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu Şekil 4.27'de verilmiştir. Elde edilen spektrumda; 533 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pik O═P—O veya P—O—P bağlarının titreşimlerinden, 545 cm^{-1} dalga numarasında bulunan pikin ise oktahedral AlO_6 grubunun titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. 740 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen pikler, sırasıyla, $P_2O_7^{4-}$ pirofosfat grubunda bulunan P—O—P bağlarının ve Q^2 yapısal birimine ait P—O—P bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte; 1041 cm^{-1} dalga numarasında oluşan pikin Q^2 yapısal birimine ait, halkasal yapıda bulunan P—O—P bağlarının asimetrik titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. 1115 cm^{-1} ve 1284 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pikler ise, sırasıyla, Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşiminden ve Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik titreşiminden kaynaklanmaktadır [53–55, 57].



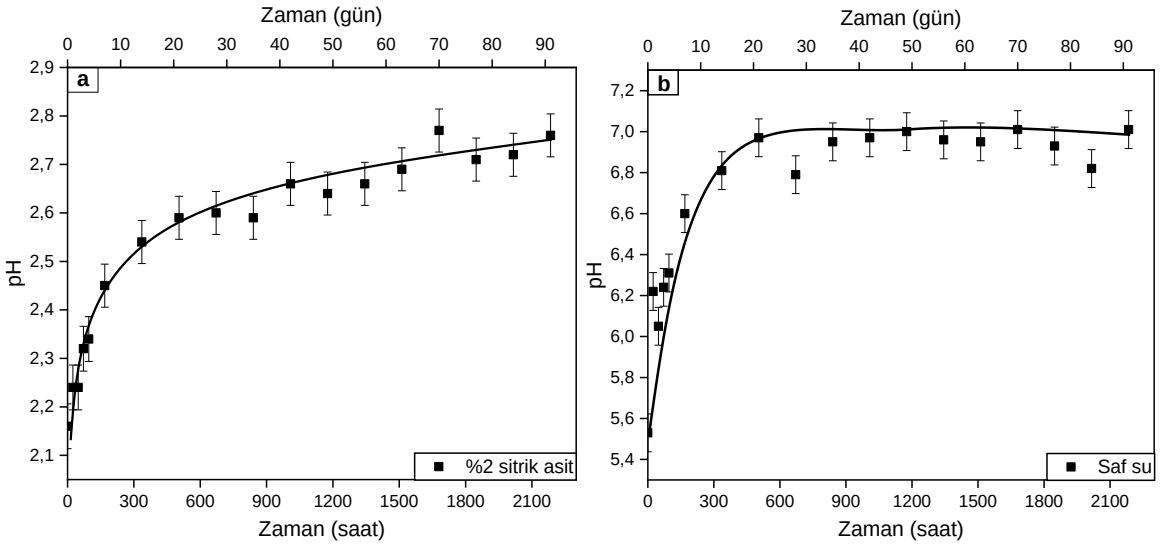
Şekil 4.27 P40C20A10N15K15 numunesinin FTIR spektrumu

P40C20A10N15K15 numunesinin çözünme davranışını incelemek amacıyla, iki farklı çözücü ortamında ağırlık kaybı takibi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.28'de verilmiştir. Numunenin ortalama çözünme oranları, saf su için 4,79E-06 g/cm^2.s ve %2'lik sitrik asit çözeltisi için 4,63E-04 g/cm^2.s olarak tespit edilmiştir.



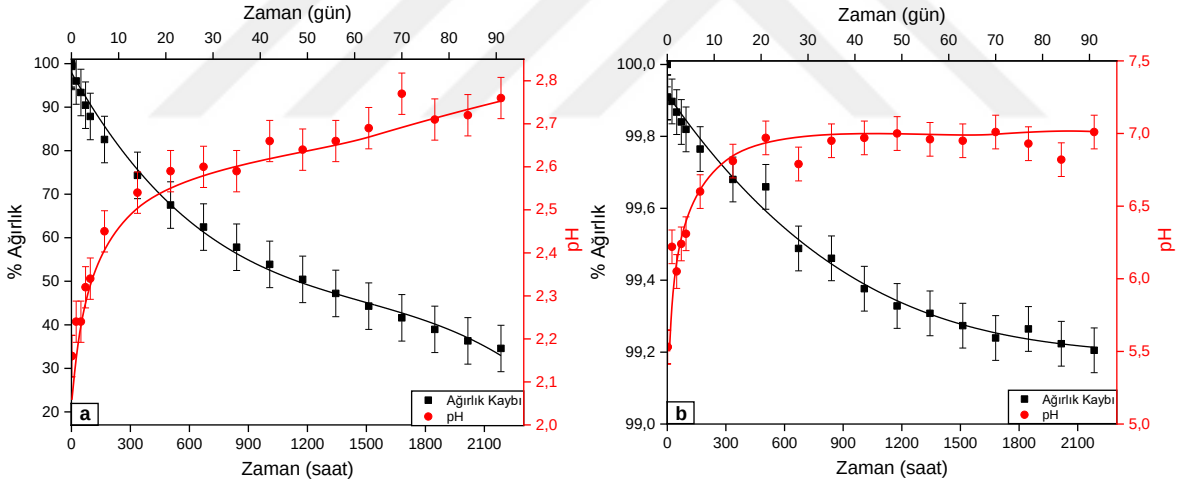
Şekil 4.28 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P40C20A10K15N15 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı

Numunenin iki farklı çözücü ortamında gerçekleşen çözünmesi sırasında, çözücülerin pH değerleri takip edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.29'da verilmiştir. %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisinde gerçekleşen çözünme sırasında, çözücü pH'ı 2,16'dan 2,79'a artmış olup, gözlemlenen artış çözünmenin 336. saatinden sonra yavaşlamıştır. Numunenin saf su içerisindeki çözünmede ise, çözücü pH'ı 504. saate kadar artış göstermiş ve sonrasında sabitlenerek 6,94± 0,02 seviyesinde seyretmiştir.



Şekil 4.29 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği

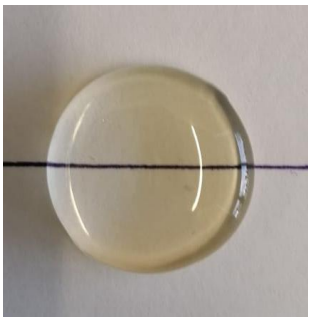
P40C20A10N15K15 numunesinin, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki % ağırlık değişimi ile çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30 P40C20A10N15K15 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği

4.8 P45C20S5A5N12,5K12,5 Numunesi

P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesi, uygulanan üretim koşullarında, homojen görünümlü, saydam ve renksiz olarak elde edilmiştir. Elde edilen numuneye ait makro fotoğraf Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin makro görünümü

Elde edilen numune XRF analizi yapılarak, numunenin belirlenen cam harman bileşimi ile karşılaştırması yapılmıştır. Tablo 4.12'de verilen sonuçlara göre, analiz sonucu elde edilen P_2O_5 miktarının ergitme koşullarına bağlı olarak harman bileşimindeki miktardan düşük olduğu, CaO ve K_2O miktarlarının ise analiz sonuçların elde edilen yeni P_2O_5 miktarına göre normalize edilmesinden kaynaklı olarak bileşimdekinden daha yüksek çıktığı belirlenmiştir.

Tablo 4.10 P50C20S5A5N12,5K12,5 numunesine ait harman bileşimi ve XRF analiz sonuçları

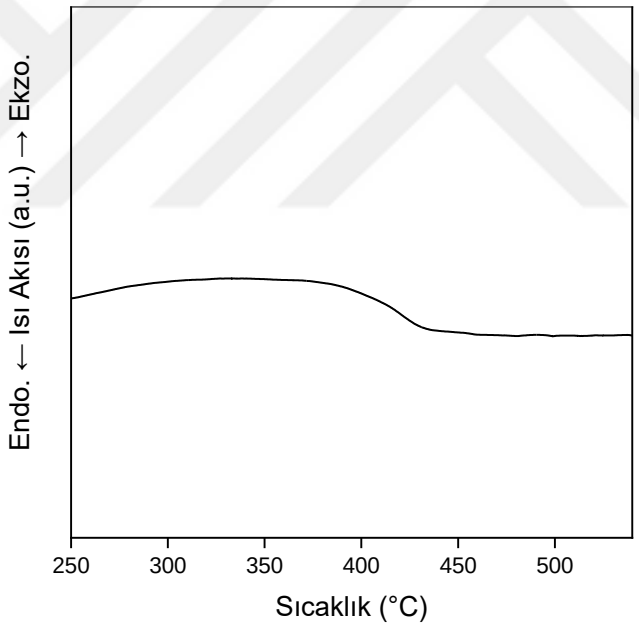
	% Ağırlık										
	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**Na_2O**	**MgO**	**K_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**	**TiO_2**	**Diğer**
Harman Bileşimi	2,93	4,96	-	10,92	7,54	-	11,46	62,19	-	-	-
XRF Analiz Sonucu	3,03	4,19	0,07	16,3	6,61	0,14	13,7	55,6	0,13	0,09	0,13

Numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla yoğunluğu ölçülmüş olup; molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.11 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	V_O (cm³/mol)	OPD (cm³/mol)
P45C20S5A5N12,5K12,5	2,595	2,611	39,58	13,42	74,53

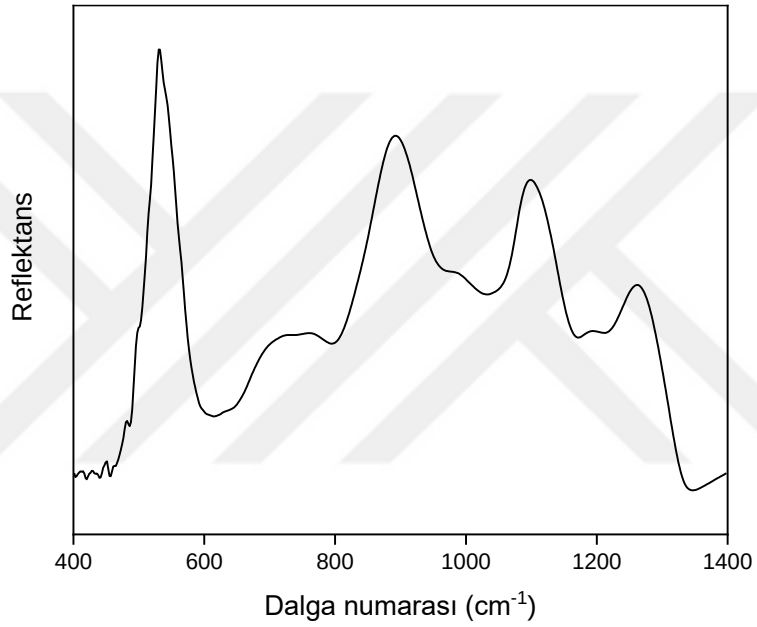
P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin ısıl özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen DTA analizinin sonucu Şekil 4.32'de verilmiştir. Elde edilen termogramda gözlemlenen endotermik adım değişiminin cam geçiş reaksiyonundan kaynaklandığı tespit edilmiş ve P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesi için cam geçiş sıcaklığı 400 °C olarak saptanmıştır. Analizin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında herhangi bir ekzotermik pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.32 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin DTA termogramı

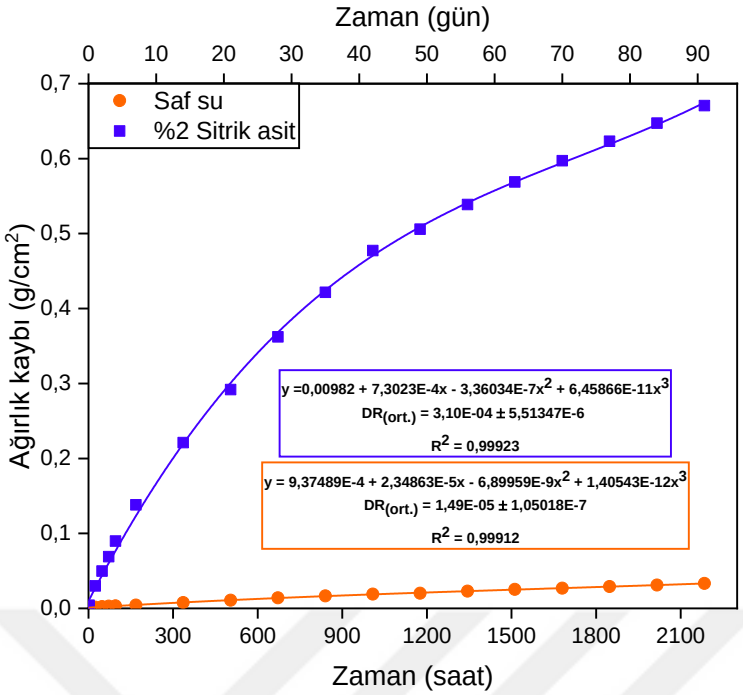
P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin yapısal karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu Şekil 4.33'te verilmiştir. Elde edilen spektrumda; 499 cm^{-1} dalga numarasında oluşan omuzun Si—O—Si ve Si—O—P bağlarının eğilme titreşiminden, 533 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pikin O═P—O veya P—O—P

bağlarının titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. 721 cm^{-1} ve 764 cm^{-1} dalga numaralarında oluşan zayıf piklerin ise metafosfat zincirlerinde bulunan $P_2O_6^{-2}$ grubundaki P—O—P bağlarının titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 892 cm^{-1} ve 987 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen piklerin Q^2 yapısal birimine ait lineer ve halkasal yapıda bulunan P—O—P bağlarının titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ek olarak; 1098 cm^{-1} dalga numarasında oluşan pik Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşimini, 1192 cm^{-1} ve 1262 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen pikler ise Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimini temsil etmektedir [53–55, 58, 59].



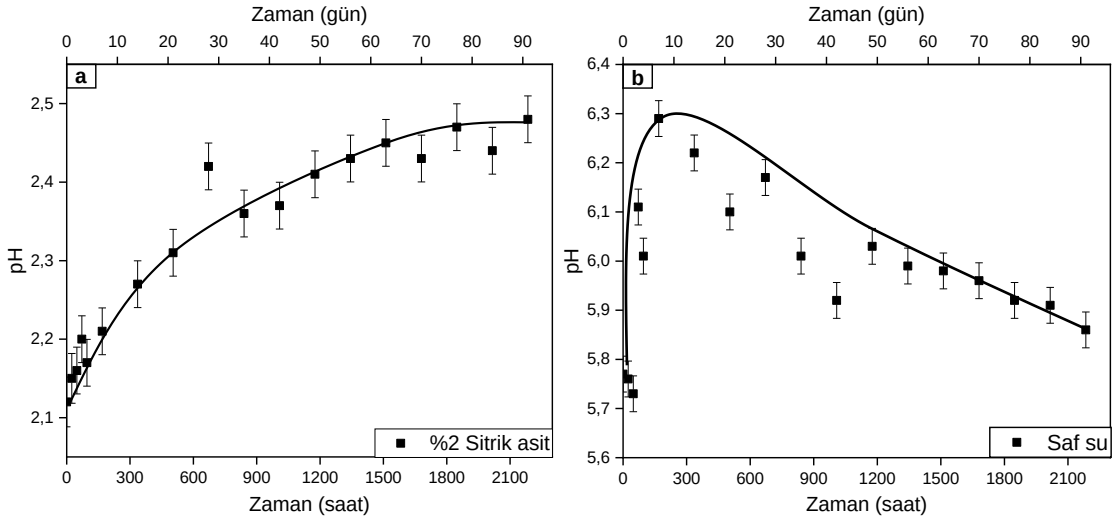
Şekil 4.33 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin FTIR spektrumu

Numunenin çözünme davranışının incelenmesi amacıyla iki farklı çözücü ortamında ağırlık kaybı takibi gerçekleştirilmiş, sonuçlar Şekil 4.34'te verilmiştir. Numunenin iki farklı çözücü ortamında sahip olduğu ortalama çözünme oranı, saf su için 1,49E-05 $g/cm^2.s$ ve %2'lik sitrik asit çözeltisi için 3,10E-04 $g/cm^2.s$ olarak tespit edilmiştir.



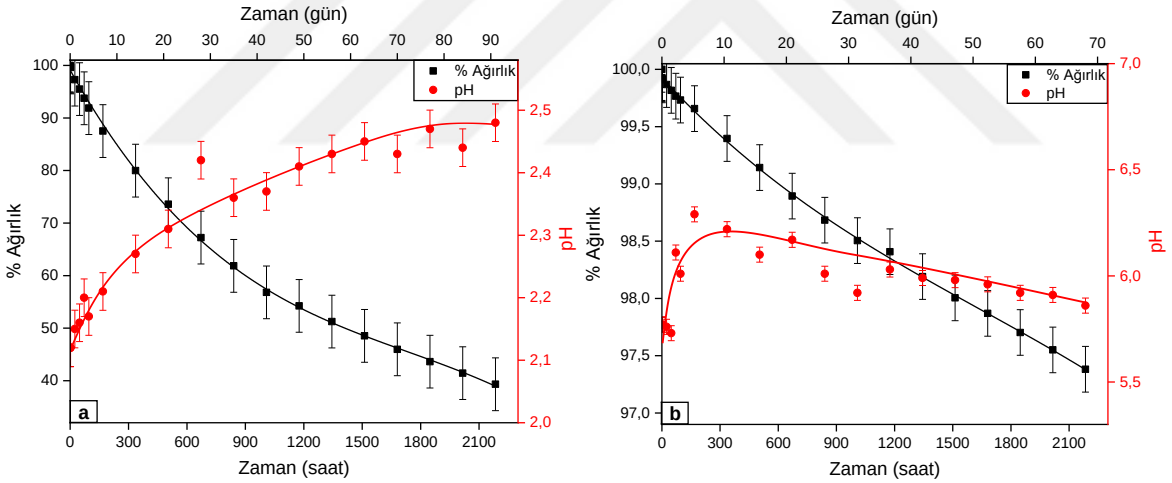
Şekil 4.34 %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde P45C20S5A5K12,5N12,5 numunesinin zamana bağlı ağırlık kaybı

Numunenin iki farklı çözücü ortamında gerçekleşen çözünmesi sırasında, çözücülerin pH değerleri takip edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.35'te verilmiştir. %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisinde gerçekleşen çözünme sırasında, çözücü pH'ı 2,12'den 2,43'e artış göstermiştir. Numunenin saf su içerisinde çözünmesi sırasında ise, çözücü pH'ı ilk 168 saatte 6,29'a kadar artış gösterdiği ve ilerleyen süreçte düştüğü gözlemlenmiştir.



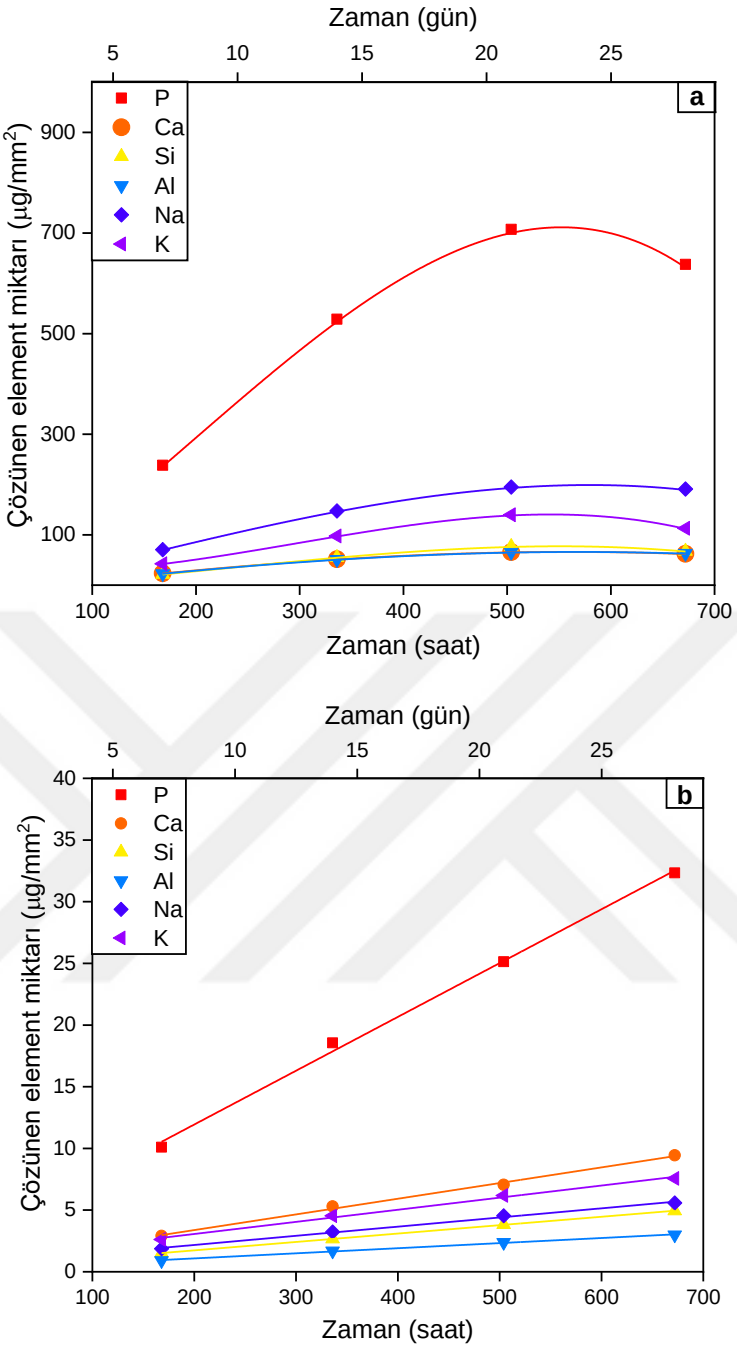
Şekil 4.35 a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafiği

P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin, saf su ve %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki %ağırlık değişimi ile çözücülerde meydana gelen pH değişimleri Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin, a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisindeki zamana karşı % ağırlık-pH grafiği

P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf suda çözünmesi sırasında zamana bağlı olarak, çözücü ortamına geçen geçen P, Ca, Si, Al, Na ve K miktarları ICP-OES ile tayin edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37 P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin çözünmesi sırasında a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya geçen element miktarı-zaman grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde, P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin saf suda çözünmesi sırasında P, Ca, Si, Al, Na ve K miktarlarının zamana bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. %2'lik sitrik asit çözeltisinde gerçekleşen çözünme sırasında ise ilk 3 hafta boyunca çözücüye geçen P, Ca, Si, Al, Na ve K miktarlarının zamanla arttığı, ancak 3. ve 4. hafta sonuçları karşılaştırıldığında her bir element için kendi içinde yakın oranlarda

çözeltiye geçiş olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, çözücü derişiminin artmasına bağlı olarak çözünmenin yavaşlamasından kaynaklanıyor olabileceği tespit edilmiştir.

4.9 P45C20S5A5N12,5K12,5-M Numunesi

P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesi, uygulanan üretim koşullarında, homojen görünümlü, saydam ve yeşil renkli olarak elde edilmiştir. Elde edilen numuneye ait makro fotoğraf Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin makro görünümü

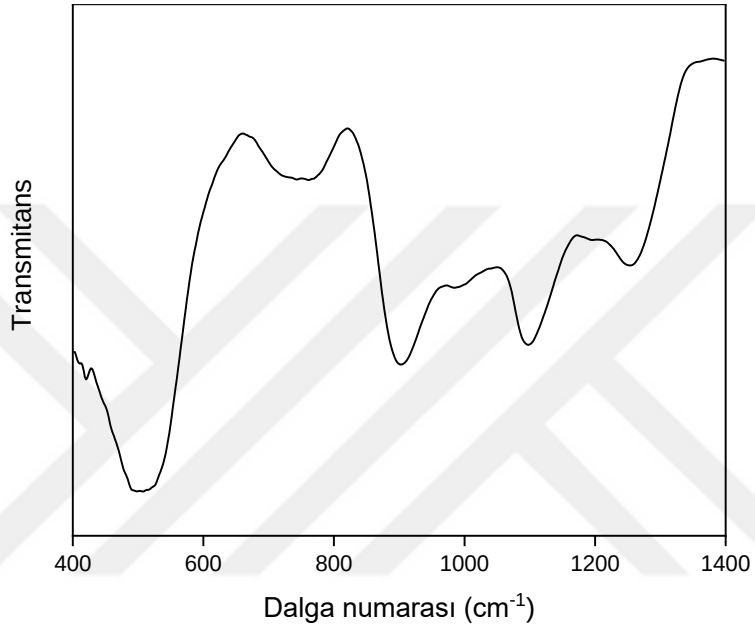
Numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla yoğunluk ölçümü gerçekleştirilmiş; molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.12 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesine ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacmi (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	V_O (cm³/mol)	OPD (cm³/mol)
P45C20S5A5N12,5K12,5-M	2,620	2,654	39,46	13,41	74,59

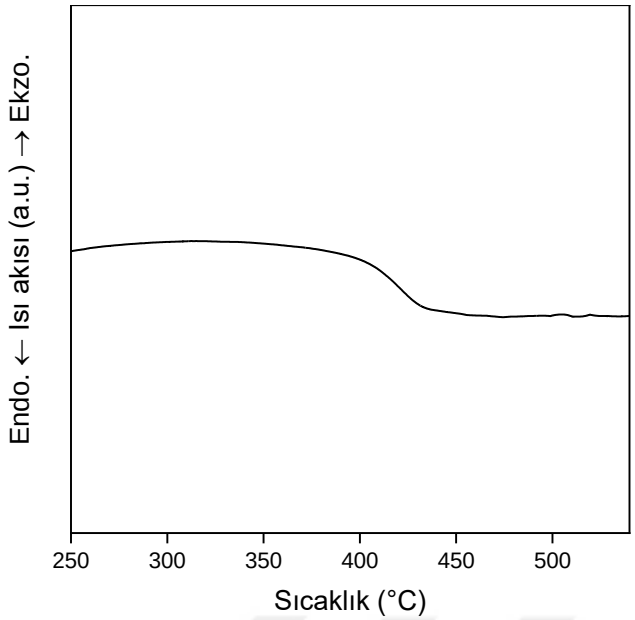
P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin yapısal karakterizasyounu amacı ile gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 4.40'ta verilmiştir. Elde edilen spektrumda, 507 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pikin O═P—O veya P—O—P bağlarının titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiş olup; 744 ve 761 cm^{-1}'de gözlemlenen piklerin $P_2O_6^{-2}$ grubundaki P—O—P bağlarının titreşiminden kaynaklandığı

tespit edilmiştir. 902 cm^{-1} ve 983 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen piklerin ise sırasıyla, Q^2 yapısal birimine ait lineer ve halkasal yapıda bulunan P—O—P bağlarının titreşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 1097 cm^{-1} dalga numarasında oluşan pik Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşimini, 1195 cm^{-1} ve 1253 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen pikler ise Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimini temsil etmektedir [53–55, 58, 59].



Şekil 4.40 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin FTIR spektrumu

P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen DTA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.41'de verilmiştir. Elde edilen termogram incelendiğinde cam geçiş sıcaklığı 402 °C olarak belirlenmiş olup; analizin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında herhangi bir ekzotermik pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.41 P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin DTA termogramı

Mikro element katkılı P45C20S5A5N12,5K12,5-M numunesinin çözünme davranışı incelenmemiş olup, bu numune doğrudan saksı deneylerinde kullanılmıştır.

5

DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI

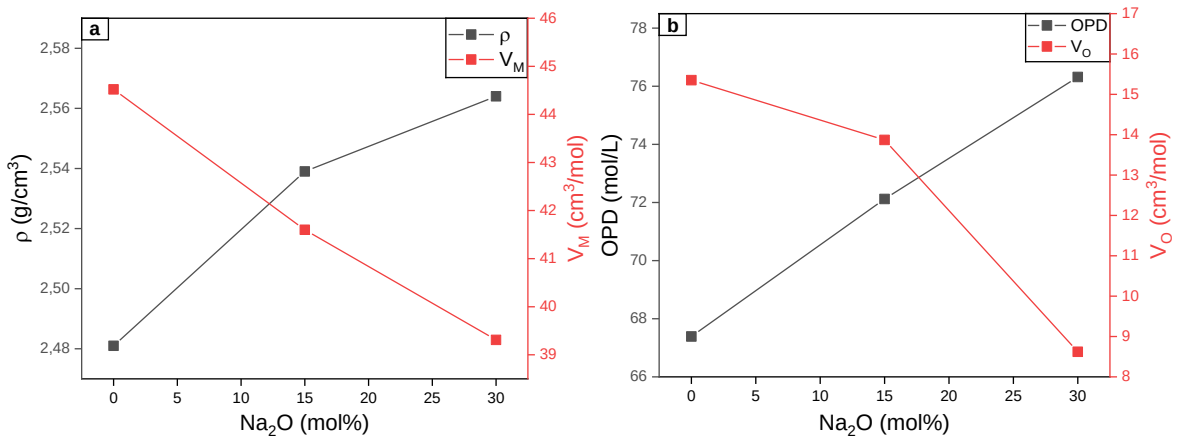
Bu bölümde, P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemlerine ait cam numunelerin fiziksel, ısıl, yapısal analiz sonuçları ve çözünme davranışları sırasıyla değişen Na_2O/Na_2O+K_2O, Al_2O_3/P_2O_5 ve SiO_2/Na_2O+K_2O bileşimine göre değerlendirilmiş, domates bitkisinin gelişimi için uygun olduğu belirlenen mikro element katkılı ve katkısız camların domates bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi yorumlanmıştır.

5.1 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O Sistemi

P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla ölçülen yoğunlukları, teorik yoğunlukları, molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri Tablo 5.1'de verilmiş olup; kompozisyonda değişen Na_2O/Na_2O+K_2O oranına göre yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelere ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

Numune	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	Vo (cm³/mol)	OPD (mol/L)
P50C20K30	2,48	2,52	44,52	15,35	67,39
P50C20K15N15	2,54	2,51	41,59	13,86	72,12
P50C20N30	2,56	2,50	39,31	8,62	76,32



Şekil 5.1 Cam bileşimi içerisinde değişen Na_2O/Na_2O+K_2O oranına göre a) yoğunluk, molar hacim ve b) oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu değişimi

Sonuçlar incelendiğinde; teorik yoğunluğun, yapıdaki K_2O oranının azalıp Na_2O oranının artması ile düştüğü görülmektedir. Bu durum, K_2O'nun (2,35 g/cm^3) yoğunluğunun Na_2O'ya (2,27 g/cm^3) göre bir miktar daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, deneysel olarak elde edilen yoğunluk sonuçları incelendiğinde, yoğunluğun yapıdaki K_2O oranının azalmasıyla birlikte arttığı tespit edilmiştir. Teorik ve ölçülen yoğunluklar arasındaki bu fark alkali iyonların yarıçapları, yoğunlukları ve elektronegativite değerleri arasındaki fark ile anlaşılabilmektedir. K^+ iyonunun yarıçapı (1,38 Å), Na^+ iyonuna göre daha büyük (1,02 Å) ve buna bağlı olarak K^+ iyon yoğunluğu (0,862 g/cm^3) Na^+ iyon yoğunluğundan (0,971 g/cm^3) daha düşüktür. Ayrıca K^+ iyonunun elektronegativite değeri (0,82) Na^+ iyonuna (0,93) göre daha azdır ve bu durum daha gevşek bir ağ yapısına sebep olmaktadır [58, 59]. Dolayısıyla bileşim içerisindeki K_2O oranı azaldıkça molar hacim değerlerinde bir azalma meydana gelmektedir.

Oksijen molar hacim değerlerinin ise, yapıdaki azalan K_2O/Na_2O+K_2O oranı ile düştüğü belirlenmiştir. Bu durum, daha düşük alan şiddetine sahip olan K^+ iyonunun (0,13) alan şiddeti daha yüksek olan Na^+ (0,17) iyonu ile yer değiştirmesi sonucu yapının daha sıkı paketlenmesinden kaynaklanmaktadır.

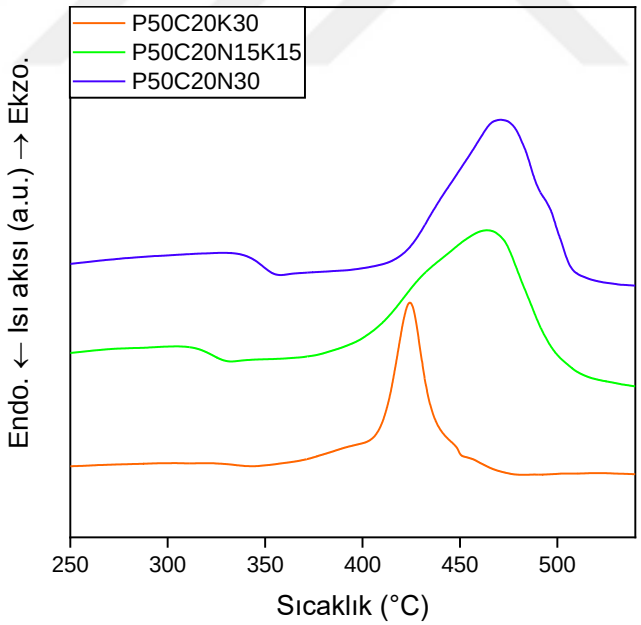
Camların oksijen paketlenme yoğunlukları ise, V_O değerlerinin tam tersine K_2O/Na_2O+K_2O oranının azalması ile artış göstermiştir. Her bir numune bileşiminin sahip olduğu toplam oksijen sayısının aynı olduğu göz önünde bulundurularak; OPD değerlerindeki artışın, K^+

iyonunun yerini daha yüksek alan şiddetine sahip olan Na^+ iyonunun almasıyla daha sıkı paketlenir bir yapı oluşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemine ait cam numunelerin ısıl analizi sonucu belirlenen cam geçiş, kristalizasyon onset ve pik sıcaklık değerleri ile hesaplanan ısıl kararlılık değerleri Tablo 5.2'de verilmiş olup; elde edilen termogramlar karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemine ait cam numunelerin ısıl analizleri sonucu elde edilen cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset ve pik (T_c / T_p) ve ΔT değerleri

Numune	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)
P50C20K30	332	403	423	71
P50C20N15K15	313	388	463	75
P50C20N30	338	415	469	77

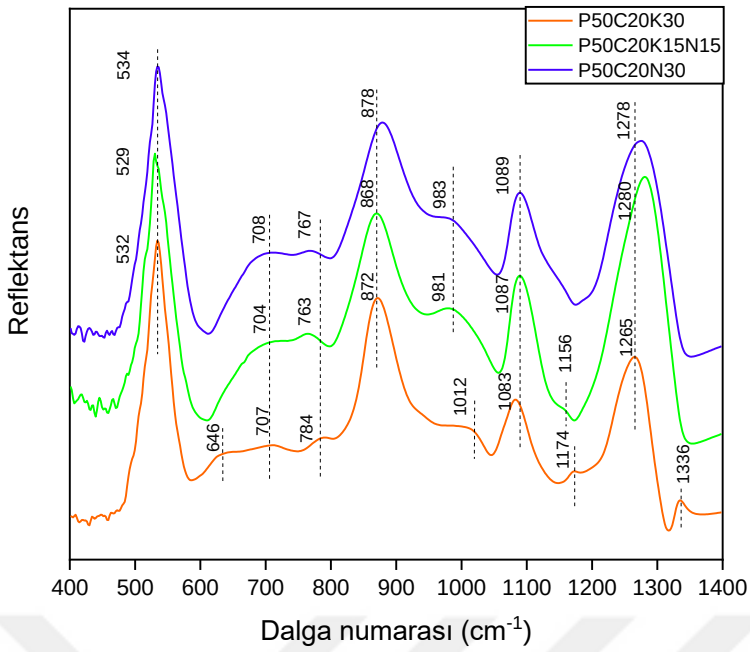


Şekil 5.2 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin DTA termogramları

Sonuçlar incelendiğinde; P50C20K30 ve P50C20N30 numuneleri için T_g değerleri arasında çok büyük bir fark olmamakla birlikte, molce %30 Na_2O içeren numunenin %30 K_2O içeren numuneye göre daha yüksek bir T_g değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum K^+ iyonunun Na^+ iyonuna göre daha büyük bir iyonik yarıçapı ve daha düşük bir alan kuvvetine sahip olmasından dolayı P50C20K30 numunesinin daha gevşek olan yapısından kaynaklanmaktadır [58, 60]. Teorik olarak, yapıdaki K_2O oranı artıp Na_2O oranı azalırken P—O—P bağlarının kırılmasıyla NBO miktarı artacak ve bu durum T_g değerlerinde bir düşüş meydana getirecektir [60]. Ancak elde edilen sonuçlar incelendiğinde bileşimdeki Na_2O miktarının artmasıyla T_g değerlerinde lineer bir değişim gözlemlenmemiş, en düşük T_g değeri molce %15 Na_2O içeren numune için elde edilmiştir. Yapıda artan Na_2O oranı ile numunelerin geçiş sıcaklıklarında gözlemlenen bu lineer olmayan davranış, karışık alkali etkisinin (Mixed Alkali Effect – MAE) bir sonucudur. Karışık alkali etkisi; çok bileşenli cam sistemlerinde, yapı içerisinde bulunan bir alkali iyonun yerini kademeli olarak başka bir alkali iyonun alması sonucu camın, yapıya ve iyon hareketine bağlı olan özelliklerinde (iyonik difüzyon, iyonik iletkenlik, dielektrik gevşemesi, cam geçiş sıcaklığı, viskozite vb.) bir değişim davranışını temsil etmektedir ve bu değişim kompozisyondaki değişim ile lineerlik göstermemektedir [61, 62]. Cam geçiş sıcaklıklarında gözlemlenen, MAE ile ortaya çıkan, lineerlikten negatif sapma literatürde, LaCourse tarafından önerilen hata modeli (defect model) ile açıklanmaktadır. Bu modele göre, karışık alkali içeren camlarda iyonların yabancı bölgelere sıçramasıyla beraber iyonik bölgelerin yeniden düzenlenmesi sonucu M—O—M (M: ağ yapıcı katyon) bağları kırılmaktadır. Bu durum ağ yapının parçalanmasını ve yapısal hataların oluşumunu arttırarak T_g değerlerini daha düşük sıcaklıklara doğru ötelemektedir [65].

Cam numunelerin ısıl kararlılık değerleri 71 ile 77 °C arasında değişmiş olup, artan Na_2O oranı ile artış göstermiştir.

Cam numunelerin 400-1400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 5.3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu, O/P değerinin bütün kompozisyonlar için eşit olduğu saptanmış ve O/P = 3 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, teorik olarak Q^2 biriminin yapıda dominant olacağını göstermektedir.



Şekil 5.3 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin FTIR spektrumları

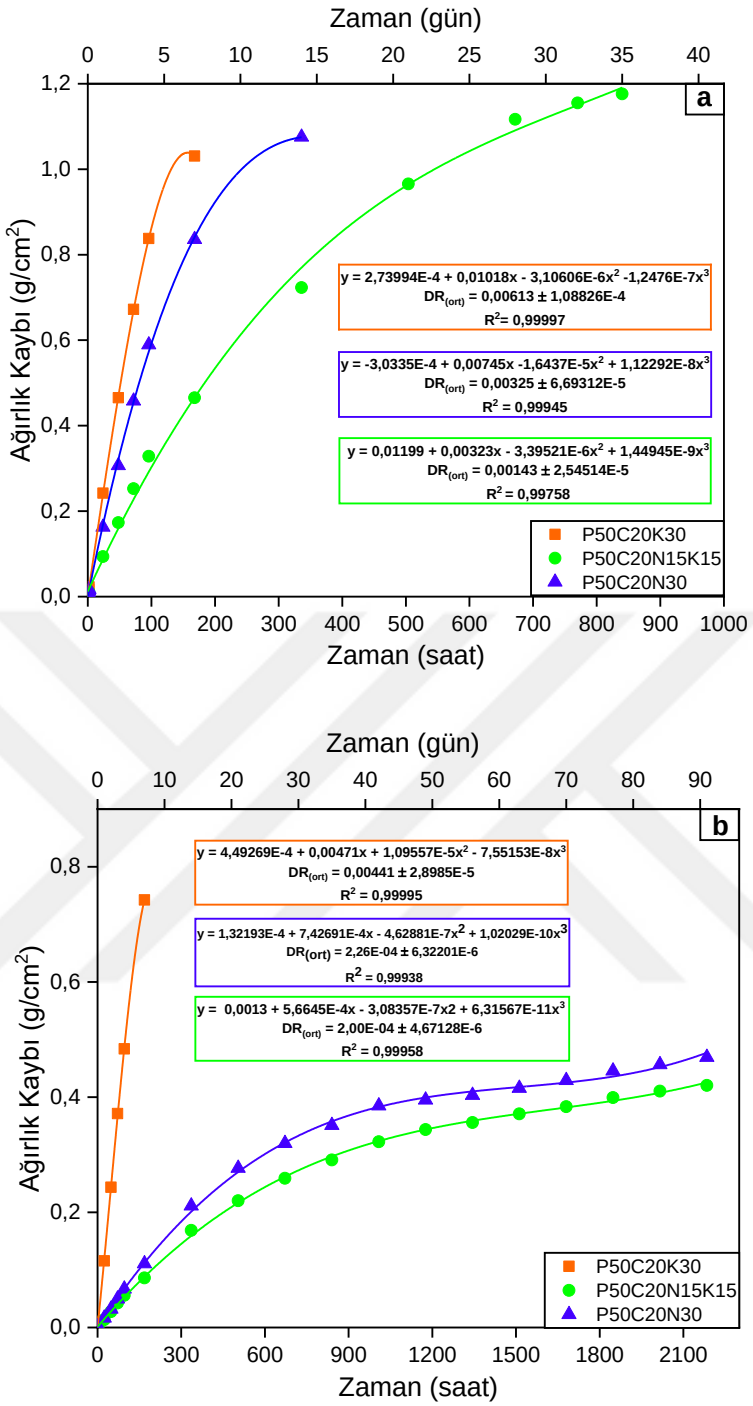
Spektrumlarda gözlemlenen titreşimlerin özellikleri literatür verileri incelenerek belirlenmiş olup; elde edilen spektrumlar incelendiğinde her numune için 3 kuvvetli pik gözlemlenmiştir. ~ 530 cm^{-1} civarında olan pik O═P—O veya P—O—P bağlarını temsil ederken, ~ 880 cm^{-1} ve ~ 1280 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler sırasıyla Q^2 yapısal birimine ait P—O—P bağlarını ve PO_2^- grubunu temsil etmektedir. Bu durum, P_2O_5-CaO-Na_2O-K_2O sisteminde elde edilen tüm numunelerin Q^2 biriminin baskın olduğu bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir ve bu sonuç, numuneler için hesaplanan O/P değerleri ile de tutarlıdır.

640 cm^{-1} – 780 cm^{-1} dalga numaraları arasında gözlemlenen pikler P—O—P bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Molce %30 K_2O içeren numune için bu bölgede 3 pik mevcutken; yapıya Na_2O'nun eklenmesiyle 648 cm^{-1} dalga numarasında bulunan pik kaybolmuştur. Ayrıca artan Na_2O oranı ile birlikte, P—O—P bağını temsil eden ~1012 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen omuzun ~983 cm^{-1} dalga numarasına doğru ötelendiği tespit edilmiştir. Bu durumun, P—O—P bağ açısında meydana gelen artıştan kaynaklandığı belirlenmiştir [66].

1083 cm^{-1} ve 1265 cm^{-1}'de gözlemlenen pikler sırasıyla Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun ve Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun titreşimlerinden kaynaklanmakta olup; piklerin şiddetleri artan Na_2O oranı ile lineer olmayan bir değişim göstermektedir. Bununla birlikte; 1174 cm^{-1}'de gözlemlenen ve Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik titreşiminden kaynaklanan pikin artan Na_2O oranı ile daha düşük dalga boylarına ötelendiği gözlemlenmiştir. Ek olarak; P50C20K30 numunesinin spektrumunda 1336 cm^{-1}'de gözlemlenen Q^3 yapısal birimine ait P═O bağının titreşiminden kaynaklanan pikin yapıda artan Na_2O oranı ile kaybolduğu görülmektedir. Literatürde, sabit P_2O_5 bileşiminde değişen CaO/Na_2O oranlarına sahip numunelerde Q^2 ve Q^1 yapısal birimlerinin gözlemlenip Q^3 biriminin gözlemlenememesi ergitme prosesinin cam yapısı üzerindeki etkisiyle açıklanmıştır. Cam yapısındaki bu farklılığın ergitme sırasında fosfat kayıplarının meydana gelmesi sonucu cam yapıdaki çapraz bağların azalması ve bu durumun da yapıda Q^3 biriminin eksikliğiyle sonuçlanmış olabileceği belirtilmiştir [56].

Bant genişliği; bağ açılarının spesifik çeşitliliği, bağ uzunlukları ve yük dengeleyici katyonların koordinasyon türleri ile ilişkilidir [55]. P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemine ait cam numunelerin FTIR analizleri genel olarak değerlendirildiğinde, değişen bileşime bağlı olarak piklerin şiddetlerinde ve konumlarında değişiklikler olduğu, artan Na_2O/Na_2O+K_2O oranı ile Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun ve Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun pik şiddetleri ve bant genişliklerinde lineer olmayan bir değişim meydana geldiği tespit edilmiştir. Bağ yapmayan oksijen için gözlemlenen bu lineer olmayan değişim MAE'nin bir sonucudur. Na^+ iyonu yapı içerisinde, bağ yapmayan oksijenler (NBO) ile belirli bir koordinasyonla, belirli çapta bölgeler yaratarak NBO bölgelerinde var olma eğilimindedir. K^+ iyonları ise farklı bir NBO koordinasyonuna sahip olup; daha geniş çaplı bölgeler yaratmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çoğu K^+ iyonu potasyum bölgelerinde ve çoğu Na^+ iyonu sodyum bölgelerinde yer alacak olsa da, yapıdaki katyonların bir kısmı diğer katyonun bölgesinde bulunacaktır [67]. Bu durum karışık alkali etkisinden kaynaklanmaktadır [55].

P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde göstermiş oldukları zamana bağlı ağırlık kaybı davranışları hesaplanan ortalama çözünme oranları ile birlikte Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı

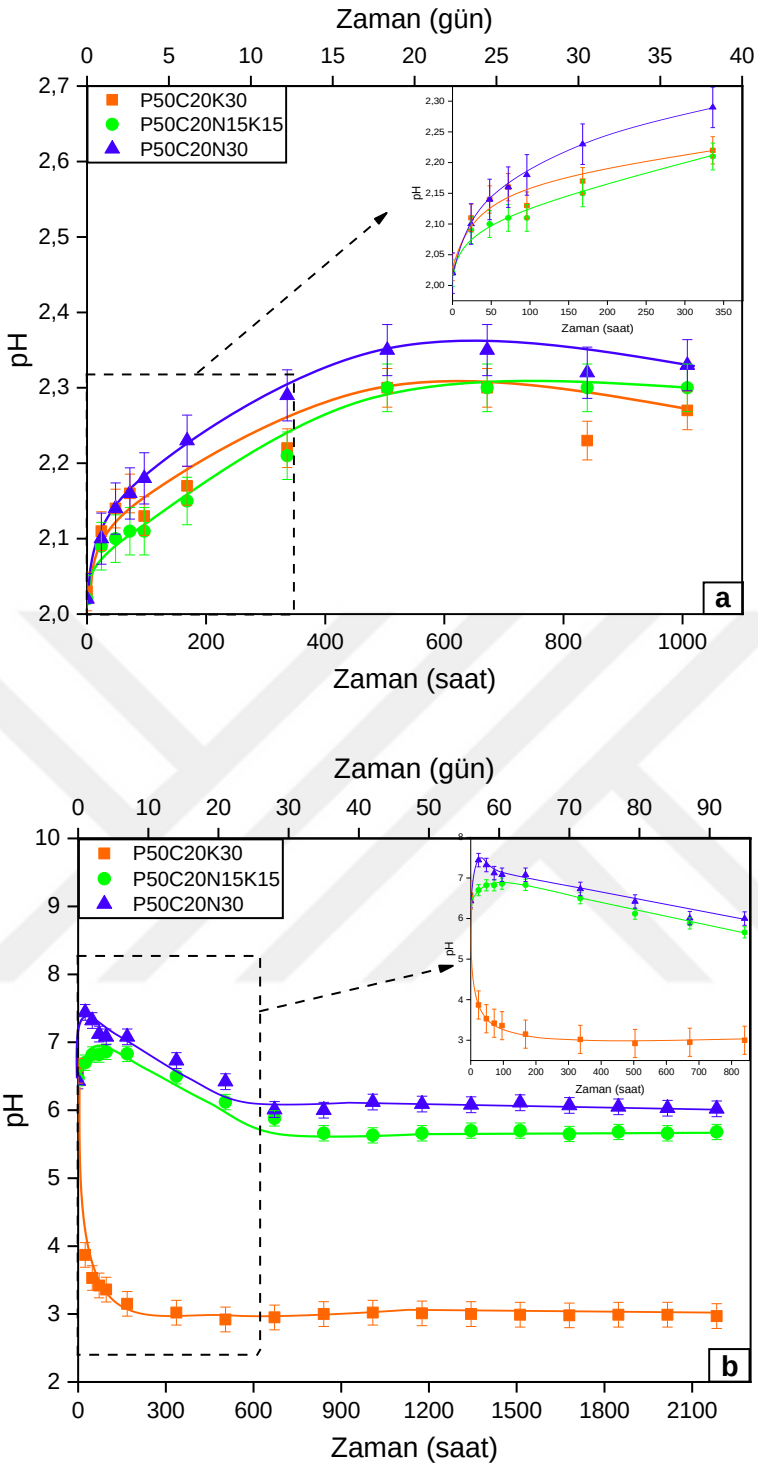
Elde edilen veriler incelendiğinde, her iki ortam içinde, en hızlı çözünmenin molce %30 K_2O içeren numune için gerçekleştiği, kompozisyona %15 oranında Na_2O eklenmesiyle çözünme oranının gözlemlenen en düşük seviyede olduğu ve Na_2O'nun tamamen K_2O'nun yerini almasıyla çözünme oranında yeniden bir miktar artış gerçekleştiği görülmüştür.

P50C20K30 numunesinin her iki ortamda da oldukça hızlı bir şekilde çözünmesi, düşük alan şiddeti ve büyük iyon yarıçapına sahip K^+ iyonunun daha gevşek bir cam yapıya sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık P50C20N30 numunesinin çözünmesinin, molce %30 K_2O içeren numuneye göre daha yavaş gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Bu durum daha küçük iyonik yarıçapa ve daha yüksek elektronegatifliğe sahip olan Na^+ daha sıkı bir ağ yapı oluşturmasının bir sonucudur.

En yavaş çözünmenin P50C20N15K15 numunesi için gözlemlendiği tespit edilmiş ve bu numunede, camın kimyasal dayanım özelliğinin kompozisyonla değişiminde lineerlikten negatif bir sapma olduğu görülmüştür. Bu durumun, karışık alkali etkisinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Literatürde karışık alkali etkisini açıklamak amacıyla birçok model üzerinde durulmuştur. Maas ve diğ., katyon bölgelerindeki enerji uyumsuzluğunun oluşumu ve bunun iyon taşıması üzerine etkisini göstererek dinamik yapı modelini (dynamic structure model) ortaya koymuştur. Bu modele göre, bölge uyumsuzluğundan (site mismatch) dolayı iyon iletim yollarının etkin bir şekilde engellenmesi sonucu karışık alkali içeren camların iyon mobilitesinde sert bir düşüş meydana gelmektedir [68–70]. Dinamik yapı modeli ile tutarlılık gösteren rastgele iyon dağılım modeli de (random ion distribution model) benzer şekilde; iyonların, tek bir modifiye edici içeren cama göre lokal bölgelerini korumasının farklı iyon bölgeleri arasında uyumsuzluğa yol açtığını ve böylece iyon göçü için uygun olan bölge sayısında bir azalma olduğunu söylemektedir [68, 69].

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bütün numunelerin nötr ve asidik olan her iki ortamda da benzer trendi gösterdikleri tespit edilmiş olup; %2'lik sitrik asit çözeltisi içerisinde bulunan numunelerin saf suya kıyasla daha hızlı bir çözünme davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. pH değeri düşük olan %2'lik sitrik asit çözeltisindeki numunelerin göstermiş oldukları hızlı çözünme davranışları; fosfat camların çözünme mekanizmasında etkin reaksiyonlardan biri olan hidrasyon reaksiyonunun, H^+ iyon konsantrasyonunun artması ile hızlanmasının bir sonucudur.

P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin, %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su ortamında çözünmeleri sırasında çözücüde meydana getirdikleri pH değişimleri Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemi için a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafikleri

Sitrik asit çözeltisi içerisinde oluşan pH değişimleri incelendiğinde; pH değişiminin oldukça dar bir aralıkta gerçekleştiği görülmüş olup, çözünmenin ilk safhalarında

çözeltinin pH değerinin yükseldiği ve ilerleyen safhalarda önemli ölçüde bir değişime uğramadığı tespit edilmiştir. Çözünme süreci, cam – çözücü ara yüzeyinde H_2O, OH^-, H^+ 'nun (veya H_3O^+) reaksiyona girmesi ile başlayıp devam etmektedir [37]. Cam numunelerin çözünmesinde hidrasyon ve hidroliz reaksiyonları etkin rol oynamaktadır. Hidrasyon reaksiyonu ile çözelti içerisindeki hidrojen iyonları, ağ yapı içerisinde bulunan mobil iyonların yerini alarak cam – çözücü ara yüzeyinde hidratlı bir katman oluşturmaktadır. Oluşan bu hidrat katmanının, hidroliz reaksiyonu ile parçalanması sonucu P—O—P bağları kırılmaktadır [32]. %2'lik sitrik asit çözeltisi içinde gerçekleşen çözünme sırasında çözeltide bulunan H^+ iyonları hidrasyon reaksiyonu uyarınca tükenmeye başlamış ve bunun bir sonucu olarak çözünmenin ilk safhalarında, çözeltilerin pH değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Çözünmenin ilerleyen aşamalarında ise tüketilen H^+ iyonu oranı oldukça azalmıştır. Cam yapısından çözeltiye geçen grupların konsantrasyonunda meydana gelen artışın bir noktadan sonra tampon çözelti oluşturmaya yetecek seviyeye ulaşmasının pH değerine benzer etkiyi yapabileceği literatürde bilinmektedir [37]. Şekil 5.5a'da ilerleyen saatlerde tüm numuneler için gözlemlenen pH değerlerinin değişmemesi durumunun, tampon çözelti oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Saf su içerisinde çözünen numunelerin çözeltinin pH değerine etkileri incelendiğinde, P50C20K30 numunesinin pH değerini ani bir şekilde asidik bölgeye (~3,0) düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, büyük iyon yarıçapa sahip K^+ iyonunun yarattığı gevşek ağ yapıdan dolayı gerçekleşen hızlı çözünmenin bir sonucudur. pH değerindeki bu ani düşüşün, hızlı çözünme davranışının bir sonucu olarak çözelti içerisinde HPO_4 ve PO_4^{-3} konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [73]. Daha yavaş bir çözünme davranışı gösteren P50C20N15K15 ve P50C20N30 numuneleri için, çözünmenin başlangıcında, hidrasyon reaksiyonu uyarınca çözeltideki H^+ iyonunun tüketilmesi sonucu pH değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir. İlerleyen aşamalarda hidroliz reaksiyonu sonucu P—O—P bağlarının kırılmasıyla P—OH^- grubu oluşumaktadır. Oluşan P—OH^- grubu çözelti pH'ına bağlı olarak protonundan arınabilmektedir [28]. Bu nedenle hidroliz reaksiyonu ile çözeltideki H^+ iyon konsantrasyonu artmakta ve pH değeri düşmektedir [36]. Çözünmenin daha ileri safhalarında, tüm numuneler için, pH değerleri neredeyse sabit bir değerde seyretmektedirler. Bu durumun, çözeltideki iyon

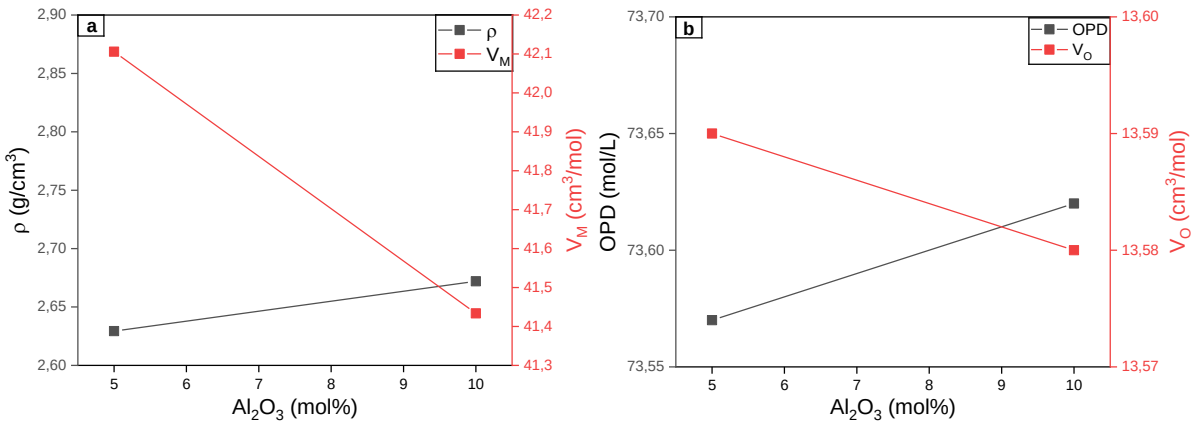
konsantrasyonunun artmasıyla, belli bir noktadan sonra çözeltinin tampon çözelti gibi davranmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O Sistemi

P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla ölçülen yoğunlukları, teorik yoğunlukları, molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Numunelerin Al_2O_3/P_2O_5 içeriklerine bağlı olarak yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğunda meydana gelen değişim Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

Tablo 5.3 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelere ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

Numune	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	Vo (cm³/mol)	OPD (mol/L)
P45C20A5N15K15	2,63	2,59	39,41	13,59	73,57
P40C20A10N15K15	2,67	2,68	38,03	13,58	73,62



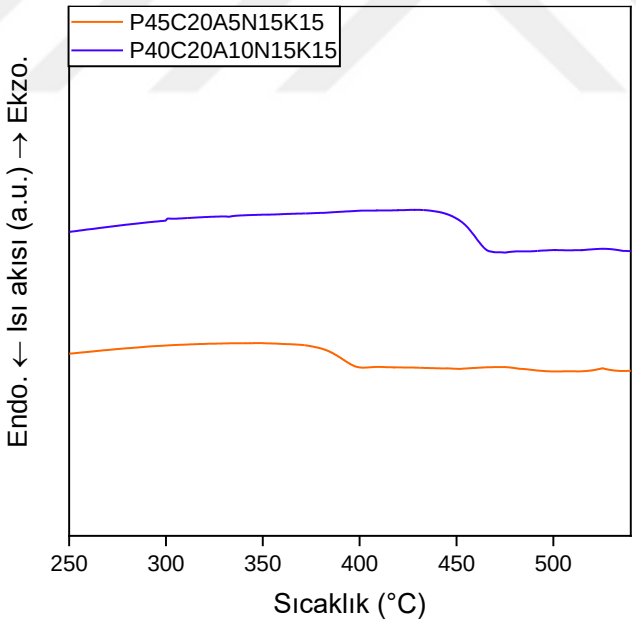
Şekil 5.6 Cam bileşimi içerisinde değişen Al_2O_3 oranına göre a) yoğunluk, molar hacim ve b) oksijen molar hacmi, oksijen paketlenme yoğunluğu değişimi

Elde edilen numunelerin ölçülen yoğunlukları ile camların hesaplanan teorik yoğunlukları uyumlu olup; sabit, toprak alkali ve alkali oksit konsantrasyonunda yapıda

bulunan P_2O_5'in yerini daha yüksek yoğunluğa sahip Al_2O_3'ün almasıyla numunelerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, yapıdaki Al_2O_3 miktarının artmasıyla molar hacimde bir düşüş görülmüştür. Bunun sebebi Al_2O_3'ün P_2O_5'e kıyasla daha düşük olan molar kütlesi ve yüksek olan yoğunluğudur.

Numunelerin oksijen molar hacimleri incelendiğinde artan Al_2O_3 miktarı ile oksijen molar hacim değerlerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Yüksek alan şiddetine sahip Al^{+3} (0,84) iyonunun yapıda çapraz bağlar oluşturarak, yapıyı daha sıkı hale getirmesinden dolayı artan Al_2O_3 oranı ile oksijen paketlenme yoğunluklarının az da olsa arttığı görülmüştür. Bu durum, Al^{+3} iyonunun yapıdaki çapraz bağları arttırarak daha sıkı paketlenir bir yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemine ait cam numunelerin ısıl analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 5.7'de verilmiş olup; DTA analizinin gerçekleştirildiği 25-500 °C aralığında yalnızca cam geçiş reaksiyonları saptanmış, herhangi bir kristalizasyon piki gözlemlenmemiştir. Bu nedenle, elde edilen numunelere ait ısıl kararlılık değerleri tespit edilememiştir.

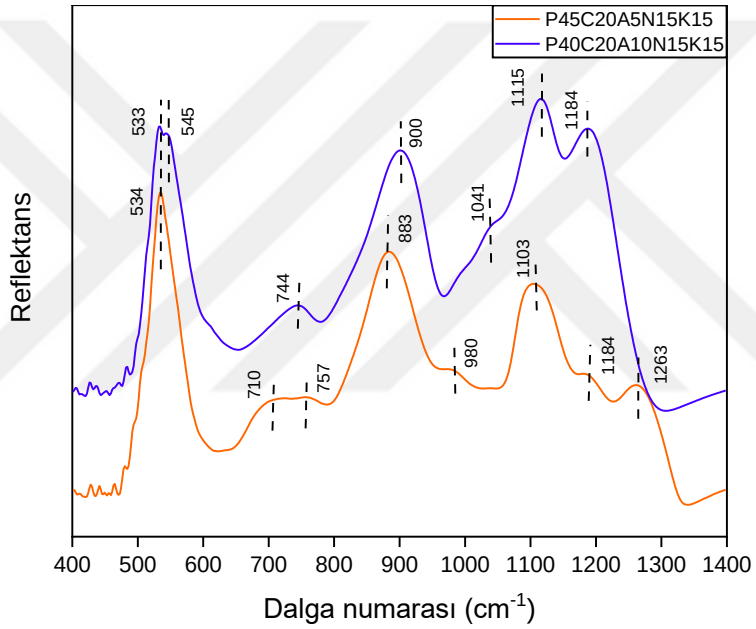


Şekil 5.7 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin DTA termogramları

Yapılan DTA analizi sonucu, Al_2O_3/P_2O_5 oranının artmasıyla geçiş sıcaklığının 376 °C'den 446 °C'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Yüksek alan şiddetine sahip olan Al^{+3} iyonu yapıya girdiğinde fosfat zincirleri ile çapraz bağlar oluşturmakta, yapıda bulunan P—O—P

bağlarının yerini daha kuvvetli kovalent P—O—Al bağları almaktadır. Bu durum artan Al_2O_3 oranı ile cam geçiş sıcaklığında artışa sebep olmaktadır [74].

P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 5.8'de verilmiştir. Bununla birlikte, numunelerin O/P değerleri hesaplanmış ve bu değerin artan Al_2O_3/P_2O_5 oranı ile 3,2'den 3,5'e yükseldiği tespit edilmiştir. Molce %5 Al_2O_3 içeren numune için O/P=3,2 olarak bulunması yapıda Q^2 ve Q^1 birimlerinin baskın olduğunu gösterirken, molce %10 Al_2O_3 içeren numune için O/P=3,5 olarak tespit edilmesi yapıda Q^1 birimlerinin daha baskın hale geldiğini göstermektedir. Dolayısıyla, Al_2O_3/P_2O_5 oranının artması ile yapıdaki küçük fosfat gruplarının artacağı öngörülmektedir.



Şekil 5.8 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin FTIR spektrumları

Elde edilen spektrumlar incelendiğinde, 533 cm^{-1} civarında bulunan pikin O═P—O veya P—O—P bağlarını temsil ettiği belirlenmiş ve Al_2O_3 oranının molce %10'a çıkması sonucu ~545 cm^{-1} dalga numarasında yeni bir pik oluşumu gözlemlenmiştir. Bu pik, oktahedral AlO_6 grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır [57].

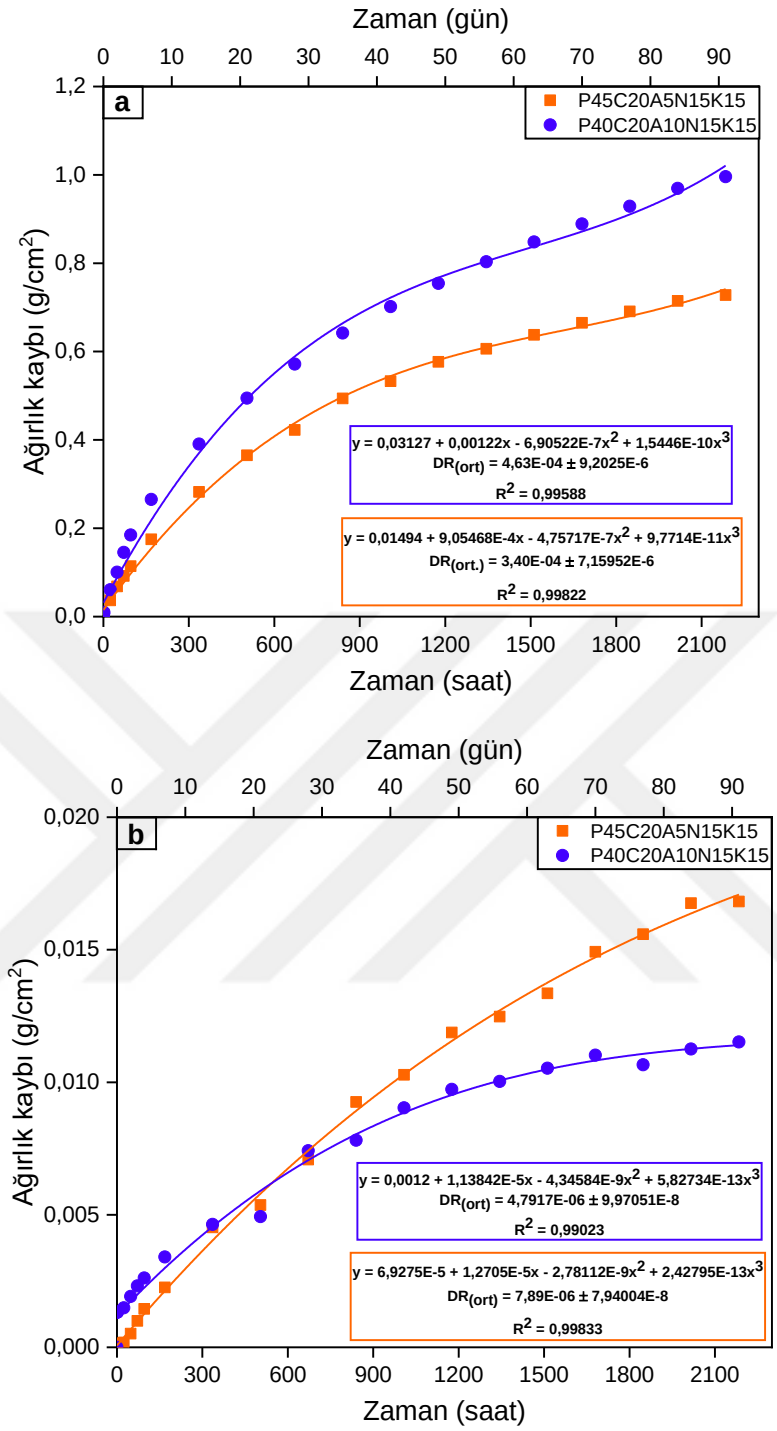
720 – 780 cm^{-1} dalga numarası aralığında gözlemlenen pikler metafosfat zincirlerinde bulunan $P_2O_6^{2-}$ grubundaki P—O—P bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [75]. Molce %5 Al_2O_3 içeren numune için bu bölgede iki adet zayıf pik gözlemlenmiş, Al_2O_3

miktarının artmasıyla sonucu ~710 cm^{-1} dalga numarasındaki pik kaybolurken, ~757 cm^{-1} dalga numarasında bulunan pik ~744 cm^{-1}'e ötelenmiştir. Literatüre göre ~740 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen pik, $P_2O_7^{4-}$ pirofosfat grubunda bulunan P—O—P bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda gözlemlenen bu değişim, Al_2O_3/P_2O_5 oranının artmasıyla metafosfat cam yapısındaki sonsuz zincirlerin kademeli olarak kırılmasından kaynaklı olarak $(P_2O_6^{2-})_\infty$ grubunun depolimerizasyona uğraması ve $P_2O_7^{4-}$ ve PO_4^{3-} gibi kısa fosfat gruplarının oluşmasının bir sonucudur [75].

Artan Al_2O_3 oranı ile Q^2 yapısal grubuna ait P—O—P zincirlerinin titreşimlerinden kaynaklanan 883 cm^{-1} dalga numarasındaki pikin 900 cm^{-1} dalga numarasına ötelendiği gözlemlenmiştir [76]. Bununla birlikte; molce %5 Al_2O_3 içeren numune için 980 cm^{-1}'de gözlemlenen ve Q^2 yapısal birimine ait geniş halkasal yapıları oluşturan P—O—P bağlarından dolayı gözlemlenen omuz, Al_2O_3/P_2O_5 oranının artması ile, Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun titreşimlerinden kaynaklanan piklerin gözlemlendiği bölgeye (1041 cm^{-1}) ötelenmiştir.

1103 cm^{-1} dalga numarasında oluşan ve Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanan pikin artan Al_2O_3 oranı ile daha yüksek bir dalga boyuna (1115 cm^{-1}) ötelendiği tespit edilmiş olup; 1184 cm^{-1}'de bulunan ve Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun simetrik titreşiminden kaynaklanan pikin şiddetinde ise artan Al_2O_3 miktarı ile bir artış meydana geldiği saptanmıştır. Bununla birlikte; 1263 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen ve Q^2 yapısal biriminin PO_2^- grubunu temsil eden pikin ise artan Al_2O_3/P_2O_5 oranı ile kaybolduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen spektrumlarda gözlemlenen bu değişimlerin; Al_2O_3'ün P_2O_5'in yerini almasıyla birlikte P—O—Al bağlarının P—O—P bağları ile yer değiştirmesinin ve artan O/P oranında yapıya giren yüksek alan şiddetine sahip Al^{+3} iyonunun fosfat zincir uzunluklarında meydana getirdiği düşüşün bir sonucu olabileceği düşünülmektedir [75].

P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerinin %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su ortamında gerçekleştirilen ağırlık kaybı incelemelerinden elde edilen veriler, hesaplanan ortalama çözünme oranları ile birlikte Şekil 5.9'da verilmiştir.

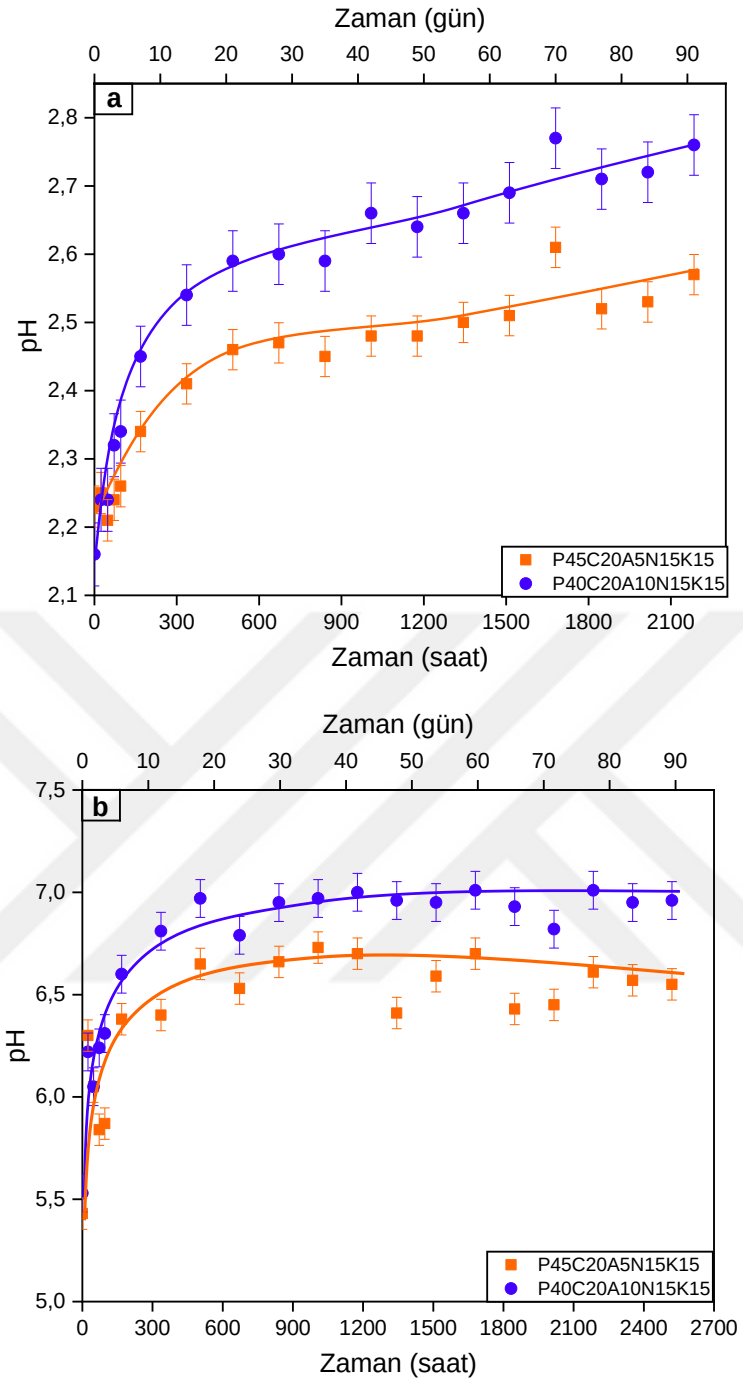


Şekil 5.9 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, asidik çözelti içerisinde H^+ konsantrasyonunun fazla olması itibariyle hidrasyon reaksiyonunun daha etkin bir şekilde gerçekleşmesi sonucu çözünme, saf su içerisindekine kıyasla, daha hızlı gerçekleşmektedir.

Teorik olarak, Al_2O_3/P_2O_5 oranının artması sonucu Al^{+3} iyonunun fosfat zincirleri arasında güçlü çapraz bağlar oluşturması ve artan O/P oranıyla birlikte hidrasyona karşı daha hassas olan uzun fosfat zincirlerinin yerini daha küçük fosfat gruplarının alması ile kimyasal dayanımda bir artış beklenmektedir. Fakat deneysel sonuçlar incelendiğinde, %2'lik sitrik asit çözeltisinde molce %10 Al_2O_3 içeren numune daha hızlı bir çözünme davranışı göstermiştir. Saf su içerisinde ise, ilk bir ay boyunca molce %10 Al_2O_3 içeren numune daha hızlı bir çözünme gösterirken; ilerleyen aşamalarda molce %5 Al_2O_3 içeren numune daha hızlı çözünmüştür. Teorik olarak beklenen sonuçlar ile çelişen bu durum, yapı içerisinde bulunan AlO_x grupları ile açıklanabilmektedir. Al_2O_3 yapı içerisinde koordinasyon numarasına bağlı olarak AlO_6, AlO_5 ve AlO_4 olmak üzere 3 farklı formda bulunabilmektedir. Ortalama Al—O koordinasyon numarası O/P oranına bağlı olarak değişmektedir. Artan O/P oranı ile birlikte Al—O koordinasyon numarası düşmekte, AlO_6'nın yapıdaki oranı azalırken AlO_5 ve AlO_4 oranları artmaktadır [77]. AlO_5 yapısal grubunun AlO_6 ve AlO_4 kadar kararlı olmaması, bu grubun yapı içerisindeki miktarının artması sonucu kimyasal dayanımda bir düşüş meydana getirmektedir [57]. Çözünme davranışında zamana bağlı meydana gelen değişimin yapıdaki AlO_x gruplarının oranının değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin, %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su ortamında çözünmeleri sırasında çözücü pH değerinde meydana getirdikleri değişimler Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemi için a)%2'lik sitrik asit çözeltisi ve b)saf suya ait pH-zaman grafikleri

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, çözünmenin ilk safhalarında, her iki numunenin de %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su ortamının pH değerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu durum hidrasyon reaksiyonu uyarınca çözücü ortamındaki H^+ iyonlarının tüketilmesinden kaynaklanmaktadır. Çözünmenin ilerlemesiyle birlikte tüketilen H^+

iyonu oranı azalmış olup; bu durumun bir sonucu olarak %2'lik sitrik asit çözeltisinin pH değerindeki artış yavaşlamıştır. Cam numunelerin saf su içerisinde çözünmeleri sırasında ise, pH değerinin bir süre sonra sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bu durum, cam yapısından çözücü ortamına geçen iyonların bir süre sonra tampon çözelti oluşturacak seviyeye gelmesinden kaynaklanmaktadır [37].

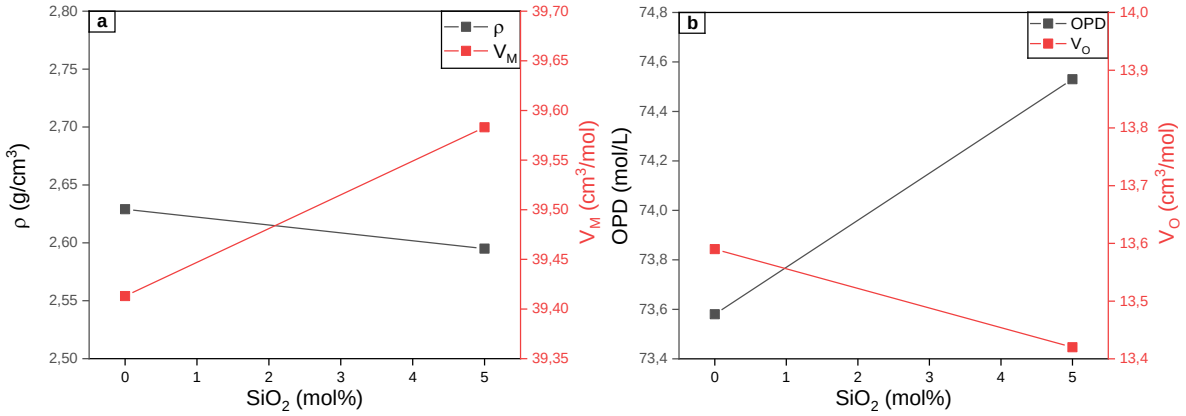
Gerçekleştirilen pH takibi sonucunda numunelerin çözünmesi sırasında %2'lik sitrik asit çözeltisinin pH değerinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı, saf suyun pH değerinin ise domates bitkisinin gelişimi için ihtiyaç duyulan pH değeri aralığında seyrettiği tespit edilmiştir.

5.3 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O Sistemi

P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde, eşit miktarda azalan alkali oksit oranına karşılık yapıya eklenen SiO_2 bileşeni ile (SiO_2/Na_2O+K_2O) cam numunelerin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimin incelenmesi amacıyla yoğunluk, teorik yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri belirlenmiş ve Tablo 5.4'te verilmiştir. Bununla birlikte, bileşime eklenen SiO_2'ye bağlı olarak yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacmi ve oksijen paketlenme yoğunluğunda meydana gelen değişimler Şekil 5.11'de gösterilmiştir.

Tablo 5.4 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelere ait yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

Numune	ρ (g/cm³)	ρ_{Teorik} (g/cm³)	V_M (cm³/mol)	Vo (cm³/mol)	OPD (mol/L)
P45C20A5N15K15	2,63	2,60	39,41	13,59	73,58
P45C20S5A5N12,5K12,5	2,60	2,61	39,58	13,42	74,53

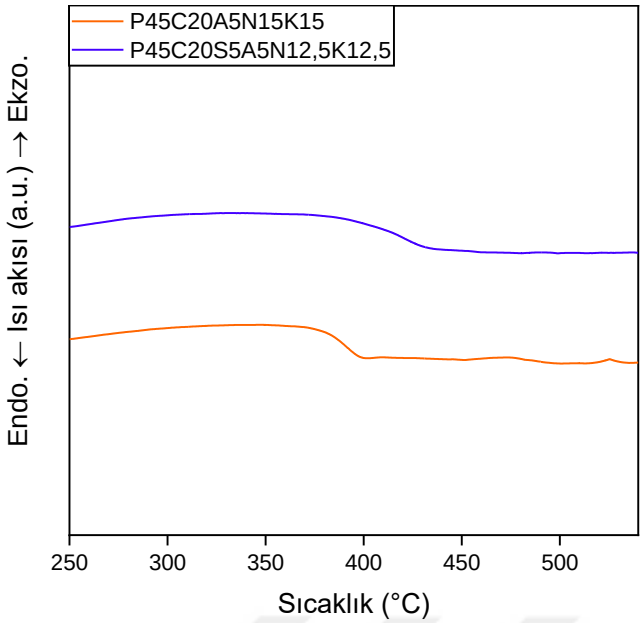


Şekil 5.11 Cam bileşimi içerisinde değişen SiO_2 oranına göre a) yoğunluk-molar hacim ve b) oksijen molar hacim-oksijen paketlenme yoğunluğu değişimi

Hesaplanan teorik yoğunluk değerlerine göre numunelerin yoğunluklarının, artan SiO_2/Na_2O+K_2O oranı ile artması beklenmektedir. Ancak deneysel olarak elde edilen sonuçlar incelendiğinde yapıdaki SiO_2 oranının artmasıyla yoğunlukta bir düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. Kompozisyon içerisinde artan SiO_2/Na_2O+K_2O oranı kütlede bir azalma meydana gelmiştir. Yapıya SiO_2'nin girmesiyle yoğunlukta meydana gelen düşüşün bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Molar hacim değeri ise yapıya SiO_2 eklenmesi ile az da olsa bir artış göstermiştir. Bu durum yoğunlukta meydana gelen düşüşten kaynaklanmaktadır.

Hesaplanan oksijen molar hacim değerleri incelendiğinde, artan SiO_2/Na_2O+K_2O oranı ile oksijen molar hacimde bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek alan şiddetine sahip Si^{+4} (1,57) iyonunun, K^+ (013) ve Na^+ (0,19) iyonlarının yerini almasıyla yapının daha sıkı paketlenir hale gelmesinin bir sonucudur. Oksijen paketlenme yoğunlukları ise, SiO_2'nin 1/2 oranında daha düşük oksijen atomuna sahip K_2O ve Na_2O'nun yerini almasıyla artmıştır.

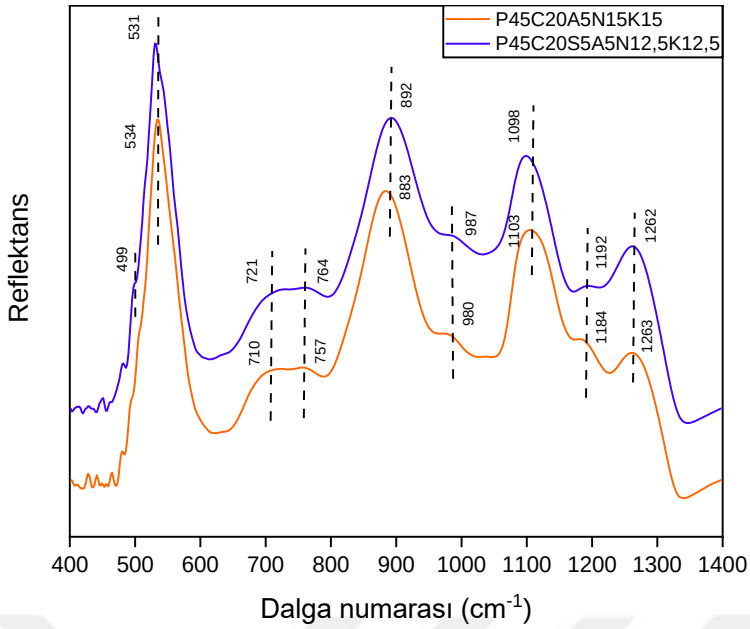
P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin ısıl analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 5.12'de verilmiş olup; DTA analizinin gerçekleştirildiği 25-500 °C aralığında yalnızca cam geçiş reaksiyonları görülmüş, herhangi bir kristalizasyon piki gözlemlenmemiştir. Bu nedenle, elde edilen numunelere ait ısıl kararlılık değerleri tespit edilememiştir.



Şekil 5.12 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin DTA termogramları

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, SiO_2/Na_2O+K_2O oranının artmasıyla birlikte cam geçiş sıcaklığının 376 °C'den 400 °C'ye artığı tespit edilmiştir. Cam geçiş sıcaklığında gözlemlenen bu artış, SiO_2'nin ağ yapı oluşumuna [SiO_4] tetrahedronu formunda katılması sonucu ağ yapıda daha güçlü bağların oluşmasının bir sonucudur [78].

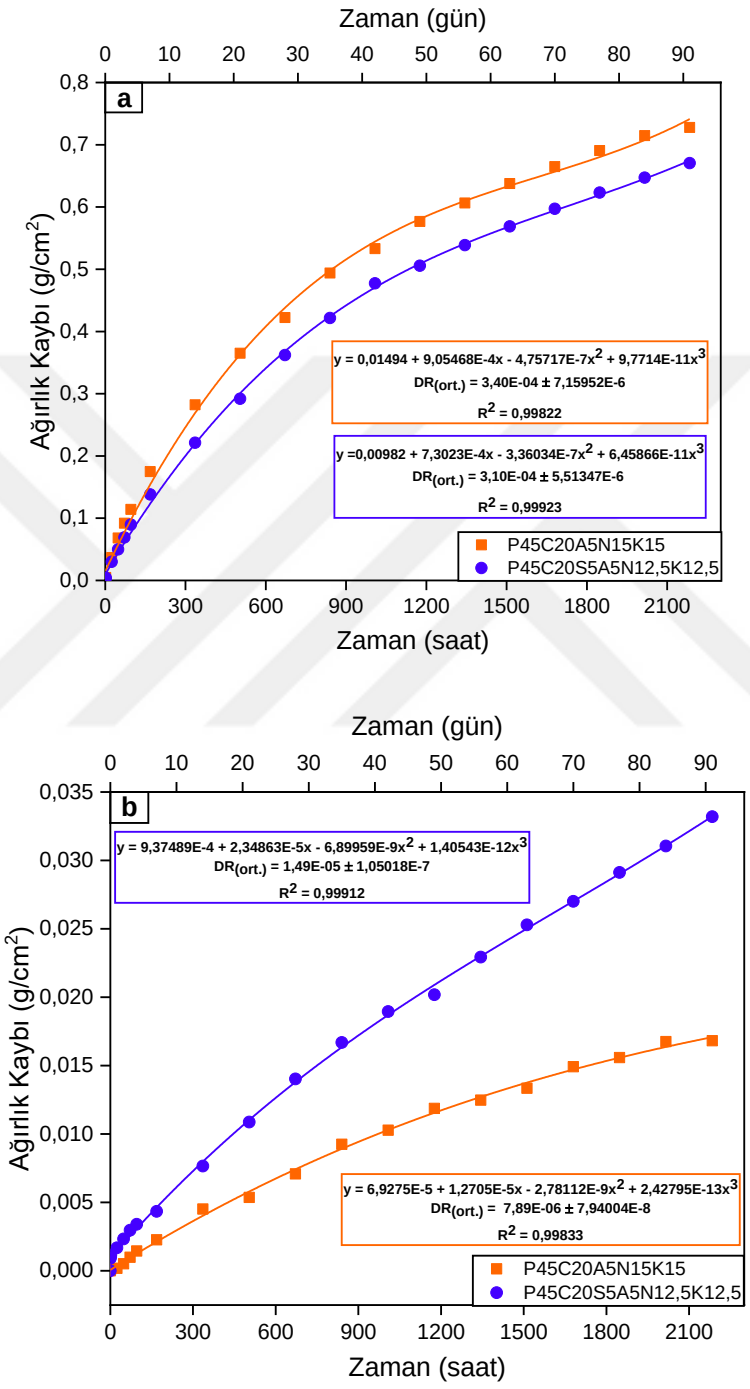
P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 5.13'te verilmiştir. Bununla birlikte, numunelerin O/P değerleri hesaplanmış ve bu değerin artan SiO_2/Na_2O+K_2O oranı ile 3,2'den 3,3'e yükseldiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.12 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerin FTIR spektrumları

Yapısal analiz sonucu elde edilen spektrum incelendiğinde, 534 cm^{-1} civarında bulunan pikin O═P—O veya P—O—P bağlarını temsil ettiği belirlenmiştir. Yapıya SiO_2 eklenmesi ile ~499 cm^{-1} dalga numarasında bir omuz oluşumu gözlemlenmiş olup; bunun Si—O—Si ve Si—O—P bağlarının eğilme titreşimleri sebebiyle oluştuğu tespit edilmiştir [58, 59]. Bununla birlikte, P—O—P bağlarının simetrik titreşimlerinden kaynaklanan ve 710 cm^{-1}, 757 cm^{-1} ve 883 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen piklerin, artan SiO_2/Na_2O+K_2O oranı ile daha yüksek dalga numaralarına ötelendiği tespit edilmiştir. Wu ve diğ., yapmış oldukları çalışmada bu durumun, yapıda daha güçlü bağların oluşumunun bir göstergesi olduğunu belirtmiştir [78]. Bununla birlikte, ~1103 cm^{-1} dalga numarasında bulunan pikin, bileşime SiO_2 eklenmesi ile birlikte daha düşük bir dalga numarasına ötelendiği tespit edilmiş olup; bu durumun sebebinin yapıda Si—O—P bağlarının oluşması olabileceği düşünülmektedir [58, 59]. Ek olarak; ~980 cm^{-1}, ~1184 cm^{-1} civarında gözlemlenen piklerin sırasıyla Q^2 birimine ait P—O—P bağlarının asimetrik titreşiminden ve yine Q^2 birimine ait PO_2^- grubunun simetrik titreşiminden kaynaklandığı ve kompozisyona eklenen SiO_2 ile şiddetlerinin azaldığı tespit edilmiş olup; Q^2 birimine ait PO_2^- grubunun asimetrik titreşimini temsil eden 1263 cm^{-1}'deki pikin şiddetinin ise arttığı gözlemlenmiştir.

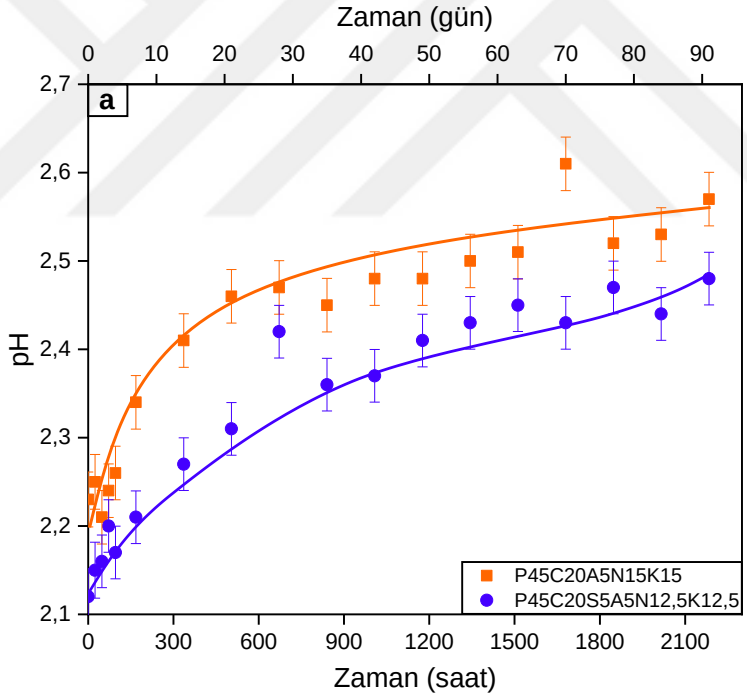
P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde sentezlenen cam numunelerinin %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su ortamında gerçekleştirilen ağırlık kaybı incelemelerinden elde edilen veriler, hesaplanan ortalama çözünme oranları ile birlikte Şekil 5.13'te verilmiştir.

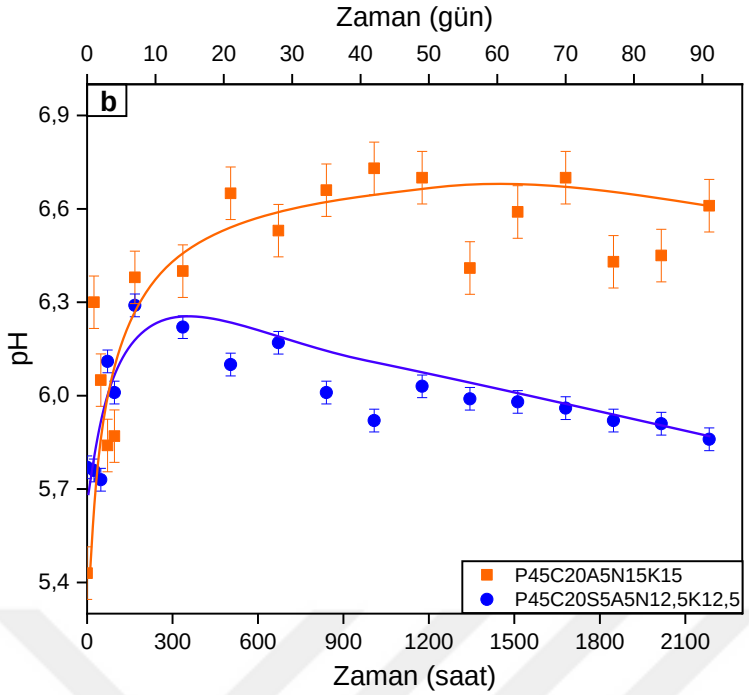


Şekil 5.13 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, saf su ortamında gerçekleşen çözünmenin bileşime SiO_2 eklenmesiyle birlikte daha hızlı ilerlediği tespit edilmiş olup; bu durumun yapıda bulunan Si—O—P bağlarının hidrolize karşı hassas olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Buna karşılık, numunelerin %2'lik sitrik asit çözeltisindeki çözünme davranışları incelendiğinde, bileşime SiO_2 eklenmesi ile çözünmenin yavaşladığı görülmüştür. Menaa ve diğ., yapmış oldukları çalışmada silikofosfat camını organik asitler ile katkılandırmış ve yapıdaki karboksilik grupların varlığı sonucu oluşan organik – inorganik hibrit yapının Si—O—P bağlarını güçlendirerek kimyasal dayanımı arttırdığını öne sürmüştür [79]. Bu durum, bileşime katılan SiO_2 ile birlikte asidik ortamda yavaşlayan çözünme davranışını açıklamaktadır.

P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde elde edilen cam numunelerin, %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su ortamında çözünmeleri sırasında çözücü pH değerinde meydana getirdikleri değişimler Şekil 5.14'te verilmiştir.





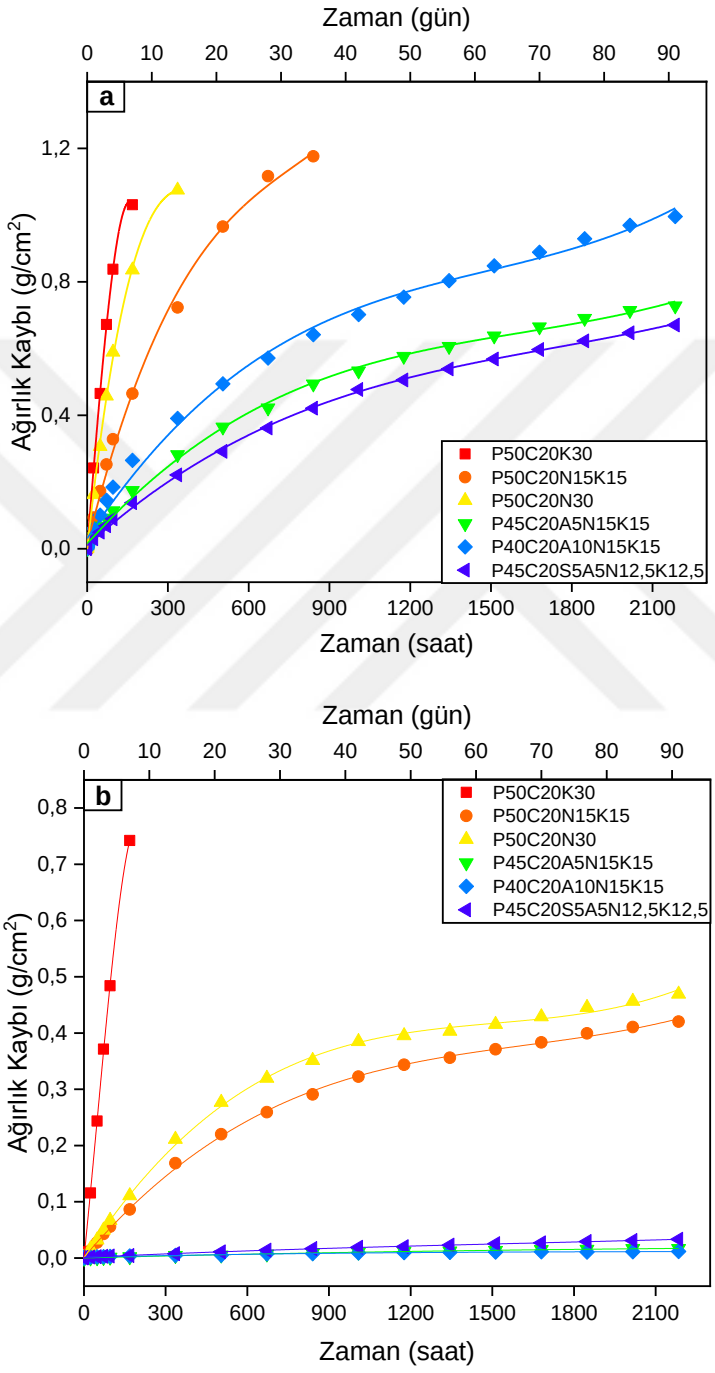
Şekil 5.14 P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemi için a)%2'lik sitrik asit çözeltisi ve b)saf suya ait pH-zaman grafikleri

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her iki çözücü ortamın pH değerinin, çözünmenin ilk safhalarında, hidrasyon reaksiyonu uyarınca çözücüdeki H^+ iyonunun tüketilmesi sonucu, arttığı belirlenmiştir. %2'lik sitrik asit çözeltisinde gerçekleşen çözünmenin ileriki aşamalarında tüketilen H^+ iyonunun azalmasıyla birlikte pH değerindeki artışın yavaşladığı gözlemlenmiştir [37]. Saf suda gerçekleşen çözünmede ise, SiO_2 içeren numunenin çözücü pH değerinin 168. saatten sonra düşürmeye başladığı belirlenmiş ve bu durumun hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan P—OH grubunun çözelti pH'ına bağlı olarak protonundan arınmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür [28].

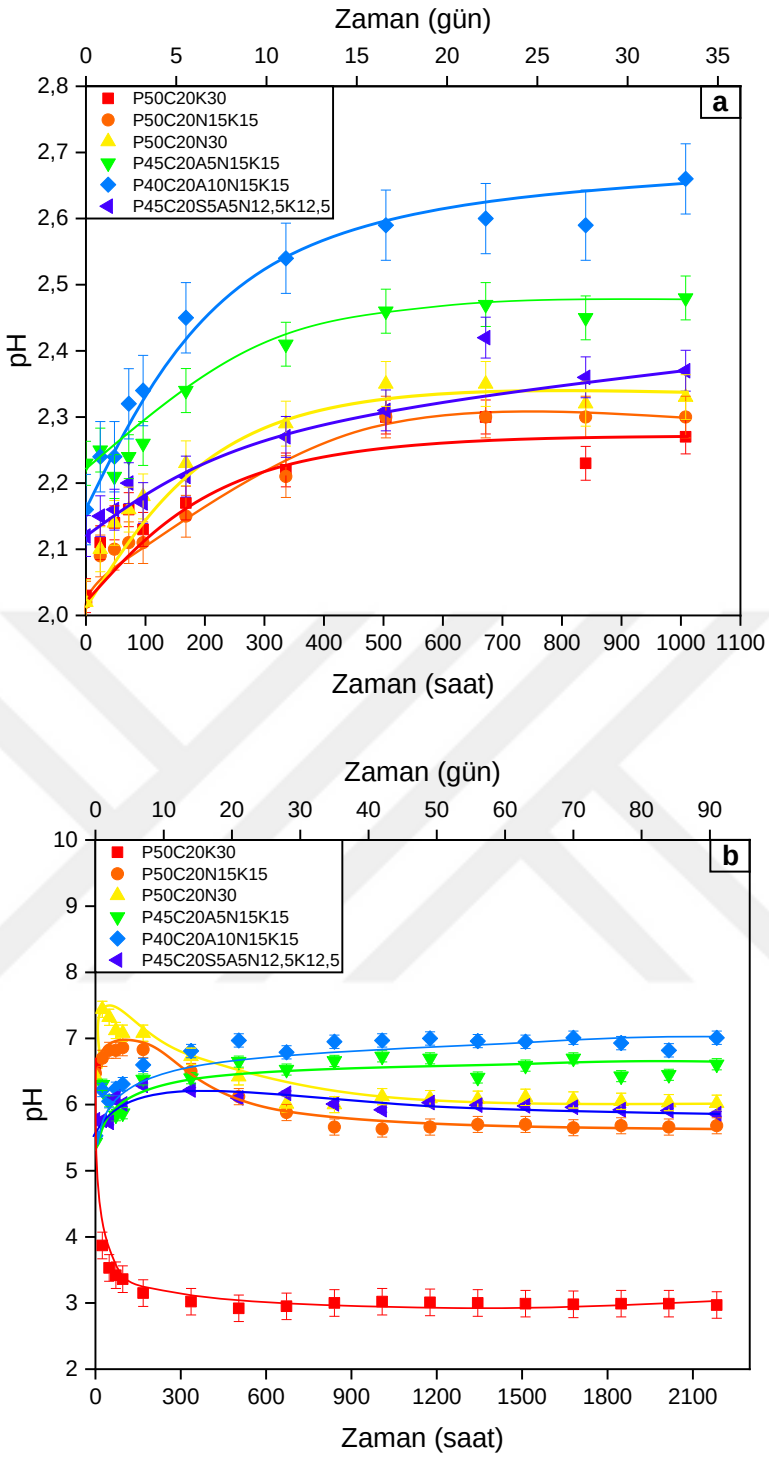
Numunelerin çözünmesi sırasında gerçekleştirlen pH takibi sonucunda, her iki numunenin de %2'lik sitrik asit çözeltisinde domates bitkisinin gelişimi için kritik bir pH değişimine sebep olmadığı ve saf su pH değerinin çözünme süreci boyunca domates bitkisinin gelişimi için uygun aralıkta seyrettiği tespit edilmiştir.

5.4 Tüm Numunelerin Çözünme Davranışlarının Karşılaştırılması

Sentezlenen tüm numunelerin, %2'lik sitrik asit çözeltisi ve saf su içerisinde gerçekleştirilen ağırlık kaybı deney sonuçları ve çözücülerin pH değişimleri sırasıyla, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.15 Sentezlenen tüm numunelerin a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf su içerisinde zamana bağlı ağırlık kaybı



Şekil 5.16 Sentezlenen tüm numuneler için a) %2'lik sitrik asit çözeltisi ve b) saf suya ait pH-zaman grafikleri

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, karışık alkali içeren camların diğer camlara kıyasla daha yavaş çözündüğü, SiO_2 içeren P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin %2'lik sitrik asit çözeltisinde en yavaş çözünmeyi gösteren cam olduğu ve saf su içerisinde çözünme

miktarı bir miktar artmış olsa da bu artışın önem arz etmediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte; hiçbir numunenin %2'lik sitrik asit çözeltisinde önemli bir pH değişimine sebep olmadığı belirlenmiştir. Saf suyun pH değişiminin ise, P50C20K30 numunesinin dışındaki numuneler için domates bitkisinin gelişiminde istenen pH aralığında seyrettiği tespit edilmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde, P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesi, domates yetiştirmek üzere yapılan saksı deneyleri için çözünme davranışı açısından uygun cam gübre kompozisyonu olarak seçilmiş olup; ayrıca saksı deneylerinde kullanılmak üzere bu kompozisyona mikro element katkısı yapılmıştır.

5.5 Saksı Deneyi Sonuçlarının Yorumlanması

Saksı deneyleri süresince domates fidelerinin boyları ölçülmüş olup; 8 hafta sonunda bitki boylarında meydana gelen değişim, meyve ağırlığı, ortalama yaprak boyutu ve gövde çapı belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.5'te verilmiştir. Ayrıca domates fidelerinin 8 hafta boyunca alınan görüntülerinden seçilenler Şekil 5.17'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Gübresiz, katkısız cam gübreli, mikro element katkılı cam gübreli ve kimyasal gübreli domates fidelerinin boylarındaki değişim

	Gübresiz	**Cam gübre (Katkısız)**	**Cam Gübre (Mikro element Katkılı)**	**Kimyasal Gübre (N-P-K)**
Fide boyundaki değişim (cm)	4,5	12,3	5	9
Meyve ağırlığı (g)	5,67	2,55	3,80	3,15
Meyve çapı (cm)	2,14	1,48	1,89	1,14 - 1,64
Meyve sayısı*	2	1	3	2
Ortalama yaprak boyutu (cm)	2,7	3,01	2,53	2,97
Ortalama gövde çapı (cm)	0,37	0,39	0,30	0,33

*Olgunlaşmış ve olgunlaşmamış toplam meyve sayısını belirtmektedir.

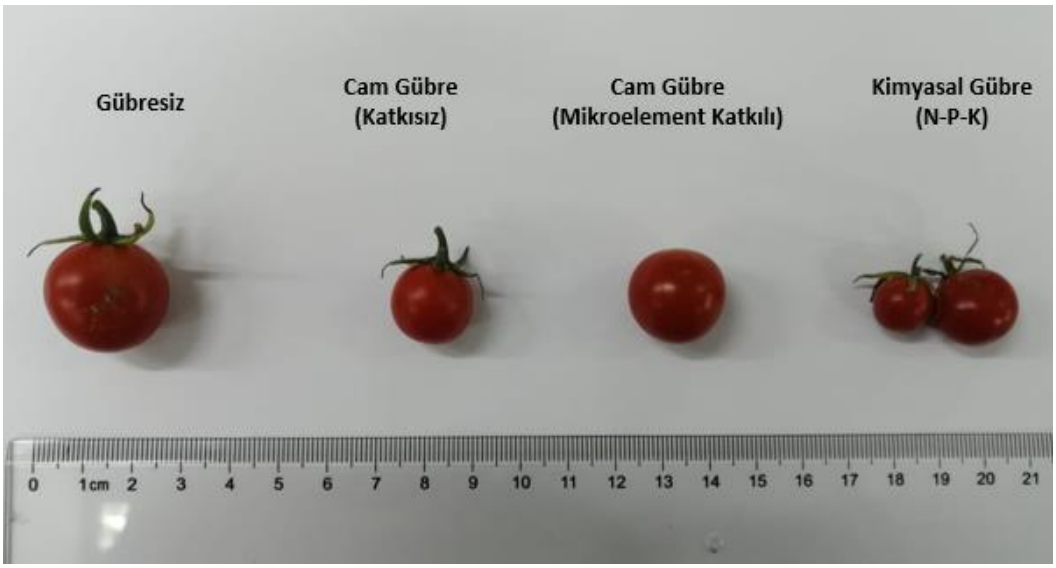
Sonuçlar incelendiğinde gübre içermeyen saksıda yetişen fidenin boyundaki değişimin en az olduğu gözlemlenmiş olup; fide boyundaki en büyük değişimin katkısız cam gübreyi içeren saksıda meydana geldiği ve bunu sırasıyla, kimyasal gübre ile mikro element katkılı

cam gübreyi içeren saksılarda yetişen fidelerin takip ettiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte; 8 hafta sonunda fidelerin sahip oldukları ortalama yaprak boyutu ve gövde çapları karşılaştırıldığında da, en yüksek değerler katkısız cam gübre içeren saksıda yetişen fidenin sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.17 Gübresiz, katkısız cam gübreli, mikro element katkılı cam gübreli ve kimyasal gübreli domates fidelerinin 1, 3, 5 ve 7 hafta sonundaki görüntüleri

8 hafta sonunda domates fidelerinden elde edilen olgunlaşmış meyvelerin makro görüntüleri Şekil 5.18'de verilmiştir. 8 hafta sonunda olgunlaşmış ve olgunlaşmamış olmak üzere toplam meyve sayıları karşılaştırdığında en çok meyveyi mikro element katkılı cam gübre içeren fidenin verdiği, gübre içermeyen ve kimyasal gübre içeren fidelerin eşit sayıda meyve verdiği, katkısız cam gübre içeren fidenin ise en düşük meyve sayısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, en yüksek ağırlık ve çap değerlerine sahip meyve gübre içermeyen saksıda yetişen fideden elde edilmiştir.



Şekil 5.18 Gübresiz, katkısız cam gübreli, mikro element katkılı cam gübreli ve kimyasal gübreli domates fidelerinden elde edilen domateslerin makro görüntüsü

Aynı koşullarda gerçekleştirilen saksı deneyleri sonucunda, fide boyu, fide gövde çapı ve yaprak boyutu açısından en üstün değerleri katkısız cam gübre içeren bitkinin gösterdiği, mikro element katkılı gübre içeren bitkide meyve gelişiminin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, fosfat esaslı kontrollü salınımlı cam gübrelerin kimyasal gübrelere kıyasla domates bitkisinin gelişimi üzerinde ümit vadeden bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Ancak domates bitkisinin gelişiminde; sıcaklık, nem, ışık, sulama gibi parametrelerin yanında, yetiştirilen domates fidesinin fizyolojisinin de önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle, her ne kadar bu tez çalışması kapsamında elde edilen veriler cam gübrenin domates bitkisinin gelişiminde etkili olduğuna işaret etse de, bunun doğrulanması için daha büyük ölçekli ve uzun süreli saksı deneylerinin gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında; farklı bileşimlerdeki fosfat esaslı cam numuneler fiziksel, ısıl ve yapısal olarak incelenmiş, camların farklı çözücü ortamlarındaki çözünme davranışları gözlemlenmiş ve domates bitkisinin gelişimi için uygun olduğu belirlenen mikro element katkılı ve katkısız cam bileşiminin domates bitkisinin gelişimi üzerindeki etkisi incelenerek kontrollü salınımlı cam gübre olarak kullanım potansiyeli değerlendirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O, P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sistemlerine ait numuneler sırasıyla bileşimde değişen Na_2O/Na_2O+K_2O, Al_2O_3/P_2O_5 ve SiO_2/Na_2O+K_2O oranlarında geleneksel ergitme döküm yöntemi kullanılarak üretilmiştir.
2. P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sisteminde, artan Na_2O/K_2O+Na_2O oranıyla numunelerin T_g değerlerinde ve Q^1 yapısal birimine ait PO_3^{-2} grubunun ve Q^2 yapısal birimine ait PO_2^- grubunun pik şiddetleri ve bant genişliklerinde lineer olmayan bir değişimin gerçekleştiği gözlemlenmiş olup; bu durumun karışık alkali etkisinden kaynaklandığı belirlenmiştir.
3. P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O sistemine ait numunelerin ağırlık kaybı incelemeleri sonucunda P50C20N15K15 numunesinin en yavaş çözünme davranışını gösterdiği tespit edilmiştir. Camlarda çözünme mekanizmasının, cam yapısındaki alkali iyonlarının sıvı ortamdaki hidrojen iyonları ile değişimine dayandığı ve çözünme hızının hidratlanmış cam katmanında gerçekleşen iyon göçü oranı ile kontrol edildiği bilinmektedir. Buna göre, P50C20N15K15 numunesinin yavaş çözünme davranışı içerdiği karışık alkali bileşenler nedeniyle düşük iyonik göç oranı göstermesinden kaynaklandığı belirlenmiştir.
4. P_2O_5 – CaO – MgO – Na_2O – K_2O sisteminde de numune sentezi gerçekleştirilmiş, ancak denenen farklı üretim parametreleri ile yalnızca P50C20M7,5N7,5K15 numunesi homojen cam olarak elde edilmiş, P59C20M15K15 numunesi homojen olarak elde edilememiştir. Dolayısıyla bu tez çalışması kapsamında

P_2O_5 – CaO – MgO – Na_2O – K_2O sistemine ait camlar üzerine detaylı bir inceleme gerçekleştirilmemiştir.

5. P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde, artan Al_2O_3 oranı ile birlikte T_g değerlerinde artış meydana geldiği ve yapıda Q^1 yapısal biriminin daha baskın hale geldiği tespit edilmiştir. Bu durumun yüksek alan şiddetine sahip Al^{3+} iyonunun yapıdaki çapraz bağları arttırmasının bir sonucu olduğu tespit edilmiştir.
6. P_2O_5 – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde yapıya Al_2O_3'ün eklenmesi ile ağ yapıda bulunan fosfat zincirleri arasındaki çapraz bağların artması sonucu camın kimyasal kararlılığının önemli ölçüde geliştiği, fakat Al_2O_3 oranının daha fazla artmasıyla asidik ortamda çözünmenin hızlandığı tespit edilmiştir.
7. P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde, yapıya eklenen SiO_2 ile T_g değerinde artış meydana geldiği ve yapıda Si—O—P bağlarının oluştuğu tespit edilmiştir.
8. P_2O_5 – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Na_2O – K_2O sisteminde, yapıya eklenen SiO_2 ile kimyasal dayanımın asidik çözücü ortamında artış gösterdiği, fakat nötr ortamda düştüğü tespit edilmiştir.
9. Gerçekleştirilen pH takibi sonucunda hiçbir numunenin asidik çözücü ortamının pH değerini önemli ölçüde değiştirmediği ve P50C20K30 numunesi haricindeki tüm numunelerin nötr ortamdaki çözünmeleri sırasında ortamın pH değerlerinin domates bitkisinin gelişimi için ideal olan pH aralığında seyrettiği tespit edilmiştir.
10. Sentezlenen tüm numunelerin fiziksel, ısıl, yapısal analiz sonuçları ve çözünme davranışı incelemeleri değerlendirilerek, P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesinin domates bitkisinin gelişimi için en uygun cam olduğu belirlenmiştir. Seçilen P45C20S5A5N12,5K12,5 numunesi mikro element katkılı (MnO_2, Fe_2O_3, ZnO, B_2O_3, CuO, MoO_3) ve katkısız olarak domates bitkisi ile yapılan saksı deneylerinde cam gübre olarak kullanılmıştır. Gübre içermeyen, cam gübre içeren, mikroelemet katkılı cam gübre içeren ve kimyasal gübre (NPK) içeren 4 farklı toprakta domates bitkisi yetiştirilmiş ve saksı deneyleri sonucunda, mikro element katkısız cam gübre içeren 12,3cm boy artışı ve 3,01 cm ortalama yaprak boyutu ile en büyük gelişimi göstermiştir. Bununla birlikte; saksı deneyleri sonucunda elde edilen meyveler

incelendiğinde, gübre içermeyen saksıda yetiştirilen domates bitkisinden elde edilen meyvelerin ağırlık ve çap değerleri sırasıyla 5,67 g ve 22,09 cm olarak tespit edilmiş olup, diğer bitkilerin meyveleri ile karşılaştırıldığında en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. 60 gün süreyle gerçekleştirilen saksı deneyleri sonucunda, mikro element katkısız cam gübrenin domates bitkisinin gelişimi üzerinde ümit vadeden bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir, ancak bu sonucun teyit edilmesi adına daha büyük ölçekli ve daha uzun süreli saksı deneylerinin gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] İ. Güvenç, "Türkiye'de Domates Üretimi, Dış Ticareti ve Rekabet Gücü," Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, vol. 2, no. 1, pp. 57–61, 2019, doi: 10.18016/ksutarimdoga.vi.432316.

[2] D. Verileri, "Tarım Ürünleri Piyasaları," pp. 2017–2020, 2020.

[3] "Tomato crop guide – Haifa Group." https://www.haifa-group.com/tomato-0/crop-guide-tomato (accessed Mar. 30, 2020).

[4] Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, "Domates ve Zararlıları ile Mücadele," T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara, 2016.

[5] U. M. Sainju, R. Dris, and B. Singh, "Mineral nutrition of tomato," Food, Agriculture & Environment, vol. 1, no. 2, pp. 176–184, 2003.

[6] "Tomato Plant Nutrient Requirements - Haifa Group." https://www.haifa-group.com/crop-guide/vegetables/tomato/crop-guide-tomato-plant-nutrition (accessed Mar. 30, 2020).

[7] R. N. Roy, A. Finck, G. J. Blair, and H. L. S. Tandon, *Plant nutrition for food security. In FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin*. 2006.

[8] UN, *World Population Prospects 2019*, no. 141. 2019.

[9] G. Hazra and T. Das, "A Review on Controlled Release Advanced Glassy Fertilizer," Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry, vol. 14, no. 4, 2014.

[10] TAGEM, "Gübre Sektör Politika Belgesi," Tarım Ve Orman Bakanlığı, 2018.

[11] G. Hazra, "Different Types of Eco-Friendly Fertilizers : An Overview," vol. 1, no. 1, 2016.

[12] İ. SÖNMEZ, M. KAPLAN, and S. SÖNMEZ, "Kimyasal gübrelerin çevre kirliliği üzerine etkileri ve çözüm önerileri," *DERİM*, vol. 25, no. 2, pp. 24–34, 2008.

[13] O. Ağgez, "Nıtrogen Release From Polyurethane Coated Controlled Release Fertilizers", Master thesis, Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, Istanbul, 2019.

[14] Trenkel, *Slow and Controlled-Release and stabilized Fertilizers*, vol. 53, no. 9. 2013.

[15] L. S. Liu, J. Kost, M. L. Fishman, and K. B. Hicks, "A review: Controlled release systems for agricultural and food applications," ACS Symposium Series, vol. 992, pp. 265–281, 2008, doi: 10.1021/bk-2008-0992.ch014.

[16] A. Shaviv, "Advances in controlled-release fertilizers," Advances in Agronomy, vol. 71, no. February, pp. 1–49, 2001, doi: 10.1016/s0065-2113(01)71011-5.

[17] B. Azeem, K. Kushaari, Z. B. Man, A. Basit, and T. H. Thanh, "Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer," *Journal of Controlled Release*, vol. 181, no. 1, pp. 11–21, 2014, doi: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020.

[18] P. Baboo, "Sulphur Coated Urea," 2016, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/301799338.

[19] “Coated Fertilizer Mosaic Crop Nutrition.” https://www.cropnutrition.com/resource-library/coated-fertilizer (accessed Apr. 05, 2020).

[20] J. Rubio, O. Ruiz, E. Vicente and R. de la Torre, “Glass Fertilizers for Tomato Crops that Diminish the Environmental Impact. (Victoria Project),” Conference: EEAGrants Projects Presentation, Madrid, 2014.

[21] B. Mandal, T. Das, and G. Hazra, “Advanced Controlled Release Glass Fertilizer : An Inner view Advanced Controlled Release Glass Fertilizer : An Inner view,” vol. 5, no. April, pp. 698–717, 2019.

[22] “About the project - Victoria Project.” http://www.proyectovictoria.eu/en/sobre-el-proyecto/ (accessed Mar. 30, 2020).

[23] Davie. W.R., Green. L.F., (1973). Phosphorous-Borate Glass Frits as Plant Micronutrient Carriers, USPTO, Patent No:3,762,909, 02.10.1973.

[24] Drake. C.F., (1978). Controlled Release Fertilizer, USPTO, Patent No:4,123,248, 31.10.1978.

[25] Macchioni. G., Marazzi, G., Ambri. F., (2002). Fertilizer Compound Having a Glass Matrix, USPTO, Patent No: US 6,488,735 B1, 03.11.2002.

[26] Biswas. N., Krishna. G., Ghosh. K., (2010). Composition Useful for Making Slow Release Nitrogen Free Phosphorous, Potassium and Sulphur Oxide Glass and a

[27] W. Vogel, *Glasschemistry*, Berlin: Springer, 1994.

[28] F. Döhler, A. Mandlule, L. Van Wüllen, M. Friedrich, and D. S. Brauer, “31P NMR characterisation of phosphate fragments during dissolution of calcium sodium phosphate glasses,” Journal of Materials Chemistry *B*, vol. 3, no. 6, pp. 1125–1134, 2015, doi: 10.1039/c4tb01757a.

[29] J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, *Springer Handbook of Glass*., Switzerland: Springer, 2019.

[30] R. K. Brow, “Review: the structure of simple phosphate glasses,” Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 263, pp. 1–28, 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00620-1.

[31] C. Rüssel, *Introduction to Glass Science and Technology*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.

[32] N. Sharmin and C. D. Rudd, “Structure, thermal properties, dissolution behaviour and biomedical applications of phosphate glasses and fibres: a review,” Journal of Materials Science, vol. 52, no. 15, pp. 8733–8760, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-0784-4.

[33] I. Ahmed, H. Ren, and J. Booth, “Developing unique geometries of phosphate-based glasses and their prospective biomedical applications,” Johnson Matthey Technology Review, vol. 63, no. 1, pp. 34–42, 2019, doi: 10.1595/205651319X15426460058863.

[34] E. A. Abou Neel, D. M. Pickup, S. P. Valappil, R. J. Newport, and J. C. Knowles, “Bioactive functional materials: A perspective on phosphate-based glasses,” Journal of Materials Chemistry, vol. 19, no. 6, pp. 690–701, 2009, doi: 10.1039/b810675d.

[35] G. Walter, J. Vogel, U. Hoppe, and P. Hartmann, “The structure of CaO-Na_2O-MgO-

P_2O_5 invert glass," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 296, no. 3, pp. 212–223, 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00912-7.

[36] H. Gao, T. Tan, and D. Wang, "Dissolution mechanism and release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium," Journal of Controlled Release, vol. 96, no. 1, pp. 29–36, 2004, doi: 10.1016/j.jconrel.2003.12.031.

[37] B. C. Bunker, G. W. Arnold, and J. A. Wilder, "Phosphate glass dissolution in aqueous solutions," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 64, no. 3, pp. 291–316, 1984, doi: 10.1016/0022-3093(84)90184-4.

[38] F. Delahaye, L. Montagne, G. Palavit, J. C. Touray, and P. Baillif, "Acid dissolution of sodium-calcium metaphosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 242, no. 1, pp. 25–32, 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00784-4.

[39] E. A. Abou Neel *et al.*, "Effect of iron on the surface, degradation and ion release properties of phosphate-based glass fibres," Acta Biomaterialia, vol. 1, no. 5, pp. 553–563, 2005, doi: 10.1016/j.actbio.2005.05.001.

[40] J. C. Knowles, K. Franks, and I. Abrahams, "Investigation of the solubility and ion release in the glass system K_2O-Na_2O-CaO-P_2O_5," Biomaterials, vol. 22, no. 23, pp. 3091–3096, 2001, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00057-6.

[41] L. N. Ma, "Dissolution behavior of phosphate glasses," Doctoral dissertation, Missouri University of Science and Technology, Missouri, 2014, doi: 10.1109/TSE.1980.230471.

[42] V. Ivanenko *et al.*, "Principal studies on phosphate glasses for fertilizers," Landbauforschung Volkenrode, vol. 57, no. 4, pp. 323–332, 2007.

[43] P. Haque, I. Ahmed, A. Parsons, R. Felfel, G. Walker, and C. Rudd, "Degradation properties and microstructural analysis of $40P_2O_5$-24MgO-16CaO-$16Na_2O$-$4Fe_2O_3$ phosphate glass fibres," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 375, pp. 99–109, 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.008.

[44] S. T. Reis, M. Karabulut, and D. E. Day, "Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 292, no. 1–3, pp. 150–157, 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00880-8.

[45] E. A. Abou Neel, W. Chrzanowski, and J. C. Knowles, "Effect of increasing titanium dioxide content on bulk and surface properties of phosphate-based glasses," Acta Biomaterialia, vol. 4, no. 3, pp. 523–534, 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2007.11.007.

[46] L. van Wüllen, G. Tricot, and S. Wegner, "An advanced NMR protocol for the structural characterization of aluminophosphate glasses," Solid State Nuclear Magnetic Resonance, vol. 32, no. 2, pp. 44–52, 2007, doi: 10.1016/j.ssnmr.2007.07.004.

[47] D. S. Brauer, N. Karpukhina, R. V. Law, and R. G. Hill, "Effect of TiO_2 addition on structure, solubility and crystallisation of phosphate invert glasses for biomedical applications," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 356, no. 44–49, pp. 2626–2633, 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.022.

[48] I. Wacławska and M. Szumera, "Thermal analysis of glasses for proecological applications," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 72, no. 3, pp. 1065–1072, 2003, doi: 10.1023/A:1025059424522.

[49] I. Wacławska, M. Szumera, P. Stoch, and M. Sitarz, "Structural role of Fe in the soil active glasses," Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 79, no. 4, pp. 728–732, 2011, doi: 10.1016/j.saa.2010.08.045.

[50] H. K. Lee, S. J. Hwang, and W. H. Kang, "Preparation of K_2O-CaO-P_2O_5 Eco-Glass Fertilizers and Effect in Crops," Materials Science Forum, vol. 486–487, pp. 407–410, 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.486-487.407.

[51] A. Faivre, F. Despetis, L. Duffours, and P. Colombel, "Effect of CaO and Al_2O_3 addition on the properties of K_2O–Na_2O–P_2O_5 glass system," International Journal of Applied Glass Science, vol. 10, no. 2, pp. 162–171, 2019, doi: 10.1111/ijag.13066.

[52] A. Tamayo, R. de la Torre, O. Ruiz, P. Lozano, M. A. Mazo, and J. Rubio, "Application of a glass fertilizer in sustainable tomato plant crops," Journal of the Science of Food and Agriculture, vol. 98, no. 12, pp. 4625–4633, 2018, doi: 10.1002/jsfa.8992.

[53] M. A. Marzouk, F. H. ElBatal, K. M. ElBadry, and H. A. ElBatal, "Optical, structural and thermal properties of sodium metaphosphate glasses containing Bi_2O_3 with interactions of gamma rays," Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 171, pp. 454–460, 2017, doi: 10.1016/j.saa.2016.08.038.

[54] C. Zhu et al., "Structural, thermal, in vitro degradation and cytocompatibility properties of P_2O_5-B_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-Fe_2O_3 glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 457, pp. 77–85, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.001.

[55] K. Griebenow, E. I. Kamitsos, and L. Wondraczek, "Mixed-modifier effect in (Ca,Mg) metaphosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 468, no. February, pp. 74–81, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.036.

[56] A. Mandlule, F. Döhler, L. Van Wüllen, T. Kasuga, and D. S. Brauer, "Changes in structure and thermal properties with phosphate content of ternary calcium sodium phosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 392–393, pp. 31–38, 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.002.

[57] H. Liu, Y. Lu, Y. Qu, H. Lu, and Y. Yue, "Effect of the content of Al_2O_3 on structure and properties of calcium-phosphate glasses: Two experimental case studies," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 450, pp. 95–102, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.043.

[58] S. Jähnigen, E. Brendler, U. Böhme, G. Heide, and E. Kroke, "Silicophosphates containing SiO_6 octahedra-anhydrous synthesis under ambient conditions," New Journal of Chemistry, vol. 38, no. 2, pp. 744–751, 2014, doi: 10.1039/c3nj00721a.

[59] S. E. and P. P. M. D'apuzzo, A. Aronne, "Sol-Gel Synthesis of Humidity-Sensitive P_2O_5-SiO_2 Amorphous Films," vol. 101, no. 3, pp. 169–176, 2015.

[60] P. K. Jha, O. P. Pandey, and K. Singh, "Non-isothermal crystallization kinetics of K_2O modified sodium-phosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 440, pp. 76–84, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.002.

[61] F. Wang, Q. Liao, G. Xiang, and S. Pan, "Thermal properties and FTIR spectra of K2O/Na2O iron borophosphate glasses," Journal of Molecular Structure, vol. 1060, no. 1, pp. 176–181, 2014, doi: 10.1016/j.molstruc.2013.12.049.

[62] E. A. Abou Neel, I. Ahmed, and J. C. Knowles, "Investigation of the Mixed Alkali Effect

in a Range of Phosphate Glasses," Key Engineering Materials, vol. 330–332, pp. 161–164, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.330-332.161.

[63] H. W. Guo, X. F. Wang, Y. X. Gong, and D. N. Gao, "Mixed alkali effect in xK_2O-(30 - X) Na_2O-$30P_2O_5$-40ZnO glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 356, no. 41–42, pp. 2109–2113, 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.060.

[64] J. Swenson and S. Adams, "Mixed Alkali Effect in Glasses," Physical Review Letters, vol. 90, no. 15, p. 4, 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.155507.

[65] L. Bih, L. Abbas, S. Mohdachi, and A. Nadiri, "Thermal and electrical properties of mixed alkali in Li_2O-Na_2O-WO_3-P_2O_5 glasses," Journal of Molecular Structure, vol. 891, no. 1–3, pp. 173–177, 2008, doi: 10.1016/j.molstruc.2008.03.019.

[66] E. Metwalli, M. Karabulut, D. L. Sidebottom, M. M. Morsi, and R. K. Brow, "Properties and structure of copper ultraphosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 344, no. 3, pp. 128–134, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.058.

[67] W. C. Lacourse, "A defect model for the mixed alkali effect," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 96, pp. 905–912, 1987.

[68] A. Bunde and P. Maass, "Transport anomalies in glasses," Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, vol. 200, no. 1–4, pp. 80–94, 1993, doi: 10.1016/0378-4371(93)90506-Y.

[69] A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass, and K. L. Ngai, "Mixed alkali effects in ionic conductors: a new model and computer simulations," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 131–133, no. 2, pp. 1109–1112, 1991, doi: 10.1016/0022-3093(91)90735-O.

[70] K. Griebenow, C. B. Bragatto, E. I. Kamitsos, and L. Wondraczek, "Mixed-modifier effect in alkaline earth metaphosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 481, no. December 2017, pp. 447–456, 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.041.

[71] J. Swenson, A. Matic, C. Karlsson, L. Börjesson, C. Meneghini, and W. S. Howells, "Random ion distribution model: A structural approach to the mixed-alkali effect in glasses," Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 63, no. 13, pp. 1–4, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.132202.

[72] J. O. Isard, "The Mixed Alkali Effect in Glass", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 1, pp. 235–261, 1969, doi: 10.1016/0022-3093(69)90003-9.

[73] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, and J. C. Knowles, "Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5-CaO-Na_2O glass system," Biomaterials, vol. 25, no. 3, pp. 491–499, 2004, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00546-5.

[74] J. C. Filho et al., "Effects of aluminum substitution by potassium in the P_2O_5–Al_2O_3–Na_2O–K_2O phosphate glasses," Journal of Alloys and Compounds, vol. 815, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152359.

[75] R. O. Omrani, S. Krimi, J. J. Videau, I. Khattech, A. El Jazouli, and M. Jemal, "Structural and thermochemical study of Na_2O-ZnO-P_2O_5 glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 390, pp. 5–12, 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.020.

[76] L. L. Velli, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Möncke, and D. Ehrt, "Structural

investigation of metaphosphate glasses," Physics and Chemistry of Glasses, vol. 46, no. 2, pp. 178–181, 2005.

[77] X. Wang et al., "Effects of SiO_2 on properties and structures of neodymium doped P_2O_5-Al_2O_3-Li_2O-MgO-Sb_2O_3 glasses," Journal of Alloys and Compounds, vol. 729, pp. 1038–1045, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.093.

[78] F. Wu, S. Li, Z. Chang, H. Liu, S. Huang, and Y. Yue, "Local structure characterization and thermal properties of P_2O_5-MgO-Na_2O-Li_2O glasses doped with SiO_2," Journal of Molecular Structure, vol. 1118, pp. 42–47, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.03.099.

[79] B. Menaa, M. Mizuno, M. Takahashi, Y. Tokuda, and T. Yoko, "Polycarboxylic acids as network modifiers for water durability improvement of inorganic-organic hybrid tin-silico-phosphate low-melting glasses," Journal of Solid State Chemistry, vol. 179, no. 2, pp. 492–499, 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2005.11.001.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

1. Kuzu B., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., Arslan Güvel B., "Fosfat esaslı camların çözünme davranışlarının incelenmesi ve kontrollü salınımlı gübre olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması" 2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, Gaziantep, Türkiye (2020).