

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ
Danışman: Prof. Dr. Salih CENGİZ

**ADLİ OLAYLARDA KARŞILAŞILABİLECEK
CAM ÖRNEKLERİNİN
MİKROANALİTİK YÖNTEMLER KULLANILARAK
TANIMLANMASI ve FARKLILANDIRILMASI**

Fen Bilimleri Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

FİZİKÇİ
Yester ÖZMERİNOĞLU DEMİR

İSTANBUL
2008

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasının her aşamasında, engin tecrübesiyle bana yol gösteren ve beni her zaman motive eden saygıdeğer hocam, danışmanım Prof. Dr. Salih Cengiz'e teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tez çalışmam sırasında desteğini benden hiç esirgemeyen Prof. Dr. Bülent Üner'e; bilgilerini benimle paylaşıp, bana yol gösteren Doç Dr. İsmail Çakır'a teşekkürlerimi sunarım.

Topkapı Şişecam Cam Araştırma Merkezi'nde deneysel çalışmalar yapmamda bana laboratuvar imkanlarını kullanma fırsatını veren, numunelerimi toplamamda yardımlarını esirgemeyen ve birikimini bana aktaran Dr. Eşref Aydın'a; numunelerimin analizlerinde bana her zaman yardımcı olan, başta Nurettin Kılıçalp olmak üzere, XRF analiz gurubuna; Burak İzmirlioğlu ve Şener Yılmaz ile mikroanaliz grubuna; Arca İyiel, Necla Kızar, Aslı Karaman ile Hilal Karabıyık'tan oluşan renk grubuna bana gösterdikleri sabırdan ve her türlü yardımdan dolayı teşekkür ederim.

Şişecam'ın kütüphane imkanlarından sınırsız yararlanma fırsatını bana veren Abdül Semih İşevi ve Işıl Çandır'a; cam numunelerinin hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı başta Tolga Dedeoğlu olmak üzere numune hazırlama grubuna ve yardımlarını hiç esirgemeyen Topkapı Şişecam çalışanlarına da teşekkür etmek istiyorum.

Tez çalışmam süresince bana her türlü kolaylığı sağlayan okul müdürüm Silva Kuyumciyan'a; çalışmamda değerli fikirleriyle bana destek olan Yrd. Doç. Hamparsum Hampikyan'a ve Tuncay Mehmet Karayel'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bu süreçte de desteklerini benden esirgemeyen, bana olan güvenlerini her zaman gösteren sevgili eşime, canım aileme ve tüm arkadaşlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Yester ÖZMERİNOĞLU DEMİR

İÇİNDEKİLER

Kısaltmalar	iv
Semboller	v
Tablo listesi	vi
Şekil listesi	vii
Resim listesi	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Camın Tarihçesi	3
2.2. Camın Tanımı ve Oluşumu	3
2.3. Camın Hammaddeleri	4
2.3.1. Doğal Hammaddeler	4
2.3.1.1. Kum	4
2.3.1.2. Kuvarsit	4
2.3.1.3. Feldspat	5
2.3.1.4. Kalker	5
2.3.1.5. Dolomit	5
2.3.1.6. Sodyum Sülfat	6
2.3.2. Kimyasal Hammaddeler	6
2.3.2.1. Alümina Hidrat ve Kalsine Alümina	6
2.3.2.2. Soda	6
2.3.2.3. Bor Kaynakları	7
2.3.2.4. Antimon	7
2.3.2.5. Arsenik	7
2.3.3. Cam Kırığı	8
2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Cam Çeşitleri	8
2.4.1. Sodalı Cam	8
2.4.2. Borosilikat Camı	8
2.4.3. Kristal Camı	9
2.4.3.1. Kurşunlu Cam	9
2.4.4. Silis Camı (Silika-Kuvars Camı)	9
2.4.5. Su Camı (Sodyum-Silikat Camı)	9
2.4.6. Özel Camlar	10

2.4.7.1. E-Camı	10
2.4.7.2. Tungsten Camı	10
2.4.7.3. Sodyum Direnç Camı	10
2.5 Camın Özellikleri	11
2.5.1. Optik Özellikler	11
2.5.2. Elektriksel Özellikler	11
2.5.3. Kimyasal Özellikler	11
2.5.4. Isıl Özellikler	11
2.5.5. Mekanik Özellikler	12
2.6 Cam ve Renk	12
2.6.1. Rengin Tanımı	12
2.6.2. Renk Sistemleri	12
2.6.2.1. Renk Uzayları	13
2.6.2.1.1. CIE XYZ Renk Uzayı	13
2.6.2.1.2. CIE Lab Renk Uzayı	14
2.6.3. Renk Oksitleri	15
2.6.3.1. Renksizleştirme	16
2.7. Camın Analizinde Kullanılan Analitik Yöntemler	16
2.7.1. UV/Vis/NIR Spektrofotometre	17
2.7.2. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)	18
2.7.2.1. X-Işınlarının Tanımı	18
2.7.2.2. X-Işınlarının Oluşumu	19
2.7.2.3. Spektrometre Tipleri	19
2.7.2.3.1. Dalga Boyu Dağılımı Floresans Spektrometresi (WDXRF).....	20
2.7.2.3.2. Enerji Dağılımlı Floresans Spektrometresi (EDXRF)	21
2.7.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) ..22	
2.7.3.1. Elektron Mikroskobu	22
2.7.3.1.1. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)	22
2.7.3.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
2.7.3.1.2.1. Enerji Dağılımı Çözümleyici (EDS)	23
2.7.3.1.2.2. Dalgaboyu Dağılımlı Çözümleyici (WDS)	23
2.7.3.2. İkincil Elektron Görüntüsü (SEI)	23
2.7.3.3. Geri Saçılan Elektron Görüntüsü (BEI)	23
2.7.3.4. Düşük Vakum (LV)	23

3. GEREÇ VE YÖNTEM	24
3.1. Gereç	24
3.1.1. Cam Örnekleri	24
3.1.2. Kullanılan Aletler	25
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Numune Hazırlama	25
3.2.2. Numune İnceleme	28
4. BULGULAR	29
4.1 Spektrofotometre Cihaz Bulguları	29
4.1.1 CIE Lab Renk Uzayı Bulguları	29
4.1.2. Dalgaboyuna Bağlı Işık Geçirgenlik Bulguları	32
4.1.3. Düz Camda Solar Geçirgenlik Bulguları	35
4.1.4. Ayna Camının Yansıtma Bulguları	36
4.2. XRF Cihaz Bulguları	37
4.3. SEM-EDS Cihaz Bulguları	48
5. TARTIŞMA	57
6. SONUÇ	63
7. ÖZET	66
8. SUMMARY	67
9. KAYNAKLAR	68

KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
GRİM	Glass Refractive Index Measuremet
XRF	X-Işını Floresans Spektrometri
CE	Kapiller Elektroforez
SEM-EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraksiyonu
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre
MAS	Moleküler Absorbsiyon Spektrometresi
ICP	Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometresi
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
A ⁰	Angstrom
DC	Düz cam
FC	Far camı
PC	Pencere camı
F&D	Paşabahçe markası
TR-2	Trakya cam, 2. Fırın
TR-6	Trakya cam, 6. Fırın
R19	Renault 19 Model araç
PVB	Polivinilbütiral ara tabaka

SEMBOLLER

Bu çalışmada kullanılmış bazı semboller, açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
SiO ₂	Silisyum di oksit, Silik
NaO ₂	Sodyum oksit, Soda
K ₂ O	Potasyum oksit
CaO	Kalsiyum oksit, Kireç
MgO	Magnezyum oksit, Magneza
Al ₂ O ₃	Alümina
B ₂ O ₃	Bor oksit
PbO	Kurşun oksit, Litarj
Fe ₂ O ₃	Demir oksit
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
MgCO ₃	Magnezyum karbonat
SbO ₃	Antimon

TABLULAR

Tablo 1. Cama katılan hammaddelerin cama verdiği oksitlerin % miktarları	8
Tablo 2. Bazı özel cam kompozisyonları	10
Tablo 3. Soda – Kireç – Silis camlarında bazı oksitlerin cama verdiği renkler	15
Tablo 4. Spektrofotometre cihazı ile yapılan cam analiz bulguları	29
Tablo 5. Düz cam numunelerinin ışık geçirgenliği değerleri	35
Tablo 6. Dikiz ayna camının yansıtma bulguları	36
Tablo 7. SEM-EDS ile ayna yüzeyinin elementel analiz bulguları	36
Tablo 8. XRF cihazıyla yapılan kantitatif analiz sonucunda camda bulunan oksitlerin % miktarları	37
Tablo 9. XRF cihazıyla yapılan yarı kantitatif analizi sonucunda camda bulunan farklı oksitlerin % miktarları	38
Tablo 10. Al ₂ O ₃ 'e göre camdaki diğer oksitlerin normalizasyonu	38
Tablo 11. SEM-EDS cihazıyla yapılan analiz sonucunda camda bulunan oksitlerin % miktarları	48
Tablo 12. Al ₂ O ₃ 'e göre camdaki diğer oksitlerin normalizasyonu	49

ŞEKİLLER

Şekil 1. CIE Renk Diyagramı	14
Şekil 2. CIE Lab Renk Uzayı	15
Şekil 3. X-ışınının yayınlandığı geçiş gösterimi	19
Şekil 4. X-ışınlarının kırılma koşulları	20
Şekil 5. Renksiz şişe numunelerinin a^* ve b^* değerleri	30
Şekil 6. Renksiz zücaciyeye numunelerinin a^* ve b^* değerleri	31
Şekil 7. Renksiz far numunelerinin a^* ve b^* değerleri	31
Şekil 8. Renksiz pencere numunelerinin a^* ve b^* değerleri	32
Şekil 9. Farklı gruptaki renkli numunelerin a^* ve b^* değerleri	32
Şekil 10. Zücaciyeye numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi	33
Şekil 11. Şişe numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi	33
Şekil 12. Far ve ayna numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi	34
Şekil 13. Pencere numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi	34
Şekil 14. Düz cam numunelerinin % geçirgenlik değerleri	35
Şekil 15. Dikiz aynasının düz cam ve ayna kısımlarının yansıma değerleri	36
Şekil 16. Şişe grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması	39
Şekil 17. Zücaciyeye grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması	40
Şekil 18. Far grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması	41
Şekil 19. Pencere grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması	42
Şekil 20. Numunelerdeki % Al_2O_3 değerinin dağılımı	43
Şekil 21. Numunelerdeki % Fe_2O_3 değerinin dağılımı	44
Şekil 22. Numunelerin % K_2O değerinin dağılımı	45
Şekil 23. Numunelerin % MgO değerinin dağılımı	46
Şekil 24. Numunelerin % SO_3 değerinin dağılımı	47
Şekil 25. Şişe grubu numunelerin % elementel bileşimi	50
Şekil 26. Far grubu numunelerin % elementel bileşimi	50
Şekil 27. Oto ön cam grubu numunelerin ön yüzünün % elementel bileşimi	51
Şekil 28. Oto ön cam grubu numunelerin arka yüzünün % elementel bileşimi	51
Şekil 29. Oto ön camlarının ön ve arka yüzlerinin % elementel bileşimlerinin karşılaştırılması	52
Şekil 30. Numunelerin % Al_2O_3 değerinin dağılımı	53
Şekil 31. Numunelerin % MgO değerinin dağılımı	54

Şekil 32. Numunelerin % K ₂ O değerinin dağılımı	55
Şekil 33. Numunelerin %SO ₃ değerinin dağılımı	56

RESİMLER

Resim 1. UV/Vis/NIR Spektrofotometre görüntüsü	17
Resim 2. XRF görüntüsü	21
Resim 3. Çalışmada kullanılan SEM-EDS görüntüsü	24
Resim 4. Spektrofotometre cihazında incelenen şişe numunelerinin görüntüsü ..	26
Resim 5. XRF cihazında incelenen şişe numunelerinin görüntüsü	27
Resim 6. SEM-EDS cihazında incelenen şişe numunelerinin görüntüsü	28

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Adli bir olayın çözülebilmesi için belli adımlar vardır. Bunlar; olay yerinde bulunan delillerin eksiksiz tespit edilmesi, uygun biçimde toplanması, analizi yapılmak üzere laboratuara zarar görmeden taşınması, laboratuara gelen delilin uygun bir analiz yöntemiyle incelenmesi ve analiz bulgularının doğru yorumlanmasıdır. Bu adımların herhangi birinde hata olması telafi edilemeyecek sonuçlara sebebiyet verebilmektedir. Yıllar içerisinde, görsel ya da yazılı basın yoluyla, bazı adli olaylarda bu tür durumların meydana geldiğine şahit olunmuştur.

Teknolojinin ilerlemesi, eskiden beri kullanılan analiz yöntemlerinin daha da gelişmesine ve yeni analiz yöntemlerinin kullanılmasına olanak sunmuştur. Özellikle bilgisayar teknolojisinin ilerlemesi, pek çok analitik yöntemin bilgisayar destekli kullanımını olanaklı hale getirmiştir (1,2). Bu da, analiz sonuçlarının daha güvenilir, hızlı, saklanabilir ve hassas olmasını sağlamıştır. Bu gelişme aynı zamanda da yöntemlerin birbirlerine göre üstünlük ve zayıflıklarını ortaya koymak adına birçok çalışma yapılmasına imkan hazırlamıştır.

Suzuki ve ark. (3), GRİM ve XRF cihazları ile pencere camlarının kırılma indisi ve elementel analiz ölçümlerini yaparak, bu iki yöntemi karşılaştırmışlardır.

Analiz yöntemleri her zaman birbirleriyle kıyaslanmak için değil, aynı zamanda birbirlerinin sonuçlarını desteklemek ya da araştırmalarda daha detaylı bilgi oluşturmak amacıyla da birlikte kullanılmıştır.

Delil olarak toprağın incelenmesinde CE ve SEM-EDS cihazlarının birlikte kullanımının toprağı tanımlandırmakta etkili sonuçlar verdiğini gösteren araştırmalar ortaya konmuştur (4).

1969 yılından itibaren Larry Hench tarafından yürütülen çalışmalar sonucunda camın biyomalzeme olarak kullanılması üzerine birçok araştırma yapılmıştır (5,6). Bu araştırmalarda XRF, SEM-EDS, XRD gibi analiz yöntemleri araştırmayı geliştirmek için beraber kullanılmıştır (7).

Yaşamımızda her yerde karşımıza çıkan, adli olaylarda da sıkça karşılaşılan camın analizinde de pek çok analitik yöntem kullanılmıştır (8,9). Dolayısıyla bu yöntemlerle ilgili zaman içerisinde birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalar genellikle camın elementel analiz ve kırılma indisi tayini şeklinde olmuştur (10,11,12,13). Elementel analiz olarak XRF cihazı, kırılma indisi ölçümü olarak da GRİM cihazı sıklıkla kullanılmıştır.

Camda spektrofotometrik analize ilişkin araştırmalara rastlanamamıştır. Fakat farklı bazı maddelerin analizinde yardımcı analiz yöntemi olarak (14) ve ayrıca yerküre analizlerinde spektrofotometrik incelemelerin yapıldığı çalışmalar yapılmıştır (15).

Bu çalışmada da, pek çok adli olayda karşılaşılan cam örneklerinin XRF, SEM-EDS ve UV/Vis/NIR Spektrofotometre cihazı ile incelemeleri yapılmıştır. Toplam 35 numunenin 30'u XRF ve Spektrofotometre ile 15'i ise SEM-EDS ile incelenmiştir. Elde edilen veriler yorumlanarak, kullanılan cihazların birbirlerine göre durumu incelenmiştir.

Bu çalışmada, kullanılan üç mikroanalitik yöntemle cam delillerinin birbirine göre farklılıklarını ortaya koymak ve orijini belli olmayan bir camın tanımlanmasında renk ve elementel analiz yöntemlerinin faydalı olup olmayacağını göstermek amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Camın Tarihçesi

Camın tarihçesiyle ilgili çok çeşitli kaynaklar bulunmakla birlikte, doğal cam olarak bilinen obsidyenlere ilk olarak M.Ö. 75000'lerde, insanlar tarafından yapılan camlara ise M.Ö. 8000'lerde Neolitik dönemde Mezopotamya bölgesinde rastlanılmıştır (16).

M.Ö. 2500 tarihinde Mısır'da cam boncukların bulunduğu, Romalılar devrinde ise camın önce kap daha sonra ise pencere camı olarak kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. M.Ö. I. yüzyılda Suriyeli cam ustaları üfleme yöntemini bulmuş ve bu yöntemle üretilen cam kaplar büyük ilgi odağı olmuştur (17). Benzer şekilde Bizanslılar ve İslam Dünyası da cam ve ürünlerine ilgi göstermiştir. 13. yüzyıla gelindiğinde Venedik, cam işçiliğinin merkezi haline gelmiştir. 16. 17. ve 18. yüzyıllarda sırasıyla cam oyma teknikleri, kesme ve oymalı camlar ve kesme kurşunlu kristal camlar üretilmeye başlanmıştır (18).

Günümüzde doğada bulunan 90'a yakın elementin %60'ı camda kullanılmaktadır. Ayrıca deneysel çalışmaların sonucunda cam teknolojisi hızlı ilerlemeler kaydetmiştir. İletişim, mimari, sanayi ve sağlık alanları başta olmak üzere artık yaşamımızın hemen her alanında camın yaygın olarak kullanıldığını görmekteyiz.

2.2 Camın Tanımı ve Oluşumu

Cam amorf yapılı, genellikle kristalleşmeden katılaştıran inorganik bir eriyiktir. En önemli fiziksel özelliği saydam, inert ve sert olmasıdır. Cam oda sıcaklığında tam bir elastik katı olup dezavantajı ise kırılabilirliği (17,19).

Kimyasal anlamda cam, çeşitli oksitlerin belirli oranlarda bir araya gelmesi şeklinde tanımlanabilir. Bunlar SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O gibi oksit bileşimleridir. Bazı özel camlarda ise bunlara ek olarak PbO ve B_2O_3 gibi diğer oksitler de bulunur (19).

Sıvılar soğudukça viskoziteleri artar. Ergimiş ya da sıvı haldeki bir camın da viskozitesi yüksektir. Böyle bir cam soğutulmaya başlandığında, yüksek viskozite ve ağır molekül hareketi nedeniyle, yeni bir moleküler yapı hazırlayacak süreyi bulamayacağından sıvı halin moleküler yapısından katı halin düzgün kristal yapısına geçemez. Böylece ergimiş cam soğutulduğunda yapısı sıvı, görünümü katıdır. Bu yüzden cama "aşırı soğutulmuş bir sıvı" da denmektedir. Camın molekül yapısı sıvınıninkine benzemekle beraber düzensiz bir ağ örgüsü vardır ve bu cama has bir özelliktir (20).

2.3 Camın Hammaddeleri

Camın hammaddeleri görevlerine göre iki sınıfta incelenebilir:

1. Ana Hammaddeler
2. Yardımcı Hammaddeler

Ana hammaddeler, camın ana bileşimine genellikle %1'in üzerinde giren maddelerdir. Bunlara örnek olarak kum, kuvarsit, kalker, dolomit, feldspat, soda, boraks, asit borik, kolemanit, potasyum karbonat, sülyen ve cam kırığı verilebilir.

Yardımcı hammaddeler ise, cam bileşiminde %1'in altında bulunur. Bu maddeler, afnan maddeler (Na_2SO_4 , CaSO_4 , BaSO_4 , NaCl), renklendiriciler ve renk gidericiler (CoO , CuO , NiO , Au , Pt , Ag , MnO_2 , NiO_2), yükseltgen maddeler (Na_2SO_4 , NaNO_3 , KNO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2), indirgen maddeler (C, S)'dir.

Yukarıda belirtilen hammaddelerin kaynakları üç ana başlık altında incelenebilir:

1. Doğal Hammaddeler
2. Kimyasal Hammaddeler
3. Cam Kırığı

2.3.1. Doğal Hammaddeler

Bu maddeler cam sanayinde kırma, eleme, yıkama vb. ön hazırlık işlemlerinden geçirildikten sonra kullanılır. Kum, kuvarsit, feldspat, kalker, dolomit, sodyum sülfat, alçıtaşı gibi maddeler doğal hammaddelere verilecek örneklerdendir.

2.3.1.1. Kum

Doğada hemen hemen her yerde rastlanabilen bir taştır. Cam sanayide kullanılan silisli kumlar, sert kuvars taneciklerinden oluşur. Cam yapımında kullanılacak kumun SiO_2 oranı yüksek (>%98,5), Fe_2O_3 ve Al_2O_3 içeriğinin ise düşük olması istenir. Fe_2O_3 oranını düşürmek için kum, su veya asitle yıkama veya flotasyon işlemine tabi tutulur. Ayrıca istenilen tane boyutunu sağlayabilmek için de eleme ve benzeri işlemler uygulanır.

2.3.1.2. Kuvarsit

Kuvarsit, kumun ana kaynağı olan kum taşının doğal koşullarda jeolojik olarak başkalaşmasıyla oluşan bir kayadır. Hemen hemen tamamı SiO_2 'dir. Kristallerde olduğu gibi

renk kalitesinin ön plana çıktığı ürünlerin üretiminde kullanılır. Doğada büyük damarlar ya da bantlar halinde bulunur. Dolayısıyla kuvarsiti istenen boyuta indirmek için kırma, öğütme gibi işlemlerden yararlanılabilir.

Kuvarsit, camın viskozitesini ve ergime sıcaklığını yükseltir, asitlere karşı yüksek dayanım sağlar, camın mukavemetini ve ısıl şoklara karşı direncini artırır, soğumuş haldeki cama, camsı özelliğini verir.

Kum ve kuvarsta bulunan SiO_2 , bilinen en iyi cam yapıcı ve doğada en bol bulunan oksittir. İstenilen cam türünün üretimi için cam üretiminde kullanılan hammaddelerin oldukça saf olması istenir. Doğada kristal halinde rastlanan SiO_2 bileşikleri saf halde olup kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç değişik şekilde bulunur. Erimiş halde bulunan cam kütlelerinin viskozitesini artırır. Soğumuş durumdaki cam kütlelerine camsı özellik kazandırır. Cam bileşimine %50–80 oranlarında katılır.

2.3.1.3. Feldspat

Asit karakterde, magmatik taşlar içinde bulunan önemli bir mineraldir. Camda Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanılır. Camı sertleştirerek camın darbelere karşı dayanıklılığını ve çizilmeye karşı direncini artırır, bükülme nedeniyle oluşabilecek kırılmalara karşı dirençli olmasını sağlar. Camın ısı genleşme katsayısını düşürerek, sıcaklık farklılıklarına karşı direncini ve kimyasal dayanıklılığını artırır. Camın kristallenme sıcaklığını düşürerek, devitrifikasyona uğrama yani kristallenme ihtimalini azaltır, camın viskozite aralığını artırarak tavlama sıcaklığının değişmemesini sağlar, cama parlak bir görünüm verir ve ayrıca cam şekillendirilirken yüzey çabuk sertleştiğinden kalıp izi problemi oluşmasını engeller.

2.3.1.4. Kalker (Kireçtaşı)

Bileşimi CaCO_3 olan kalsit ve aragonitin biçimsiz türüdür. İyi nitelikli kalkerin yaklaşık olarak %98'i CaCO_3 'tür. Geri kalan %2 ise genelde Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 'ten oluşur. Camın, kimyasal dayanıklılığını ve mekanik özelliğini artırır, devitrifikasyon sıcaklığını yükseltir (21), yüksek sıcaklıktaki viskozitesini düşürür ve katılaşma hızını artırır.

2.3.1.5. Dolomit

Dolomit (MgCO_3) minerali %56 kalsiyum karbonat, %44 magnezyum karbonattan meydana gelir. Dolomit, ısıtıldığında içindeki magnezyum karbonat, 780°C civarında, CO_2 gazı çıkışı ile MgO 'e dönüşür. Sıcaklığın 900°C 'ye ulaşmasıyla kalsiyum karbonatta CO_2 gazı ile bozunarak, tümü kalsiyum oksit- magnezyum oksit (CaO . MgO) haline dönüşür.

Camın devitrifikasyon sıcaklığını düşürür. Böylece harmanın ergimesini hızlandırır, camın katılaşma hızını azaltarak çalışma aralığını artırır, camın ısıl genişmesini azaltır. Dolayısıyla termik şok direncini, camın suya karşı kimyasal dayanıklılığını artırır ve mamule parlaklık kazandırır.

Feldspattan elde edilen Al_2O_3 , kalker ve dolomitten elde edilen CaO ve MgO bilinen en iyi cam kararlaştırıcılarıdır (stabilizatör). Bileşiminde stabilizatör eklenmemiş bir cam sudan bile etkilenir. Bu nedenle stabilizatörler cam üretiminde önemli bir yere sahiptir. CaO, MgO ve BaO gibi maddeler camın kimyasal dayanımını, kırılma indisini ve dielektrik gibi diğer özelliklerini etkileyen maddelerdir. Cama biçim verilmesinde önem arz ederler. Al_2O_3 ise camın suya karşı dayanıklılığını artırıcı özellik gösterir.

2.3.1.6. Sodyum Sülfat

Harmanda afinasyonu kolaylaştırıcı ve silis köpüğünü önleyici madde olarak kullanılır. Kum tanelerini daha iyi ıslatıp onların daha çabuk çözünmelerine yardım eder. Dolayısıyla harmanın erime hızına olumlu etkisi vardır. Cam renginin berraklaşmasını sağlar. Sodyum sülfatlı camlar, diğer camlara göre daha sert ve dayanıklıdır.

2.3.2. Kimyasal Hammaddeler

Bu maddeler genellikle kontrollü olarak üretilirler. Kimyasal bileşenleri ve tane irilikleri doğal hammaddelere oranla homojendir. Bu maddelere örnek olarak alümina, soda, boraks, antimon gibi kimyasallar verilebilir.

2.3.2.1. Alümina Hidrat ve Kalsine Alümina

Al_2O_3 kaynağı olarak alümina kullanılır. Toz halinde olan bu madde camda genellikle zor erir. Bu nedenle harmana iri alümina tanelerinin girmemesine özen gösterilir.

2.3.2.2. Soda

Doğada trona minerali halinde veya göl sularında çözülmüş olarak bulunan soda, cam sanayide kullanılan en önemli eritici maddedir ve ayrıca sodyum oksidin kaynağıdır. Toz veya granüler olmak üzere iki formda üretilir. Ancak cam üretiminde kullanılacak sodanın solvey prosesine göre üretilmiş ve 0,1-1mm arasında olması gerekmektedir.

Ergimiş camın akıcılığını ve camın ısıl genişleme katsayısını artırarak termik şok direncini azaltır. Camın kimyasal ve mekanik dayanıklılığını azaltır. Ayrıca camın erime sıcaklık derecesini düşürerek şekillendirilebilmesini kolaylaştırır.

Na_2O , sodadan elde edilen ve erimeyi kolaylaştırıcı en önemli oksittir. Zira cam yapıcı SiO_2 'nin erime sıcaklığı oldukça yüksektir ($1713^0\pm 5$). Bu madde katıldığında camın viskozitesini hızla düşürür ve böylece erime kolaylaşır. Camın kimyasal ve mekanik dayanıcı Na_2O oranıyla ters orantılıdır. Isıl genleşme katsayısını artırır, dolayısıyla termik şoka karşı dayanıksızdır. Na_2O 'dan başka harmana eritici olarak K_2O da katılabilir. Cam oluşumundaki işlevi Na_2O gibiyken viskozite ve ısıl genleşme üzerindeki etkileri Na_2O kadar belirgin değildir. Na_2O 'ye oranla camın elektriksel direncini artırır. Bu yüzden Na_2O ile birlikte kullanılarak camların elektriksel ve kimyasal dayançları yükseltilir. Harmana bu iki maddeden biri veya her ikisi katılabilir.

2.3.2.3. Bor Kaynakları

Cam üretiminde gerekli olan bor oksit (B_2O_3), borik asit ve boraks bileşiklerinden sağlanır. Borik asit karışımı erime sıcaklığını kolaylıkla düşüren en önemli oksitlerden biridir. Boraks kullanımında B_2O_3 getirisinden dolayı genellikle susuz boraks tercih edilmektedir. Camın yansıma ve yansıtma özelliğini, çizilmeye karşı dayanıklılığını artırır. Ergimeyi kolaylaştırıcı etkisi vardır. Camın kristalleşmesine imkan tanımaz. Amorf yani düzensiz yapıyı destekleyici etkisi vardır, flax özellik taşır.

B_2O_3 , düşük sıcaklıkta eriyen en önemli ikinci cam yapıcı oksittir. Cam bileşenine girerek borosilikat camlarını oluşturur. Ayrıca soda yerine kullanıldığında erime sıcaklığını düşürerek erime işlemini kolaylaştırır. Düşük ısıl genleşme sağlandığında termik şoka karşı direnci ve camın mekanik dayanıklılığını artırır. Kristallenmeye engel olur.

2.3.2.4. Antimon

Beyaz ve toz halinde çok zehirli bir hammaddedir. Antimon (Sb_2O_3) cam yapıcı oksitlerden olduğundan basınç altında ısıtılarak camlaşır ve camsı Sb_2O_3 'e dönüşür, kristal yapısını böylelikle kaybeder. Afinyonu kolaylaştırıcı bir hammadde olarak harmana ilave edilir. Tek başına kullanıldığı gibi arsenikle ve potasyum nitratla (KNO_3) birlikte de kullanılır. Dekolorizan fonksiyonu da vardır ve parlaklığı artırır.

2.3.2.5. Arsenik

Hemen hemen renkli ve renksiz tüm camların yapısında %0,1–0,5 oranında bulunur. Kuvvetli asitlere karşı baz, bazlara karşı asit etkisi gösterir. Habbelerin temizlenmesinde kullanılır, selenyumun denge bulmasına yardımcı olur (4). Cam içerisinde oksijenin çözünmesini artırır. Cam sanayide arsenik (As_2O_5) saflaştırılmış olarak kullanılır.

2.3.3. Cam Kırığı

Hatalı üretimden, soğutma sonunda ayrılan ıskartalardan, kenar kesmelerden, tüketicilerden gelen kırıklardan ve yabancı cam kırıklarından oluşan cam kırıkları harmanının önemli bir kısmını oluşturur ve harman hazırlama işleminin en son aşamasında harmana ilave edilir. Kolay eriyebilmesi sayesinde toplanıp fırına geri verilmesi durumunda çevre kirliliğini önler. Bu nedenle harmana olabildiğince çok katılmak istenir.

Cam kırığı kullanımında en önemli sorun kırığın temizliğidir. Özellikle yabancı kırık kullanımında demir kirlilikleri, şişe kapakları ve diğer toz, toprak, kağıt gibi kirlilikleri içerebileceğinden daha dikkatli olunması gerekmektedir. Bu istenmeyen nedenleri ortadan kaldırmak amacıyla cam kırıklarına yıkama prosedürü uygulanır. Temizlemeye ek olarak cam kırığı belli bir tane boyuna getirildikten sonra harmana katıldığından kırma işlemine gerek duyulmaktadır (8).

Tablo 1. Cama katılan hammaddelerin cama verdiği oksitlerin % miktarları (20)

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NaO	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Kum	98,4	0,9	-	0,3	-	-	0,15	0,001
Kalker	0,3	0,2	-	-	55,0	-	0,1	-
Dolomit	0,2	0,1	-	-	30,4	21,2	0,05	-
Feldspat	68,2	18,0	5,6	7,3	0,6	-	0,12	-

2.4 Bileşim ve Özelliklerine Göre Cam Çeşitleri

2.4.1. Sodali Camlar (Soda-Kireç Camı)

Bu tip camlara sodalı camlar dendiği gibi soda-kireç camı da denmektedir. Pencere camından şişe camına kadar günümüzde en yaygın kullanılan cam tipidir. Bileşimi geniş sınırlar arasında değişebilmektedir. Çeşitli oranlarda SiO₂, Na₂O, CaO, MgO ve Al₂O₃ içerir.

2.4.2. Borosilikat Camı

Isıya dayanıklı cam olarak da bilinir. Halk dilinde borcam olarak adlandırılır. Genleşme katsayısı çok düşük olduğundan ani sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklıdır. Önceleri kimyasal işlemlerde kullanılan araç ve gereçler için kullanılırken günümüzde yaygın olarak farklı alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır.

2.4.3. Kristal Camı

Mümkün olduğunca habbelerden, çiziklerden arınmış, içeriğinde potasyum ve kurşun oranları yüksek, renksiz bir cam türüdür. Yüksek potasyum ya da kurşun miktarı nedeniyle ışığı kırma özelliği fazladır. Kristal cam terimine genellikle ticari işletmelerde, özellikle aynacılıkta, rastlanmaktadır. Bu aynalar optik nitelikleri yüksek kaliteli aynalardır. Kristal cam aynanın kristal eşyalarla, isim benzerliği dışında, herhangi bir benzerliği yoktur (19). Günümüzde kristal cam uluslararası boyutta yalnız %24'den daha fazla kurşun oksit (PbO) içeren camlar için kullanılmaktadır. Bu camların kırılma indisi 1,545'i aşmamaktadır. Yaygın olarak elektronik endüstrisinde de kullanılmaktadır. Ayrıca radyasyon camı olarak da kullanılan en ideal camdır.

2.4.3.1. Kurşunlu Kristal Cam

Kristal yapımında kullanılan üstün nitelikli bir cam türüdür. Ayrıca üstün optik nitelikleri nedeniyle kaliteli aynaların yapımında kullanılır. PbO, kristal camlarda ışığın renklerine ayrılmasını sağlamak amacıyla cama kırılma indisini artırıcı olarak konur. Camdaki kurşunun katkısıyla cam, hafif morumsu bir renk alır. Tamamlayıcı renklerle birlikte işlendikten sonra kurşunlu kristal cam, en beyaz cam olma özelliğini kazanır (16).

2.4.5. Silis Camı (Silika-Kuvars Camı)

Silika camı olarak da bilinen saydam silis camı, saf SiO₂'den elde edilir ve camsı yapıdadır. Çok yüksek sıcaklıklarda çalışılarak elde edildiği için viskozitesi çok yüksektir. Bu nedenle saydamlığını çok yüksek sıcaklıklarda bile yitirmez. Elde edilme güçlüğü sebebiyle pahalıdır. Genleşme katsayısı çok düşüktür. Çok saydam oluşu nedeniyle kısa dalga radyasyonundan mor ötesi (UV) bölgesine kadar ışınları çok iyi geçirir. Bu yüzden tıp alanında geniş bir uygulama alanı vardır, mikrop öldürücü özel lambaların yapımında kullanılır. Elektrik yalıtım malzemesi olarak en idealidir. Çoğu zaman deşarj tüpleri ve özel aparatlar için kullanılır.

2.4.6. Su Camı (Sodyum-Silikat Camları)

Camın bileşimine giren sodyum (Na) ya da potasyum (K) miktarının ağırlığına göre sodyum ya da potas cam olarak adlandırılır. Esas olarak su camı, yapımı esnasında eklenen kumun soda veya potas gibi alkalilerle yapılmış erigidir. Su camı suya dayanıksız olup, suda çözünür. Konservecilik, deterjan yapımı gibi pek çok alanda esas madde olarak kullanılır (19,22).

2.4.7. Özel Camlar

2.4.7.1. E-Camı

Bu camın kompozisyonunda soda düşük, buna karşı alüminyum ve kalsiyum oksit oranları yüksektir. Bu özellik işleme esnasında çabuk sertleşen ve kimyasal açıdan çok dayanıklı bir cam elde edilmesini sağlar. Suya karşı yüksek direnç gösterir. Genellikle nemli ortamlar için geliştirilen kompozitelerde kullanılır.

2.4.7.2. Tungsten Camı

Sızdırmazlık camı olarak da bilinen tungsten camı ampullerdeki tungsten metalini sabitlemek için kullanılır. Camın tungstenin genleşmesiyle uyumlu olması gerekir. Bu camın en önemli özelliği, karışımında bor oksit miktarının yüksek olmasıdır.

2.4.7.3. Sodyum Direnç Camı

Ender rastlanan bir cam kompozisyonuna sahiptir. Alüminyum ve bor oksit miktarları aşırı fazla iken silis miktarı sadece %8'dir. Bu tür camlar ticari olarak üretilen borosilikat camları arasında en yaygın olanıdır.

Bu kimyasal sınıflandırmadan başka cam, fiziksel özelliklerine ve kullanım amaçlarına göre de farklı sınıflandırmalara tabi tutulabilir (20).

Tablo 2. Bazı özel cam kompozisyonları (20)

Numune	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	B ₂ O ₃	PbO
Soda-Kireç Camı	71,7	13,0	11,0	2,8	1,5			
Borosilikat Camı	80,0	4,0			2,5		12,5	
Kurşunlu Kristal cam	56,0					11,5	0,5	32,0
E-Camı	54,5	0,5	17,5	4,5	14,5		8,5	
Tungsten Camı	75,5	4,0			2,0	1,5	17,0	
Sodyum Direnç Camı	8,0	14,0	6,0		24,0		48,0	

2.5 Camın Özellikleri

2.5.1. Optik Özellikler

Işığın camın içerisinden geçmesine, geçirgenlik denir. Geçirgenlik, özellikle pencere camlarında önemli olan temel bir özelliktir. Işığın bir yüzeye çarpıp aynı ortama geri dönme özelliğine ise yansıma denir. Yansıma ise özellikle aynalar için önemlidir. Yansımanın olmadığı durumlarda ışığın soğrulmasından bahsedilebilir ki bu da camın diğer bir optik özelliğidir. Cam yüzeyine gelen ışığın bir kısmı camın içerisinden geçerken bir kısmı da cam tarafından soğrulabilir. Işığın cam tarafından soğrulduğu bu durumlarda cam soğurulan renkte algılanır.

Gözlük camlarında ya da optik aletlerde önem kazanan diğer bir optik özellik ise kırılmadır. Işığın sapma miktarı, kullanılan prizma ya da merceklerin şeklinin değişmesiyle veya camın kimyasal bileşimlerinin değiştirilmesiyle kırılma indisinde meydana gelen fark aracılığıyla değiştirilebilir.

Yukarıda verilen dört farklı optik özellik camlara farklılık kazandırır.

2.5.2. Elektriksel Özellikler

Camın elektriği geçirmeme özelliği sıkça karşılaşmadığımız önemli kullanım alanlarından birini oluşturur. Camın yüksek elektrik direncine sahip olması onun, sigorta parçası ya da izolatör olarak kullanılmasını sağlar.

2.5.3. Kimyasal Özellikler

Camın başka maddelerle, özellikle gazlar ve sıvılarla reaksiyona girmeme özelliğine “Kimyasal Dayanıklık” denir. Laboratuarlarda ya da kimyasal işlemlerin yapıldığı ortamlarda kullanılan camların hem içlerine konan malzemelere hem de içerisinde buldukları hava koşullarına karşı dayanıklı olması beklenir.

2.5.4. Isıl Özellikler

Bir madde ısıtıldığında boyutlarında artış meydana gelir. Bu artışa “Isıl Genleşme” denir. Camın herhangi bir tarafındaki ısı değişiminin diğer tarafındaki ısı değişiminden farklı olması durumunda bir tarafı diğer tarafından farklı uzunlukta olacaktır ki bu durumda camın içerisinde gerilimler meydana gelir. Gerilimin fazla olması camın kırılması anlamına gelir. Bu ısıl gerilimler nedeniyle kırılma direncine “Termik Şok” denir. Laboratuvar kapları ya da fırın kaplarının termik şoka dayanıklı olmaları istenir.

2.5.5. Mekanik Özellikler

Cam kırılır. Camın fazlaca basınç altında ya da ani bir darbeye maruz kaldığında göstereceği direnç önemlidir. Mekanik dayanıklılık, aşınmaya karşı direnç ve rijidlik camın mekanik özellikleridir. Mekanik dayanıklılık camın kırılmaya karşı göstereceği dirence, rijidlik ise esnemeye karşı göstereceği dirence (malzemelerin şeklini muhafaza etme eğilimi) denir. Camda meydana gelebilecek muhtemel kırılmaları önlemek için camın bu tür mekanik özelliklere sahip olması beklenir (20).

2.6 Cam ve Renk

Cam için renk, dikkat çeken ve kalitesini etkileyen önemli bir özelliktir. Bundan başka, cam ürünlerine (zücaciye, cam ambalaj, düz cam vb.) estetik bir özellik, ürün çeşitliliği ve farklı fonksiyonlar kazandıran önemli bir unsurdur. Camın rengi, cam ve ürünlerine katmış olduğu bu yararlılardan başka, adli olaylarda karşılaşılan delillerin aydınlatılmasına da yardımcı bir özellik olarak karşımıza çıkar.

2.6.1. Rengin Tanımı

Renk, herhangi bir madde üzerinden yansıyan veya bu maddeden geçen elektromanyetik dalgaların 380-780nm dalga boyu aralığına düşen kısmının insan gözü tarafından, gözün hassasiyetine bağlı olarak seçimli şiddette algılanması sonunda beyinde oluşan bir etkilenmedir. Göz tarafından algılanan rengi oluşturan üç temel etken vardır:

- Cismin üzerine düşen ışığın karakteri,
- Cisim tarafından geçirilen (veya yansıtılan) ışığın şiddetinin farklı dalga boylarına göre dağılımı,
- Gözün görünür bölgedeki elektromanyetik dalgaları algılamadaki duyarlılığı.

Cisimlerin rengi farklı ışık kaynakları altında, ışığın şiddetine ve rengine bağlı olarak farklı algılanır. Dolayısıyla, herhangi bir rengi tarif ederken bu tarifin veya karşılaştırılmalarının mutlaka bir referans ışık kaynağına göre yapılması gerekir (24).

2.6.2. Renk Sistemleri

Rengi tanımlamak, renk bütününün bileşenlerini bulmak, benzer özellikte renklerin bir araya geldiği ve renk değişimlerinin düzenli bir biçimde sıralandığı renk sistemlerini oluşturmak amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.

Renk sıralama sistemlerinde, benzer renkler bir araya getirilir ve renk değişimleri sürekli olacak şekilde sıralanır. Her sistemin kendine özgü renk tanımlama biçimi vardır. Bu

renk sistemlerinden biri de renk görünüm sistemidir. Bu sistemde gözlemcinin renksel duyulanmasına bağlı olarak renkler tanımlanır ve sıralanır. En tanınmış örneği Munsell Renk Sistemidir.

2.6.2.1. Renk Uzayları

Renkleri tanımlamak için kullanılan matematiksel modellerdir. Renk uzayları bütün renkleri temsil edecek şekilde oluşturulur ve üç boyutlu olarak tasarlanır. Kırmızı, yeşil ve mavi gibi üç renk kanalından oluşur.

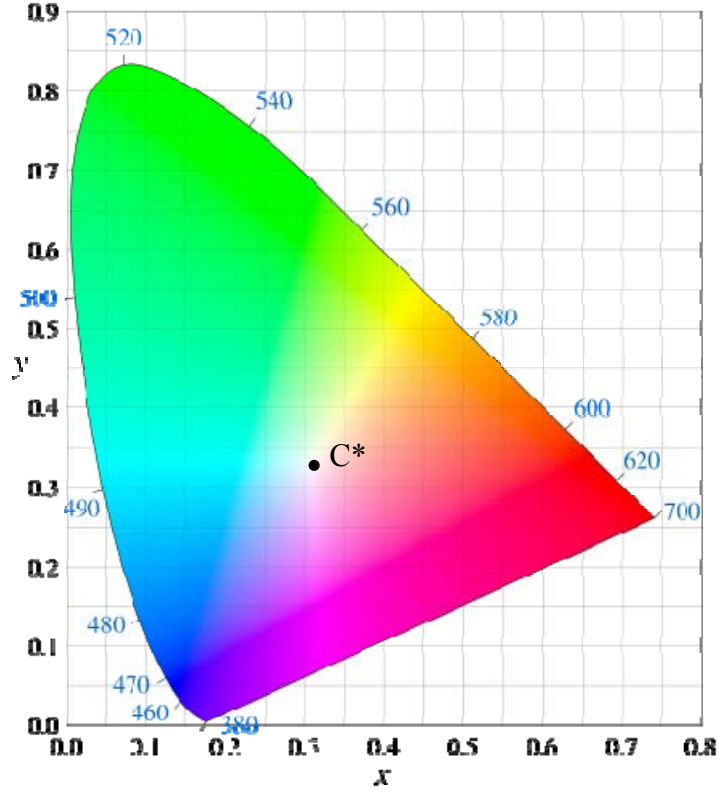
Her renk uzayının kendine özgü biçimde renk oluşturmak için kendine özgü belli standartları vardır. Renk uzayları oluşturulurken bir başka renk uzayına doğrusal ya da doğrusal olmayan yöntemlerle dönüşüm yapılabilir.

İnsan gözünün görebildiği tüm renkleri oluşturan uzayı 1931 yılında CIE (Commission Internationale L'Eclairage: Uluslararası Renk Komisyonu) modellemiştir. Kuruluş tarafından gerçekleştirilen bu renk uzaylarında renkle ilgili ortaya konulan ve öneriler tanımlamalar kullanılmıştır. CIE tarafından yapılan iki ana renk uzayı vardır (25).

2.6.2.1.1. CIE XYZ Renk Uzayı

X, Y ve Z değerleri üç ana rengin (kırmızı, yeşil, mavi) algılanmasını sağlayan sınırların beyine yolladıkları uyarıların toplamıdır. X, Y ve Z değerlerinin toplamı rengin görsel duyulanma toplamına eşittir. Bu toplam içinde kırmızının, yeşilin ve mavinin algılanma oranları X, Y, Z parametreleri kullanılarak hesaplanır. Renk koordinatları oluşturulur. Oluşturulan renk koordinatları ve CIE Renk Diyagramı kullanılarak rengi ölçülen cismin parlaklık, saflık ve başat dalgaboyu parametreleri sayısal olarak belirlenir. 400–700 nm arasındaki tüm saf renkler, renk diyagramını çevreleyen eğri üzerinde yer alır.

- **Parlaklık (%Y):** Bazı standartlara göre (cam için hava) bağlı olarak algılanan ışık yüzdesidir. Sayısal değeri renksiz cam için %92'den, opak cam için sıfıra kadar değişebilir.
- **Başat Dalgaboyu (λ_d -nm):** Rengi tayin edilen örnek ile aynı renkteki monokromatik ışığın dalgaboyudur.
- **Saflık (%P):** Aynı başat dalgaboyuna sahip %100 saf renge göre, numunenin başat dalgaboyundaki ışık yüzdesidir. Rengi tayin edilecek örneğin bulunduğu koordinatların merkez C noktasına olan uzaklığı, rengin yüzde saflık değerini verir. Böylece bir renk için X, Y koordinatları, başat dalgaboyu, saflık ve parlaklık belirlendiğinde, renk kantitatif olarak ifade edilmiş olur (26).



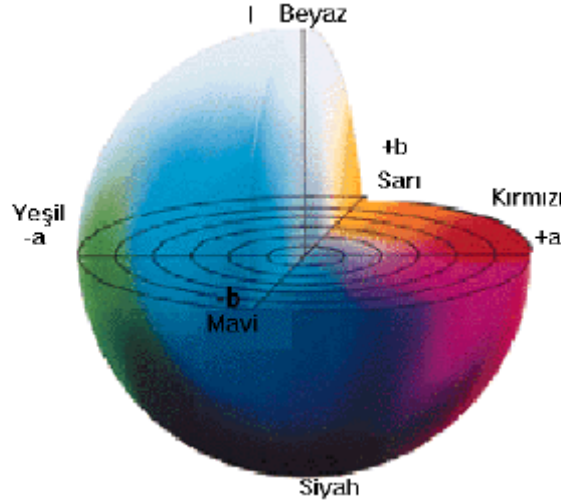
Şekil 1. CIE Renk Diyagramı

C*: Renk diyagramında C noktası ile gösterilen nokta, saf beyaz rengin yüzde saflık değeri sıfır, yüzden parlaklık değeri ise yüz olarak kabul edilmiştir. C noktası, saf beyaz rengin, siyah ve tüm gri renklerin de temsil edildiği noktadır. C noktasından saf renklere yaklaştıkça saflık değeri %100'e ulaşır. (C: $X=0,3101$; $Y=0,3163$)

2.6.2.1.2. CIE Lab Renk Uzayı

Bu modelin en belirgin özelliği renk uzayının algılama olayının düzgün değişim göstermesidir ve bu uzayın Munsell Renk sistemi üzerine kurulmuş olmasıdır. CIE Lab renk uzayının bileşenleri değer (L: Lightness), tonlama ve doygunluk (a^*, b^*)'dır. L, bir rengin açıklığını, a^*, b^* ise rengi oluşturmaktadır. Bu değerler CIE XYZ renk uzayına bağımlı olarak hesaplanır.

X, Y ve Z değerlerinden L, a^* ve b^* değerlerinin hesaplanması için standart aydınlatıcının (A, B, C, D_{50} , D_{65} , E, F) ve standart gözlemcinin ($2^\circ\phi$, $10^\circ\phi$) hangisi olacağına karar verilmelidir.



Şekil 2. CIE Lab Renk Uzayı

2.6.3. Renk Oksitleri

Renklendirici oksitler, isimlerinden de anlaşılacağı gibi cama renk veren ve bu amaçla harmana ilave edilen hammaddelerdir. Temel renklendirici oksitler bir sıvıda çözüldüğünde kendi karakteristik rengini veren belli bir grup metal bileşikleridir. Fe, Cu, Ni, Cr, Mn, Co gibi maddeler farklı cam türlerinde farklı renkler verebilirler. Renklendirici miktarı camda ya da çözücü sıvıda artırıldığında renk de o oranda yoğunlaşır. Camda renklendirici oksitler karıştırılarak farklı renk ve tonlar elde edilebilir (21).

Tablo 3. Soda – Kireç – Silis camlarında bazı oksitlerin cama verdiği renkler (21)

Demir	Yeşil veya sarımsı yeşil
Bakır	Yeşilimsi mavi
Nikel	Dumanlı gri
Krom	Yeşil
Manganez	Mor
Kobalt	Mavi-menekşe

Örnek olarak, soda ve alkollü içkilerin şişelerinde kullanılan yeşil renk demir, krom ve kobaltın bir kombinasyonudur. Krom ve kobalt yoğun renk verirler ve bileşik halinde harmana ilave edilirler. Demir ise genellikle pek çok hammaddede gayri safiyet olarak bulunur ama belli bir renk tonu oluşturmak için dışarıdan ilave edilebilir.

Bira, şarap ve ecza şişelerinde kullanılan bal rengi ise, cam indirgenmiş durumda iken demir polisüfitlerin oluşumu ile elde edilir. Bu amaçla harmana karbon, kükürt ve demir ilave edilir.

2.6.3.1. Renksizleştirme

Cam harmanını oluşturan hammaddelerin doğal olarak ihtiva ettikleri demir oksit ile harmana ilave edilen cam kırığından gelen demir kirliliğinin camda yarattığı istenmeyen yeşilimsi tonlardaki rengi, fiziksel ve kimyasal yollarla maskeleyerek berrak bir nötr gri durumuna getirme işlemine renksizleştirme denir.

Başarılı bir renksizleştirme işlemi camda bulunan demir oksit miktarıyla yakından ilişkilidir. Düşük demir oranına sahip temiz hammadde kullanımı renksizleştirme açısından memnun edici sonuçlar verir.

Selenyum ve kobaltın az miktarda kullanımı demirin rengini maskelemek amacıyla kullanılır. Camda Selenyumun kullanımı dikkat edilmesi gereken bir husustur. Çünkü fırın atmosferi ve yakım şartlarına bağlı olarak renkli ve renksiz formlar oluşturur. Gereğinden fazla kullanılması durumunda camda pembelik oluşturur. Bu renk eser miktarda kobalttan gelen mavi renkle birleşerek camın rengini nötr gri tona getirir.

Seryum, nikel ve mangan renksizleştirme amacıyla kullanılan diğer renksizleştirici oksitlerdir (27).

2.7. Camın Analizinde Kullanılan Analitik Yöntemler

Cam ve ürünleri kolay kırılır özelliğe sahip olduğundan kırıldığında farklı boyutlarda parçalara ayrılır. Bu parçalar suç mahallinde (kasıtlı veya kazara) bulunabilirler. Ayrıca küçük cam parçalarına kişilerin üzerinde (saçlarda, ayakkabı altlarında, kıyafetlerde vb.) veya eşyalarda rastlanabilir. Cam, fiziksel değişimlere ve kimyasal tepkimelere karşı dirençlidir. Bozulmadan yıllarca aynı kalabilir (29).

Camın analizinde kullanılan pek çok yöntem vardır. Bunlardan bazıları AAS, ICP, MAS, NAA, XRD, GRİM, XRF, SEM-EDS ve UV/Vis/NIR Spektrofotometredir (19). Bu çalışmada son üç cihaz kullanılmıştır.

2.7.1. UV/Vis/NIR Spektrofotometre

Bilgisayar kullanımlı, çift ışınlı (double beam), çift monokromatörlü (double monochromator) bir spektrofotometredir. Çeşitli kaplamalı ve kaplamasız cam türleri için renk tayini ve spektrofotometrik incelemelerin değerlendirilmesi amacıyla kullanılır. Bu cihazla renk uzay modelleri kullanılarak camın optik değerleri ve performansı kantitatif olarak hesaplanabilmektedir (31).



Resim 1. UV/Vis/NIR Spektrofotometre görüntüsü (30)

Spektrumun mor ötesi (UV), görünür bölge (Vis) ve yakın kızıl ötesi (NIR) bölgelerinde, 200–2500nm dalgaboyu aralığında aşağıdaki ölçüm değerlerinin belirlenmesinde kullanılır.

- Geçirgenlik: Birim kalınlıktaki numuneden geçen ışınımın, numune üzerine düşen toplam ışınımına oranıdır.
- Absorbsiyon: Birim kalınlıktaki numune tarafından tutulan ışınımın numune üzerine düşen toplam ışınımına oranıdır.
- Yansımaya: Işık dalgalarının, düştükleri yüzeyden geri dönmeleridir.

Bu cihazı çalıştırmak için UV Winlab yazılım programı kullanılmaktadır. Bu program 4 çeşit metot kullanımına imkan sağlamaktadır. Bunlardan Scan, spektral ölçümler için; Time Drive, zamana göre ordinat değerlerinin ölçümü için; Wave Prog, değişik dalga boylarındaki ordinat değerlerinin ölçümü; farklarının hesaplanması ve oranlamaları için, Conc ise konsantrasyon ölçümleri için kullanılır. Bu çalışmada UV Winlab yazılım programı ile Scan metodu kullanılmıştır. Bu metot ile ölçüm parametrelerine bağlı olarak numunenin % geçirgenlik ve % yansımaya grafiği alınmıştır.

2.7.2. X-Işını Floresans Spektroskopisi (XRF)

X-ışını Floresans Spektroskopisi başlangıçta jeolojik örneklerin analizi için tasarlanmış bir cihazdır. Teknolojinin ilerlemesi ve bilgisayarın teknolojideki yerini alması ile XRF'in kullanım alanlarını da geliştirmiştir. İlk ticari amaçlı XRF spektrometresi 1948 yılında Friedman ve Briks tarafından yapılmıştır.

X-ışını floresans spektrometresi, periyodik cetvelde Bor'dan (5) Uranyum'a (92) kadar olan tüm elementlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı hızlı, doğru ve hassas bir enstrümantal analiz tekniğidir. Farklı matriksdeki numunelerin nitelik ve/veya niceliklerinin analizlenebildiği bu teknik, endüstride ve araştırmalarda hızlı ve doğru sonuç verir.

X-ışını floresans spektrometreleri (XRF) ile;

- Katı, toz, eritilmiş, preslenmiş, metalürjik, mineralojik, jeokimyasal malzemeler, elyaf, çimento,
- Sıvı boya petrokimyasal ürünler, eczacılık ve çevre ile ilgili numuneler (atık su, kirli hava, vs...),
- Filtreler, iyon değiştirici reçineler, ince filmler, elektronik ve bilgisayar yapımında kullanılan malzemeler,
- Kaplama kalınlıkları, parmak izleri analizlenmektedir (32).

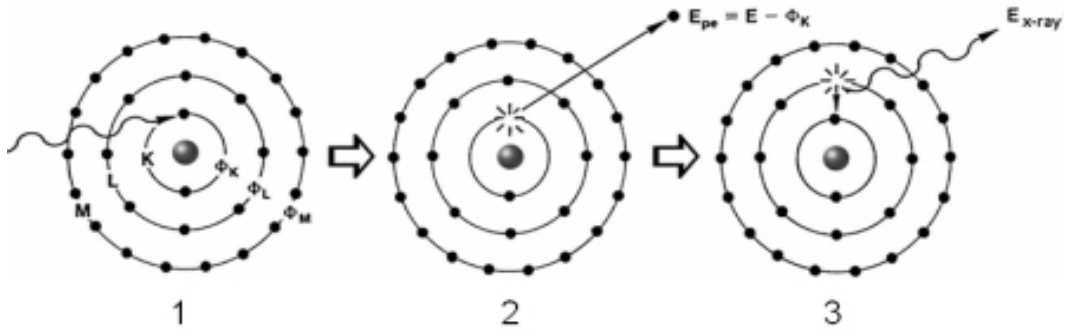
XRF cihazları, bilgisayara yüklenen analitik software programları ile kumanda edilir. XRF spektrometreleri ile kantitatif analizler, karşılaştırılmalı olarak yapılır. Yani analizi bilinmeyen numunelerin konsantrasyonları, standartlarla belirlenmiş kalibrasyon doğrusu yardımıyla bulunur (32).

2.7.2.1. X-Işınlının Tanımı

İlk olarak Wilhelm K. Roentgen tarafından x-ışınları keşfedilmiştir. X-ışını dalga boyu A^0 ($A^0=10^{-10}m$) ile açıklanır. X-ışını bölgesi, elektromanyetik spektrumun $0,1-200A^0$ aralığındadır. X-ışını kısa ($0,1-1 A^0$) ve uzun ($1-10 A^0$) dalga boyları halinde yayılır. X-ışını radyasyonu, elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili bölgesindedir. X-ışınının, boşluk içinden geçerken elektromanyetik dalga hareketi gibi yayıldığı düşünülür. Dalga teorisiyle açıklanan elektromanyetik radyasyon, boşluk içinden geçerek iletilebilen, enerji düzeyinin değişimi ile atom ve moleküllerin birbirini etkilediği bir enerji şeklidir. Radyasyon ise aynı frekans ve dalga boyuna sahip iki dalgadan oluşan bir enerji şeklidir; biri salınan elektrik alan, diğeri salınan manyetik alandır. Vakum ortamında iletilen dalganın hızı; $c=3,10101 \text{ cm/s}^2$ dir. Elektromanyetik radyasyon şiddeti, birim zamanda, birim alana düşen enerjidir (31).

2.7.2.2. X-Işınlının Oluşumu

Bir atom çekirdek ve çekirdek etrafında farklı yörüngelerde dönen elektronlarda oluşur. Eğer numune atomlarının elektronları enerji kazanarak buldukları yörüngeden koparsa, oluşan boşluk nedeniyle atom kararsız hale gelir. Atom kararlı duruma dönmek isteyeceğinden, oluşan elektron boşluğu, dış yörüngeden bir alt yörüngeye geçen elektronlarla doldurulur. Atom her zaman daha az enerjili düzeye elektron transfer edeceğinden, oluşan boşluk L, M, N düzeylerinden bir elektronun transferiyle doldurulur. Transfer edilen elektronun başlangıç ve son durumları arasındaki fark, belli bir frekans ve dalga boyunda radyasyon yayılımına neden olur. Örneğin elektronun K yörüngesinden çıkışı ile oluşan boşluk L yörüngesinden transfer olan elektronun enerjisiyle doldurulur. K enerjisi L yörüngesindeki K enerjisi M yörüngesindeki elektronların transferiyle gerçekleşir. Her bir enerji geçişinde bir foton yayınlanır (33).



Şekil 3. X-ışınının yayınlandığı geçiş gösterimi

Genellikle atomun iç yörünge elektronunu uyarmak için, uyarıcı kaynak olarak fotonlar kullanılır. Fotonlar x-ışını tüplerinden elde edilebilirler (34). XRF Sisteminde, x-ışını tüpünde, tungsten (W) flamanından yayılan elektronlar, tüp içindeki elektrik alanının etkisiyle hızlanarak anoda çarpar. Elektron bombardımanı altında kalan anod malzemesinden, karakteristik X-ışınları yayınlanır.

2.7.2.3. Spektrometre Tipleri

X-ışını spektrometreleri iki kısımda incelenmektedir:

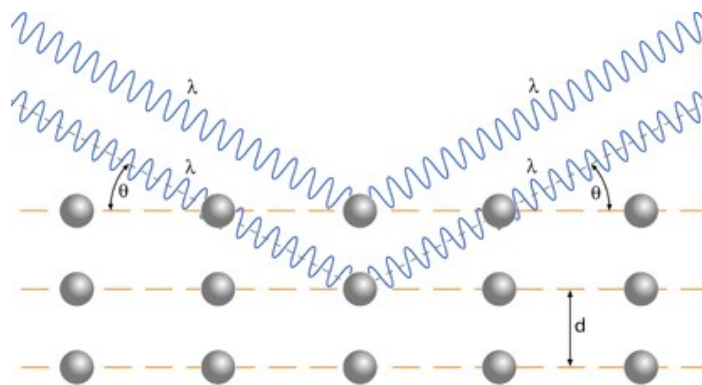
- 1- Dalgaboyu dağılımlı spektrometreler (WDXRF)
- 2- Enerji dağılımlı spektrometreler (EDXRF)

2.7.2.3.1. Dalga Boyu Dağılımı Floresans Spektrometresi (WDXRF)

Bu spektrometre sistemi, bir x-ışını tüpü, bir numune tutucu, bir birincil kolimatör, bir kristal ve ardışık sayıcılardan oluşur (34).

X-ışını tüpünden yayınlanan birincil radyasyonun numune atomlarını uyarması sonucunda, her yöne yayılan karakteristik radyasyon, saçılmayı azaltmak için paralel plakalardan oluşan kolimatörden geçirilir. Kolimatör aralıklarından geçebilen paralel formdaki radyasyon, analiz kristaline çarparak enerjisine bağlı olarak θ açısıyla yansır. Dalga boyunun fonksiyonu olan ve kristal üzerinden θ açısıyla yansıyan ışınlar “Bragg Kanunu” ile ifade edilir. Bu bağıntı ilk olarak W. L. Bragg (1890–1971) tarafından geliştirilmiştir. Burada n pozitif tamsayılar olup dalgaboyunun tam katlarını ifade eder, λ dalga boyu, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, θ gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır (34).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Bragg Kanunu)}$$



Şekil 4. X-ışınlarının kırılma koşulları

Spektrometrenin kristali, Bragg eşitliği'ne göre X-ışınlarını, dalga boyuna (enerjisine) bağlı olarak farklı açılarda kırar. θ açısına karşı yerleştirilen dedektör ile değişik dalga boylarında kırılan ışınların şiddetleri ölçülebilir. Herhangi bir dalga boyundaki radyasyonun ışın şiddeti, numunedeki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır. Analiz kristali ve dedektör, numunedeki elementler tarafından yayınlanan floresans x-ışınlarına karşı gelecek şekilde yerleştirilir. Dedektörün görevi, x-ışını fotonlarının enerjilerini sayıma dönüştürmektedir. Dalga boyu dağılımlı x-ışını spektrometrelerinde kullanılan gonyometre, numuneden yayılan x-ışınlarının hangi elemente ait olduğunu belirler. Spektrometrelerde yaygın olarak kullanılan bu cihaz ardışık olarak çalışır ve sıra ile istenen açığa gider. İstlenen açı altında dedektöre gelen

x-ışını fotonları, dedektörü içinde iyonlaşmış olarak bulunan gaz vasıtasıyla, elektriksel piklere dönüştürülür. Amplifikatörlerde güçlendirilen pikler, ADC (Analog Digital Converter)'de sayısal olarak algılanarak bilgisayara iletilir. Dalga boyu dağılımı tekniği ile çalışan eşzamanlı (simültan) ve ardışık (sequential) spektrometrelerle kalitatif ve kantitatif analizleri bu şekilde gerçekleştirme olanağı vardır (31).

2.7.2.3.2. Enerji Dağılımlı Floresans Spektrometresi (EDXRF)

Energy Dispersive olarak bilinen bu enstrumantel analiz yöntemi, numunenin içerdiği elementler kalitatif olarak tanımlanmasında mükemmel ve hızlı bir yöntemdir. Uyarıcı kaynaktan yayılan X-ışınları numuneyi bombardıman ederek, karakteristik X-ışını yayılmasına neden olur. Numune ve x-ışınlarının etkileşimi sonucunda, elemente özgü enerji yüklü x-ışını fotonları açığa çıkar. Her bir foton dedektörde toplanır. Fotonların enerjisi, elektriksel pulslara dönüştürülerek, numunenin elementel bileşenleri tanımlanır. Fotonların sayımları, her bir elementin varlığını ya da niteliğini kanıtlar. Kısaca, çok kanallı analizörden geçen sinyaller, aynı anda bilgisayar ekranına, enerjiye karşı sayım grafiğiyle gösterilen spektrum şeklinde yansır.

Enerji dağılımlı sistemler, güvenilir, hızlı, simultane ve çok elementli analiz sistemidir. Na'dan (11) Uranyum'a (92) kadar çoğu elementi tanımlama ve analizleme olanağı sağlar. Enerji dağılımı tekniği, dalga boyu dağılımlı enstrümantel analiz yöntemi kadar verimli ve hassas olmasa da giderek bu spektrometrelerin fonksiyonları artmaktadır (31).



Resim 2. XRF görüntüsü (35)

2.7.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

2.7.3.1. Elektron Mikroskobu

Elektron mikroskobu elektronların parçacık ve dalga etkileşiminin bir sonucudur. Bir elektron ışını, bir cismin görüntüsünü oluşturmak için kullanılır. Bir elektron ışınının yörüngesi manyetik ya da elektrik alan etkisiyle değiştirilerek bir noktada toplanabilir.

Yüksek bir voltaj kaynağı yardımıyla hızlandırılmış elektronların çok kısa dalga boyları vardır. Bu kısa dalga boyları daha fazla ayırma gücü ve büyütme oranı sağlamaktadır. Standart bir elektron mikroskobu birkaç nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) mertebesindedir. 1931 yılında Almanya'da elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile ilk elektron mikroskobu yapılmıştır. İki tür elektron mikroskobu vardır. Bunlar TEM ve SEM'dir (37).

2.7.3.1.1. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobunda (Transmission Electron Microscopy) elektron ışını çok ince bir örneğe yönlendirilmektedir. TEM için kullanılan örnekler çok ince olmalıdır. 10–20 nm kadar ince örnekler özel yöntemlerle hazırlanılır. Hücre, doku, virüsler gibi maddelerin iç yapısının analizi yapılır (38).

2.7.3.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Elektron Microscope) her çeşit katı malzemenin (organik-inorganik) görüntüsünün 5–300.000 kat arası büyütülmesini sağlayan bir cihazdır. Daha kalın örneklerin yüzey analizi yapılır. Elektron ışınları yüzeyi tararken yüzey üzerinden koran elektronlar anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yüksektir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını modüle etmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyük görüntüsünü verir. SEM'in ayırma gücü 10nm mertebesindedir (39).

Elektron mikroskobuna enerji dağılımlı çözümleyici (EDS) ya da dalgaboyu dağılımlı çözümleyici (WDS) aparatlarından biri takılarak, ikincil elektron görüntüsü (SEI) ya da geri saçılan elektron görüntüleri (BEI) yardımıyla elementer ve görüntü çözümlenmeleri ve mikroyapı incelemeleri yapmak amacıyla kullanılır.

2.7.3.1.2.1. Enerji Dağılımlı Çözümleyici (EDS)

SEM'e monte edilen ve numune ile elektron demetinin etkileşimi sonucu elektronun kinetik enerjisi çarptığı atom ve elektronlara iletilmesinin sonucunda yayınlanan x-ışınlarının Berilyum (Be) pencere ve Si (Li) detektör kullanılarak C, O ile atom numarası 11 (Na)'den 92 (U)'ye kadar inorganik malzemede konsantrasyonu %0,2'nin üzerinde olan elementlerin nitel ve nicel olarak noktasal, doğrusal veya alansal çözümlenmelerini yapar.

2.7.3.1.2.2. Dalgaboyu Dağılımlı Çözümleyici (WDS)

EDS sistemi gibi SEM'e sonradan monte edilen ve EDS ile analizi mümkün olmayan bazı hafif elementlerin nitel ve nicel çözümlenmesi amacıyla kullanılan "Dalgaboyu Dağılımlı Spektrometre" yardımıyla C, O, F, N, B, Cr elementlerinin analizi mümkündür. Numuneyle etkileşime giren elektron demeti numuneden yayınlanan x-ışınları WDS sisteminde bulunan ve her element için özel yerleştirilmiş kristal vasıtasıyla numunede aranan elementin varlığı, oranı ve miktarı tespit edilmeye çalışılır.

2.7.3.2. İkincil Elektron Görüntüsü (SEI)

Elektron demetinin numune yüzeyindeki atomların en dış yörüngesindeki elektronlara çarparak bunları yörüngesinden çıkartabilir. Çekirdeklerine zayıf bir bağ ile bağlı olan bu elektronları çekirdekten ayırmak için az miktarda enerji yetmektedir. Yüzeye çok yakın bölgede oluşan ikincil elektronların (5-50nm) sintilatör ile algılanmasıyla ikincil elektron görüntüsü (Secondary Electron Image) oluşur.

2.7.3.3. Geri Saçılan Elektron Görüntüsü (BEI)

Elektron demeti ile numunenin etkileşiminde elektronların bir kısmı numune içerisinde çarpışmalar sonucu enerjilerinden bir şey kaybetmeden numune içinde hareket ederler. Bu elektronlardan bazıları numuneden dışarı çıkar, bu elektronlara geri saçılmış elektron (Backscattered Electron) adı verilir. Detektör yardımıyla bu elektronlardan topografik (TOPO) ve kompozisyon (COMPO) görüntüleri alınır.

2.7.3.4. Düşük Vakum (LV)

Organiklerin incelenmesinde, yapılarında bulundurdukları nemin vakum nedeniyle çekilmemesi, yapılarının bozulmaması nedeniyle kullanılan düşük vakum (Low Vacuum) modudur. Bu şekilde sadece görüntü alınıp analiz imkanı yoktur.



Resim 3. Çalışmada kullanılan SEM-EDS görüntüsü

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Adli olaylarda karşılaşılabilecek cam örneklerinin tanımlanması ve farklılandırılmasında kullanılan pek çok yöntem vardır. Bu çalışmada 35 adet cam numunesi üç ayrı cihaz kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak camın renk analizi, UV/Vis/NIR Spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. İkinci olarak camın elementel analizi XRF ve SEM-EDS cihazları kullanılarak yapılmıştır.

3.1. Gereç

3.1.1. Cam Örnekleri

Cam örnekleri, beş grupta toplanmıştır. Bunlar, şişe, züccaciye, far, pencere ve otomobil ön camlarıdır. Şişe grubunda 6, züccaciye grubunda 7, far grubunda 7 ve pencere grubunda 10 ve oto ön cam grubunda 5 olmak üzere toplam 35 adet renkli ve renksiz cam örnekleri incelenmiştir. Cam örnekleri, çoğunluğu Türkiye olmak üzere, 10 farklı ülkeden elde edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan cam örneklerinden züccaciye, şişe ve pencere numunelerinin çoğunluğu Topkapı Şişecam Cam Araştırma Merkezi'nden, far numuneleri Bursa Farba Otomotiv Aydınlatma Fabrikası'ndan ve Topkapı Mercedes-Benz Fabrikası'ndan, oto ön camları Topkapı Dora Glass Bayisinden elde edilmiştir. Hindistan ve Dubai cam numuneleri ise kişisel olanaklarla elde edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Aletler

Cam numunelerinin hazırlanması ve analizleri Topkapı Şişecam Cam Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yapılmış ve aşağıdaki cihazlardan yararlanılmıştır.

- Cihaz Adı: Rigaku marka Wavelength dalgaboyu ölçümlü X Ray Floresans Spektrometre (WDXRF)
- Model: RIX 2000
- Tüp: 3kW gücünde, Toshiba marka, X-ışını Radyum-flaman tüpü
- Cihaz Adı: PE Lambda 900 marka UV-Vis-NIR Spektrofotometre
- Standart Aydınlatıcı: D₆₅
- Cihaz Adı: Scanning Elektron Microscope (SEM-Taramalı Elektron Mikroskobu)
- Model: JSM-6360 LV (JEOL)
- Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörü (EDS): Thermoneron Sistem 6 marka
- Detektör: Si (Li) tipi, 138eV ayırım güçlü, 1024 kanallı, sıvı azot soğutmalı
- Kaplama cihazı: Jeol marka, JEE-4X Vacum Evaporator model
- Numune Kalıbı
- Polyester maddesi
- Metton-Metocut-M250 marka kesme cihazı
- Metkon-Grinder- Polisher marka taşlama cihazı
- Struers marka parlatma cihazı
- Silisyum Karbür tozu
- Seryum oksit
- Çelik tabaka disk
- Keçe

3.2. Yöntem

3.2.1. Numune Hazırlama

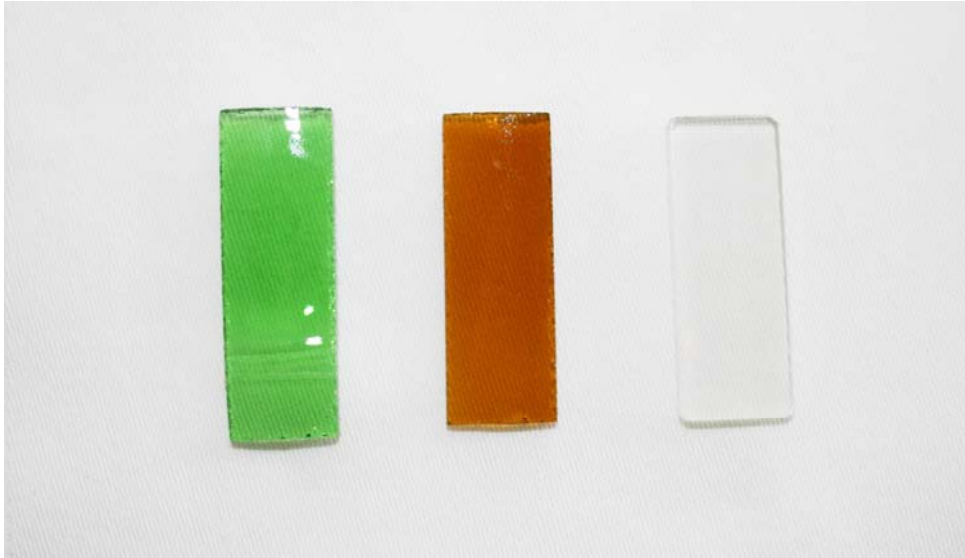
Analiz sonucunun doğruluğu, büyük ölçüde numunenin doğru hazırlanmasına ve numunenin bütünü temsil etmesine bağlıdır.

Bu çalışmada incelenen cam örneklerinin her üç cihaz için hazırlanması aşamasında sırasıyla üç işlem takip edilmiştir. Bunlar kesme, taşlama (aşındırma) ve parlatmadır. Üç cihazın da numune tutucu ebatları farklı olduğundan her bir örnekten uygun büyüklükte üç farklı numune kesilmiştir. Her cihaz için gerekli büyüklüklerin ne kadar olduğu aşağıda anlatılmıştır. Uygun büyüklükte kesilen bu numunelerin önce 400'lük sonra 1000'lik çelik

tabaka diski üzerine dökülen silisyum karbür tozuyla taşlaması, son aşama olarak da keçe üzerine dökülen seryum maddesi ile parlatması yapılmıştır. Bu işlemler sonucu numunenin yüzeyinin temiz, düz ve pürüzsüz olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden geçen numunelerin incelenmesi göz önüne alınarak elde bulunan örneğin en kalın bölgesinden numune alımı tercih edilir.

Şişe ve bardak gibi bombeli bir yapıya sahip cam örneklerinde hazırlanan numune yüzeyinin düz olmasını sağlamak amacıyla numune, örneğin tabanından alınmıştır. Tabanından mümkün olmadığı durumlarda ise şişe ağzından kesilen numuneler önce eritilip, kalıba dökülür ve soğutulma işleminden sonra hazır hale getirilebilir. Düz camlarda ise numune, herhangi bir alanından kesilerek hazırlanabilir.

Spektrofotometre cihazında numune tutucular dikdörtgen şeklinde olup farklı büyüklükte olacak şekilde ayarlanabilmektedir. Numune kalınlıkları için belli bir standart değer yoktur. Numune boyutları (enxboy) en az 1x3mm ile en fazla 10x10mm arasında değişen ölçülerde olabilmektedir. Bu çalışmada, şişe ve zücaciye numuneleri 1x3mm, Denizli Cam fabrikasından kalıplara dökülmüş olarak hazır getirilen kurşunlu kristal numunesi 3x5mm, pencere ve far numuneleri ise 10x10mm olacak şekilde hazırlanıp incelenmiştir.



Resim 4. Spektrofotometre cihazında incelenen şişe numunelerinin görüntüsü

Numuneler, cihazlara yerleştirilmeden önce dışarıdan gelebilecek kirlere arındırmak için iyice temizlendi. Son olarak analizi yapılmak üzere cihaza yerleştirildi. Geçirgenlik değeri ölçülecek numune cihazın iç kısmındaki numune haznesine, yansıtma ölçülecek numune ise cihazın dış kısmındaki numune haznesine yerleştirildi.

XRF cihazının numune tutucusu daire şeklinde ve çapı 25mm'dir. Bu cihazda incelenmek üzere numuneler tam olarak bu ebatta kesilip hazırlanmıştır. Numune kalınlığı bu çalışmada yaklaşık 2mm ile 6mm arası değişen değerlerde olmuştur.

SEM-EDS cihazıyla ölçümlerde numuneler iki türlü aparata yerleştirilmektedir. Bunlardan ilki küçük parçalar halinde kesilen numuneler ya da kırık parçalar tutucunun içerisine yerleştirilen macun üzerine gömülerek sabitlendirilir. İletkenliği arttırmak için numune ve aparat arasına az miktarda gümüş sıvısı sürülür. Numunenin incelenecek kesitinin temiz olması sağlanır. Numunelerin birden çok olduğu durumlarda, tek bir defada aparata yerleştirmesi zor bir işlemdir. Tüm numunelerin aynı yükseklikte yerleştirilmesi gerekir. Bu, tecrübe gerektiren hassas bir işlemdir. Bunun yerine Şişecam numune hazırlama grubunun uyguladığı bir diğer yöntem daha pratik ve temizdir. Özel hazırlanan, yaklaşık 15mm çapında, kalıplara inceleme yapılacak kesiti yukarıda kalacak şekilde numuneler yerleştirilerek üzerine Şişecam'ın kendi hazırladığı polyeester maddesi ve ilave başka maddelerden oluşan bir karışım dökülür. 45 dakika bekledikten sonra karışım katılaşır. Taşlama ve parlatma işlemlerinden sonra numuneler saydam kalıplar içinde incelemeye hazır hale gelir.

Bu çalışmada da SEM-EDS cihazında çalışılan 15 numune, şişe, far ve araba ön camı gruplarından seçilen beşer numune, ikinci yöntemle uygun olarak hazırlanmıştır. Son aşama olarak numunelerin yüzeyleri Karbon kaplama cihazı ile kaplanarak cihaza yerleştirilmiştir.



Resim 5. XRF cihazında incelenen şişe numunelerinin görüntüsü



Resim 6. SEM-EDS cihazında incelenen şişe numunelerinin görüntüsü

3.2.2. Numune İnceleme

Spektrofotometre cihazı ile 30 numune için geçirgenlik değeri ölçülmüş, bir tane olan ayna camı numunesinin aynı zamanda yansıtma değerleri ölçülmüştür. Numune inceleme süresi her iki ölçüm türü için de, numune başına 12 dakika olmuştur. CIE tarafından belirlenen D_{65} standart aydınlatıcı ile numuneler aydınlatılmıştır. D_{65} , güneş ışığına yakın bir sıcaklıkta aydınlatma değeri olup 6500K sıcaklıkta bir cismin verdiği aydınlatmaya karşılık gelmektedir (39).

XRF cihazı ile numunelerin çalışma süresi kantitatif analiz için numune başına 10 dakika, yarı kantitatif analiz ise numune başına 45 dakika sürmüştür. X-ışınları 50kV ve 50mA şiddetinde numune üzerine gönderilmiştir. 30 adet cam örneğinin analizi yapılmıştır.

Her bir numunenin tek bir bölgesi analiz edilmiştir. Araba ön camları hem ön hem de arka yüzünden analiz edilmiştir. Toplam 20 adet analiz sonucu alınmıştır.

İnceleme sırasında SEM-EDS değerleri

- Hızlandırıcı voltaj: 15 kV
- Büyütme oranı: 100x
- Çalışma mesafesi: 25mm
- Dedektör tipi: İkincil Elektron Dedektörü, Enerji Dağılımlı X-ışını Dedektörü
- Analiz zamanı: 1 numune için 100–150 saniye

4. BULGULAR

Bu bölümde 35 farklı cam örneğinin analizi sonucu elde edilen verilerin tablo ve sütun grafikleri yer almaktadır. Sırasıyla Spektrofotometre, XRF ve SEM-EDS cihazlarının analiz bulguları olmak üzere üç ayrı bölümden oluşmaktadır.

4.1 Spektrofotometre Cihaz Bulguları

30 adet cam örneğinin renk analizi yapılmıştır. Spektrofotometrik incelemelerde düz camlarda (far ve pencere camı) numunenin kendi kalınlığı alınarak ya da kendi kalınlığına en yakın değere yuvarlama yapılarak analiz yapılmaktadır. Her iki durumda da analiz sonuçları değişmemektedir. Şişe grubunda ise renksiz ya da renkli, bal ya da yeşil renkte olmasına bağlı olarak farklı standart kalınlık değerlerine göre analiz yapılmaktadır. Züccaciye grubu numuneler, renkli ya da renksiz, 10mm standart kalınlık alınarak incelenmektedir.

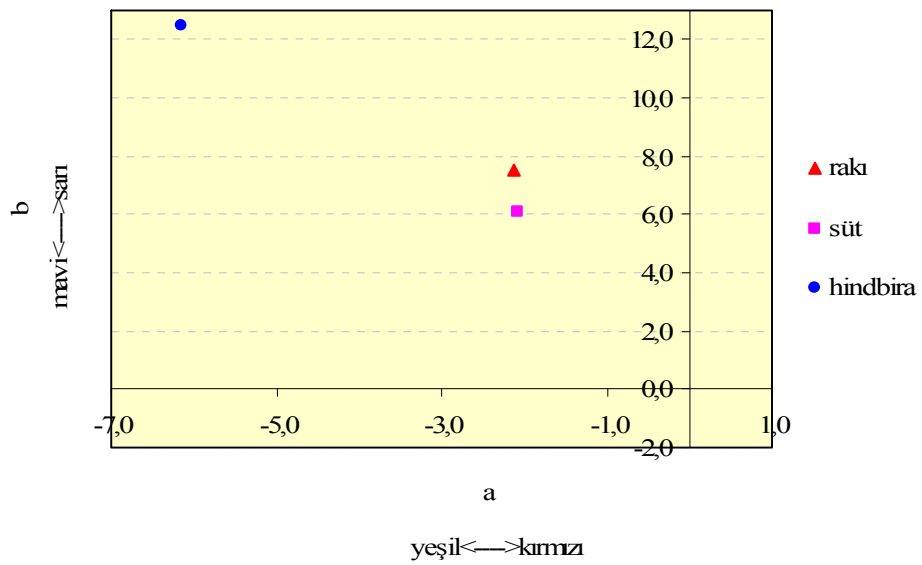
4.1.1 CIE Lab Renk Uzayı Bulguları

Numune kalınlığına göre, CIE XYZ renk uzayına bağımlı olarak tespit edilen CIE Lab renk uzay bileşenleri L, a* ve b* değerleri ile aşağıdaki tablo (Tablo 4) ve şekiller (Şekil 5–9) oluşturulmuştur.

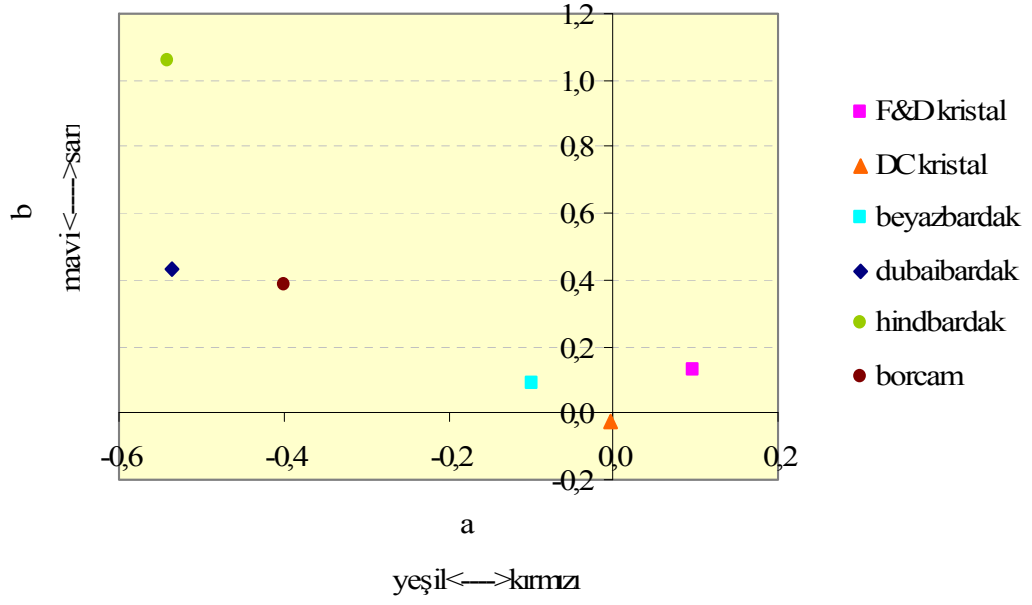
Tablo 4. Spektrofotometre cihazı ile yapılan cam analiz bulguları

Numune Adı	X	Y	Parlaklık %	L	a	b	Fe+2	Numune Kalınlığı (mm)	Standart Kalınlık (mm)
Hindistan Bardak	0,3313	0,3185	85,50	94,09	-0,541	1,060	0,0084	3,01	10,00
Dubai Beyaz Bardak	0,3101	0,3173	88,30	95,30	-0,537	0,431	0,0042	3,00	10,00
F&D Kristal Bardak	0,3104	0,3163	90,10	96,05	0,097	0,127	0,0004	4,87	10,00
DC Kristal Bardak	0,3100	0,3161	89,80	95,92	-0,003	-0,025	0,0006	39,90	10,00
Şişecam Beyaz Bardak	0,3101	0,3164	88,50	95,36	-0,098	0,088	0,0029	5,97	10,00
Şişecam Mavi Bardak	0,2939	0,3005	74,60	89,20	-0,410	-8,208	0,0034	2,87	10,00
Borcam	0,3102	0,3171	91,10	96,43	-0,399	0,388	0,0022	5,25	10,00
Toyota-1	0,3103	0,3166	91,60	96,64	-0,117	0,209	0,0026	3,24	3,24
Toyota Corolla	0,3101	0,3160	91,40	96,58	-0,181	0,172	0,0047	3,31	3,31
R-19	0,3102	0,3167	91,20	96,51	-0,231	0,226	0,0047	3,99	3,99
Ford Transit	0,3101	0,3166	91,10	96,47	-0,231	0,175	0,0021	4,59	4,59

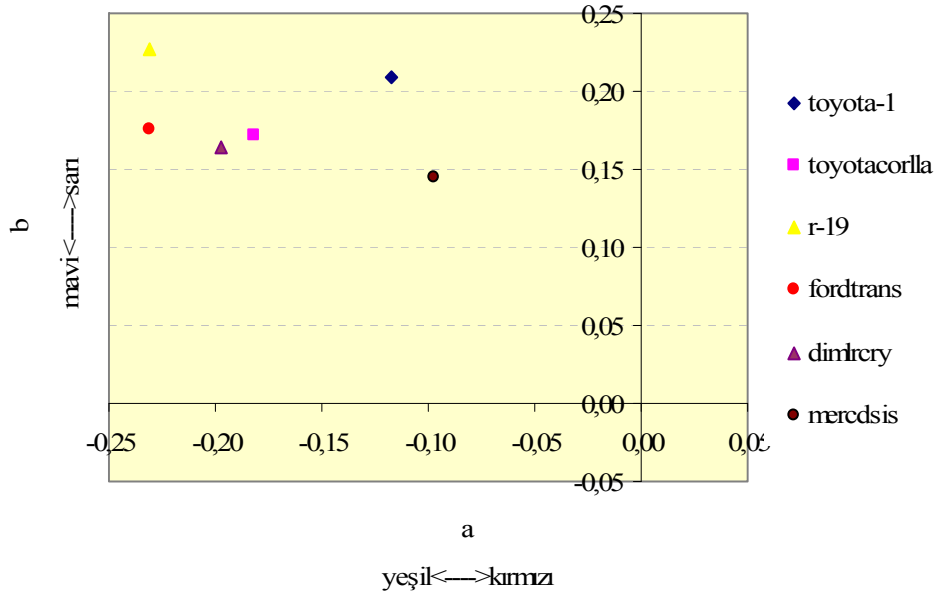
Daimler Chrysler	0,3101	0,3166	91,20	96,48	-0,198	0,164	0,0035	5,93	5,93
Mercedes Sis Far Camı	0,3102	0,3165	91,50	96,60	-0,098	0,145	0,0029	3,70	3,70
Dikiz Ayna	0,3201	0,3303	86,00	94,33	-1,864	6,895	0,0694	1,83	1,83
İsrail	0,3094	0,3172	89,70	95,89	-0,867	0,278	0,0180	3,95	4,00
Ukrayna	0,3095	0,3171	89,80	84,21	-0,745	0,266	0,1890	2,86	3,00
İngiltere	0,3115	0,3203	81,70	84,21	-1,291	1,738	0,0437	3,92	4,00
Romanya	0,3100	0,3177	88,80	84,21	-0,781	0,563	0,0282	3,94	3,00
Rusya	0,3094	0,3172	89,80	84,21	-0,877	0,264	0,0170	3,93	4,00
İran	0,3084	0,3170	88,60	84,21	-1,324	0,034	0,0303	3,89	4,00
Bulgaristan	0,3090	0,3173	89,50	84,21	-1,109	0,235	0,0239	3,86	4,00
Hindistan	0,3196	0,3219	64,50	84,21	1,805	3,398	0,0525	2,97	3,00
TR-6	0,3188	0,3171	89,40	84,21	-1,179	0,146	0,0249	3,88	4,00
TR-2	0,3018	0,3214	77,50	84,21	-6,629	0,529	0,1595	3,87	4,00
Süt Şişesi	0,3191	0,3301	67,20	85,59	-2,067	6,109	0,0127	4,73	38,00
Rakı Şişesi	0,3219	0,3331	66,20	85,09	-2,113	7,511	0,0134	3,01	38,00
Hindistan Bira Şişesi	0,3278	0,3509	44,30	72,44	-6,140	12,449	0,3760	3,00	38,00
Efes Bira Şişesi	0,5126	0,4630	27,50	59,04	13,428	84,008	0,2292	2,90	3,00
Ecza Şişesi	0,4884	0,4667	34,00	64,99	7,631	79,119	0,2254	2,37	3,00
Soda Şişesi	0,3185	0,3835	66,10	85,06	-23,476	22,740	0,0748	2,88	2,00



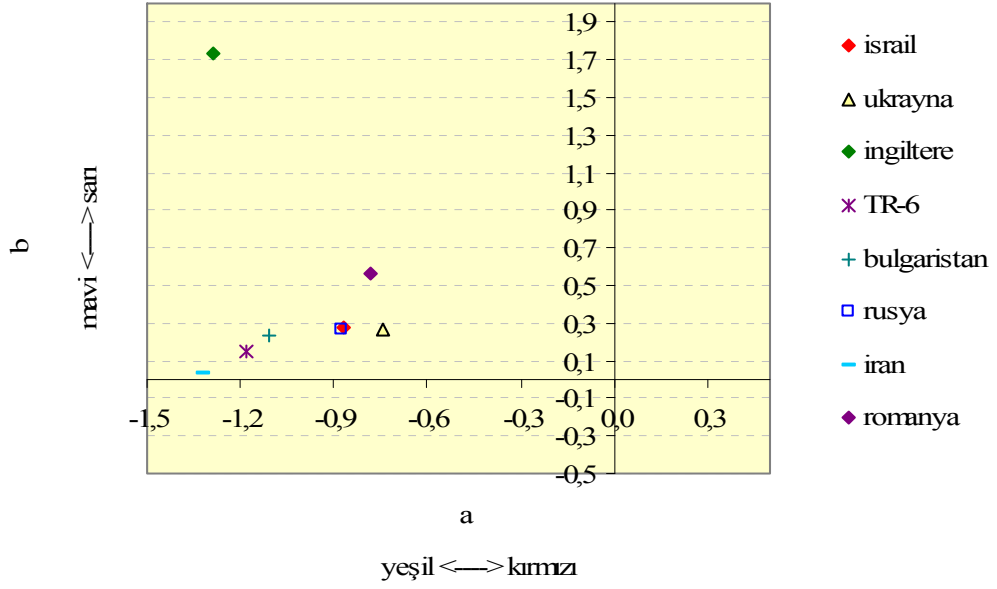
Şekil 5. Renksiz şişe numunelerinin a* ve b* değerleri



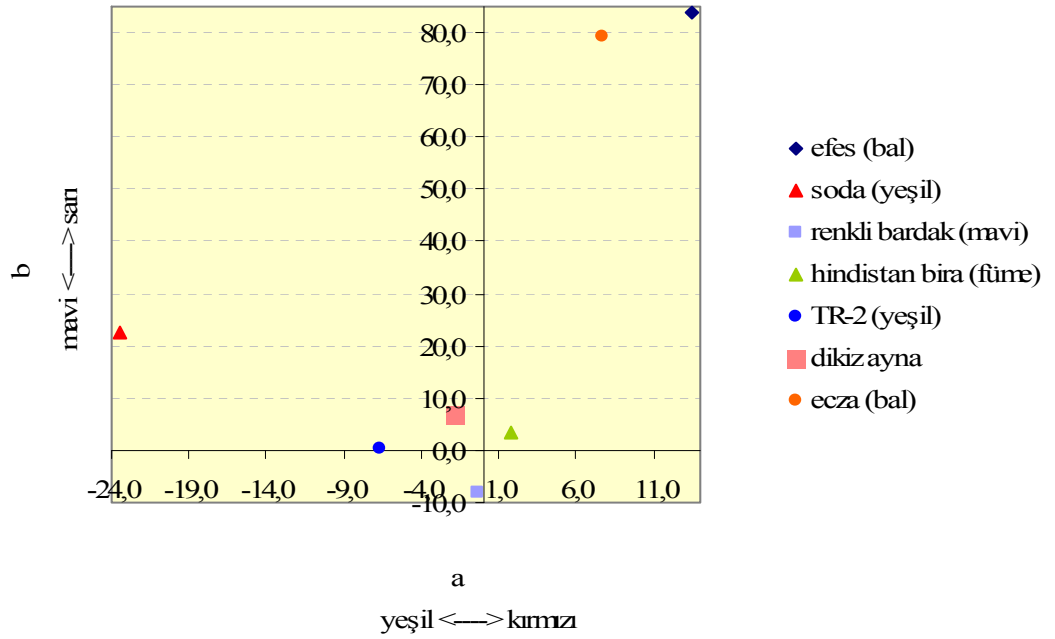
Şekil 6. Renksiz zücadeye numunelerinin a^* ve b^* değerleri



Şekil 7. Renksiz far numunelerinin a^* ve b^* değerleri



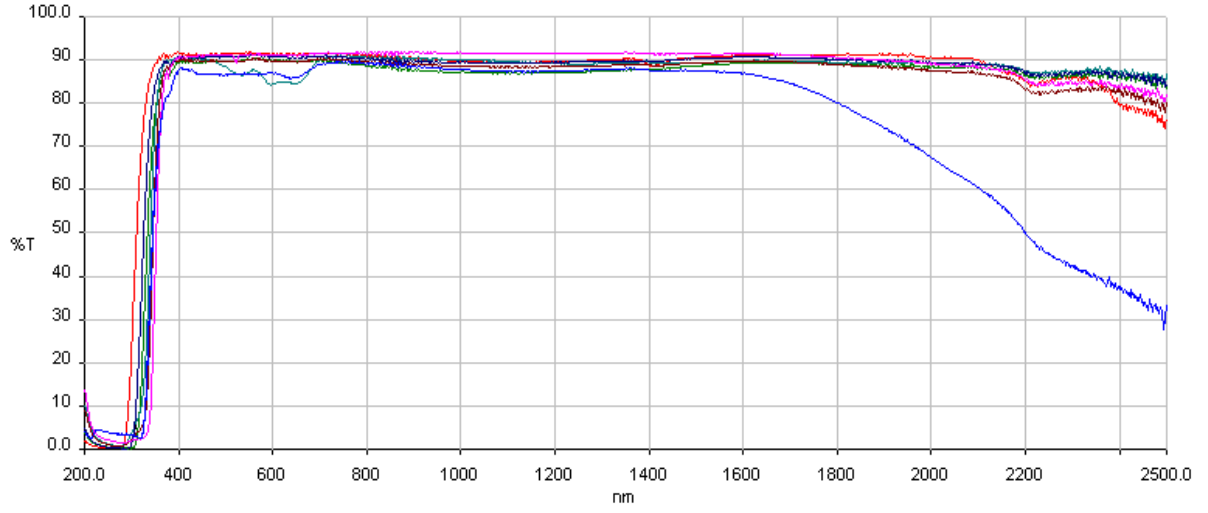
Şekil 8. Renksiz pencere numunelerinin a* ve b* değerleri



Şekil 9. Farklı gruptaki renkli numunelerin a* ve b* değerleri

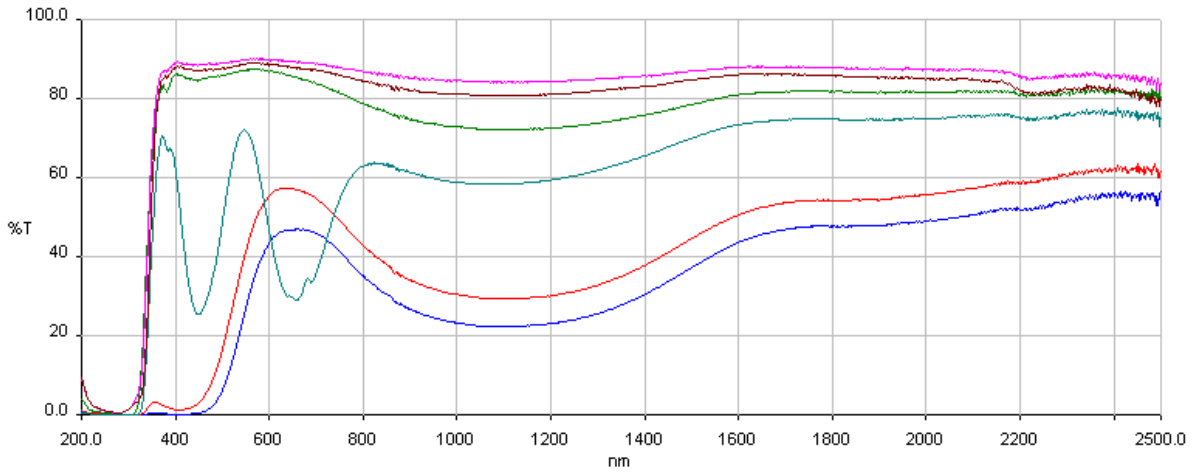
4.1.2. Dalgaboyuna Bağlı Işık Geçirgenlik Bulguları

Camın yüzde ışık geçirgenliğinin 200–2500nm dalgaboyu değerlerine göre spektrofotometrik değerleri aşağıdaki şekillerde (Şekil 10–13) gösterilmiştir.



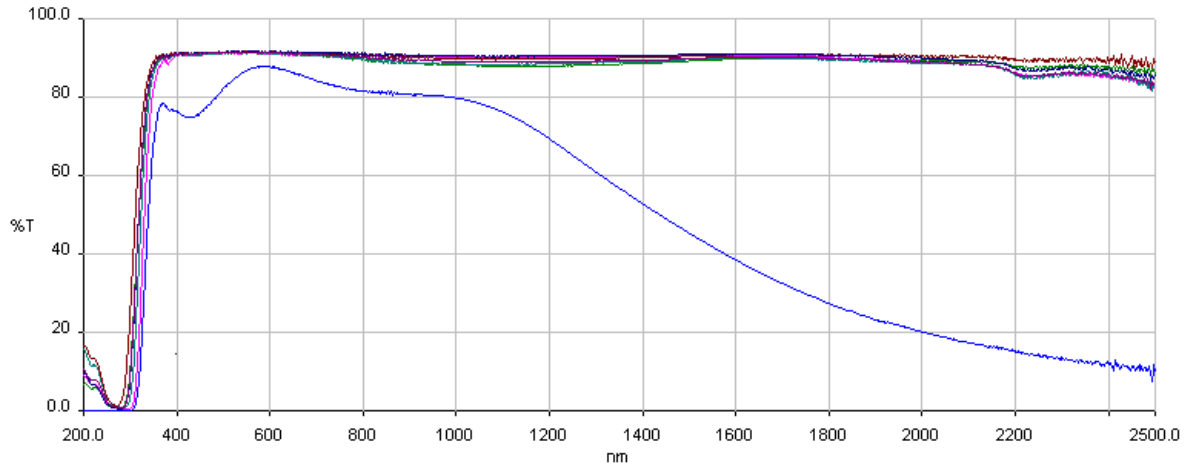
- DUBAIBARDAK
- BEYAZBARDAK
- RENKLİBARDAK
- F&DKRİSTAL
- HINDBARDAK
- BORCAM
- DCKRİSTAL

Şekil 10. Züciye numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi



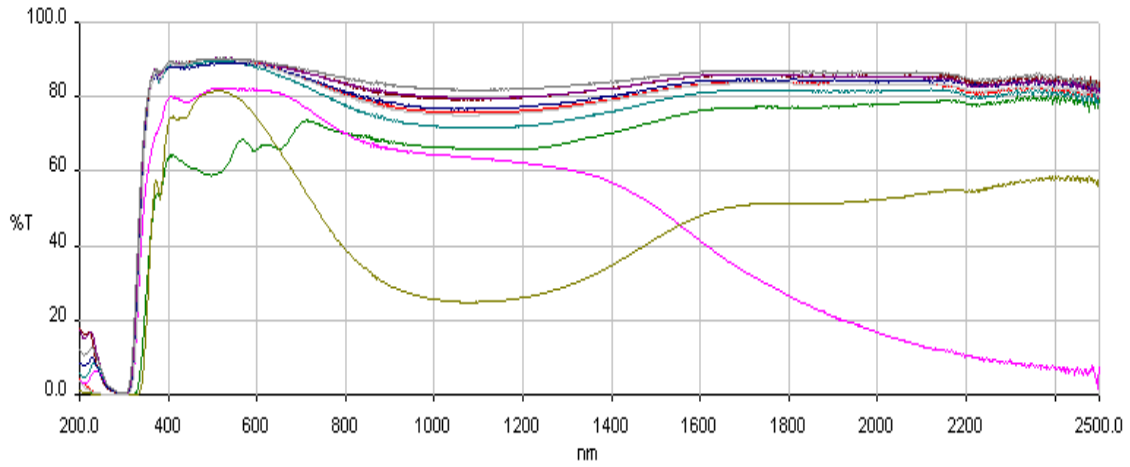
- SÜT
- SODA
- RAKI
- HİNBİRA
- ECZA
- EFESBİRA

Şekil 11. Şişe numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi



- TOYOTACORLLA
- TOYOTA-1
- MERCDSİS
- R-19
- FORDTRANS
- DİMLRCRY
- DİKİZAYNA

Şekil 12. Far ve ayna numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi



- UKRAYNA
- RUSYA
- ROMANYA
- İSRAİL
- İRAN
- İNGİLTERE
- BULGARİSTAN
- HİNDİSTAN
- TR-6CAMI
- TR-2CAMI

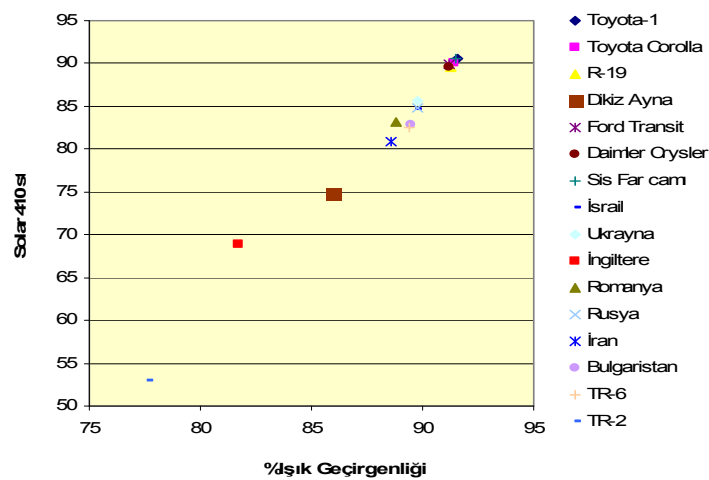
Şekil 13. Pencere numunelerinin % ışık geçirgenliğinin dalgaboyu ile değişimi

4.1.3. Düz Camda Solar Geçirgenlik Bulguları

Float cam olarak da bilinen düz cam numunelerinin numune kalınlıklarına bağlı olarak D_{65} aydınlatmasına göre ISO 9050 ve EN 410 (Avrupa normu) standartlarının belirlediği katsayılar yardımıyla kendi kalınlığı standart kalınlık alınarak ışık geçirgenliği değerleri bulunarak aşağıdaki tablo (Tablo 5) ve şekil (Şekil 14) oluşturulmuştur.

Tablo 5. Düz cam numunelerinin ışık geçirgenliği değerleri

Numune Adı	Işık Geçirgenliği (%)	Solar 410 std (%)	Numune Kalınlığı (mm)	Standart Kalınlık (mm)
Toyota-1	91,6	90,6	3,24	3,24
Toyota Corolla	91,4	90,0	3,31	3,31
R-19	91,3	89,6	3,99	3,99
Dikiz Ayna FC	86,0	74,8	1,83	1,83
Ford Transit	91,2	89,9	4,59	4,59
Daimler Chrysler	91,2	89,6	5,93	5,93
Mercedes Sis	91,5	90,6	3,70	3,70
İsrail	89,7	84,6	3,95	3,95
Hindistan Kapı	27,3	26,0	2,97	2,97
Ukrayna	89,8	85,7	2,86	2,86
İngiltere	81,7	68,9	3,92	3,92
Romanya	88,8	83,2	3,94	3,94
Rusya	89,8	84,8	3,93	3,93
İran	88,6	80,8	3,89	3,89
Bulgaristan	89,5	82,8	3,86	3,86
TR-6	89,4	82,5	3,88	3,88
TR-2	77,6	52,9	3,87	3,87

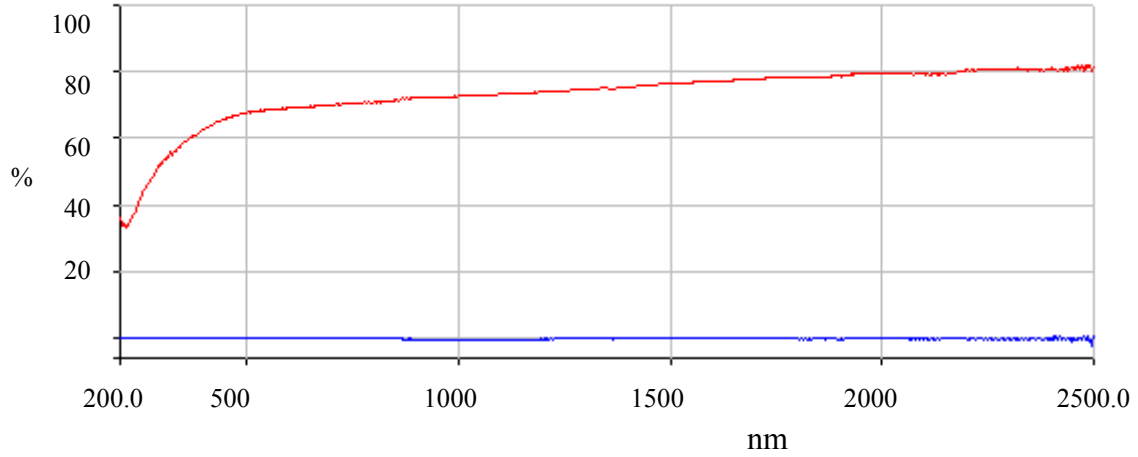


Şekil 14. Düz cam numunelerinin % geçirgenlik değerleri

4.1.4. Ayna Camının Yansıtma Bulguları

Bu çalışmada Mercedes marka, bir dikiz aynanın cam analizi yapılmıştır. Dikiz aynayı oluşturan kaplamalı ve kaplamasız kısımlarının Spektrometre cihazıyla yansıtması ölçülmüştür ve sonuçları Tablo 6’da ve Şekil 15’de verilmiştir.

Bu çalışmada incelenen ayna üzerindeki kaplamanın türünün anlaşılması için SEM-EDS analizi yapılmıştır. Bu analizin sonucu Tablo 7’de verilmiştir.



- **Ayna Yansıtma**
- **Düz Cam Yansıtma**

Şekil 15. Dikiz aynasının düz cam ve ayna kısımlarının yansıtma değerleri.

Tablo 6. Dikiz ayna camının yansıtma bulguları

Numune	Işık Yansıtma (%)	Solar Yansıtma En 410 (%)
Dikiz Ayna	68,7	69,8

Tablo 7. SEM-EDS ile ayna yüzeyinin elementel analiz bulguları

Numune	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	Rh ₂ O
Dikiz Ayna	48,79	0,48	0,36	5,21	2,33	5,65	32,12	5,06

4.2. XRF Cihaz Bulguları

30 adet cam örneğinin elementel analizi yapılmıştır. Kantitatif ve yarı kantitatif analizler sonucunda bulunan bulgularla aşağıdaki tablolar (Tablo 8–10) ve şekiller (Şekil 16–24) oluşturulmuştur.

Tablo 8. XRF cihazıyla yapılan kantitatif analiz sonucunda camda bulunan oksitlerin % miktarları

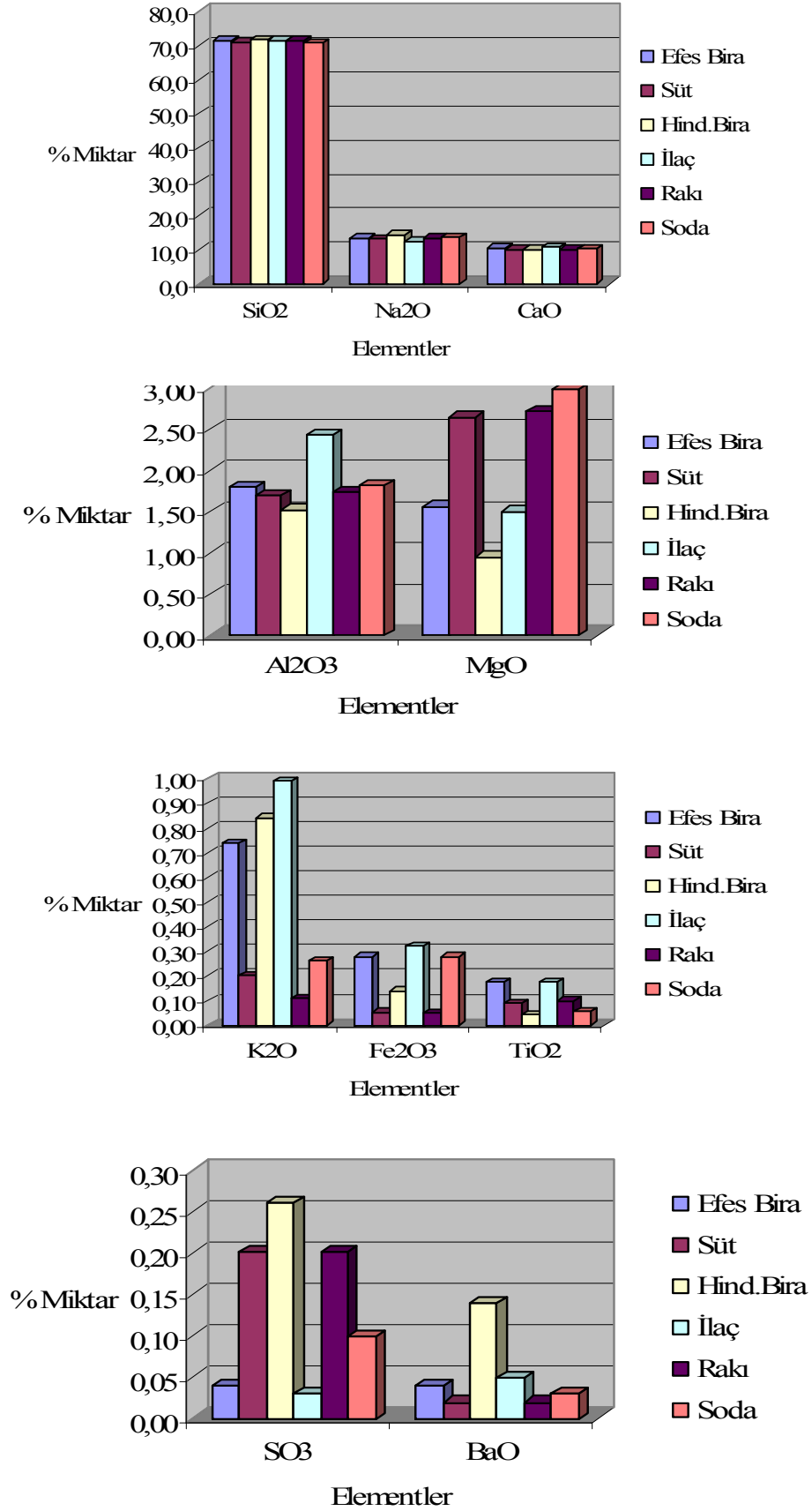
Numune	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO
Efes Bira	71,24	1,80	0,278	0,174	10,64	1,56	13,49	0,74	0,04	0,04
Süt	71,00	1,70	0,054	0,091	10,24	2,64	13,26	0,20	0,20	0,02
Hindistan Bira	71,62	1,52	0,140	0,043	10,23	0,95	14,26	0,84	0,26	0,14
İlaç	71,33	2,43	0,320	0,176	10,74	1,50	12,43	0,99	0,03	0,05
Rakı	71,31	1,74	0,051	0,100	10,21	2,72	13,54	0,11	0,20	0,02
Soda	70,57	1,81	0,278	0,056	10,31	2,98	13,61	0,26	0,10	0,03
Dubai Bardak	72,32	0,83	0,042	0,027	6,35	3,96	16,14	0,06	0,25	0,02
Hind. Bardak	71,71	0,98	0,068	0,017	8,31	2,35	15,13	0,65	0,36	0,42
Beyaz Bardak	72,18	1,80	0,022	0,042	11,14	0,15	14,07	0,28	0,24	0,08
Renkli Bardak	71,75	1,81	0,023	0,073	11,05	0,16	13,81	0,85	0,24	0,23
F&d Kristal	70,02	1,53	0,010	0,240	7,79	0,07	7,97	7,92	0,21	2,17
DC Kristal	57,66	0,22	0,007	0,006	0,04	-	2,07	12,62	-	-
Borcam	80,38	2,82	0,028	-	0,08	0,03	4,70	0,02	-	-
Toyota-1	72,60	2,18	0,021	0,018	9,52	0,08	13,59	1,72	0,21	0,06
Toyota Corolla	72,97	2,20	0,022	0,018	9,72	0,06	12,92	1,77	0,25	0,07
Ford Transit	71,01	1,78	0,033	0,035	7,57	1,28	13,86	2,71	0,32	1,40
Daimler Chrysler	72,54	2,14	0,015	0,006	9,56	0,03	13,60	1,72	0,33	0,06
R19	71,08	1,62	0,025	0,029	7,40	4,42	12,56	1,30	0,22	1,35
Dikiz Ayna FC	72,41	0,55	0,106	0,090	8,75	4,23	13,26	0,32	0,26	0,02
Sis FC	72,34	2,14	0,014	0,006	9,58	0,04	13,73	1,72	0,37	0,06
TR-6	71,52	1,24	0,106	0,060	8,32	4,25	14,13	0,12	0,23	0,02
TR-2	71,51	1,01	0,615	0,070	8,22	4,27	14,06	0,05	0,17	0,02
İngiltere	72,54	0,06	0,104	0,011	8,73	4,11	14,15	0,03	0,24	0,02
Romanya	70,70	0,85	0,104	0,028	9,17	3,62	14,74	0,40	0,36	0,03
Rusya	73,05	0,85	0,078	0,054	8,59	3,53	13,33	0,27	0,22	0,03
İsrail	71,55	0,96	0,075	0,055	8,98	3,97	14,07	0,05	0,27	0,02
Ukrayna	72,34	1,44	0,087	0,057	8,38	3,57	13,75	0,05	0,31	0,02
Bulgaristan	71,72	1,06	0,105	0,045	8,38	4,21	14,15	0,06	0,25	0,02
İran	72,40	1,03	0,105	0,046	9,01	4,02	12,92	0,25	0,20	0,02
Hindistan	71,35	1,50	0,294	0,045	8,17	4,02	13,82	0,50	0,25	0,04

Tablo 9. XRF cihazıyla yapılan yarı kantitatif analizi sonucunda camda bulunan farklı oksitlerin % miktarları

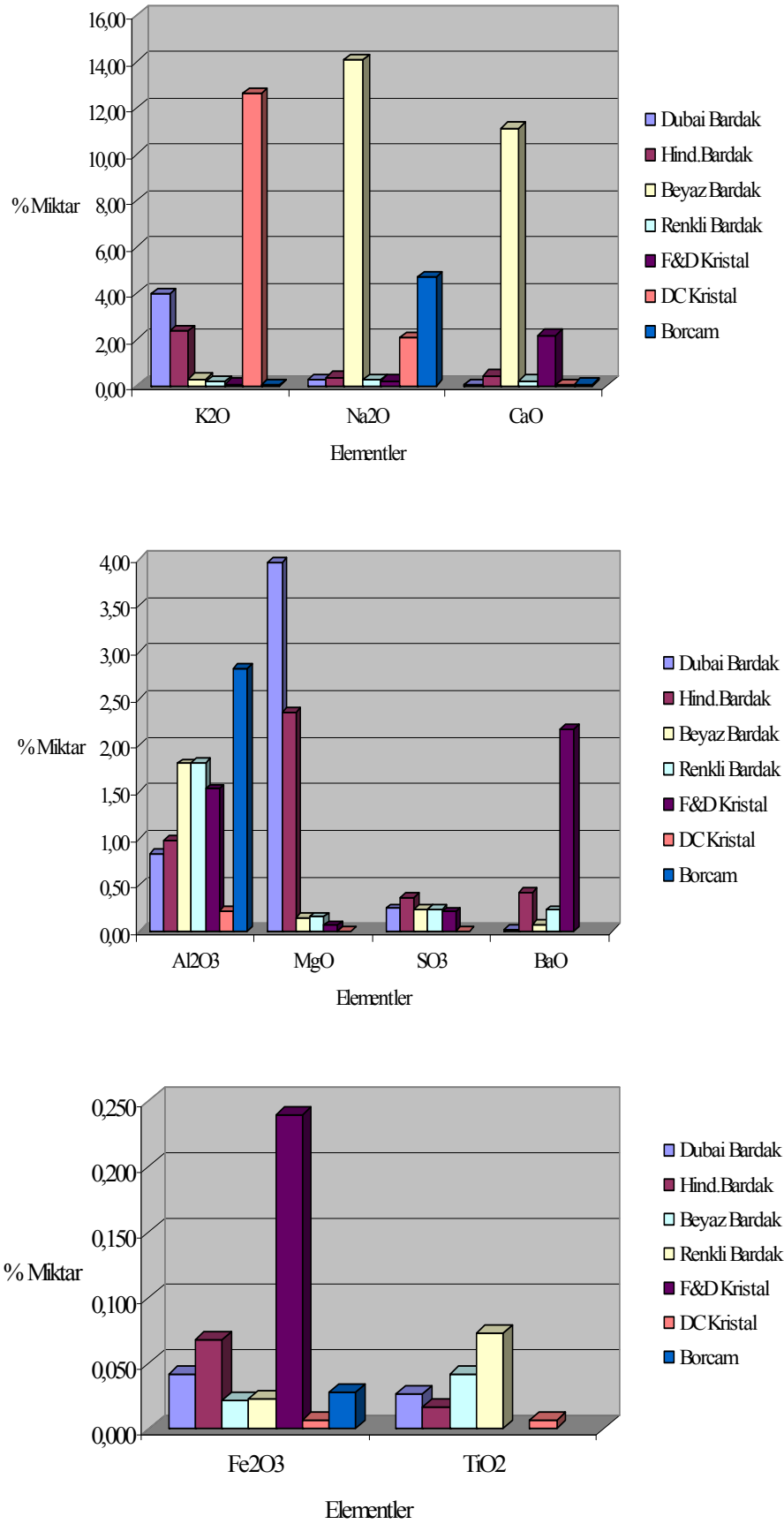
Numune	Ce ₂ O	ZnO	Er ₂ O	PbO	NiO	WO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	Co	Se
F&d Kristal	0,08	1,96	0,027	-	-	-	-	-	-	-
DC Kristal	-	0,56	-	26,560	-	-	-	-	-	-
Borcama	-	-	-	-	0,06	0,02	11,90	0,02	-	-
Hindistan	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0051	0,0035

Tablo 10. Al₂O₃'e göre camdaki diğer oksitlerin normalizasyonu

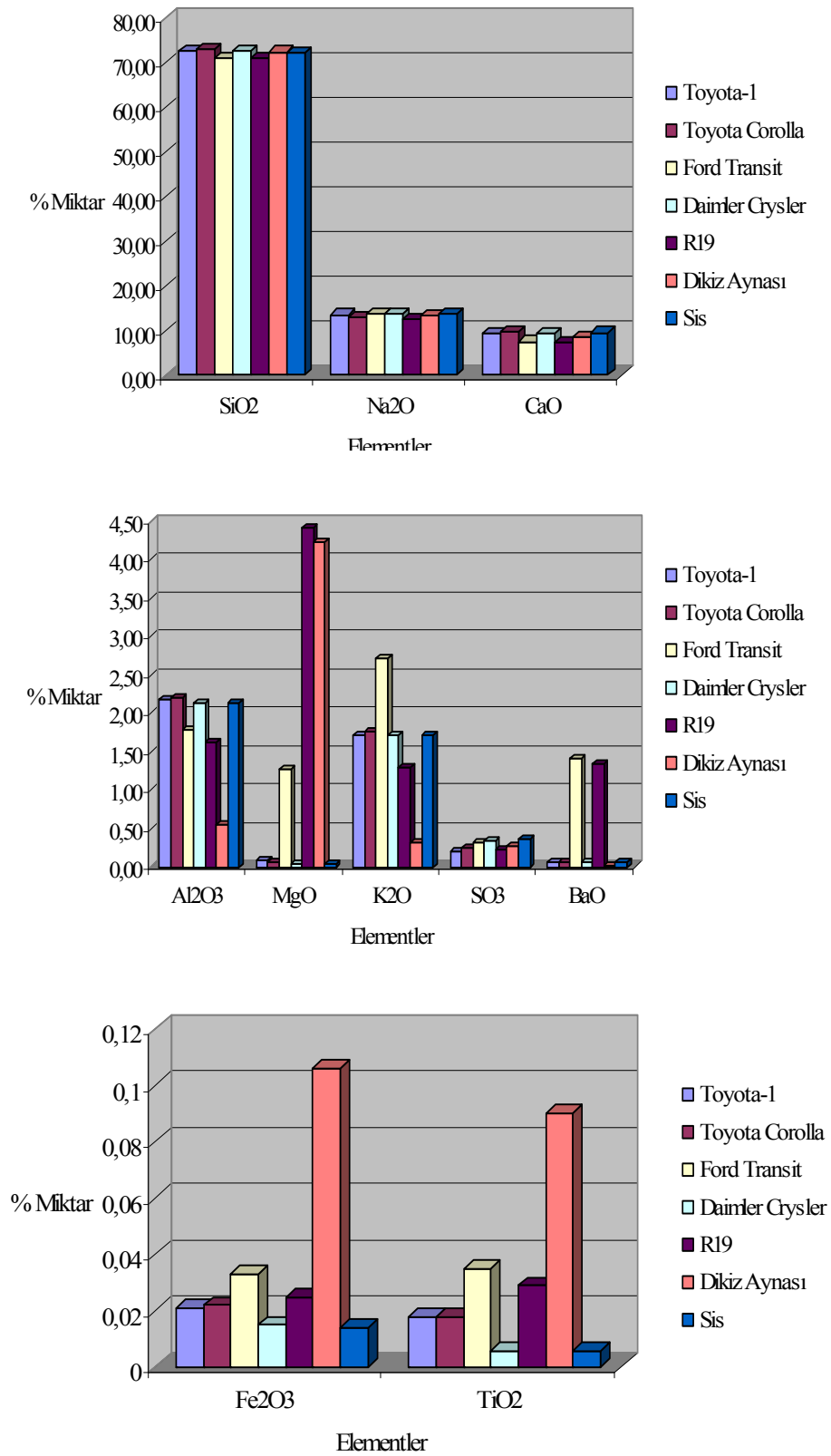
Numune	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO
Efes Bira	1,00	0,154	0,097	5,91	0,87	7,49	0,41	0,02	0,02
Süt	1,00	0,032	0,054	6,02	1,55	7,80	0,12	0,12	0,01
Hindistan Bira	1,00	0,092	0,028	6,73	0,63	9,38	0,55	0,17	0,09
İlaç	1,00	0,132	0,072	4,42	0,62	5,12	0,41	0,01	0,02
Rakı	1,00	0,029	0,057	5,87	1,56	7,78	0,06	0,12	0,01
Soda	1,00	0,154	0,031	5,70	1,65	7,52	0,14	0,06	0,02
Dubai Bardak	1,00	0,051	0,033	7,65	4,77	19,45	0,07	0,30	0,02
Hind. Bardak	1,00	0,069	0,017	8,48	2,40	15,44	0,66	0,37	0,43
Beyaz Bardak	1,00	0,012	0,023	6,19	0,08	7,82	0,16	0,13	0,04
Renkli Bardak	1,00	0,013	0,040	6,11	0,09	7,63	0,47	0,13	0,13
F&D Kristal	1,00	0,007	0,157	5,09	0,05	5,21	5,18	0,14	1,42
DC Kristal	1,00	0,032	0,027	0,18	-	9,41	57,36	-	-
Borcama	1,00	0,010	-	0,03	0,01	1,67	0,01	-	-
Toyota-1	1,00	0,010	0,008	4,37	0,04	6,23	0,79	0,10	0,03
Toyota Corolla	1,00	0,010	0,008	4,42	0,03	5,87	0,81	0,11	0,03
Ford Transit	1,00	0,019	0,020	4,25	0,72	7,79	1,52	0,18	0,79
Daimler Chrysler	1,00	0,007	0,003	4,47	0,01	6,36	0,80	0,15	0,03
R19	1,00	0,015	0,018	4,57	2,73	7,75	0,80	0,14	0,83
Dikiz Ayna FC	1,00	0,193	0,164	15,91	7,69	24,11	0,58	0,47	0,04
Sis FC	1,00	0,007	0,003	4,48	0,02	6,42	0,80	0,17	0,03
TR-6	1,00	0,085	0,048	6,71	3,43	11,40	0,10	0,19	0,02
TR-2	1,00	0,609	0,069	8,14	4,23	13,92	0,05	0,17	0,02
İngiltere	1,00	1,733	0,183	145,50	68,50	235,83	0,50	4,00	0,33
Romanya	1,00	0,122	0,033	10,79	4,26	17,34	0,47	0,42	0,04
Rusya	1,00	0,092	0,064	10,11	4,15	15,68	0,32	0,26	0,04
İsrail	1,00	0,078	0,057	9,35	4,14	14,66	0,05	0,28	0,02
Ukrayna	1,00	0,060	0,040	5,82	2,48	9,55	0,04	0,22	0,01
Bulgaristan	1,00	0,099	0,042	7,91	3,97	13,35	0,06	0,24	0,02
İran	1,00	0,102	0,045	8,75	3,90	12,54	0,24	0,19	0,02
Hindistan	1,00	0,196	0,03	5,45	2,68	9,21	0,33	0,17	0,03



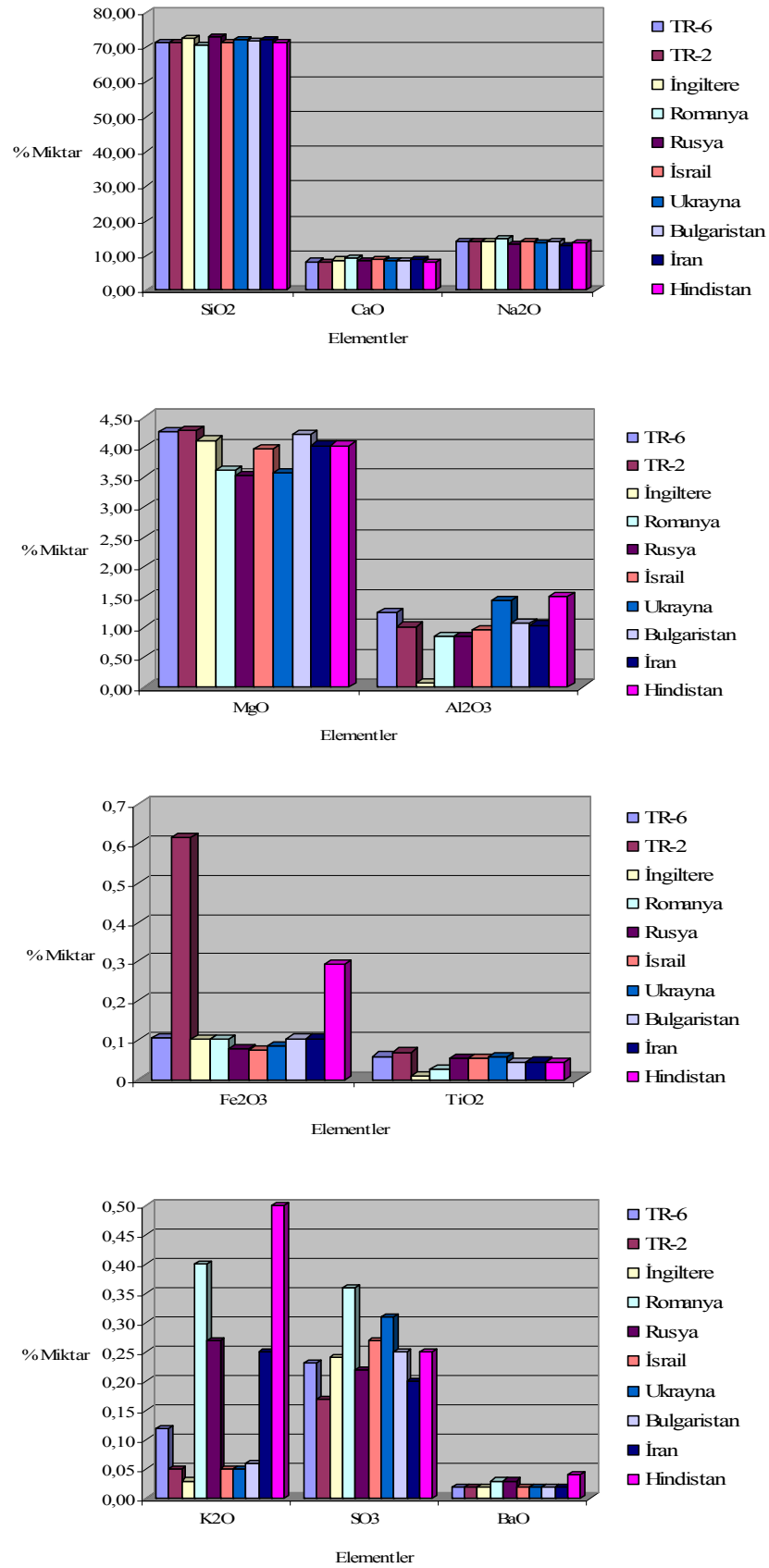
Şekil 16. Şişe grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması



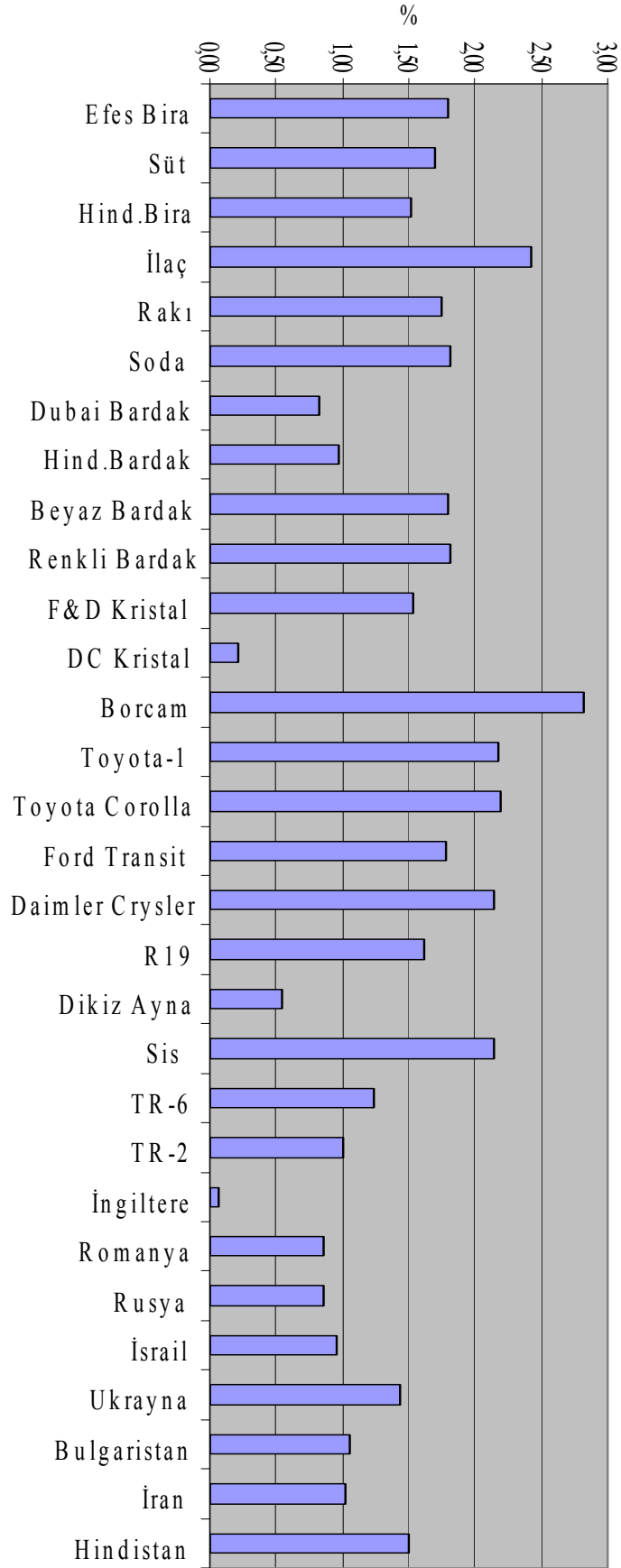
Şekil 17. Züccaciye grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması



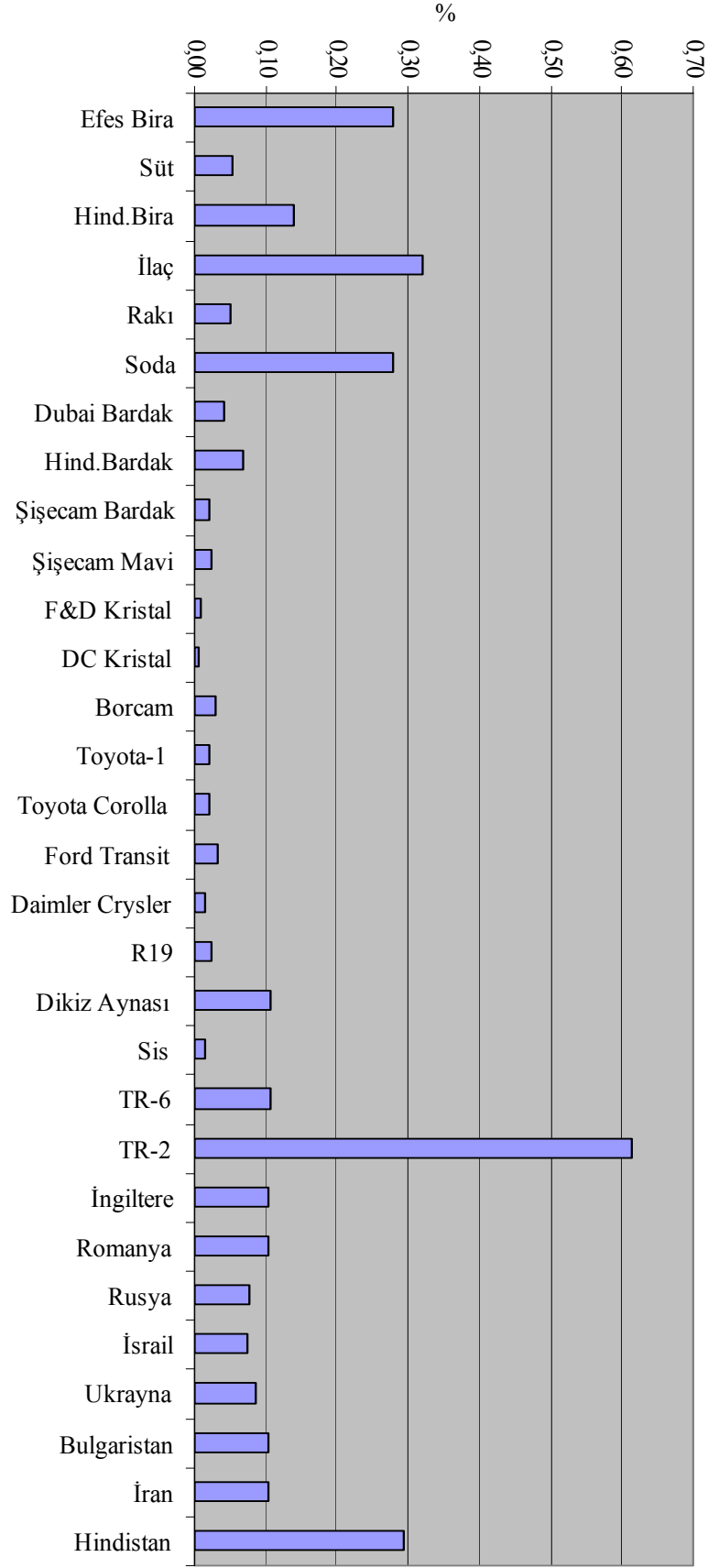
Şekil 18. Far grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması



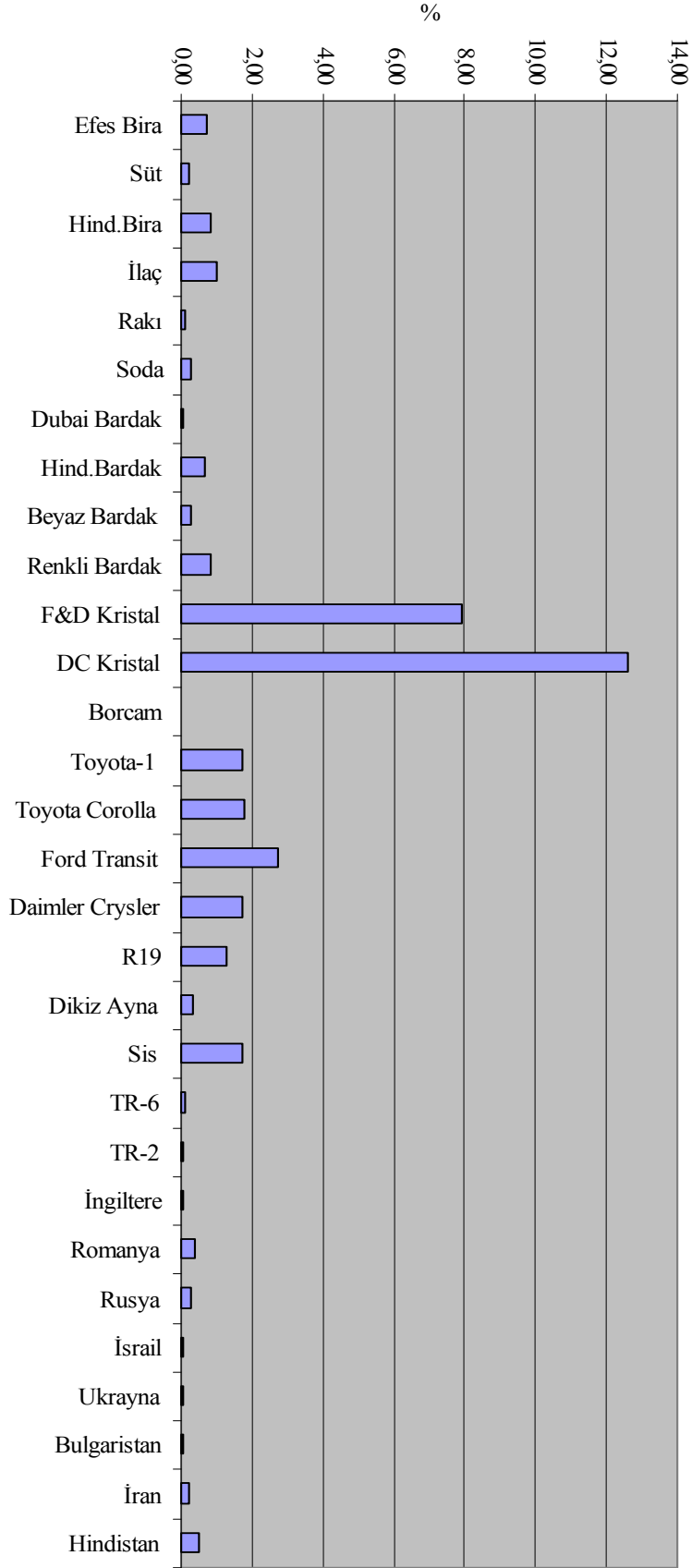
Şekil 19. Pencere grubu numunelerin % elementel değerlerinin karşılaştırılması



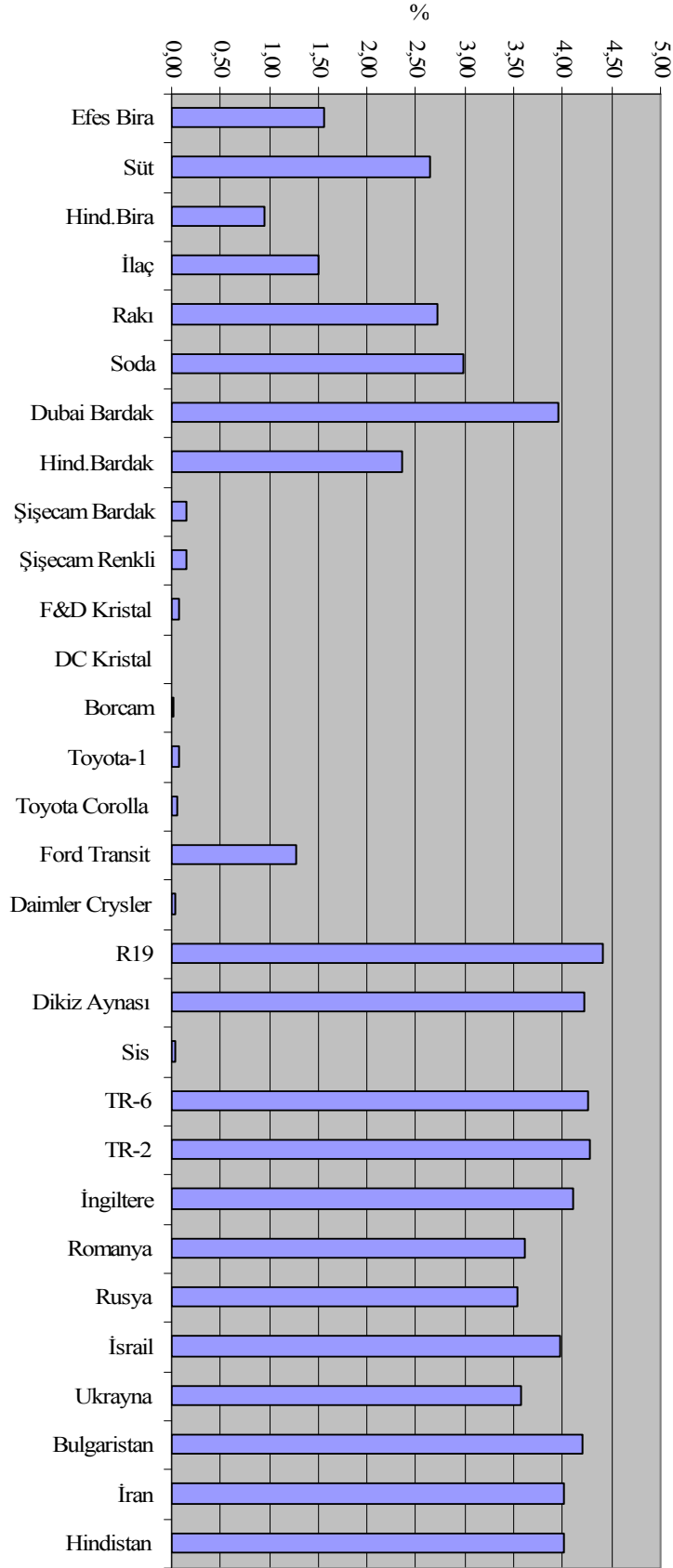
Şekil 20. Numunelerdeki $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ değerinin dağılımı



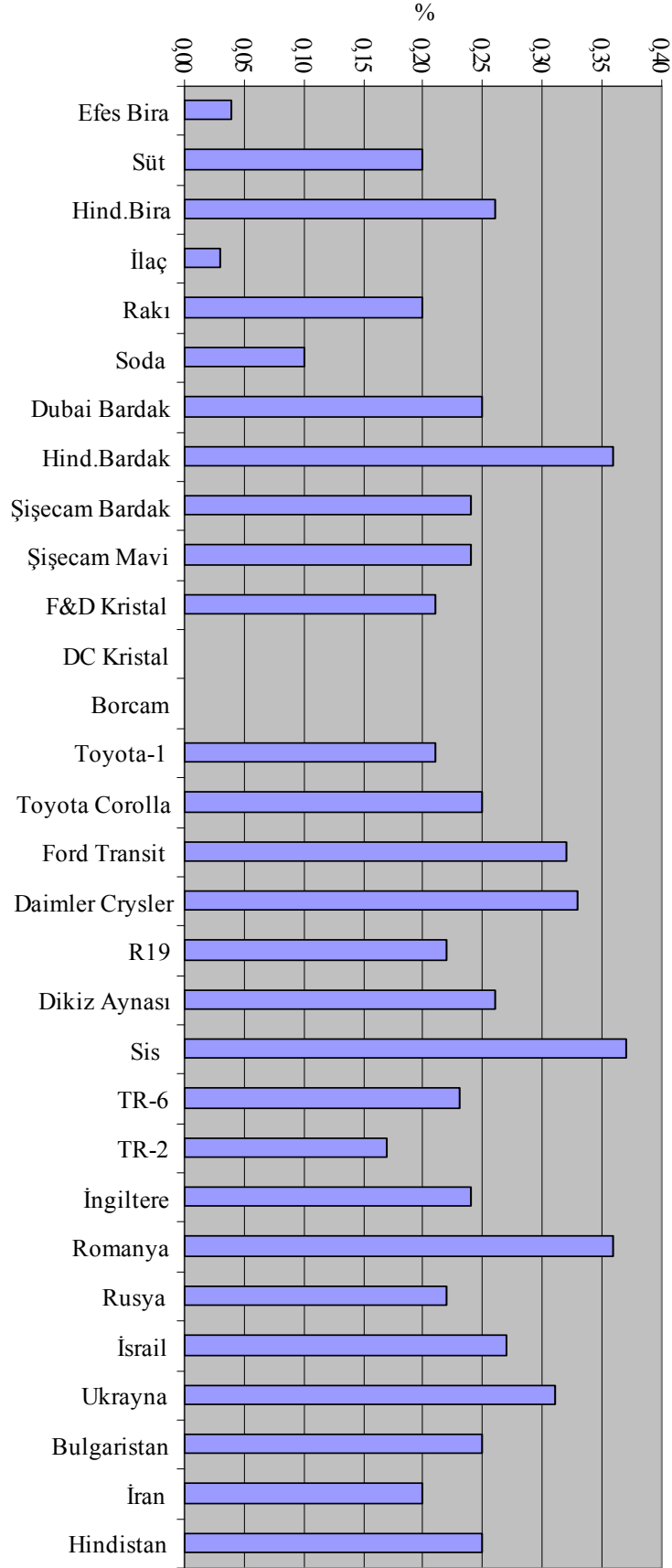
Şekil 21. Numunelerdeki % Fe₂O₃ değerinin dağılımı



Şekil 22. Numunelerin $\% K_2O$ değerinin dağılımı



Şekil 23. Numunelerin % MgO değerinin dağılımı



Şekil 24. Numunelerin % SO₃ değerinin dağılımı

4.3. SEM-EDS Cihaz Bulguları

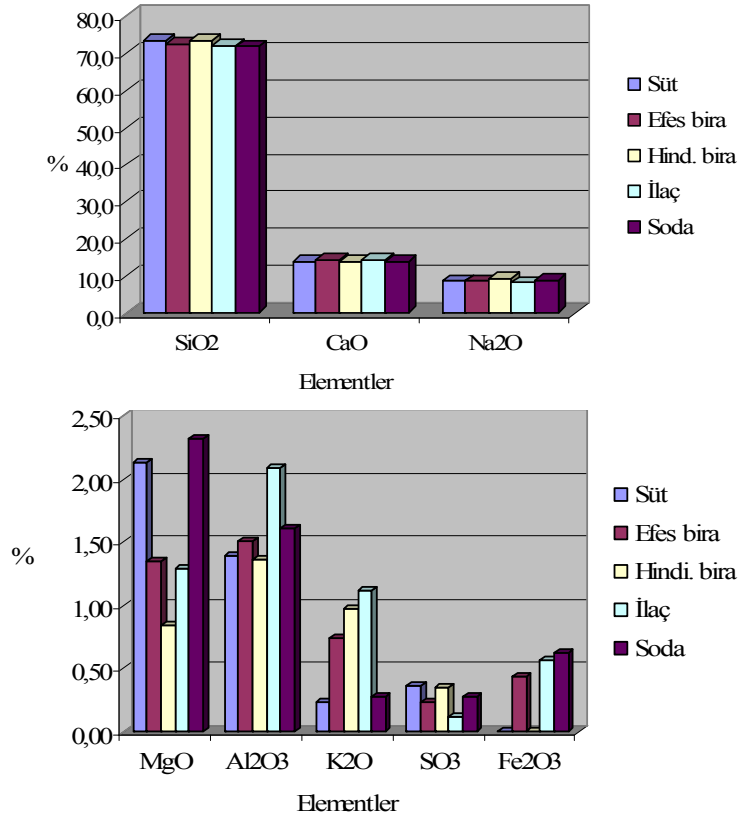
Şişe, far ve oto ön cam olmak üzere üç grupta toplanmış 15 adet cam örneğinin elementel analizi yapılmıştır. Otomobil ön camından alınan örnekler ön ve arka yüzünden olmak üzere analizlenmiştir. Tüm örneklerin analizi yalnız bir noktadan yapılmıştır. Elde edilen 20 adet analiz sonucuyla aşağıdaki tablolar (Tablo 11-12) ve şekiller (Şekil 25–33) oluşturulmuştur.

Tablo 11. SEM-EDS cihazıyla yapılan analiz sonucunda camda bulunan oksitlerin % miktarları

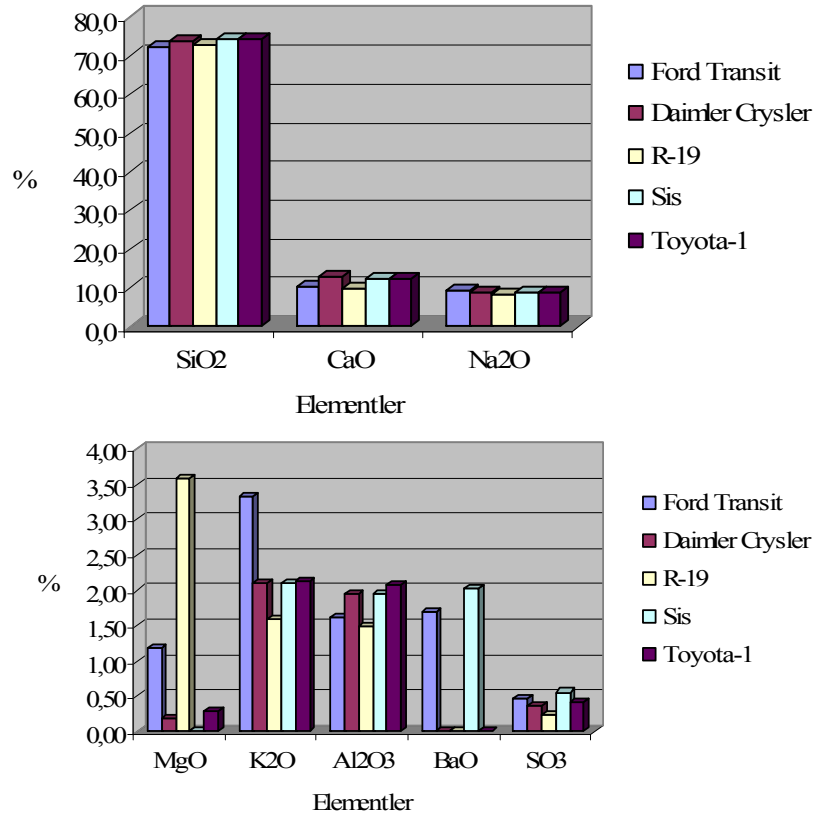
Numune	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO
Ford Transit	72,45	1,61	-	-	10,08	1,18	9,18	3,32	0,48	1,70
Daimler Chrysler	74,02	1,95	-	-	12,65	0,18	8,72	2,11	0,36	-
R19	72,97	1,49	-	-	9,78	3,57	8,32	1,60	0,25	2,02
Sis FC	74,12	1,94	-	-	12,50	-	8,79	2,09	0,56	-
Toyota-1	74,13	2,07	-	-	12,13	0,29	8,82	2,14	0,42	-
Süt	73,41	1,40	-	-	13,88	2,14	8,58	0,23	0,37	-
Efes bira	72,53	1,51	0,43	0,32	14,37	1,35	8,53	0,74	0,23	-
Hindi. bira	73,43	1,37	-	-	13,79	0,84	9,24	0,98	0,35	-
İlaç	72,21	2,10	0,56	0,30	14,20	1,30	8,10	1,12	0,11	-
Soda	71,82	1,62	0,62	0,48	13,78	2,32	8,82	0,27	0,28	-
Renault-Ö	73,61	1,69	-	-	11,37	3,60	8,80	0,52	0,42	-
Renault-A	73,93	1,62	-	-	10,91	3,66	8,97	0,60	0,31	-
Mits-Ö	74,33	0,53	0,97	-	11,33	3,22	9,14	0,25	0,23	-
Mits-A	74,69	0,56	-	-	11,73	3,09	9,20	0,30	0,44	-
Mercedes-Ö	73,32	0,69	1,38	0,16	11,35	3,15	9,52	-	0,43	-
Mercedes-A	74,05	0,55	-	-	12,43	2,95	9,41	0,19	0,42	-
Honda-Ö	72,90	1,37	1,07	-	11,08	3,27	8,88	1,14	0,28	-
Honda-A	72,65	1,35	1,16	-	11,03	3,12	9,36	0,88	0,45	-
Kia-Ö	73,15	1,44	1,42	0,78	10,29	3,12	8,58	0,97	0,25	-
Kia-A	72,79	1,02	-	-	13,05	3,03	9,45	0,33	0,32	-

Tablo 12. Al₂O₃'e göre camdaki diğer oksitlerin normalizasyonu

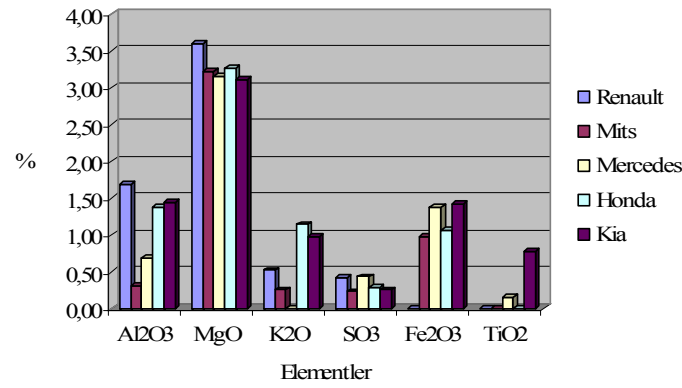
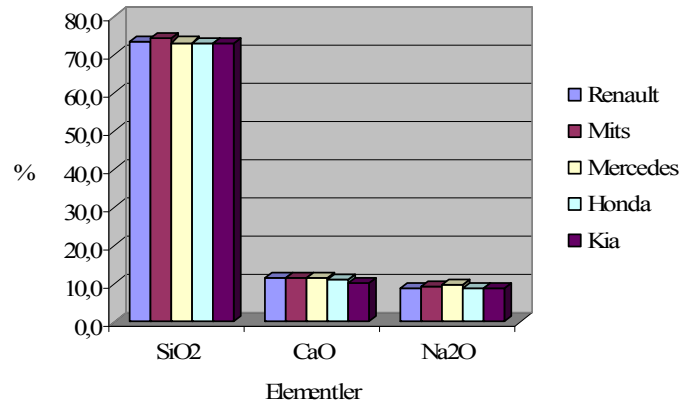
Numune	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO
Ford Transit	1,00	-	-	6,26	0,73	5,70	2,06	0,30	1,06
Daimler Chrysler	1,00	-	-	6,49	0,09	4,47	1,08	0,18	-
R19	1,00	-	-	6,56	2,40	5,58	1,07	0,17	1,36
Sis	1,00	-	-	6,44	-	4,53	1,08	0,29	-
Toyota-1	1,00	-	-	5,86	0,14	4,26	1,03	0,20	-
Süt	1,00	-	-	9,91	1,53	6,13	0,16	0,26	-
Efes bira	1,00	0,28	0,21	9,52	0,89	5,65	0,49	0,15	-
Hindi. bira	1,00	-	-	10,07	0,61	6,74	0,72	0,26	-
İlaç	1,00	0,27	0,14	6,76	0,62	3,86	0,53	0,05	-
Soda	1,00	0,38	0,30	8,51	1,43	5,44	0,17	0,17	-
Renault-Ö	1,00	-	-	6,73	2,13	5,21	0,31	0,25	-
Renault-A	1,00	-	-	6,73	2,26	5,54	0,37	0,19	-
Mits-Ö	1,00	1,83	-	21,38	6,08	17,25	0,47	0,43	-
Mits-A	1,00	-	-	20,95	5,52	16,43	0,54	0,79	-
Mercedes-Ö	1,00	2,00	0,23	16,45	4,57	13,80	-	0,62	-
Mercedes-A	1,00	-	-	22,60	5,36	17,11	0,35	0,76	-
Honda-Ö	1,00	0,78	-	8,09	2,39	6,48	0,83	0,20	-
Honda-A	1,00	0,86	-	8,17	2,31	6,93	0,65	0,33	-
Kia-Ö	1,00	0,99	0,54	7,15	2,17	5,96	0,67	0,17	-
Kia-A	1,00	-	-	12,79	2,97	9,26	0,32	0,31	-



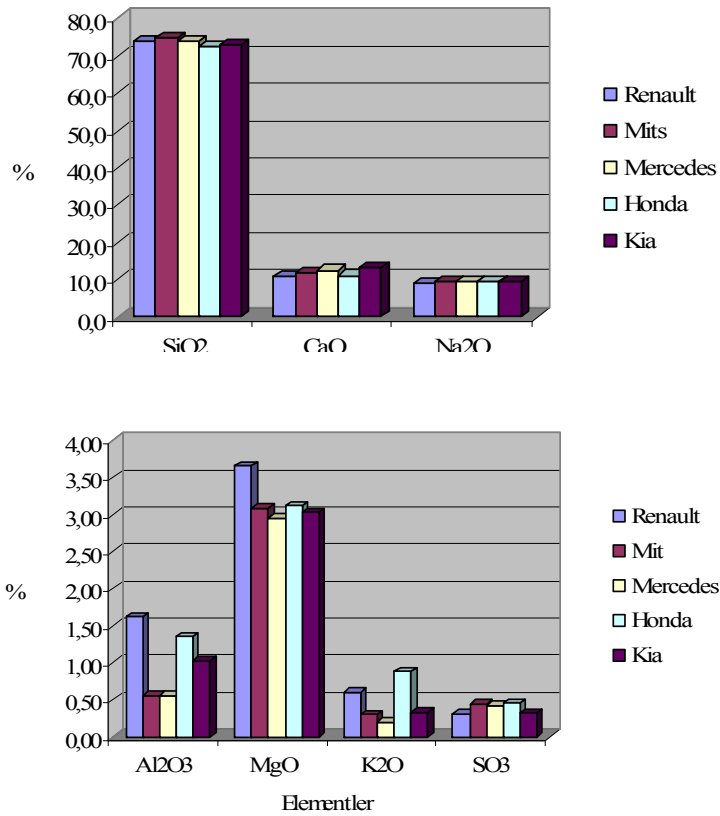
Şekil 25. Şişe grubu numunelerin elementel bileşimi (%).



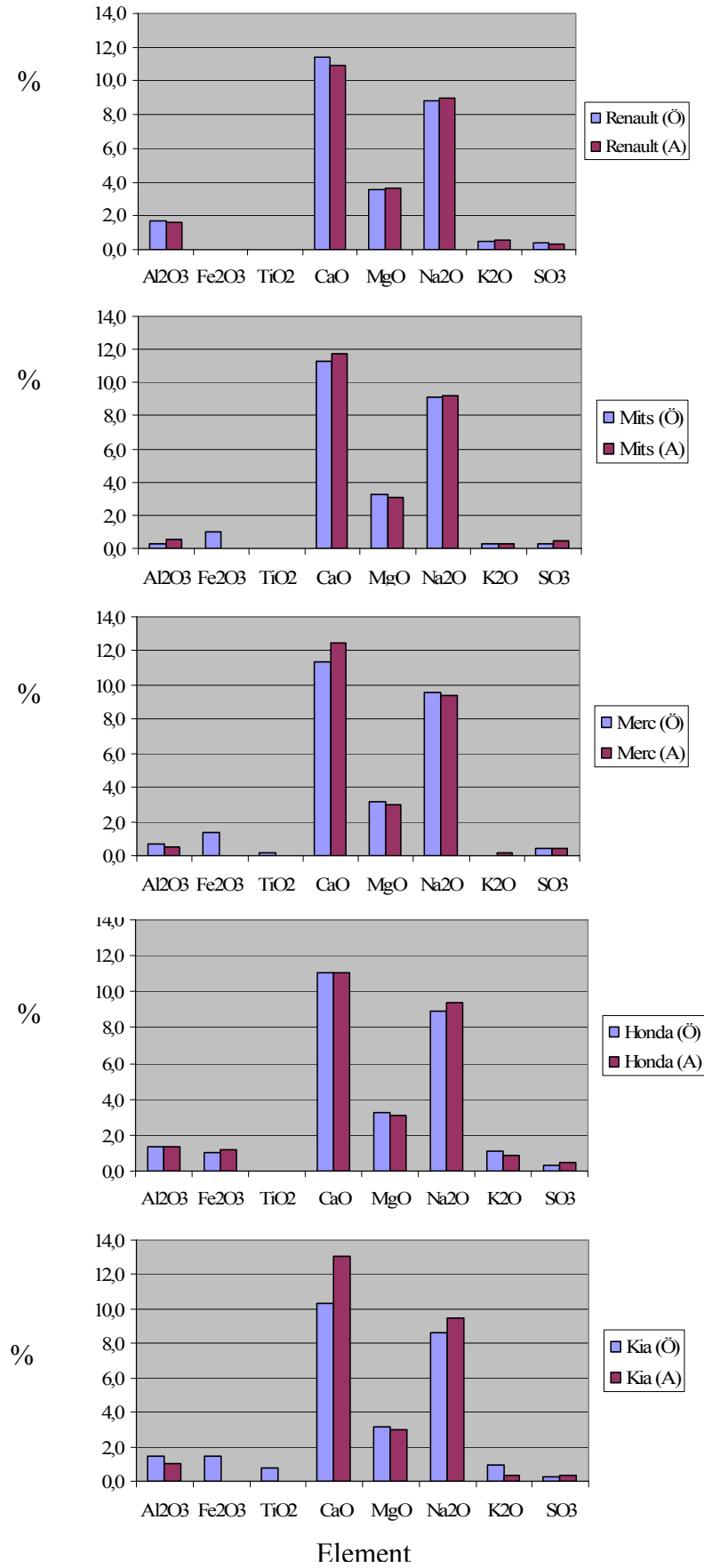
Şekil 26. Far grubu numunelerin elementel bileşimi (%)



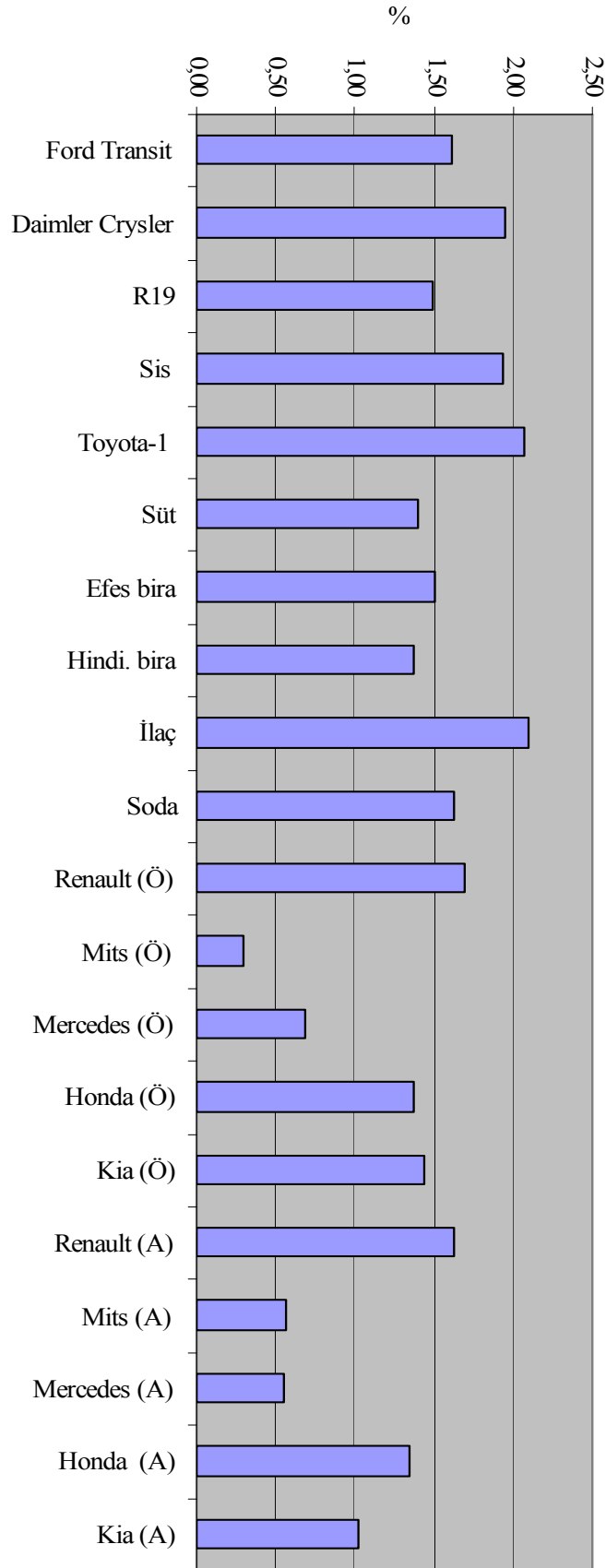
Şekil 27. Oto ön cam grubu numunelerin ön yüzünün elementel bileşimi (%)



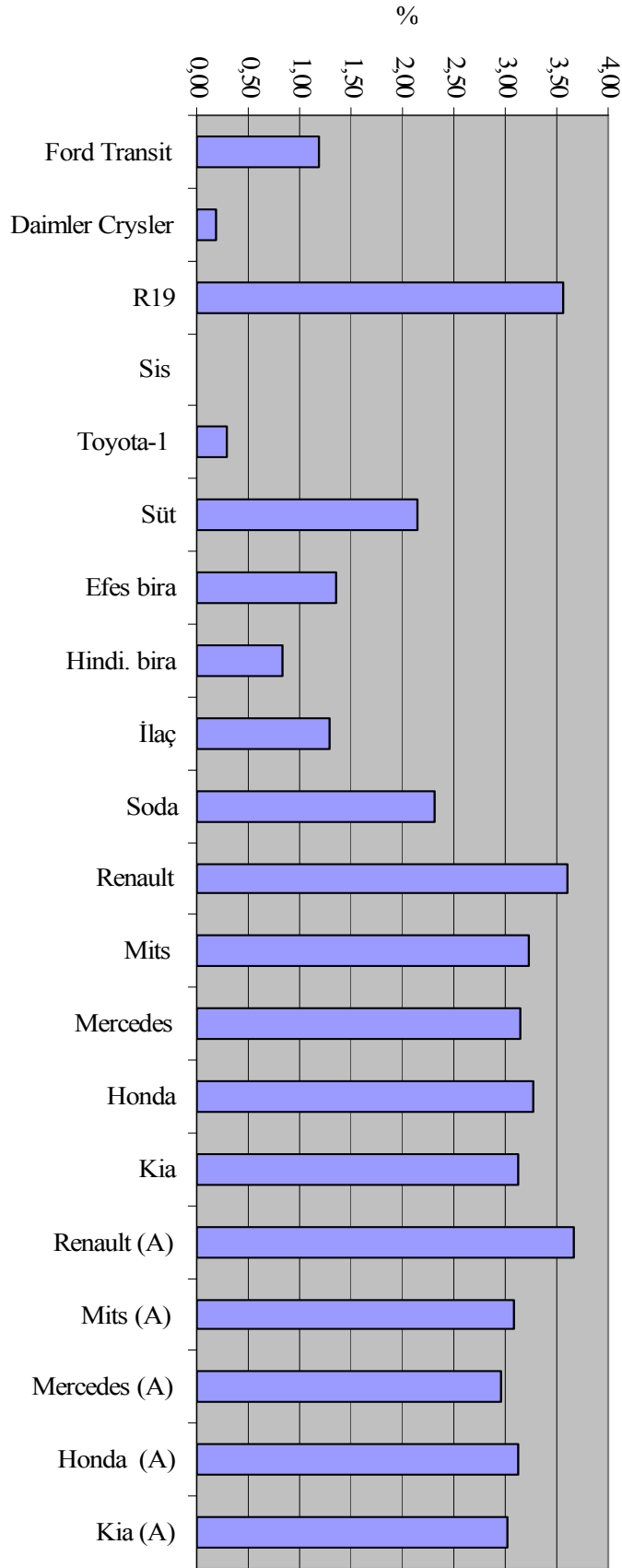
Şekil 28. Oto ön cam grubu numunelerin arka yüzünün elementel bileşimi (%)



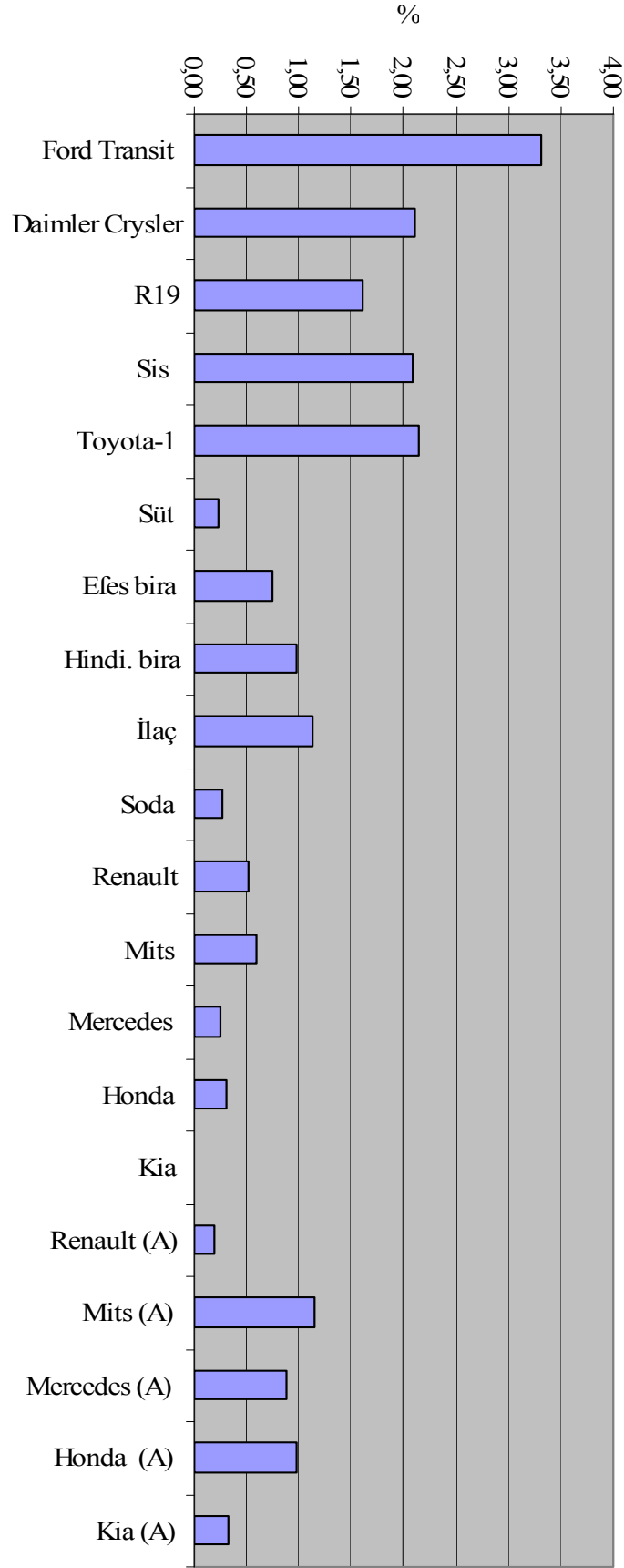
Şekil 29. Oto ön camlarının ön ve arka yüzlerinin % elementel bileşimlerinin karşılaştırılması



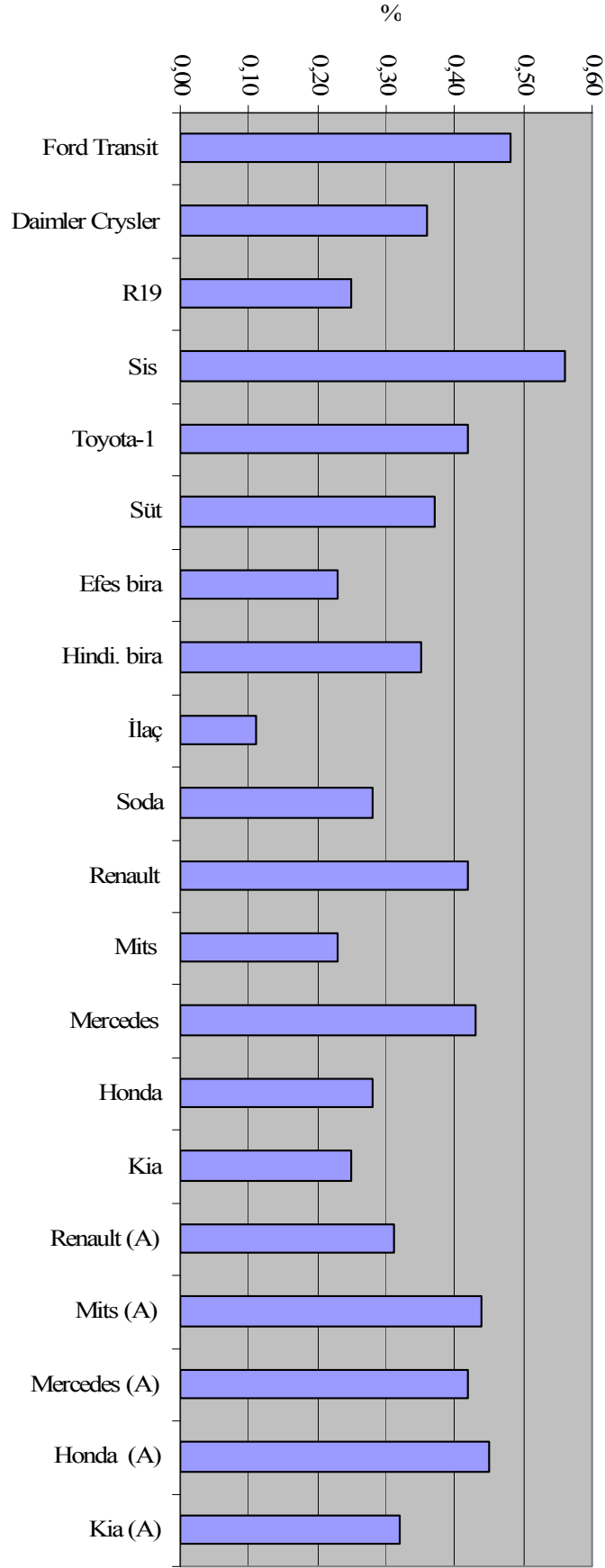
Şekil 30. Numunelerin % Al₂O₃ değerinin dağılımı



Şekil 31. Numunelerin % MgO değerinin dağılımı



Şekil 32. Numunelerin % K₂O değerinin dağılımı



Şekil 33. Numunelerin % SO₃ değerinin dağılımı

5. TARTIŞMA

Bir cama bakıldığında ilk dikkat çeken özelliklerinden biri rengidir. Bir cam örneği incelendiğinde renkli olduğu ya da renkli, renkli ise hangi renk ve tonda olduğu gözle fark edilebilir bir özelliktir. Fakat gözle inceleme yeterince hassas sonuçlar vermez. Özellikle renksiz camlarda renk tonundaki farkın bu şekildeki nitel gözlemlerle anlaşılması oldukça güçtür. Nitel gözlemin yetersizliği nicel gözlem ile tamamlanmalıdır. Bu çalışmada, UV/Vis/NIR Spektrofotometre cihazıyla CIE renk uzayı parametreleri kullanılarak bir camın renginin tam olarak saptanabildiği görülmüştür.

Camın a^* ve b^* parametreleri incelendiğinde aynı renk gibi gözüken iki numunenin tonlarına bağlı olarak ayrıldığı görülmüştür (Şekil 5–9). Yani renksiz gibi görünen bir cam kendi içinde farklı tonlarda renk alabilmektedir. Çalışmadaki numunelerden süt ve rakı şişeleri aynı fabrika üretimi olup yakın değerler verirken Hindistan üretimi renksiz bir şişenin daha fazla yeşilimsi sarı bir tonda olduğu, züccaciye grubundaki Hindistan üretimi bir bardağın da diğer numunelerden daha fazla dikkat çekecek şekilde yeşilimsi sarı tonda olduğu görülmüştür (Şekil 5,6). Diğer renksiz camların değerleri incelendiğinde farklı ülkelerde üretilen camların, hammaddeleri gibi özelliklerin farklılığı nedeniyle ton farkına sahip olduğu görülmüştür. Araştırmalar, farklı zamanda üretilen renksiz cam örneklerinin a^* ve b^* değerleri incelendiğinde bile farklılıkları olduğunu göstermektedir. Bu farklılıkların nedenleri fırın şartları, hammadde vb. nedenler olabilir (11,12).

Renksizlik için aranan şart olan a^* ve b^* diyagramında merkeze yakınlıktır. Bunun, en iyi DC kristal numunesinde olduğu görülürken, diğer bir kristal numunesi olan F&D’de ise az miktarda kırmızımsı sarı bir ton görülmüştür. Camın renginde görülen bu tonlamaların varlığı, camın o rengi veren belli oksitleri içerdiğini gösterebilir. Fakat hangi oksitten ne kadar olduğu tam olarak söylenemez. Bu durumda camın elementel analizi yapılarak tahmin edilen oksitlerin varlığı aranabilir. Bu iki numunenin kristal camından üretilmesine karşın için XRF sonuçlarına bakıldığında F&D marka kristalin çinkolu kristal, DC üretimli kristalin ise kurşunlu kristal olduğu görülmüştür (Tablo 4).

Farklı ülkelerde üretilen renksiz pencere camlarında genel olarak ton farkı yokken, İngiltere üretimi camda belirgin bir renk farkı gözlenmiştir. İngiltere üretimi camın elementel analizi, diğer 29 örneğe kıyasla incelendiğinde Alümina miktarının çok düşük olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4).

Farklı fabrikalarda üretilmiş far numunelerinde yeşilimsi sarı bir renk olduğu görüldü. Böylece, far grubu numunelerinin diğer gruptaki numunelere göre renk tonunda tutarlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Yeşil renk olan iki numune, TR-2 pencere camı ve soda şişesi, ton olarak gözle görülebilecek farka sahip numunelerdir. Pencere camı, açık yeşil renkte iken soda şişesi koyu yeşil renktedir. Bu sonuç, aynı zamanda deney sonucu bulgularında da görülmüştür (Şekil 9). Bu iki numune için analiz sonuçları ve görsellik uyumuştur. Fakat bal rengi olan iki diğer numune olan Efes bira şişesi ve ecza şişesi için aynı durum söz konusu değildir. İki numune arasındaki ton farkı gözle belli olmamasına rağmen ölçülen değerler incelendiğinde (Tablo 4, Şekil 9) belirgin bir renk farkı olduğu görülmüştür.

Dalgaboyuna bağlı olarak camda geçirgenlik değerleri, görünür bölgede (350-750nm) belli dalgaboyu değerlerinde oluşan aşağı doğru pikler o değerde camın, gelen ışığı daha fazla soğurduğunu gösterir (Şekil 10-13). Spektrumun geri kalan kısmında ise ışığı daha çok geçireceğinden cam bu bölgedeki ışığın renginde görülür. Bu durum en belirgin olarak soda şişesinde (Şekil 9) görülmüştür. Yaklaşık 450nm ve 650-700nm arası değerlerde aşağı pik veren soda camı, bu dalgaboylarına karşılık gelen mavi ve kırmızı rengi soğururken, en yüksek yeşil bölgedeki 550nm dalgaboyunda ışığı geçirmiştir. Bu sonuç camın yeşil renkte olduğunu göstermiştir.

Görünür bölgenin dışına çıktığında, 800-1600 nm arası dalgaboyu değerlerindeki aşağı doğru olan parabolik eğim camın indirgenlik miktarını verir. Camın indirgenme miktarı ise içerdiği demir miktarıyla doğru orantılıdır. TR-2 pencere camı incelendiğinde (Şekil 13) belirgin biçimde indirgendiği görülmüştür. Buna karşın, züccaciye ve far grubu numunelerinde (dikiz ayna dışında) indirgenme görülmemesi, bu numunelerde demir miktarının çok düşük olduğunu göstermiştir (Şekil 10,12) . Bu sonuç, XRF değerleri ile kıyaslandığında tutarlılık arz etmiştir.

Mimari uygulamalarda ve özellikle otomotiv sektöründe kullanılan düz camlarda geçirgenlik, önemli bir özelliktir ve belirlenmiş standart değerinin altına düşmemelidir. Bu camların görünür bölgede ışık geçirgenliğinin yüksek, güneş kontrol işlemini yapabilmesi için ise yakın IR bölgede geçirgenliğinin daha düşük olması beklenir. Analiz sonucunda elde edilen numunelerin geçirgenlik değerlerinin buna uyduğu görülmüştür (Tablo 5). TR-2 pencere camında güneş ışığı geçirgenliğinin, görünür bölgedeki ışık geçirgenliğinden düşük olması renginden dolayı, açık yeşil, beklenen bir durumdur. Pencere camı grubunda analizi yapılan Hindistan'dan gelen düz camın geçirgenlik değerlerinin bu kadar düşük olması, bu numunenin pencere camına ait olamayacağını gösterdi. Nitekim numune, ev içerisinde

kullanılan oda kapılarından birine aittir. Ayrıca, camın renginin füme olması nedeniyle de geçirgenlik özelliğinin bu denli düşük olması mümkündür.

Düz camın kaplanması sonucu elde edilen aynalarda önemli özelliklerden biri ışığı yansıtmasıdır. Belli bir değerin altına düşmemek üzere yansıtma değerinin büyüklüğü camın kalitesini belirleyen bir özelliktir. İkincisi ise, camın tanımlandırılmasında önemli bir özellik olmasıdır. Bu da, camın yüzeyindeki kaplamanın tespiti ile mümkündür. Birçok farklı kaplama türü (titanyum, gümüş gibi) olduğundan camın üzerindeki kaplamanın bulunması için yüzeysel analiz yapılır. Bu çalışmada yüzey analizi için SEM-EDS cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucuna göre aynanın krom elementiyle kaplandığı belirlenmiştir.

XRF cihazıyla yapılan incelemede, herhangi bir cam numunesinde bulunan standart 10 oksidin bileşimi belirlenmiştir (Tablo 8). Özel cam türleri için ise yarı kantitatif analiz uygulanarak içerisinde bulunan diğer oksitlerin elementel bileşimi bulunmuştur (Tablo 9).

Elementel analiz yöntemiyle hesaplanan camda bulunan oksit bileşenleri % miktar bakımından farklılık gösterir. Bazı oksitler bileşimin yüzdeye büyük bir kısmını kaplarken, bazıları çok düşük miktarlarda bulunur. Bu fark, farklı cam örneklerini bileşimlerinde içerdikleri oksitlere göre kıyaslandırmada önemli bir faktördür. Örneğin, XRF ile incelenen camların SiO₂ miktarlarına bakıldığında tüm numuneler için benzerlik gösterirken, kristal ve borcam numunelerinde bulunma miktarı diğerlerine göre %5–15 arasında değişmektedir. Bu fark, camı farklılandırmada kullanılabilirken numuneler arasındaki %2-3'lük fark göz ardı edilebilir bir değerdir. Bu nedenle, bu oksidin camın tanımlanmasında ölçü olarak alınmasının faydalı olmayacağı görülmüştür. Benzer şekilde, Na₂O ve CaO₂ oksitleri için de aynı sonuç saptanmıştır.

SiO₂, Na₂O ve CaO₂ miktarlarının SEM-EDS analizinde de farklı örnekler için dikkat çekici değerde bir farka sahip olmadığı görülmüştür (Şekil 25–28).

Bir başka oksit olan Al₂O₃'e bakıldığında ise aynı durum söz konusu değildir. Yüzdece az oranda bulunduğu için iki numunenin farklılandırılmasında az bir fark bile yeterlidir. Buna örnek olarak İsrail ve Ukrayna pencere camları verilebilir. Al₂O₃ miktarları arasında %0,7'lik fark olması fiziksel olarak aynı gibi gözükse, renksiz olan, bu iki camın birbirinden ayırt edilmesini sağlar. Al₂O₃, cama dayanıklılık kazandıran bir oksittir, şişe grubundaki numuneler içerisinde en fazla ilaç şişesinde bulunuyor olması, tutarlı bir sonuçtur. Ayrıca tüm örnekler incelendiğinde bu oksidin bütün gruplarda belirleyici farklılıklarda bulunduğu görülmüştür. Bu özelliğinden dolayı, diğer oksitlere göre camı farklılandırmada kullanılabileceği görülmüştür (Şekil 20).

Al₂O₃ için aynı sonuç SEM-EDS analiz bulgularında da elde edilmiştir (Şekil 30).

K_2O ve MgO oksitlerinin miktarlarının XRF yönteminin analiz bulguları tüm cam örneklerin için incelendiğinde, özel cam kompozisyonuna sahip olan kristal ve borcam örneklerinde en belirgin farklılıkta sonuçlar verdikleri görülmüştür. DC kristalinde MgO miktarına rastlanmamıştır (Şekil 23). Gruplar incelendiğinde bu iki oksit arasında ters orantılı bir ilişki olduğu görülmüştür. Şişe ve pencere camlarında MgO miktarı yüksek iken K_2O miktarı düşük; züccaciye ve far numunelerinde K_2O miktarının yüksek, MgO miktarının ise düşük olduğu saptanmıştır. Yalnız R19 far örneğinde bu durumun tam tersi olduğu ve tüm örnekler içinde en fazla MgO 'i bu örneğin içerdiği görülmüştür. Benzer duruma dikiz ayna camında da rastlanmıştır (Tablo 8).

Züccaciye ve pencere cam grupları SEM-EDS yöntemiyle incelenmemiştir. Bu yöntemle de incelenen far ve şişe grubunun analiz sonuçlarının XRF sonuçlarına göre yüzdece daha düşük çıktığı gözlenmiştir. Buna rağmen her iki gruptaki numuneler için içerdikleri K_2O ve MgO yüzde miktarlarına göre sıralama yapıldığında her iki yöntem için de sıralamanın birebir aynı ya da çok benzer olduğu, iki farklı yöntemle elde edilen bulgular arasında paralellik olduğu görülmüştür (Şekil 22,32; Şekil 23,31)

Camın ana bileşiminde bulunan ve yüzdece en düşük miktarda olan oksitler, Fe_2O_3 , TiO_2 ve SO_3 'dir. TiO_2 cama kattığı belli bir özelliği olmaması ve çok düşük yüzdelerde elementel bileşimine katılmasından dolayı camın farklılandırılmasında temel alınan oksitlerden biri olarak kullanılmamaktadır. Diğer iki oksidin ise, cam içerisinde düşük yüzdelerde bulunmasına rağmen miktarlarındaki çok az orandaki değişim bile camın kimyasında farklılık yaratır. Dolayısıyla camın farklılandırılmasında önemli bir yeri vardır. Fe_2O_3 için %0,1'lik, SO_3 içinse %0,05'lik bir fark bile önemlidir.

Pencere ve şişe grubundaki numunelerin Fe_2O_3 değerindeki farkın, aynı zamanda renklerinde de değişime neden olduğu görülmüştür. Buna karşın, züccaciye grubundaki numunelerin ve bazı pencere numunelerinin renksiz olmaları, buna karşın bu oksidi bulundurma yüzdelerinin farklı olması, camı farklılandırmakta kullanılabilir bir sonuç olarak bulunmuştur (Şekil 21).

XRF yöntemiyle incelenen tüm numunelerin Fe_2O_3 değerleri ölçülmüştür fakat SEM-EDS yöntemiyle far grubunda değer ölçülemezken, şişe grubunda yalnız Fe_2O_3 miktarı yüksek olan renkli camlarda analiz sonuçları bulunmuştur. Benzer duruma TiO_2 'de de rastlanmıştır.

Önemli oksitlerden bir diğeri olan SO_3 miktarlarındaki az bir fark önemlidir. Bu durum göz önünde bulundurularak XRF analiz sonuçları incelendiğinde renkli numunelerde bu oksidin, renksiz numunelere göre çok daha düşük miktarlarda bulunduğu görülmüştür (Şekil

24). Bu sonuca SEM-EDS analiz bulgularında da rastlanılmasına rağmen aradaki farkın o kadar belirgin olmadığı saptanmıştır (Şekil 33).

BaO, camda ya var olan ya da olmayan bir oksittir. Analiz sonucunda eser miktarda bu okside rastlansa bile, camı incelerken bu oksidin o camda bulunmadığı kabul edilir. XRF cihazıyla yapılan analiz sonucu yalnız üç cam numunenin elementel bileşiminde görülmüştür (Tablo 8). Bu üç numuneden ikisinin SEM-EDS cihazıyla yapılan analizi sonucunda da benzer şekilde BaO'e rastlanmıştır (Tablo 11). Yalnız diğer numuneler için SEM-EDS analiz sonucunda bu oksit için değer okunmamıştır. İki yöntem arasında XRF'in daha hassas ölçüm yapabildiği saptanmıştır. Far grubundaki yalnız iki numunede BaO'e rastlanmış olması bu oksidin far numuneleri için ayırt edici bir oksit durumunda olduğunu göstermiştir.

Her iki yöntem için Al_2O_3 oksidinin tüm numunelerde benzer oranlarda bulunmasından dolayı, bu okside göre diğerlerinin normalizasyonu yapılmıştır (Tablo 10,12). Böylece oksitlerin cam içerisinde bulunma oranları incelenmiştir. Normalizasyona, bulunma yüzdesinin diğer oksitlere oranla çok fazla olmasından dolayı SiO_2 katılmamıştır.

Her iki yöntem için elementel analiz bulguları tüm cam türleri için incelendiğinde Na_2O ve CaO_2 oksit miktarları arasında belirgin bir fark görülmediği için tanımlandırılmada kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Oysa bu oksitler, Al_2O_3 miktarına göre normalize edildiğinde aralarında dikkat çeken bir fark olduğu görülmüştür. Diğer oksitler için böyle bir sonuç görülmemiştir.

Otomobil ön camları, PVB'nin ön ve arka yüzü olmak üzere iki taraftan analiz edilmiştir. Genellikle otomobil ön camlarının dış yüzleri renkli yapılmaktadır. Bu sonuç analiz bulgularında da saptanmıştır. İçerdikleri Al_2O_3 miktarına göre cam örnekleri ikiye ayrılmaktadır. İki örnekteki miktar çok düşükken diğer üç aracın ön camlarındaki Al_2O_3 miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. R19 model araç Atermik yani güneş korumalı bir camdır. Yüksek Al_2O_3 miktarının buna bağlı olabileceği saptanmıştır. Camın ön ve arka yüzünde ilk üç örnekte K_2O miktarının benzer olduğu, Honda ve Kia camlarında ise ön yüzündeki K_2O miktarının arka yüzüne oranla daha fazla olduğu görülmüştür. SiO_2 miktarlarında ise bunun tam tersi olan bir sonuç bulunmuştur (Şekil 29).

Oksitlerin geneline bakılarak ön ve arka yüzü karşılaştırıldığında, her oksit için belli bir miktar farklılık olduğu tespit edilmiştir. Bu farkın fazla ya da az olması oksitten okside değişirken camın ön ve arka yüzünü farklılandırmada etkili olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan XRF ve SEM-EDS cihazları numunenin elementel analizlerinin yapılması için kullanılmıştır. Bu iki yöntemden XRF'in daha hassas ölçüm yaptığı görülmüştür. Özellikle camda eser miktarda bulunan ve camın kompozisyonunda

önemli bir yere sahip belli oksitlerin miktar tayinini yarı kantitatif analiz yapılarak tespit edilebilmesi özelliğinden dolayı kullanımı tercih edilmektedir. Bu nedenle SEM-EDS yönteminde cam örnekleri sadece tek bir noktadan analiz edilmiştir. Çalışılan cihazın hata payı %0,1 civarındadır. Birden fazla ölçüm sonucu alındığında hesaplanan standart sapma miktarı bu değer içerisinde olacağından, tek bir noktadan alınan analiz sonuçlarının camı tanımlandırmakta ve farklılandırmakta yeterli olacağı görülmüştür.

6. SONUÇ

Yapılan mikroanalitik analizler sonucunda şu sonuçlara varılmıştır:

- 1) Spektrofotometrik analiz, ton farkının gözle anlaşılmadığı durumlarda, iki cam örneğinin renginin, CIE tarafından geliştirilen kantitatif parametrelere bağlı olarak farklılandırılmasını tam olarak yapabilmektedir.
- 2) Spektrofotometre cihazı yardımıyla camda kaplama olup olmadığının tespiti yansıma ölçümü yaparak mümkündür. Ama bu ölçümün kaplamanın türü konusunda bilgi vermemektedir. Kaplama olduğu belirlenen camın yüzeyinin elementel analizi yapıldığı takdirde, üzerindeki kaplama türü hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür.
- 3) Kaplama analizinde SEM-EDS yöntemi XRF'e kıyasla daha pratik ve tercih edilen bir yöntemdir. Kaplamanın kalınlığı burada önemli bir unsurdur. Kaplamanın çok ince olması durumunda kaplamanın altından elektron söküleceği için elde edilen sonuçların kaplamaya mı yoksa altındaki cama mı ait olacağı konusunda SEM-EDS ile analizinde yanlış sonuçlar doğurabilir.
- 4) Spektrofotometre cihazı ile yapılan analizlerde numunenin bozulmaması, tekrar tekrar aynı numune ile ölçüm yapabilme olanağı sağlamaktadır. Fakat, incelenen numunenin yaklaşık 1x3mm'den büyük ölçülerde olması gerekmektedir. Daha küçük numunelerde ölçüm yapmak hatalı sonuçlar verebilir. Adli olaylarda delil olarak çoğunlukla küçük miktarlarda olmaktadır. Böyle bir durumda, bu yöntem yetersiz kalmaktadır.
- 5) Spektrofotometrik analiz sonucunda elde edilen bilgiler sayesinde çıkarılan bulgular XRF cihazıyla yapılan analizlerin sonuçlarıyla tutarlılık göstermiştir. Bu sonuç, iki yöntemin birbirinin destekleyicisi ve tamamlayıcısı olduğunu göstermektedir. Sonuçlar arasındaki bu ilişki SEM-EDS cihazında aynı şekilde görülmemiştir. Bunun nedeni, en başta diğer iki yöntemde incelenen tüm numunelerin SEM-EDS ile incelenmemesinden dolayı benzer şekilde kıyaslama yapılamamasıdır. Diğer bir nedeni ise camda eser miktarda bulunan Fe_2O_3 , TiO_2 , BaO gibi bazı oksitlerin ölçümünün bu yöntemle yeterince hassas yapılamamasıdır.
- 6) Tek bir oksidin farklı gruptaki cam türlerini farklılandırmada yeterli olamayacağı görülmüştür. Ancak birkaç oksidin beraber incelenmesi ile camı tanımakta ve farklılandırmakta başarılı sonuçlar alınabileceği saptanmıştır. Bu oksitlerin Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve SO_3 olabileceği bulunmuştur. Ancak bu konuda daha fazla laboratuvar

çalışması yapılmasının, bu çalışma bulgularını tamamlamada gerekli olacağı düşünülmüştür.

- 7) Hangi oksidin camı tanımlamada ve farklılandırmada etkili olduğunun saptanabilmesi için, oksitlerin elementel analiz bulgularının uygun bir oksit seçilerek normalize edilmesinin ve bu sonuçların da değerlendirilmesiyle daha güvenilir sonuçlar elde edilebileceği tespit edilmiştir.
- 8) Dört grupta incelenen cam örneklerinin bulundurdukları oksitlerin dağılımına genel olarak bakıldığında kendi içinde en tutarlı sonuçlara sahip olan grubun pencere camları olduğu görülmüştür. Dokuz farklı ülkeden toplanan bu numunelerin hammaddelerinden, fırınlarına kadar üretimlerindeki tüm aşamalarının farklı olmasına rağmen ortak bir standarda sahip cam bileşiminin olduğu saptanmıştır.
- 9) Dört grupta incelenen cam örneklerinin bulundurdukları oksitlerin dağılımına genel olarak bakıldığında en belirgin farklılıkların züccaciye grubunda olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise, farklı amaçla kullanımı tasarlanan cam örneklerinde farklı cam kompozisyonlarının kullanılmış olmasıdır. Ancak dört bardak numunesinin sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.
- 10) Fiziksel olarak diğer pencere camlarından belirgin bir farkla ayrılmamış olan İngiltere pencere camı, hem Spektrofotometrik sonuçlarda hem de XRF elementel analiz sonuçlarında diğer pencere camlarına oranla büyük farklılıklar göstermiştir. Bu fark en belirgin olarak elementel analiz bulgularındaki Al_2O_3 miktarındaki düşüklükle dikkat çekmektedir. Bu farklılığın sonucu analizler sonucundan tam olarak anlaşılammıştır. Diğer cam örneklerine göre farklı bir matrise sahip olabilmesi bu farklılığın nedeni olabilir.
- 11) XRF ve SEM-EDS yöntemlerinin kendi içlerinde başarılı iki yöntem olduğu görülmüştür. Fakat iki yöntemin birbirine göre bazı farklılıkları olduğu tespit edilmiştir.

Bunlardan ilki XRF tüm yüzeyi tararken, SEM-EDS ile nokta analizi yapılmasıdır. Bu nedenle bir numunenin XRF yöntemiyle analizi tek bir kerede yapılarak güvenilir sonuçlar vermektedir. SEM-EDS ile birden fazla kere, farklı bölgelerden analizi yapılmalıdır. Tek bir numune için alınan birden fazla analiz sonuçlarından tek bir sonuç elde edebilmek için, standart sapma hesapları yapılarak tam sonuçlar elde edilmektedir.

İkinci farklılık ise XRF yöntemi camın morfolojisine dair bilgi vermezken, SEM-EDS cihazı, görüntüyü büyütebilme özelliğinden dolayı, camın morfolojisi hakkında

bilgi verebilmektedir. Bu sayede cam içerisinde bulunan ve kaynağı bilinmeyen bir maddenin, gerekli miktarda büyütülerek hem görsel hem de nokta analizi sayesinde tanımlandırılması yapılabilmektedir (5).

- 12) Çalışılan cihazlar numune boyutları açısından kıyaslandığında, adli olaylarda karşılaşılan delillerin büyük miktarının küçük boyutlarda olması SEM-EDS yönteminin daha uygun olduğunu göstermektedir. XRF cihazının da farklı boyutlarda numunenin ölçümünün yapılmasını sağlayan aparatları bulunmaktadır. Küçük boyutlardaki camın analizi XRF ile yapılabilmektedir. Fakat camın elementel analiz bulgularının çok hassas istenmediği durumlarda, SEM-EDS'nin ihtiyacı karşılıyor olması bu aparatların gereksiz kılmasıdır.
- 13) Otomobil ön camları, lamine cam olduğu için kırıldıklarında çok küçük parçalara ayrılan bu camlar aralarındaki PVB maddesi sayesinde bir arada kalırlar. Bu nedenle kırık parçalarının bir başka yere transferi de güçtür ya da çok küçük miktardadır. Numunelerin küçük boyutta olmaları nedeniyle analizleri SEM-EDS cihazıyla yapılmıştır. Analiz sonucunda oksitlerin yüzde miktarlarının iç ve dış tarafında farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bu açıdan camın farklılandırılmasının mümkün olacağı görülmüştür.
- 14) SEM-EDS analizi yalnız bir noktadan yapılmıştır. Birden fazla bölgeden yapılan analiz sonuçlarında oluşacak fark, cihazın hata payı içerisinde kabul edilmiştir.
- 15) XRF yönteminde analiz sonrası numunenin üst yüzeyinde renk farklılığı meydana gelse de bu yöntemin numuneye zarar vermediği ve numunenin analizinin tekrar yapılabilmesinin olanaklı olduğu görülmüştür. SEM-EDS yönteminde ise numunenin bütününe zarar gelmezken analizi yapılan noktada değişme meydana geleceği için, tekrar analizi yapılırken farklı bir noktanın seçilmesi gerekmektedir.

ÖZET

Adli olaylarda sıkça karşılaşılan katı delillerden biri olan cam, fiziksel, kimyasal, mekanik ve optik birçok özellik içerdiği için pek çok farklı yöntemle incelenen bir delil çeşididir. Bu çalışmada da 35 cam numunesi üzerinde camın renk ve elementel analizi yapılmıştır. Bu analizlerden renk analizinde UV/Vis/NIR Spektrofotometre, elementel analizdeyse XRF ve SEM-EDS cihazları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre cihazlar arasındaki farklılıklar gösterilmeye hem de bulgular arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Böylece camın renk parametrelerine ve camdaki oksitlerin miktarlarına bakılarak camın tanımlandırılmasını ve farklılandırılmasını yapmak amaçlanmıştır.

Ülkemizde “camların renk analizi” konusunda görülen eksiklik nedeniyle bu çalışmada camların renk analizi yapılmış; rengi, geçirgenliği ve yansıtma değerleri ölçülmüştür. Böylece camın farklılandırılmasında kesin sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen bulgular elementel analiz yöntemlerinden elde edilen sonuçlarla beraber değerlendirildiğinde aralarında tutarlılık olduğu tespit edilmiştir.

Cam delillerinin adli olayların çözümlendirilmesinde kullanımının sonucu iki türlü olabilir: Ya bulunan delilin kaynağı belli olur ya da kaynağı belli olmayan bir delil karşımıza çıkar. İlk durum için SEM-EDS kullanılarak delil ve orijini arasındaki ilişki kolay, hızlı ve güvenilir biçimde ortaya konulabilir. İkinci durum içinse XRF kullanımının, numune miktarının çokluğunda da Spektrofotometrik incelemenin daha güvenilir sonuç vereceği bu çalışmada ortaya konulmuştur. Ayrıca XRF cihazıyla SEM-EDS cihazının birbirleriyle paralel sonuçlar vermesine rağmen, elementel analiz ölçümlerinde XRF’in daha hassas ve güvenilir sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalar incelendiğinde, SEM-EDS’nin görsel önem taşıyan durumlarda tercih edildiği, elementel analiz ölçümlerinde ise XRF cihazının kullanıldığı görülmüştür. Bu da, bu çalışmanın ortaya konan sonucunu destekler niteliktedir.

Elementel analiz bulgularına göre tek bir oksidin farklı gruptaki cam türlerini farklılandırmada yeterli olamayacağı görülmüştür. Ancak birkaç oksidin beraber incelenmesi ile camı tanımakta ve farklılandırmakta tutarlı sonuçlar alınabileceği saptanmıştır. Ayrıca çok farklı cam türleri bulunduğu düşünülürse orijini belli olmayan delillerin tanımlanması ve orijininin belirlenmesi için daha fazla sayıda numuneyle bu çalışmanın geliştirilmesinin faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

One of the tangible evidences frequently found in forensic cases is glass, which because of its physical, chemical, mechanical and optical properties presents a type of evidence that can be analyzed with many different methods. In this work the colour and elemental analysis has been conducted on 35 samples. In these analysis, the spectrophotometer has been used on the colour analysis, the XRF and SEM-EDS apparatus on the elemental analysis. According to the obtained results an attempt has been made to point out the differences between the apparatus and to make a connection between the findings.

The glass color, transparency and reflection which measured with using the UV/Vis/NIR Spectrophotometer apparatus because of the inadequacies of glass color analysis in our country. An evaluation of the obtained findings and the elemental analysis method results was conducted. As a result of this evaluation it was concluded that there is consistency especially among the results of XRF.

The glass evidence employed in the solution of forensic events can be used in two ways. Either the source of the evidence becomes known or we deal with an evidence of unknown origin. In the first case scenario using the SEM-EDS the relationship between the evidence and origin can be obtained in an easy, fast and reliable way. In the second case scenario the use of XRF, in the majority of sample sizes the Spectrophotometer analysis was shown to give more reliable results. This study has shown that while the analysis conducted using the XRF and SEM-EDS apparatuses gave parallel results, in the elemental analysis measurement XRF provided more accurate and reliable results. It was seen that in the investigations conducted in situations of visual importance, SEM-EDS is preferred to XRF in the elemental analysis measurement. Which is supportive of the conclusions of this study.

According to the elemental analysis findings it was seen that one oxide would not be sufficient in differentiating among the various glass groups. It has been concluded that only by examining a few oxides together a reliable result can be obtained in recognizing and differentiating glass. Also, considering the diversity of glass types available both for the definition of evidence of unknown origin and for definition of origin, we believe that would be beneficial to extend the study by increasing the sampling amount.

KAYNAKÇA

1. Keresteciođlu, A., Arslan, B. (2008), Analitik Kimya Grubu, *Şişecam Teknik Bülten*, **37(1)**: 29-32.
2. <http://www.learnxrf.com/>
(erişim tarihi: 05.09.2008)
3. Suzuki, Y., Kasamatsu, M., Suzuki, S., Nakanishi, T., Takatsu, M., Muratsu, S., Shimoda, O., Watanabe, S., Nishiwaki, Y., Miyamoto, N. (2005) Forensic Discrimination of Sheet Glass by a Refractive-index Measurement and Elemental Analysis with Synchrotron Radiation X-ray Spectrometry, *Analytical Science*, **21**: 855-859.
4. Cengiz, S., Karaca, A.C., Çakır, İ., Üner, H.B., Sevindik, A. (2003) SEM-EDS analysis and discrimination of forensic soil, *For. Science Int.*, **141**: 33-37
5. Toykan, D. (2007), Biyocamlar 1: Biyomalzemelere Giriş, *Şişecam Teknik Bülten*, **36(1)**: 37-43
6. Hench, L., Andersson Ö. (1993), Bioactive Glasses: An Introduction to Bioceramics Vol 1, pp. 41-42, World Scientific Publishing, New Jersey
7. Cruz, A.C., Pochapski, M.T., Tramonti, R., Silva, J.C., Antunes, A.C., Pilatti, G.L., Santos, F.A. (2008), Evaluation of physical-chemical properties and biocompatibility of a microrough and smooth bioactive glass particles, *J matter Sci.*, **19**: 2809-2817
8. Almirall, J.R. (1994) Elemental analysis of small glass fragments in forensic science, *Anal. Chim. Acta*, **288**: 17-24
9. Cattedrick, T., Hickman, D.A., Sadler, P.A. (1984) Glass classification and discrimination by elemental analysis, *J. Forensic Sci. Soc.* **24**: 350
10. Howden, C.R., Dudley, R.J., Smalldon, K.W. (1978) The analysis of small glass fragments using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *J. Forensic Sci. Soc.* **18**: 99-112
11. Hicks, T., Monard Semier, F., Golgmann, T., Brunelle, A., Champod, C., Margot, P. (2003) The classification of glass fragments using non destruvtive energy dispersive X-ray µFluorescence, *For. Science Int.*, **137**: 107-118

12. Zacharias, N., Beltsios, K., Oikonomoi, A., Karydas, A.G., Bassiakos, Y., Michael, C.T., Zarkadas, Ch. (2007) Solid-state luminescence for the optical examination of archeological glass beads, *ScienceDirect*, **30**: 1127-1133
13. Neton, A.W.N., Kito, L., Buckleton, J.S. (2005) A study of performance and utility of annealing in forensic science glass, *For. Science Int.*, **155**: 119-125
14. Şensoy, N.D. (2007) Adaçayı Yapraklarından Süperkritik Karbondioksit Ekstrasyonu İle Doğal Antioksidan Eldesi Ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
15. Günal, H., Erşahin, S., Akbaş, F., Budak, M. (2007) Toprak Biliminde Kıvılcık Ötesi Spektrometrelerin Potansiyel Kullanımı, *OMÜ Zir. Fak. Der.* **22(2)**: 219-226
16. Doğan, N. (1996). Soda Camlarının Elektromanyetik Radyasyon Karşısındaki Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü, İstanbul
17. Ustaer, C. (1995), Cam Bilimi'ne Giriş, 1. Baskı, I.Cilt, s. 6, İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul
18. Doremus, R. H. (1994), Glass Science, 2nd ed. , pp. 2-4, A Wiley-Interscience Publication, USA
19. Çakır, İ. (2003). Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) İle Sıkça Karşılaşılan Katı Adli Delillerin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul
20. Kuşçuloğlu, S. , Yücesoy, D. , Engin, S. (1993). Cam Teknolojisine Giriş, 1. Baskı, I. Cilt, s. 19–23, Şişecam Eğitim Müdürlüğü, İstanbul
21. Kuşçuloğlu, S. , Yücesoy, D. , Engin, S. (1993). Cam Teknolojisine Giriş, 1. Baskı, II. Cilt, s. 16, Şişecam Eğitim Müdürlüğü, İstanbul
22. Ustaer, C. (1996), Cam Bilimi'ne Giriş, 1. Baskı, II.Cilt, s. 176-198, İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul
23. Akmaz, F., Özmerdiven, Ü., Köşdere, Z. (1998), Yeşil Renkli Düzcam Üretimi, 93-110, *13. Cam Problemleri Sempozyumu*, İstanbul
24. Karabıyık, H. (2007), Cam ve Renk, *Şişecam Teknik Bülten*, **36(2)**: 26-30
25. Yılmaz, İ. (2002), Renk Uzayları Ve Dönüşüm Algoritmaları, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
26. Albayrak, G. (1998), Harmandan Renkli Bir Cam Kompozisyonunun Geliştirilmesi ve Üretime Uygulanması, *Şişecam Teknik Bülten*, **3**: 29-37

27. Çıtmacı, Ü. (2002), Renksizleştirme ve Renksizlik Seviyesinin Kontrolü, *Şişecam Teknik Bülten*, **4**: 32–35
28. Rogier, R., Pernot F. (1992), Phosphate Glass Ceramic-Cobalt-Chromium Composite Materials, *Journal of Metal Science*, **27**:2914-2921
29. Sökmen, İ. (2008), Cam Dekorasyonunda Kullanılan Organik Boyalar, *Şişecam Teknik Bülten*, **37/194(1)**: 33-36
30. www.sonenergy.com/06130004.JPG
(erişim tarihi: 05.09.2008)
31. Yamaç, N. (1993), X-ışını Floresans Spektrometreleri, *Şişecam Teknik Bülten*, **22(1)**: 11-17
32. Tuğrul, B. , Atik, Ş. (1989). Evaluation of Ancient Opaque Glasses By X-Ray Radiography, *Proc. Of Science and Archaeology Conference*, 145-152, Glasgow
33. Keller, F.J., Gettys, W.E. , Skove, M.J. (1996), Fizik, 1.Baskı, II. Cilt, s. 923-924, McGraw Hill-Literatür Yayıncılık, İstanbul
34. Demir, H. (2007). Urfa-Teleiat Kazısından Geçen Demir ve Neolitik Çağlara Ait Arkeolojik Çanak-Çömlek Buluntularının XRF Tekniğiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
35. http://www.jamstec.go.jp/cruisedata/mirai/e/eq_xray.html
(erişim tarihi: 18.12.2008)
36. Tuğrul, B. , Atik, Ş. (1989). Bazı Antik Anadolu Opak Cam Eserlerinin X-ışını Radyografi Tekniği İle Değerlendirilmesi, 37-39, *I. Uluslararası Anadolu Cam Sanatı Sempozyumu Bildiri Kitabı*, İstanbul
37. Doremus, R. H. (1994), Glass Science, 2 nd edt. , pp. 43-56, A Wiley-Interscience Publication, USA
38. Balkan, N., Erol, A. (2005), Çevremizdeki Fizik, s. 43-56, Tübitak Popüler Bilim Kitapları, Ankara
39. Saferstein, Richard (2001) Criminalistic, An introductory to Fornsic Science, 7 th edition, pp. 174, Prentice Hall, New Jersey
40. Akaya Arier, Ü. Ö. (2007) Relation of the optical and electrical parameters with process parameters of transparent conductor coatings, *Journal Of Engineering And Natural Sciences*, **4**: 32-47

Ö Z G E Ç M İ Ş

Kişisel Bilgiler

Ad – Soyadı: Yeter Özmerinoğlu Demir

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 12.12.1979

İletişim adresi: Sakızağacı Mah. İskele Cad. No: 7/4 Bakırköy / İSTANBUL

Elektronik posta: yester_chsn@yahoo.com

Eğitim Bilgileri

İstanbul Üniversitesi: 2001-2002 Alan Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Eğitimi

İstanbul Üniversitesi: 1997–2001 Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Özel Uğur Lisesi: 1990–1997

İş Tecrübesi

- 2008 - ... Özel Topkapı Levon Vartuhyan Ermeni İlköğretim Okulu
Fen ve Teknoloji Öğretmeni
- 2003 - ... Özel Getronagan Ermeni Lisesi
Fizik Öğretmeni
- 2002 – 2003 Özel Getronagan Ermeni Lisesi
Stajyer Fizik Öğretmeni
- 2001 – 2002 Özel Uğur Lisesi'nde staj
Staja konu olan dersler: Okul Deneyim I – II, Öğretmenlik Uygulaması

Katıldığı Seminer, Kongre ve Eğitimler

- Yeni Yasalar Çerçevesinde Hekimlerin Hukuki ve Cezai Sorumluluğu, Tıbbi Malpraktis ve Adli Raporların Düzenlenmesi Sempozyumu 2–3 Şubat 2006, İstanbul
- 4. Balkan Ülkeleri Adli Tıp Kongresi 30 Nisan-2 Mayıs 2006, Bulgaristan
- Fen Bilimleri Merkezi Eğitim Sempozyumu 1-5, İstanbul
- Yeditepe Üniversitesi Rehberlik Semineri, 1-2 Mart 2008, İstanbul
- Planetaryumlar ve Astronomi Toplulukları Toplantısı, 27.12.2008, İstanbul
- Bilim Eğitiminde Astronomi, 18.10.2008, İstanbul