



YÜKSELTGEN VE İNDİRGEN ATMOSFER ŞARTLARI ALTINDA
Sb₂O₃ YERİNE CeO₂ KULLANIMI İLE SOFRA CAMI EŞYALARINDA CAM
KALİTESİNİN ARTIRILMASI

Recep KURTULUŞ

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran - 2018

YÜKSELTGEN VE İNDİRGEN ATMOSFER ŞARTLARI ALTINDA Sb_2O_3 YERİNE CeO_2
KULLANIMI İLE SOFRA CAMI EŞYALARINDA CAM KALİTESİNİN ARTIRILMASI

Recep KURTULUŞ

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Veli UZ

Haziran - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Recep KURTULUŞ'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Yükseltgen ve İndirgen Atmosfer Şartları Altında Sb_2O_3 Yerine CeO_2 Kullanımı İle Sofra Camı Eşyalarında Cam Kalitesinin Artırılması başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

06 / 06 / 2018

Prof. Dr. Önder UYSAL

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. İskender IŞIK

Bölüm Başkanı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Veli UZ

Danışman, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. Taner KAVAS

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Veli UZ

Dumlupınar Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Ali İSSİ

Dumlupınar Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %2 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Veli UZ

Recep KURTULUŞ

YÜKSELTGEN VE İNDİRGEN ATMOSFER ŞARTLARI ALTINDA Sb_2O_3 YERİNE CeO_2 KULLANIMI İLE SOFRA CAMI EŞYALARINDA CAM KALİTESİNİN ARTIRILMASI

Recep KURTULUŞ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2018

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Veli Uz

ÖZET

İlk örneklerine Mısırlılar döneminde rastlanılan cam malzemeler geçmişten günümüze kadar gelişimini sürdürerek gelmiştir. Camın ilk üretildiği günden bu yana, gelişime öncülük eden teknoloji o kadar büyümektedir ki çok çeşitli cam türleri üretilebilmektedir. Tüm bu çeşitli cam türleri, yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilmekte ve farklı üretim süreçleri ile üretilebilmektedir. Bu noktada, özellikle sofracılık üretiminde istenilen renkte camın üretilebilmesi için renklendirme ve makseleme çalışmaları üzerinde fazlasıyla durulmaktadır. Soda-kireç-kum camında renk olayı genellikle kasıtlı ya da safsızlıklar katkısıyla oluşur. İstenilen rengin eldesi ise özel katkıları ile olmakla birlikte cam matrisi içerisinde bu katkı maddesinin konsantrasyon şiddetine bağlıdır. Bu tez kapsamında, firma bünyesinde üretilen flint sofracılık camı eşyalarında antimon trioksit yerine seryum oksit katkısı ile sofracılık camı eşyalarının kalitelerinin iyileştirilmesi, estetik açıdan seçilebilirliğinin artırılması ve maliyet avantajı sağlanması hedeflenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde, seryum oksit kullanımı ile birlikte parlaklık değerinin %5,5 oranında artırılması, çinko selenit ve kobalt oksit renksizleştirici ajanların kullanımında sırasıyla %30 ve %17 azalım sağlanması ve böylelikle %1 oranında maliyet avantajı eldesi, ve tüm bunlar neticesinde de daha saf, şeffaf ve nötral sofracılık camı eşyası ürünleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cam, Makseleme, Renk, Renksizleştirme

INCREASING THE TABLEWARE GLASS QUALITY BY SUBSTITUTING CeO₂ IN PLACE OF Sb₂O₃ UNDER THE OXIDATIVE AND REDUCTIVE ATMOSPHERES

Recep KURTULUS

Materials Science and Engineering, M.S. Thesis, 2018

Thesis Supervisor : Assoc. Prof. Veli Uz

SUMMARY

Glass materials which date back to the Egyptian ancient times has come up with many improvements from past to present. From the times the first glass has been made to thesedays, the technology behind these developments are so huge that a great deal of glass materials are able to be manufactured. All these glass materials types are heated at elevated temperatures to have glass melts and are able to be produced by different production techniques. At this point, colorisation and decolorisation studies have been emphasised in order to produce desired colored tableware glass materials. The color phenomenon is created either by intentionally or impurities in soda-lime-silica glass. The desired color is dependent of adding special materials as well as concentration with dispersion of these additives in glass matrix. In this thesis, the goal is to improve glass quality, to increase aesthetically preferableness and to make cost effectiveness by adding cerium oxide in place of antimony trioxide in glass articles of company. As a result of the study, with the addition of cerium oxide L* value was increased as 5.5%, the amount of zinc selenide and cobalt oxide decolorisation agents usage were decreased as 30% and 17%, respectively while 1% cost efficiency was achieved, and finally the purer, the sheerer and neutral tableware articles were obtained.

Keywords: Color, Colorisation, Decolorisation, Glass

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde desteğini ve yönlendirmelerini esirgemeyen, ve kattığı farklı bakış açıları ile düşüncelerimi geliştiren danışmanım Doç. Dr. Veli Uz'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalıştığım ve çalışmaktan da büyük memnuniyet duyduğum Gürallar Grubu çatısı altında, Cam Üretim Müdürü olarak görev alan Sn. Halit Aktaş'a, ve Fabrikalar Direktörlüğüne; ve bununla birlikte her günümü birlikte geçirdiğim çalışma arkadaşlarım Beytullah Kersin ile İrfan Erdoğan'a ve tüm ekibe, tez çalışmaların süresince vermiş oldukları emek, destek ve anlayış için şükranlarımı iletmek isterim.

Son olarak, beni büyütüp yetiştiren aileme, hayatımı birleştirdiğim eşim, meslektaşım ve şu an mesai arkadaşım Sn. Cansu Kurtuluş'a her daim anlayış göstermesi, motive etmesi ve desteklemesinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı takdim ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. CAM HAKKINDA	2
2.1. Cam Çeşitleri, Kompozisyonları ve Kullanım Alanları.....	2
2.1.1. Geleneksel Camlar	2
2.1.2. Bazı Özel Cam Tipleri	4
3. CAMIN YAPISI	5
3.1. Cam Yapısını Meydana Getiren Oksitler ve Özellikleri.....	7
3.1.1. Ağ Oluşturan Oksitler	7
3.1.2. Cam Oluşumunu Kolaylaştıran Oksitler	8
3.1.3. Şartlı Cam Yapıcılar.....	8

İÇİNDEKİLER(devam)**Sayfa**

4. CAM ÜRETİM SÜREÇLERİ.....	10
5. CAM KALİTESİ İYİLEŞTİRME.....	12
5.1. Redoks Davranışı	12
5.2. Cam Eriyiğinde Safsızlaştırma İşlemleri	14
5.3. Renksizleştirme Çalışmaları	15
5.4. Seryum Oksit'e Genel Bakış	17
5.5. Viskozite ve Isıl Genleşme Katsayısı	24
6. MATERYAL VE METOD	27
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
7.1. Kimyasal Analiz Sonuçları.....	30
7.2. X-Işını Kırınım Sonuçları.....	33
7.3. Katkıların Tane Boyut Dağılım Sonuçları.....	36
7.4. Katkılı Örneklerin Renk Ölçüm Sonuçları	36
7.5. Fiziksel Renksizleştirici Katkıların Kullanım Oranlarının Sonuçları.....	39
7.6. Katkı Oranına Göre Toplam Demir Dönüşüm Sonuçları	42
7.7. Katkılı Cam Ürünlerin FTIR Sonuçları	42
8. SONUÇLAR	45
9. ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR DİZİNİ	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Camın sıcaklık-hacim değişimi	6
3.2. SiO ₂ 'nin kristal (a) ve amorf yapısı (b).....	6
3.3. SiO ₂ (silika) tetrahedrasının şematik görünümü	7
4.1. Genel hatlarıyla cam üretim süreci	10
5.1. Görünür renkler ve parlaklık.....	16
5.2. Renk uzayı.....	16
5.3. Safsızlaştırıcı ajan içeren, renksizleştirici içermeyen camların soğurma kıyaslaması	19
5.4. Molce %0,5 demir içerikli safsızlaştırıcı içermeyen, safsızlaştırıcı olarak antimuan, arsenik ve seryum içeren camın absorpsiyon spekleri	20
5.5. Kütlece %2 demir içeren cam karışımının yükseltgeyici içeriğine bağlı absorpsiyon spekleri	21
5.6. Kütlece %2 demir içeren Soda-Kireç-Kum camının farklı miktarlarda antimuan katkısı ile absorpsiyon spekleri	22
5.7. Sıcaklığa bağlı farklı nadir toprak içerikli camlara ait viskozite sıcaklık eğrileri.....	26
7.1. İki farklı oksit katkı içeren cam bardak ürünlerin UV ışık altında görüntüleri	29
7.2. İki farklı oksit katkı içeren cam kavanoz ürünlerin UV ışık altında görüntüleri.....	30
7.3. İki farklı katkılı cam kompozisyonlarının hesaplanan viskozite eğrileri ((A) Antimuan trioksit; (S) seryum oksit).....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.4. Antimuan trioksit katkılı cam örneklerinin X-ışını kırınım paternleri	34
7.5. Seryum oksit katkılı cam örneklerinin X-ışını kırınım paternleri	35
7.6. Seryum oksit katkılı 35 günlük üretim sürecinde ürünleri a* ve b* renk değerleri	37
7.7. Seryum oksit katkılı 35 günlük üretim sürecinde ürünlerin parlaklık değerleri.....	38
7.8. 35 günlük üretim sürecinde üretilen cam ürünlerin XYZ değerleri	39
7.9. Seryum oksit katkılı cam üretiminde günlük üretime göre ZnSeO ₃ kullanımı	40
7.10. Seryum oksit katkılı cam üretiminde günlük üretime göre CoO kullanımı	41
7.11. Antimuan trioksit katkılı cam örneklerinin FTIR analizleri.....	43
7.12. Seryum oksit katkılı cam örneklerinin FTIR analizleri.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Farklı cam türlerinin oksit içerikleri	2
2.2. Özel cam türlerinin kimyasal oksit içerikleri	4
3.1. Cam yapılarda bulunan ana ve yardımcı hammaddeler	9
5.1. SO ₃ durumu ve buna eşlenik redoks sayısına göre cam rengi.....	12
5.2. Soda-Kireç-Kum esaslı camların ana hammaddelerinde demir oksit içerikleri	13
5.3. Selenyum elementinin değerliğine göre renk çeşitleri	14
5.4. Örnek renklendiriciler ve oksidan olarak seryum oksit.....	23
5.5. Örnek renk geçirgenliği ve solar karakteristikler.....	23
5.6. Renklendiriciler ve solar özellikler	24
5.7. İlgili nadir toprak elementlerine dair α , T _g , T _y , K.A.K.....	25
6.1. Hazırlanan cam karışımlarının oranları ve kodlamaları	28
7.1. Numunelere ait kimyasal analiz sonuçlarının yüzdesel aralıkları	31
7.2. Kullanılan katkıların kimyasal analiz sonuçları	31
7.3. Katkılanmış cam ürünlerin özellikleri hesaplamaları.....	32
7.4. Katkıların tane boyut analiz sonuçları.....	36
7.5. Antimuan Trioksit ve Seryum Oksit katkılarına göre demir değerlik dönüşüm sonuçları	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

α	Isıl genleşme katsayısı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_y	Yumuşama sıcaklığı
ρ	Yoğunluk
n	Kırınım İndisi
E	Young modülü
G	Kayma modülü
B	Yığın modülü
ν	Poisson oranı
T_s	Sıvılaşma sıcaklığı

Kısaltmalar Açıklama

I.Ş.D.	Isıl şok dayanımı
Y	Yayılım
A.N.	Abbe numarası
K.D.	Kimyasal dayanım
H.S.	Hidrolik sınıf
M.I.	Molar ısı
B.I.	Bağıl ısı
Y.G.	Yüzey gerilimi
Ç.A.İ.	Çalışma aralığı indeksi
P.A.İ.	Proses aralığı indeksi
C.İ.	Camsılaşma indeksi
B.M.H.	Bağıl makine hızı
K.A.K.	Katyonik alan kuvveti

1. GİRİŞ

İlk örneklerine Mısırlılar döneminde rastlanılan cam malzemeler geçmişten günümüze kadar gelişimini sürdürerek gelmiştir. Gündelik hayatımızda cam malzemeler o kadar yaygın halde kullanılmaktadır ki neredeyse her yerde karşımıza çıkmaktadır.

Binlerce yıldır insanoğlu çeşitli hammaddeleri ergiterek camı oluşturmaktadır. Diğer malzemelerden farklı olarak, cam malzemesi estetik açıdan da harikulade güzellikler sunarak gerek gündelik hayatta kullanılan ev eşyalarında gerekse ileri teknoloji malzemeler olarak kullanılarak vazgeçilmez bir parça olmaya devam etmektedir (Shelby, 2005). Camın ilk üretildiği günden bu yana, gelişime öncülük eden teknoloji o kadar büyümektedir ki çok çeşitli cam türleri üretilebilmektedir. Cam alanındaki ilerlemelerden faydalanılırken, örneğin, hammaddeler ve ergitme koşulları oldukça önem arz etmekle birlikte bu alanlardaki çalışmalar sayesinde üretim maliyetleri düşürülerek cam daha da karşılabılır bir fiyata sahip olmuştur.

Yüksek sıcaklıktaki eriyiklerin özelliklerinin belirlenmesi demir-çelik, cam ve seramik sinterlemesi gibi yüksek sıcaklıkta çalışan endüstriler için büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden, son yarım yüzyıldır fiziko-kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi için oldukça fazla araştırmalar yapılmaktadır (Shimizu, ve diğerleri, 2006). Bu noktada, istenilen renkte camın üretilebilmesi için renklendirme ve maskeleme çalışmaları üzerinde fazlasıyla durulmaktadır. Bununla birlikte, istenilen kusursuz camı elde edebilmek için safsız katkı maddelerinin önemi günden güne artmaktadır.

Gürallar Grubu çatısı altında, 1994 yılında temelleri atılan ve Türkiye sofrası camı üretiminde teknelci yaklaşımı kıırarak sektörün gelişiminde önemli bir rol oynayan LAV sofrası camı üretim tesisleri, sektörel rekabetin hem seçilebilir ürünler ile yapılması hem maliyet avantajı kazandırması için adımlar atmaktadır. Bu bağlamda, bahsi geçen tez çalışması dahilinde firma bünyesinde üretimi yapılan sofrası camı eşyalarının kalitelerinin iyileştirilmesi, estetik açıdan seçilebilirliğinin artırılması ve maliyet avantajı sağlanması maksadıyla mevcutta kullanılan antımuın trioksit yerine seryum oksit kullanımı üzerine çalışılmıştır.

2. CAM HAKKINDA

Cam, soğutma sonucu kristalleşmeden katılaştıran bir ergitme ürünü olup, ısıtıldığında akışkan olan, soğuyunca sertleşip saydam veya mat görünüm verebilen gevrek bir malzemedir (Kuşçuoğlu, S., Yücesoy, D., 1998). Cam, sabit bir erime sıcaklığı olmayan amorf bünyeli bir silikat bileşiği olarak tanımlanmaktadır. Isıtılmaya başladıktan sonra sıcaklığın artmasına paralel olarak cam, önce yumuşar ve daha sonra akıcı hale gelir, ve bu haliyle aşırı soğutulmuş bir sıvıya benzetilebilir (2010).

Cam, endüstriyel bakımdan, istenilen özelliklerin eldesi doğrultusunda belirlenen hammadde türlerine ve reçete miktarlarına riayet edecek şekilde karışımı sağlanan ve içerisine belirli oranda cam kırığı katılarak 1500 °C sıcaklık düzeylerinde ergitilen ve 1100 °C civarında şekillendirilen, akabinde de hızla soğutulan malzeme olarak tanımlanır (TOBB).

2.1. Cam Çeşitleri, Kompozisyonları ve Kullanım Alanları

2.1.1. Geleneksel camlar

Cam malzemeler, endüstriyel açıdan çok farklı çeşitlere sahip olup farklı kompozisyonel yapılara sahiptir. Kullanım alanlarına göre en yaygın sınıflandırma Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Kocabağ, 2002).

Çizelge 2.1. Farklı cam türlerinin oksit içerikleri.

Cam Türleri	Oksit Oranları, %								
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	PbO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	Diğer
Ticari Cam	72,4	13,8	9,6	-	-	0,6	1,7	1,7	0,02
Kurşun Cam	59,0	2,0	-	-	25,0	12,0	-	-	1,5
Borosilikat Cam	80,8	4,2	0,3	12,0	-	0,6	2,2	0,3	3,0

Soda-Kireç-Kum Camı (Ticari Cam)

En temel kompozisyon olan bu cam türü, sofraya eşyası, ambalaj ürünleri, düz cam ve bazı elyaf camlarda kullanılarak, neredeyse %95 yaygınlığa sahiptir (Enc17). Bu cam türü içerisinde kullanılan temel hammaddelerin ne gibi özellikler kazandırdığı ise aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

- Kuvars, kuvarsit ve silis kumu hammaddesinden SiO_2 içeriği gelmektedir ve esas cam yapıcıdır. Ergime noktası yüksektir ($\approx 1750^\circ\text{C}$), ısı genleşme katsayısı düşüktür ve camın kimyasal direncini artırır.
- Soda (sodyum karbonat) hammaddesinden Na_2O içeriği gelir ve camın ergitme sıcaklığını düşürücü yönde katkı sağlar ($\approx 1450^\circ\text{C}$ civarına çeker). Ancak, camın kimyasal direncini azaltıcı etkisi vardır.
- Kireç ve/veya kalker hammaddesinden CaO bileşeni sağlanır ve cam içinde alkali iyonlarının hareketini kısıtlayarak camın kimyasal direncini artırır. Ayrıca, camın işlenebilirliği üzerinde de etkindir (Kocabağ, 1997).

Borosilikat Camı

Borosilikat cam küçük miktarda alkali eklentisine sahiptir ve kimyasal sağlamlığının yüksek olmasının yanı sıra termal şoklara karşı da dirençlidir (Hızlı ısı değişimlerinde kırılma durumu meydana gelmez). Sonuç olarak kimya sanayinde, yüksek yoğunluklu aydınlatma ürünlerinde, laboratuvar uygulamalarında, ecza şişelerinde, cam yünü olarak tekstil sanayinde ve plastik desteği olarak da kullanılırlar. Borosilikat ayrıca evlerde pişirme kapları ve de ısı direnci gerektiren yerlerde kullanılırlar (Kocabağ, 2000).

Borosilikat camı kompozisyonunda bulunan içeriklerin temel görevleri ise şu şekildedir.

- Kum, soda ve kireç hammaddelerinden gelen içeriklerin görevleri borosilikat camında da geçerlidir.
- Borosilikat camlarına ismini de veren bor oksit içeriği ise, asıl istenilen özellik olan ısı genleşme katsayısının düşük olmasını sağlar. Ayrıca, kimyasal dayanıklılığın iyileşmesine de olanak tanır (Kocabağ, 1997).

Kurşunlu Cam

Kurşunlu cam, adından da anlaşılacağı üzere Kurşun Oksit içeriğinin katılması ile özellikleri belirgin hale gelir. Sofra eşyasında, optik camlarda ve radyasyon soğurucu malzeme olarak cam kompozisyonunda görev alır. Temel olarak, SiO_2 , Na_2O , CaO ve Al_2O_3 içeriklerine sahip olan bu cam türünde PbO katkısı ile cam yoğunluğunun artırılması ve parlaklığın iyileştirilmesi sağlanır. Kırınım indisindeki artış temel olarak parlaklığın artırılmasındaki faktördür. Ancak, kurşun oksit malzemesinin toksik özellikte olması özellikle son zamanlarda çevresel ve sağlık yönünden hassasiyetlerin artması nedeniyle kullanım açısından trendi azalma yönündedir (2017).

2.1.2. Bazı özel cam tipleri

Çok farklı uygulama alanlarında son zamanlarda yerini bir hayli fazla almakta olan teknik camlar ve/veya özel camlar, hem üretim hem de kompozisyon açısından üstünlükler göstermektedir. Bazı özel cam türlerine ait kompozisyonel oranları Çizelge 2.2'deki gibidir.

Çizelge 2.2. Özel cam türlerinin kimyasal oksit içerikleri.

Cam Türleri	Oksit Oranları, %						
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O
E-Cam	54,5	0,5	17,5	4,5	14,5	8,5	-
Sızdırmazlık Camı	75,5	4,0	-	-	2,0	17,0	1,5
Sodyum-Direnç Camı	8,0	14,0	6,0	-	24,0	48,0	-

E-cam olarak adlandırılan cam türünde, Çizelge 2.2'den de görüleceği üzere Na₂O oranı düşük, ancak CaO ve Al₂O₃ oranları bir hayli yüksektir. Bu nedenle, çabuk soğuyan ve sertleşen, ayrıca dayanıklı bir cam malzeme elde edilmesine olanak tanır. Elyaf üretimine uygun hale gelir.

Sızdırmazlık camı, esasen ısı genleşme katsayısının çok düşük olması gereken uygulamalarda tercih edilir. Örneğin; ampullerde kullanımı sayesinde tungsten metalinin genleşmesi ile uyum sağlar. Isıl genleşme katsayısının düşürülmesi noktasında bor oksit içeriğinin oran fazlalığı göze çarpmaktadır.

SiO₂ miktarının bu denli düşük olduğu bir cam kompozisyonuna sahip olan sodyum direnç camı bor oksit açısından da bir o kadar fazla orana sahiptir. Sodyum buharlı lambalarda kullanım bulur ve metal buharına direnç gösterir. Ancak, suda çözünmesi ise kaçınılmazdır (MEB, 2013).

3. CAMIN YAPISI

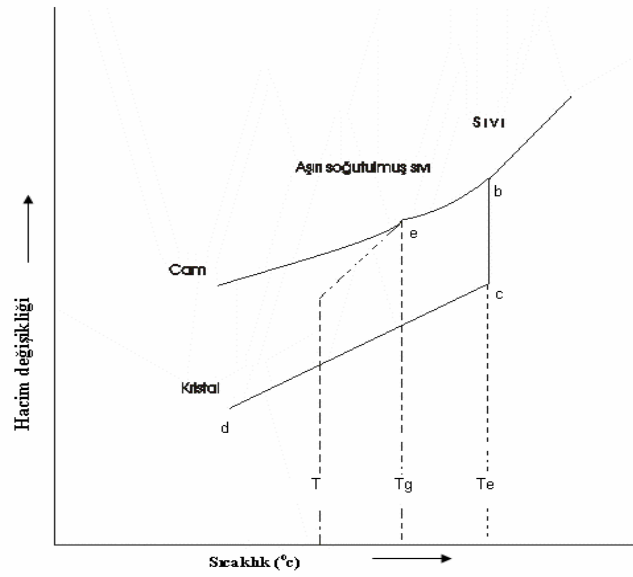
Cam yapısı hakkında bir çok teori geliştirilmiştir, ancak tek ortak nokta: camın düzensiz yapıda olduğu ve düzensizliğin içerisinde rastgele kısa düzen yapılarının var olduğudur. (Kocabağ, 2002). Kompozisyon içerisine dahil olan içeriklerin ergitilmesi ve sonrasında ani soğutmaya tabi olması atomlar arası ve ya atom grupları arasındaki karışık yapılanmaya sebeptir. Ani soğutma olmasa ve atomlar belirli bir düzene sahip kristal kafes yapıları meydana getirirse üç boyutlu diziler oluşur (Shelby, 2005).

Camın yapısının ortaya konulması adına ilk teori Zachariasen tarafından geliştirilmiş ve sonrasında yapılan çalışmalar ile şu şekilde tanımlanmıştır:

- Üç veya dört oksijen ile koordine olmuş katyon sayısı çok fazla olmalıdır.
- Bir oksijen atomu bu tarz katyonlardan sadece iki tanesine bağlanmalıdır ve diğerlerine bağlanması olanaksızdır.
- Oksijen çokyüzlüler ve üçgenler sadece köşelerinden bağlanmalıdır.

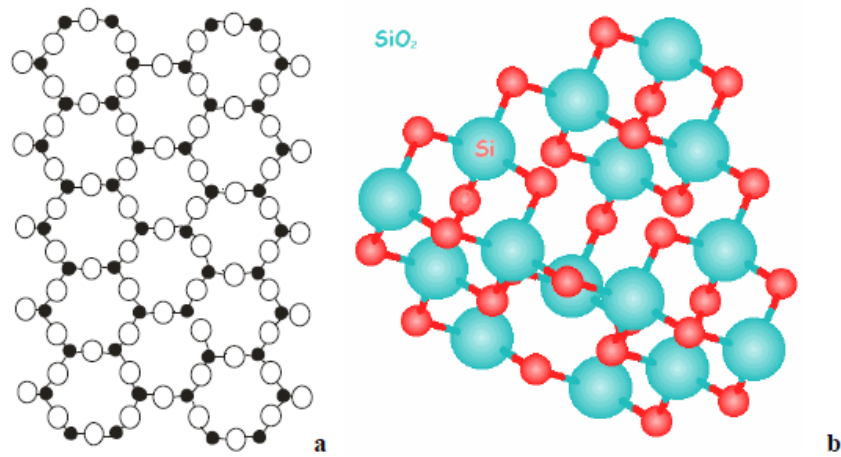
Bu şartlara uygun olan oksitler, cam oluşturmak için gerekli ağ yapılanmasını meydana getirebilirler ve bu sebeple de ağ yapıcı olarak adlandırılırlar (Kocabağ, 2002).

Herhangi bir madde dışarıdan gerekli ısı enerjisini aldığı anda sıvı faza geçerken, soğutulması halinde katı hali alır. Şekil 3.1'e bakıldığında soğuma esnasında hem amorf hem de kristal yapılarda hacim daralması meydana gelir. Ergitme noktası altında (T_e) kristal malzemeler lineer soğuma davranışı gösterirken amorf malzemeler camsı geçiş sıcaklığı altında (T_g) davranış gösterir. Hacim değişimi, düzenli yapı alınamaması nedeniyle bir hayli yüksektir. Bu noktadan sonra, cam malzemelerde küçülme yavaşlar.



Şekil 3.1. Camın sıcaklık-hacim değişimi.

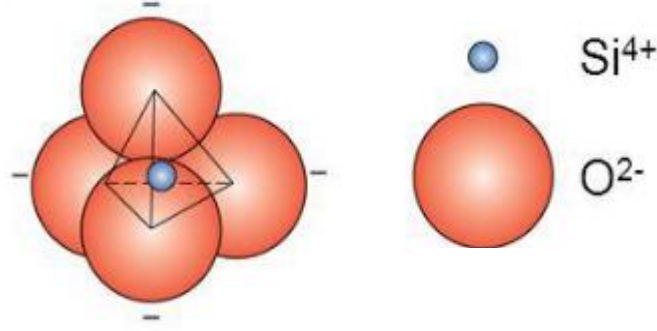
Netice olarak da, yoğun ve rastgele dağılımlı yapıya sahip cam malzeme eldesi sağlanır. Temel cam yapıcı silisyumdioksit (SiO_2) ait atomların dizilimi kristal yapı ve amorf yapı olarak Şekil 3.2’ de görülmektedir (Shelby, 2005).



Şekil 3.2. SiO_2 'nin kristal (a) ve amorf yapısı (b).

Cam yapısı, düzensizlik içerisinde belirli bir oranda düzen içerisindedir. Örnek vermek gerekirse, silikat bazlı cam malzemelerde temel içerik SiO_2 'dir. Silisyum atomu valans değeri olarak 4^+ 'ya sahipken merkezde silisyum atomu ve etrafını saran 4 oksijen atomu barındırır ve

düzgün tetrahedralar meydana gelir. İki silisyum atomu arasına giren her bir oksijen atomu tetrahedraları birbiri bağlar. Lakin, bahsi geçen yapı düzensizdir (Bourhis, 2014). Şekil 3.3'te SiO_2 (silika) tetrahedrası görülmektedir (Callister, 2006).



Şekil 3.3. SiO_2 (silika) tetrahedrasının şematik görüntüsü.

3.1. Cam Yapısını Meydana Getiren Oksitler ve Özellikleri

Cam yapısı kristallenme durumuna engel teşkil edecek kadar yüksek bir akışkanlık direncine (viskozite $> 10^{13}$ poise) sahiptir. Yapı içerisinde bulunan her bir içerik farklı rol üstlenerek istenilen özellikte cam malzemenin eldesi sağlanır. Cam, saydam ve geçirgen bir yapıya sahiptir, ancak bazı durumlarda camlaşmayan içerikler de yapı içerisinde bulunabilir (MEB, 2008).

Yüksek akışkanlık direncine sahip olan malzeme esasen, yüksek viskozite kavramı ile eşleşir. Ergitilmiş oksitlerin meydana getirdiği kompozisyon, viskoziteyi direkt olarak etkiler. Düzensiz yapılanmaya sahip olan cam malzemelerde atomlar iyonik ve kovalent bağlar ile bağlıdır. Birim yapılanma aynı olsa dahi atomlar arasındaki mesafeler değişmektedir. Camların yapısını oluşturan oksitlerin cam yapılarda nasıl rol oynadıkları aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1.1. Ağ oluşturan oksitler

Cam kompozisyonunun oluşturulmasındaki en önemli kategori cam iskeletini oluşturan ağ yapıcı oksitlerdir. Her cam, bir ya da birden fazla cam yapıcı oksit içermektedir. Bu oksitler genelde oluşan camın tanımlanmasında kullanılmaktadır. Eğer cam yapıcının çoğu, belirli bir silika örneğinde mevcutsa, bu cam bir silikat olarak adlandırılmaktadır. Eğer cam silikaya ek olarak önemli miktarda borik oksit içeriyorsa bu cam borosilikat olarak adlandırılmaktadır (Gill,

2011). Ticari oksit camlarda birincil cam yapıcı olarak SiO_2 , B_2O_3 ve P_2O_5 kolayca tek bileşenli cam oluşturabilmektedir. GeO , Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 ve V_2O_5 gibi çok sayıda diğer bileşikler de belirli şartlar altında cam yapıcı olarak davranabilmektedir (Gill, 2011).

3.1.2. Cam oluşumunu kolaylaştıran oksitler

Cam oluşturucu bileşiklere belli miktarda farklı bileşiklerin eklenmesi ile camın özellikleri değişebilmektedir. Eklenen bu tür bileşikler modifiye edici bileşikler olarak adlandırılmaktadır. Alkali toprak, geçiş metal oksidi, ağ değiştiriciler olarak adlandırılmaktadırlar, çünkü; iyonlar cam şebekesinde rastgele pozisyonlar almakta ve böylece cam şebekesini değiştirmekte veya modifiye etmektedirler (Gill, 2011). Cam oluşumunu tadil eden oksit içerikleri ise şu şekilde verilebilir : Sc_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , Ga_2O_3 , PbO_2 , MgO , Li_2O , PbO , ZnO , BaO , CaO , SrO , CdO , Na_2O , K_2O , Rb_2O . Ticari olarak en yaygın kullanılan içerikler ise Na_2O , CaO ve MgO olarak söylenebilir (Shelby, 2005).

Cam kompozisyonunda kumun içerisinde sodanın ilavesi sıcaklık şartları altında kimyasal etkileşime sebebiyet verir. Bu karışım, kumun ergime noktasının çok altında bir sıcaklıkta reaksiyon oluşturur. Tam bu noktada, sodyum oksit içeriği daha düşük sıcaklıkta eriyik oluşturma ve akışkanlık kazandırma görevini üstlenir. Negatif etki anlamında, sodyum silikat camı kimyasal direnç olarak bir hayli düşük olup su tarafından etkilenmektedir. Bu sebepten, ağ yapısının stabilitesi açısından başka oksitlerin takviyesi yapılır. En yaygın olarak, kalsiyum oksit ilavesi ile kimyasal direnç kazanılmış olur. Böylelikle de, ticari olarak yaygın kullanılan soda-kireç-kum cam kompozisyonu elde edilir (Kocabağ, 2002).

3.1.3. Şartlı cam yapıcılar

Kimyasal yapılarına bağlı olarak bazı oksitler ağ yapıcı olarak ya da ağ yapı düzenleyici olarak davranmaktadır. Alüminyum, titanyum ve zirkonyum oksitler; cam içerisindeki yüksek koordinasyon durumlarından dolayı tetrahedrondan başka yapı oluşturdıklarından ara oksitler olarak tanımlanmaktadırlar (Gill, 2011). Şartlı cam yapıcı oksitler ise şu şekilde sıralanabilir : TiO_2 , PbO , ZnO , Al_2O_3 , ThO_2 , BeO , ZrO_2 , CdO , V_2O_5 , TeO (Shelby, 2005).

Belirli bir oranda bulunmaları halinde ağ yapısı içerisinde bulunabilen bu grup oksitlerine örnek olarak magnezya-kalsiya-alümina ve kalsiya-soda-alümina-silika yapılarında bulunan alümina içeriği verilebilir. İlk sistemde ağ yapısını oluştururken ikinci sistemde şebeke değiştiren oksit olarak bulunur (MEB, 2013). Bazı şartlar altında cam yapıcı bazı koşullar altında ise ağ yapıcı gibi davranış gösteren bu oksitler; ara rol gösterdiklerinde kristallenme

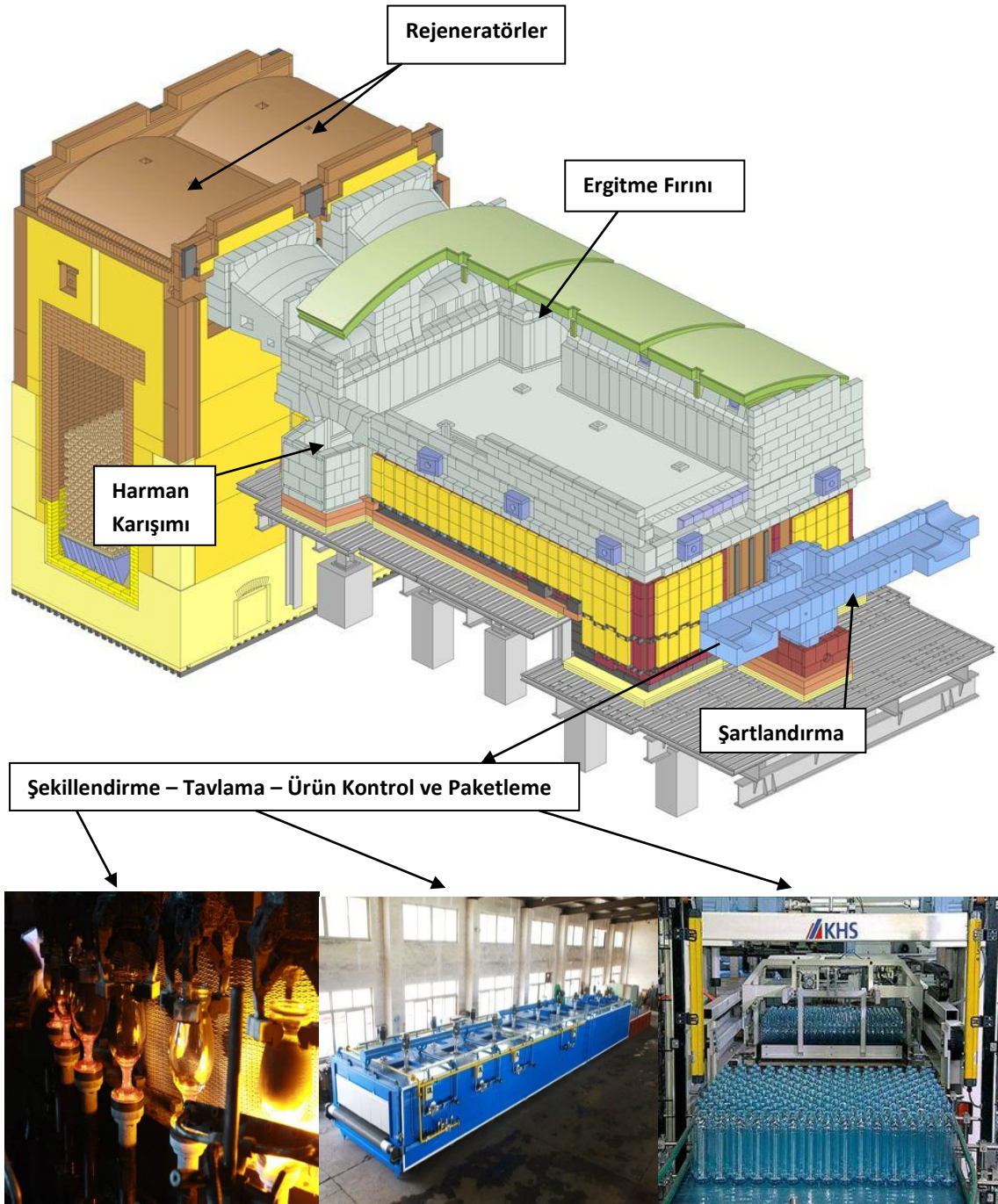
eğilimini düşürür ve dayanıklılığı arttırırken ağ yapıcı rol aldıklarında ergime noktalarının düşürülmesi hususunda etkinlik gösterirler (Aydın, 2015). Ticarı açıdan en yaygın olarak kullanılan hammaddeler ana ve yardımcı olarak Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Cam yapılarda bulunan ana ve yardımcı hammaddeler.

Ana Hammaddeler		Yardımcı Hammaddeler	
Hammadde	İçerik	Hammadde	İçerik
Kum	SiO ₂	Sodyum Sülfat	Na ₂ O - SO ₃
Soda	Na ₂ O	Sodyum Nitrat	Na ₂ O - NO ₃
Dolomit	MgO - CaO	Seryum Oksit	CeO ₂
Feldspat	Al ₂ O ₃ - SiO ₂ - Na ₂ O	Çinko Selenit	ZnSeO ₃
Kalker/Kireç	CaO	Kobalt Oksit	CoO

4. CAM ÜRETİM SÜREÇLERİ

Genel olarak bakıldığında, endüstriyel manada cam üretim süreçleri harman hazırlama, ergitme, şekillendirme, tavlama ve ürün kontrol&paketleme adımlarından oluşur. Bu süreçte dair betimleme Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.Genel hatlarıyla cam üretim süreci(PDR18), (18Ha), (Dir18).

Üretim planına göre ihtiyacı hesaplanan hammaddeler ve miktarları hammadde satınalma şartnameleri uyarınca fabrika bünyesine gelir ve uygun olması halinde stok sahalarına indirilir. Silo seviyelerinin durumuna istinaden hammadde yükleme süreçleri yürütülür. Harman karışımı reçetesine riayet edecek şekilde tartım işlemleri gerçekleştirilir. Akabinde, mikser vasıtasıyla kuru ve sulu olmak üzere karışımı yapılır. Pnömatik ve/veya elevatör sistemi ile ergitme fırınına sevk edilir. Ergitme fırını içerisinde doğalgaz ve yakma havası karışımı ile yanma işlemi yapılır ve cam eriyik hale getirilir. Eriyik haldeki camın kalitesini arttırmak adına afinasyon/rafinasyon süreçleri geçilir ve imalat hatlarındaki istenilen cam sıcaklığının eldesi için şartlandırma süreci uygulanır. Cam damlası ile imalat makinalarında şekillendirme işlemi yapılır. Pres, pres-üfleme, IS gibi çeşitli üretim hatları mevcuttur. Nihai şeklini alan cam ürünü sonrasında tavlama fırınlarından geçerek kalıntı iç gerilimlerinden arındırılır. Kalite kontrol şartnameleri uyarınca ürün kontrol yapılması sonrası paketlenme aşaması ile süreç sonlandırılmış olur.

Cam üretimi için en önemli konulardan birisi hammaddelerin öngörülen spesifikasyonlarının belirlenen limitler içinde olacak şekilde, kararlı ve gerektiği kadar, zamanında cam üretim tesisine sorunsuz bir şekilde nakledilmeleridir. Cam hammaddeleri için kalite açısından belirleyici olan iki temel başlık: kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişmezliğidir. Ergime sürecini tamamlamış bir harman karışımının cam halini alması ile son özellikleri, camın rengine, afinasyon derecesine ve camın redoks durumuna bağlıdır (Aydın, 2015).

5. CAM KALİTESİ İYİLEŞTİRME

Cam kalitesi denildiğinde safsızlıklardan uzak, gaz kapanımları minimize edilmiş ve estetik açıdan göze hitap eden bir olgu akla gelmektedir. Tabi ki bu durum, sofr camı eşyalarında daha önemlidir. İstenilen kaliteyi elde edebilmek maksadıyla kullanılacak hammaddelerin özellikle demir oksit bileşimi açısından ppm mertebelerinde olsa dahi kontrolünün sağlanması ve fırın oksidan/redüktan koşullarının kontrol altında bulunması kritiktir. Hal böyle olunca, cam redoks etkileri, eriyik afinasyon/rafinasyon süreçleri ve renksizleştirme çalışmaları etkin rol oynamaktadır.

5.1. Redoks Davranışı

Camda redoks denildiğinde camın yükseltgenmiş ya da indirgenmiş olması akla gelmektedir. Cam kırığı kompozisyonu, fırın atmosferi, yığın kompozisyonu ve camın ısı geçmişi gibi özellikler redoks üzerinde etkindir. Bu yükseltgenmiş ve ya indirgenmiş koşul genellikle SO_3 şeklinde camda kalan Sodyum Sülfat bileşiminden kaynaklanmaktadır. Oldukça fazla yükseltgenmiş cam % 0,30 kadarıyla SO_3 ihtiva ederken oldukça fazla indirgenmiş cam ise yaklaşık % 0,025 SO_3 içermektedir. Camın redoks katsayısı azaldıkça içeride hapsolmuş SO_3 miktarı da azalmaktadır, bu sayede de daha iyi bir safsızlaştırma elde edilmiş olunur. Sodyum Sülfat ise cam eriyiğinden SO_2 olarak uzaklaşmaktadır (Landa, ve diğerleri, 2010). SO_3 durumu ve buna bağlı olarak redoks sayısı ve renk Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. SO_3 durumu ve buna eşlenik redoks sayısına göre cam rengi (Simpson, ve diğerleri, 1978).

Kalıntı SO_3 (%)	0,02	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Redoks Sayısı	-20	-10	-5	0	5	10	15	20
Cam Rengi	Amber	Mavimsi Yeşil	Emerald Yeşil		İndirgen Flint	Yükseltgen Flint		UV yeşil

Renk açısından nötral ve temiz, ve görünür ışığa karşı fazlasıyla geçirgen olan cam çoğunlukla tercih edilir. Bu tarz istenilen bir camın eldesi ise çok saf hammaddeler kullanılarak (Demir içeriğinden uzak) elde edilebilir. Ancak, safsızlıklardan uzak hammaddeler çok pahalı

olmakla birlikte her zaman bulunabilir olmayabilir. Bu nedenledir ki ticari cam için kullanılan hammaddeler (Silis Kum, Soda, Dolomit, Kalker, vb.) belli miktarlarda Demir içeriğine sahiptir (Landa, ve diğerleri, 2010). Züccaciye, ambalaj ve düz cam üretiminde kullanılan hammaddelere dair demir oksit içerikleri Çizelge 5.2’ de yer almaktadır. Görüleceği üzere, züccaciye üretim süreçlerinde minimize edilmiş safsızlık katkısı ihtiyaç olmaktadır.

Çizelge 5.2. Soda-Kireç-Kum esaslı camların ana hammaddelerinde demir oksit içerikleri (Aydın, 2015).

Hammadde	Cam Türlerine göre hammaddelerin demir oksit içeriği, %		
	Züccaciye	Ambalaj	Düz
Kum	0,015	0,025	0,050
Soda	0,005	0,005	0,005
Dolomit	0,040	0,060	0,075
Feldspat	0,025	0,035	0,045
Kalker	0,015	0,025	0,035

Camın redoks katsayıları üzerinde olan kontrol renklendirme ve maskeleme operasyonlarında kilit rol oynamaktadır. Redoks dengesi üzerinde etkin olan çoklu yüke sahip maddeleri etkileyen ergitme koşulları mutlaka bilinmelidir ve redoks hallerini kontrol etmek şarttır. Bu bağlamda, Fe^{2+}/Fe^{3+} redoks çiftlisi cam üretimi için fazlasıyla önem teşkil etmiştir (Pinet, ve diğerleri, 2006). Çünkü, cam içerisindeki Demir içeriği Eşitlik 5.1’de görüldüğü gibi bir denge oluşturarak Fe^{3+} içeriği sarımsı yeşil renk Fe^{2+} içeriği ise mavimsi yeşil renge sebep olmaktadır.



Lakin, ferrus iyonunun yakın-infrared kısmında emme gücü o kadar yüksektir ki çok az miktarda bile bulunması (ppm seviyelerinde) nihai camda yeşilimsi rengin oluşmasına sebep olmaktadır. Yığın redoks durumu pozitif yönde arttıkça ferrus iyonu miktarı azalır, ve cam parlaklığı artarak camdaki safsızlıklar azalır. Camdaki toplam demir iyonu oranı değişebilmekle birlikte ferrus miktarı da değişkenlik gösterebilir. Bazı cam üreticileri daha az yoğun olan sarımsı yeşili (ferrik iyon) tercih ederken bazıları da mavimsi yeşili (ferrus iyon) tercih etmektedir. Bu yüzden, üreticilerin cam üretmek için kullandıkları harman yığınlarının redoks katsayıları farklılık göstermektedir.

Çinko Selenit (ZnSeO_3) pembe renk vermek ya da maskelemek adına kullanılır ve üreticiler için düşük redoks katsayılarında çalışmak Çinko Selenit'i oksitlememek ve renksiz etkisini görmemek için faydalı olacaktır (Jitwatcharakomol, 2005). Çizelge 5.3'te selenyum elementine ait farklı valans değerlerinde göstermiş olduğu renk etkisi yer almaktadır. Renksizleştirme süreçlerinde pembe renk etkisinden faydalanabilmek adına elementel selenyum valansını elde etmek gerekmektedir.

Çizelge 5.3. Selenyum elementinin değerliğine göre renk çeşitleri.

	İndirgen			Yükseltgen	
Valans Değeri	Se^{2-}	Se_x^{2-}	Se^0	Se^{4+}	Se^{6+}
Adlandırma	Selenid	Poliselenid	Elementel Selenyum	Selenit	Selenat
Renk Durumu	Renksiz	Sarı-Kahverengi	Pembe	Renksiz	Renksiz

Fiziksel maskeleme yöntemi olan Çinko Selenit katkısı demir içeriğini maskelemek için kullanılırken Kobalt Oksit (CoO) de mavi renk sağlayarak aynı şekilde istenilmeyen rengi maskelemek için kullanılmaktadır. Açıkçası, maskelemek için kullanılan bu katkıların kullanımı arttıkça cam grimsi tonlara kayarak beyazlığını yitirmektedir. Genel trende bakıldığında amaç camı olabildiğince yükseltgeyerek ferrik haline getirmek ve kalan renk kısmı için de çinko selenit ve kobalt oksit kullanarak istenilen rengi elde etmektir.

5.2. Cam Eriyiğinde Safsızlaştırma İşlemleri

Genellikle, prensipte, birbirinden gaz uzaklaştırma işlem farklılığıyla ayrılan iki farklı saflaştırma prosesi bulunmaktadır. Birincisi, mekanik saflaştırma olarak adlandırılır ve burada su buharı, oksijen, ve hava taban açıklıkları boyunca uzaklaştırılmaya zorlanılır. Bu tarz bir kabarcık uzaklaştırma işleminde, sıcaklığın artmasıyla birlikte cam eriyiği vizkozite düşmesi nedeniyle inceler ve gaz kabarcıkları daha kolay olarak yüzeye çıkarak eriyikten uzaklaşır. Bu tarz bir işlem kabarcık uzaklaştırması olarak da adlandırılır. İkincisi ise, kimyasal saflaştırma süreci olarak bilinir. Parçalanma ve ayrışma neticesinde açığa çıkan gazlar, yüksek sıcaklıklara doğru buharlaşma eğilimi gösteren bileşikler, ve yüksek sıcaklıklarda denge reaksiyonları sonucu gazları salan bileşikler eriyiğe katılarak kimyasal saflaştırma süreci yapılır (Baucke, ve diğerleri, 1996).

Sodyum Sülfat, örneğin, birinci grup bileşiklere ait olup sülfür dioksit ve oksijen olarak yaklaşık 1200°C civarında ayrışır ve ucuz bir hammadde olduğundan dolayı saflaştırma

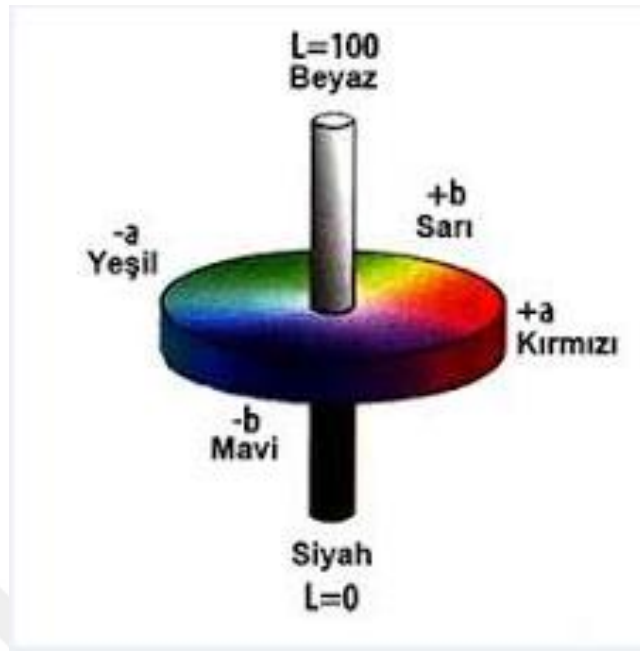
işlemlerinde çoğunlukla tercih edilir. Arsenik oksit, antimuan trioksit ya da seryum oksit gibi saflaştırıcı içerikler de redoks katsayıları üzerinde etkindir. Bu tarz içerikler çoklu valans yükleri sayesinde yüksek sıcaklıklara doğru denge reaksiyonları sayesinde oksijen açığa çıkararak gaz uzaklaştırımı için itici güç teşkil ederler (Baucke, ve diğerleri, 1996).

Hem mekanik hem de kimyasal saflaştırma aslında 3 temel işlem basamağından oluşur. Şöyle ki;

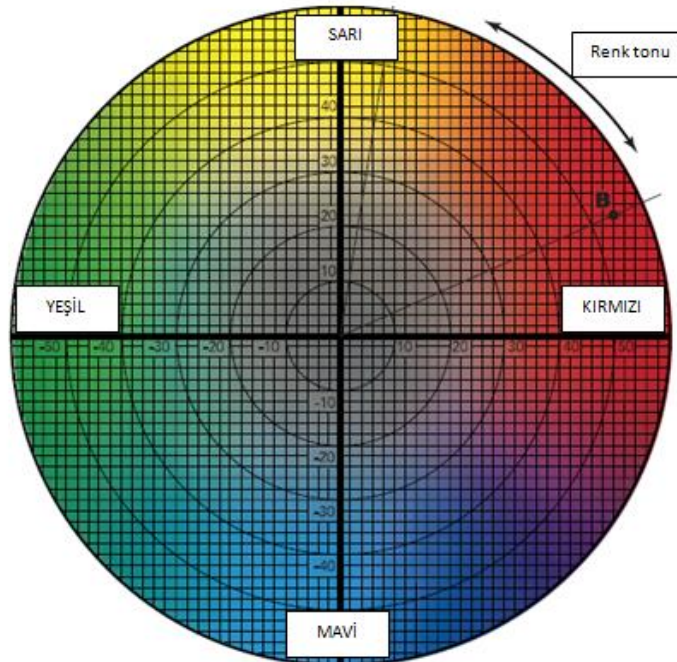
- (1) : İlk gaz oluşumlarına karşı olarak saflaştırıcı içeriklerin birincil etkisi salınan oksijene karşı olur ve bunun akabinde diğer salınan ya da oluşan gazlar olan karbon dioksit, nitrojen, su buharı, nitrojen monoksit ve nitrojen dioksit doğru gaz difüzyonları meydana gelerek gazların eriyikten uzaklaştırılması sağlanır.
- (2) : İkincil işlemde ise redoks tepkimeleri esnasında difüzyon işlemi sayesinde gazların çapları ve hacimleri artarak hızla eriyikten uzaklaştırılması sağlanır.
- (3) : Üçüncül işlem sırasında ise 1 ve 2 no'lu basamaklarda meydana gelen oksijenin eriyikten uzaklaşamayan miktarı eklenen saflaştırıcı içerikler ile birlikte $Sb_2O_5 = Sb_2O_3 + O_2$ temsili tepkimesinde olduğu gibi bağlanarak demir tarafından oksijenin alınp renginin maskelenmesi sağlanmaktadır (Baucke, ve diğerleri, 1996).

5.3. Renksizleştirme Çalışmaları

Yüksek sıcaklıktaki eriyiklerin özelliklerinin belirlenmesi demir-çelik, cam ve seramik sinterlemesi gibi yüksek sıcaklıkta çalışan endüstriler için büyük önem arz etmektedir. Bu yüzden, son yarım yüzyıldır fiziko-kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi için oldukça fazla araştırmalar yapılmaktadır (Vishnu, ve diğerleri, 2009). Bu noktada, istenilen renkte camın üretilmesi için renklendirme ve renksizleştirme çalışmaları üzerinde fazlasıyla durulmaktadır. Bununla birlikte, istenilen kusursuz camı elde edebilmek için saflaştırıcı katkı maddelerinin önemi günden güne artmaktadır. Soda-kireç-kum camında renk olayı genellikle kasıtlı ya da safsızlıklar katkısıyla oluşur. İstenilen rengin eldesi ise özel katkılar ile olmakla birlikte cam matrisi içerisinde bu katkı maddesinin konsantrasyon şiddetine bağlıdır (Marzouk, ve diğerleri, 2008). Görünür renk durumu ve parlaklık değerleri için Şekil.5.1 ve Şekil 5.2 esas alınmaktadır. Hedef, nötral rengin eldesi ve maksimum parlaklık halidir ve bu yönde ilerleyiş sağlanmaktadır. Şekil 5.1'de a^* ve b^* eksenlerinde sırasıyla yeşil-kırmızı ve sarı-mavi renkleri görülmekle birlikte L^* ekseninde siyahlık-beyazlık durumları yer almaktadır. Şekil 5.2'de ise a^* ve b^* eksenlerinin sayısal durumlarına göre rengin değişkenliği gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Görünür renkler ve parlaklık(Pce18).



Şekil 5.2. Renk uzayı(2007).

5.4.Seryum Oksit'e Genel Bakış

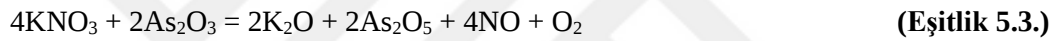
Geleneksel yöntem olarak camın renklendirilmesi geçiş metallerinin eriyiğe katılması ve bunların çoklu valans iyonlarının renk vermesi ile yapılmaktadır. Camın redoks katsayısı yükseltgenmeyi kontrol ederek rengin de kontrolünü elinde tutmaktadır. Cam saflaştırma işleminde kullanılan safsızlaştırıcı içeriklerin de çoklu valans yüklerine sahip olduğunu bilerek onların da redoks dengesi üzerinde olan etkileri fazlasıyla önem taşımaktadır (Stalhandske, 2000). Silis kumu esaslı cam içeriklerinde seryum oksitin tercih edilmesinin sebebi radyasyon direnci, foto-hassasiyet, UV koruması ve maskeleme gibi faydalar sağlamasıdır . Bu sebepten, bir çok çalışmalarda seryum oksit içerikli camlar yer almış ve almaya da devam etmektedir. Seryum oksit Ce^{4+} (240 nm dalgaboyunda serik piki halinde) ve Ce^{3+} (320 nm dalgaboyunda serus piki halinde) valans değerleri olarak iki çeşit halde cam içerisinde bulunabilir (Vishnu, ve diğerleri, 2009). Cam eriyiği sırasında meydana gelen redoks dengelerinde serik ve serus dengesi oldukça fazla karmaşık olmakla birlikte cam kompozisyonu, sıcaklık, oksijen iyon aktivitesi ve seryum oksit içeriği gibi etmenler de bu dengede rol oynamaktadır (Marzouk, ve diğerleri, 2008). Ancak, Ce^{4+} ve Ce^{3+} valans iyonlarının silis kumu esaslı camlarda bulunabilmesi için çok güçlü yükseltgenme ya da indirgenme hallerinin bulunması gerekir (Anne, ve diğerleri, 2010).

Seryum oksit içeriğinin çok az miktarda dahi cam kompozisyonuna dahil edilmesi safsızlaştırıcı içerik olarak rol oynamasına sebep olur. Seryum, harman yığınının CeO_2 şeklinde katılıp nihai camda Ce_2O_3 olarak çıkmaktadır. Seryum oksitin safsızlaştırıcı içerik olarak cam kompozisyonuna katılması ile birlikte ergime esnasında ferrus halinde olan demir iyonunun ferrik haline geçmesini sağlayarak kimyasal maskeleme olayını gerçekleştirir ve bu işleme dair kimyasal tepkime Eşitlik 5.2’te yer aldığı gibi olmaktadır(Landa, ve diğerleri, 2010).



Eşitlik 5.2’de gösterildiği gibi gerçekleşen tepkime neticesinde seryum oksit sayesinde ferrus halde bulunan ve mavimsi yeşile sebep olan bu iyonun ferrik hale geçmesi ve sarımsı yeşil rengin cam eriyiğine kazandırılması sağlanır. Bu tepkimeler neticesinde yukarıda da bahsedildiği üzere CeO_2 şeklinde yığına katılan seryumun Ce_2O_3 halinde nihai camda bulunması gerçekleşebilir. Ferrus halinde bulunan demirin ferrik haline geçmesi sağlanarak elde edilen sarımsı yeşil renk sayesinde görünür ışık geçirimi azaltılmamış olmaktadır. Netice olarak oluşan sarımsı yeşil rengin maskelenmesi amacıyla da Kobalt Oksit ve ya Çinko Selenit kullanarak fiziksel maskeleme yapılır ve nötral bir renk elde edilebilmektedir (Landa, ve diğerleri, 2010).

Seryum oksitin safsızlaştırıcı içerik olarak kullanılması konusundaki, W. C. Taylor (Taylor, 1929) safsızlaştırma ve gaz uzaklaştırma işlemlerinde genellikle kullanılan arsenik oksit ve antimuan oksit safsızlaştırıcı içeriklerinin yerine kullanıldığında en az onlar kadar katkı sağladığını ve koşullara bağlı olarak etkisinin daha fazla bile olacağını bulmuştur. Ayrıca, W. C. Taylor (Taylor, 1929) yukarıda yazılı olan seryum oksit faydasının KNO_3 veya NaNO_3 içeriği olmaksızın da etkin olduğunu da bulmuştur. Çalışması esnasında fiziksel maskeleyici olarak mangan dioksit kullanan W. C. Taylor seryum oksit kullanarak antimuan oksit ve ya arsenik oksit kullanımına göre daha az miktarda mangan oksit kullanılacağını ortaya koymuştur. Tesis bünyesinde, cam kompozisyonumuzda fiziksel maskeleyici olarak mangan oksit tercih edilmemektedir, fakat maskeleme ve safsızlaştırma mekanizmaları açısından yukarıda bahsedilen çalışma emsal taşımaktadır (Taylor, 1929). Mevcut şartlarda, Sb_2O_3 / NaNO_3 kullanımı ile renksizleştirme süreci yürütülmektedir. Bu sürece dair bilgiler aşağıdaki Eşitlik 5.3 ve Eşitlik 5.4 ile gösterilmiştir (Hujova, ve diğerleri, 2017).



Nadir toprak maddeleri diğer malzemeler ile kıyaslandığında sahip oldukları 'f' elektronu ile katmış oldukları üstün optik, elektrik ve magnetik özellikleri sayesinde önemli bir yere sahiptir (Li, ve diğerleri, 2007). Bu yüzden ki nadir toprak elementleri katılarak elde edilen cam kompozisyonları sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler, yüksek cam geçiş sıcaklığı, yüksek mikro-sertlik elastik modül değerleri ile fazlasıyla ilgi çekmektedir (Wang, ve diğerleri, 2011). Çoklu valansa sahip olan seryum oksit yüksek sıcaklıklarda $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ şeklinde denge reaksiyonları oluşturup Eşitlik 5.5'teki (Rai, ve diğerleri, 2009) gibi tepkime yaparak serus ve serik oluşumuna neden olur.

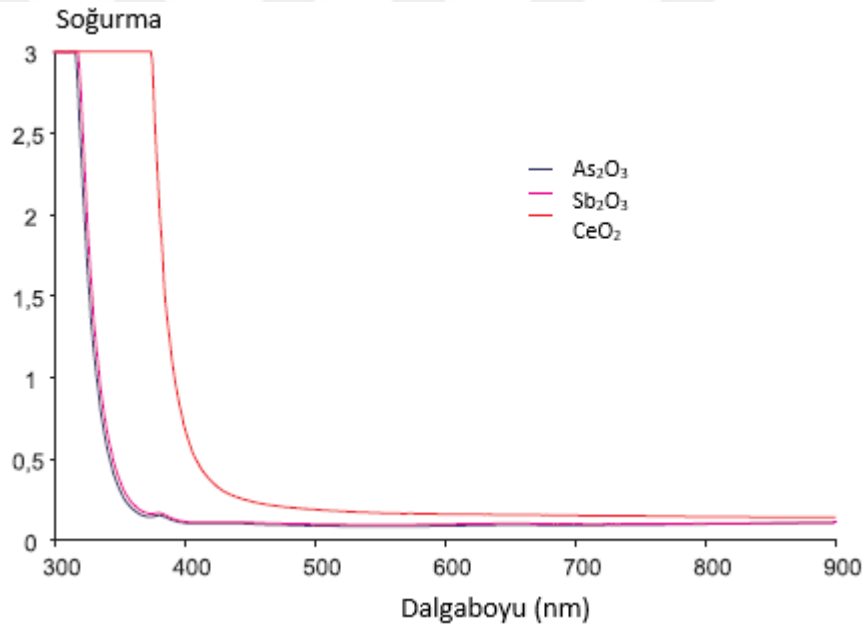


Bu valans değerlerine dair konsantrasyonlar katılan seryum oksitin konsantrasyonuna, cam kompozisyonuna ve redoks şartlarına bağlı olarak değişkenlik gösterir (Kalampounais, 2011). Cama seryum oksit katkısı dalgaboyunu daha geniş banda taşıyarak, Ce^{3+} konsantrasyonun da artmasıyla da dalgaboyunda hiçbir kesinti olmaksızın genişlemesine meydana gelir (Wang, ve diğerleri, 2014). Soda-Kireç-Kum camına nadir toprak içeriklerinin katılmasıyla bağlanmamış oksijen içeriği oranı arttırılır böylece her bir tetrahedron başına düşen bağlanmamış oksijen sayısı artışıyla da tetrahedron köşe başına düşen bağlanmamış oksijen sayısı düşürülür (Wang, ve diğerleri, 2011). Seryum oksit kullanımında Ce^{4+} valansına göre

daha etkin olan Ce^{3+} valansının içerik olarak fazla bulunmasıyla daha fazla serbest oksijen sağlanarak bağlanmamış oksijen sayısı artırılıp Si-O bağlarının parçalanması olayı hızlandırılmış olur (Wang, ve diğerleri, 2014).

Soda-Kireç-Kum camında kullanılan safsızlaştırıcı içerikler renk verici metalin denge reaksiyonlarında $Ce > Cu > Sn > As > Sb$ sıralamasıyla yükseltgenici etkilerde bulunurlar (Xiang, ve diğerleri, 1997). Görüldüğü üzere, oksitleme yeteneği açısından Seryum Oksit bileşimi Antimuan Trioksit bileşimine kıyasla üstünlük göstermektedir.

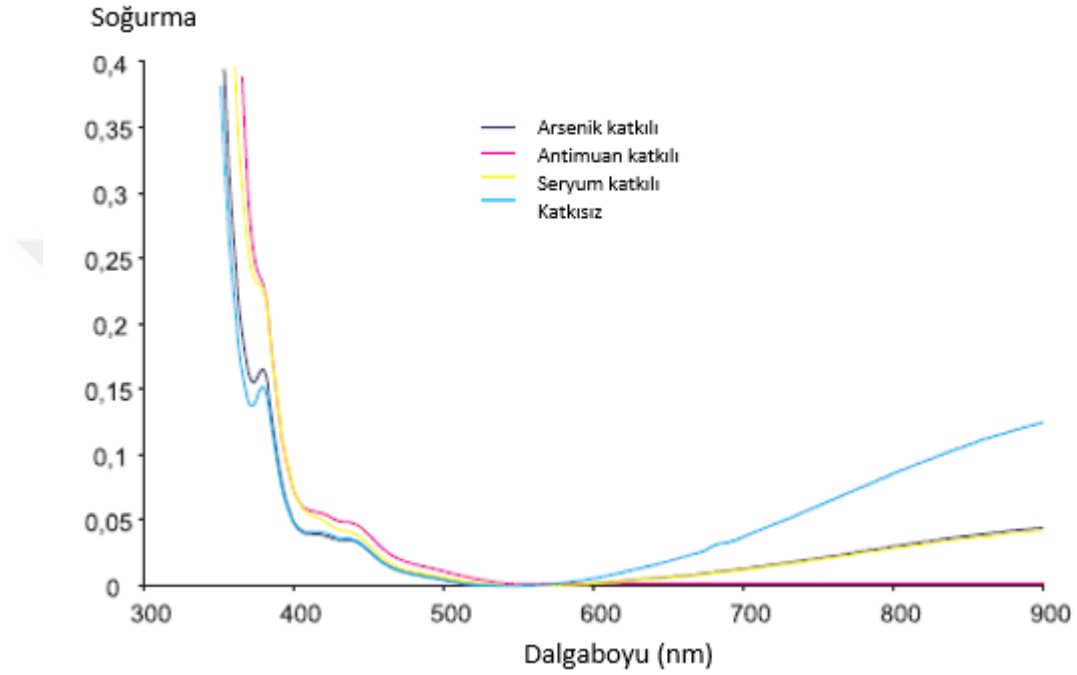
Şekil 5.3'te, renklendirici içerik bulunmayan ve safsızlaştırıcı içeriklere sahip camların absorpsiyon spekleri verilmiştir. Burada, seryum oksit kullanımı ile camın absorpsiyon aralığının görünür alana nasıl taşındığı görülmektedir (Stalhandske, 2000).



Şekil 5.3. Safsızlaştırma ajanları içeren fakat renksizleştirici ajan içermeyen camların soğurma kıyaslaması.

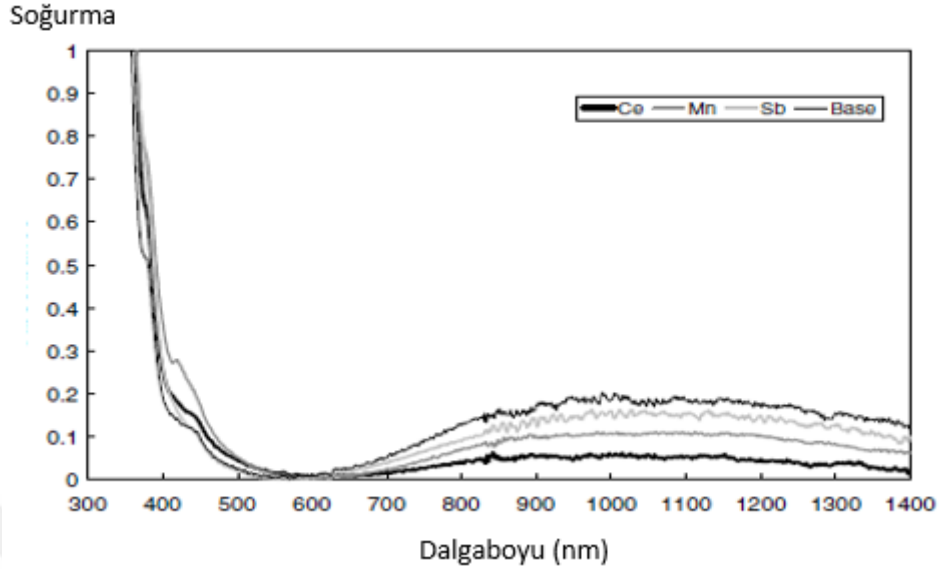
Seryum oksit çok güçlü maskeleyen safsızlaştırıcı bir içeriktir. Seryum oksit kullanımı ile solarizasyon özelliklerinin etkilenebileceği düşünülse de içerik katkısının kontrollü yapılması bunu ortadan kaldırmaktadır. Hatta, bazı çalışmalarda solarizasyon etkisini engellediği bile bulunmuştur (Chia, 2000). Şekil 5.4'te, molce % 0,5 demir içeriğine sahip dört farklı safsızlaştırılmış camın absorpsiyon spekleri görülmektedir. Safsızlaştırıcı katılmamış cam içeriğinde en yüksek oranda demir (III) içeriği görülürken bunun mavimsi yeşil renkte olduğu,

Antimuan Trioksit ve Arsenik Trioksit safsızlaştırıcı içerikli camlara bakıldığında hemen hemen aynı etkinin ortaya çıktığını, ve sarımsı yeşil rengin oluştuğu, Seryum oksit kullanımında ise tüm demir (II) içeriğinin demir (III) içeriğine dönüştürüldüğü görülmektedir(Stalhandske, 2000).



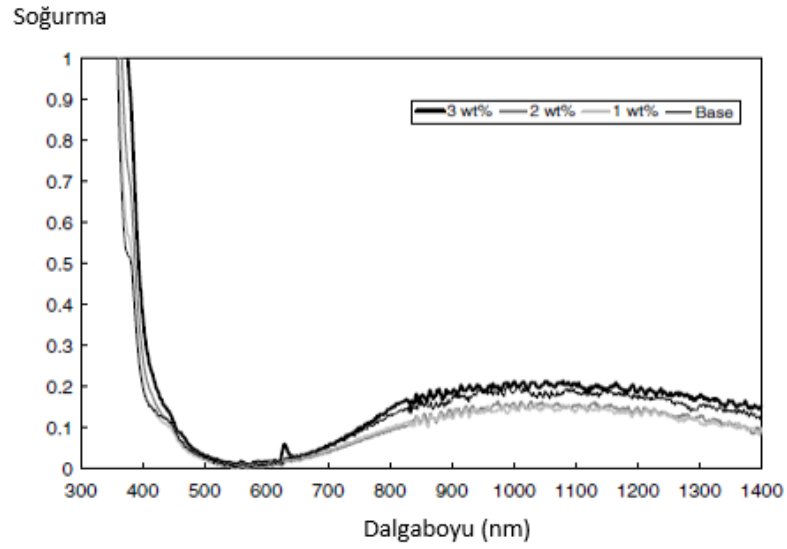
Şekil 5.4. Molce % 0,5 demir içerikli safsızlaştırıcı içermeyen, safsızlaştırıcı olarak antimuan, arsenik ve seryum içeren camın absorpsiyon spekleri.

Aynı şekilde, seryum oksit kullanımının daha iyi bir safsızlaştırma işlemi yaptığına dair çalışmalarda bulunan Donald ve arkadaşları (Donald, ve diğerleri, 2006) tatminkar sonuçlar elde etmişlerdir. Şekil 5.5'te kütlece %2 demir içeriği ihtiva eden camın içerisine seryum, mangan ve antimuan safsızlaştırıcı katarak etkileri tespit edilmiştir. Her bir denemede, kütlece %2 demir ihtiva eden cama ayrı ayrı, aynı miktarlarda safsızlaştırıcılar eklenmiş ve 1400°C'de ergitilme işlemi yapılmıştır. Kıyaslama konusunda, en yüksek demir (II) içeriği safsızlaştırıcı olmadan oluşturulan camda elde edilmiştir. Fe^{2+} pik absorpsiyonunda meydana gelen azalmalar her bir yükseltgeyici safsızlaştırıcının etkisini belirtmektedir. Antimuan oksitin en az etkide bulunduğu görülürken, seryum oksitin en iyi etkide bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. Kütlece %2 demir içeren cam karışımının yükseltgeyici içeriğine bağlı absorpsiyon spekleri.

Antimuan oksit, etkinliğinin konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle oldukça ilginç bir safsızlaştırıcı içeriktir. Şekil 5.6’da kütlece %2 oranında demir ihtiva eden camın 1400°C farklı miktarlarda antimuan oksit ile yükseltgenme çalışmaları görülmektedir. Fe^{2+} absorpsiyon piklerinde meydana gelen değişimler antimuan oksitin önceleri yükseltgenici etkide bulunurken konsantrasyonu arttıkça indirgeyici etkide bulunduğunu belirtmektedir. Ayrıca, antimuan oksit miktarı arttıkça UV absorpsiyon dalgaboylarının yüksek değerlere çıktığı görülmüştür (Donald, ve diğerleri, 2006).



Şekil 5.6. Kütlece %2 demir içeren Soda-Kireç-Kum camının farklı miktarlarda antimuan katkısı ile absorpsiyon spekleri.

Nihai camda yüksek oksidan koşulların oluşturulabilmesi için seryum oksit katkısının mutlaka bulunması gerekmektedir. Bu sayede Fe^{2+} içeriğinin tamamına yakını Fe^{3+} içeriğine dönüştürülür. Bu durum neticesinde elde edilen sarımsı renk tonunun fiziksel maskeleyesi çalışmaları için de yeter miktarlarda çinko selenit ve/veya kobalt oksit katılması sağlanarak nötral renk elde edilebilir. Çizelge 5.4, Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da K. A. Landa ve arkadaşlarının çalışmalarını yaparak 2010 yılında patentini aldığı temiz ve nötral cam kompozisyonu bulgularının verileri yer almaktadır (Landa, ve diğerleri, 2010). Çizelge 5.4 içerisinde renklendirici ajanlar ve buna bağlı olarak tercih edilebilecek oranlar bahsedilirken, Çizelge 5.5'te renk geçirgenliği ve tercih edilen aralıklar verilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde alınan sonuçlar ise Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Örnek renklendiriciler ve oksidan olarak seryum oksit.

İçerik	Genel	Tercih Edilen	Çok Tercih Edilen	Mükemmel
$\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.01-0.2%	0.01-0.15%	0.02-0.12%	0.04-0.1%
Kobalt Oksit	0.1-15ppm	0.3-10ppm	0.5-5ppm	0.5-3ppm
Seryum Oksit	0.005-1.0%	0.01-1.0%	0.01-0.5%	0.05-0.2%
Titanyum Oksit	0-0.5%	0-0.2%	0.001-0.05%	0.01-0.02%
Krom oksit	0-10ppm	0-8ppm	0-5ppm	1-5ppm
Cam Redoksu	≤ 0.12	≤ 0.10	≤ 0.08	≤ 0.05
%FeO	0.00001-0.05%	0.0001-0.001%	0.001-0.008%	0.001-0.003%

Çizelge 5.5. Örnek renk geçirgenliği ve solar karakteristikler.

Karakteristik	Genel	Çok Tercih Edilen	En İyi
Lta (görünür geçirgenlik)	$\geq 85\%$	$\geq 88\%$	$\geq 90\%$
UVgeçirgenliği (%UV)	$\leq 80\%$	$\leq 75\%$	$\leq 72\%$
L*(III. D65, 10deg. gözlemci	85-99	90-99	94-98
a*(III. D65, 10deg. gözlemci	-1,5 , +1,5 arasında	-1 , +1 arasında	-0,5 , +0,5 arasında
b*(III. D65, 10deg. gözlemci	-1,5 , +1,5 arasında	1 , +1 arasında	-0,5 , +0,5 arasında
Y(Ltc)	85-95	88-92	89-91
x	0.2-0.4	0.25-0.35	0.3-0.32
y	0.2-0.4	0.25-0.35	0.3-0.32

Çizelge 5.6. Renklendiriciler ve solar özellikler.

Element/Özellik	Örnek Numune
SiO ₂	72.78%
Na ₂ O	13.55%
CaO	8.43%
MgO	4.21%
Al ₂ O ₃	0.16%
K ₂ O	0.055%
Toplam Demir (Fe ₂ O ₃)	0.052%
Kobalt Oksit (Co ₃ O ₄)	1-2ppm
Seryum Oksit	0.14-0.15%
Cam Redoksu	0.02
%FeO	0.0013%
SO ₃	0.229%
TiO ₂	0.016%
Cr ₂ O ₃	3ppm
Lts (görünür geçirgenlik%)	90-91%

5.5. Vizkozite ve Isıl Genleşme Katsayısı

Camın vizkozite değeri ergitme, safsızlaştırma, şartlandırma ve tavlama süreçleri boyunca çok önemli bir özellik olarak yerini almaktadır. Artan atomik numaraları ile beraber azalan iyonik çapları nedeniyle Lantanit elementlerinde katyonik alan kuvvetleri de değişiklik göstermektedir. Bu da cam geçiş sıcaklığında, yumuşa sıcaklığındaki yoğunlukta, mikrosertlikte, elastik modülde ve ısı genleşme katsayısında değişimlere neden olmaktadır (Tang, ve diğerleri, 2010).

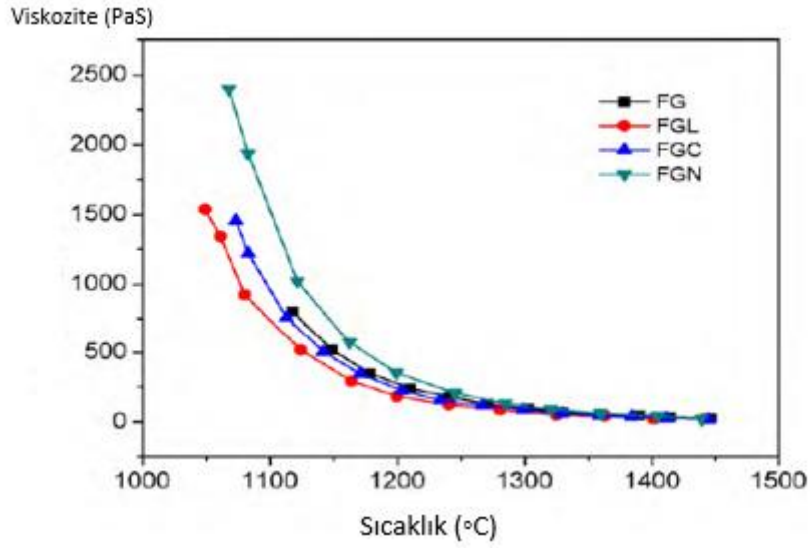
Çizelge 5.7’de, FG(nadir toprak elementi içermeyen), FGL (Lantanum oksit içeren), FGC (Seryum oksit içeren) ve FGN (niodyum oksit içeren) camlara dair ısı genleşme katsayısı, cam geçiş sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve katyonik alan kuvveti gösterilmektedir. Nadir toprak elementlerinin cam kompozisyonuna katılmasıyla, FGL, FGC ve FGN içeriklerinin ısı genleşme katsayısının FG’den daha yüksek olduğu çıkmaktadır. Cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklıkları noktasında ise FGC ve FGN içerikleri FG’den daha yüksektir (Tang, ve diğerleri, 2010).

Çizelge 5.7. İlgili nadir toprak elementlerine dair ısı genleşme katsayısı, cam geçiş sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve katyonik alan kuvveti.

Numuneler	$\alpha_x 10^{-6}$ (°C ⁻¹)	T _g (°C)	T _f (°C)	KAK (Å ⁻²)
F-G	7.67	594	663	-
F-GL	8.03	590	656	2.67
F-GC	8.01	608	674	2.81
F-GN	7.88	612	683	3.03

Camlar ısı genleşme durumu ısıl tütüşimlerin şiddeti ile kontrol edilmektedir. Cam ağ yapı katılığı arttıkça tütüşimler azalmaktadır. Bağlanmamış oksijen sayısındaki artış bağ kuvvetinin zayıflatarak ısı genleşme katsayısının artışı sağlamaktadır, fakat ağ yapıcı katyonun koordinasyon sayısındaki değışimler cam yapısının çeşidine göre ısı genleşme katsayısını artırım ya da azaltım yönünde etki vermektedir (Lofaj, ve diğerleri, 2004). Katılan nadir toprak elementinin çeşidine bağlı olarak bağlanmamış oksijen sayısı değışiklik göstermekle birlikte Si-O bağ uzunlukları dolayısıyla da bağ kuvvetleri değışmektedir. Bu sebeplerdendir ki FGL, FGC ve FGN camlarının ısı genleşme katsayıları FG camından fazla çıkmıştır (Tang, ve diğerleri, 2010).

Şekil 5.7’de yüksek sıcaklıklarda ölçülen FG, FGL, FGC ve FGN camlarına ait vizkozite değeri Pa.s cinsinden verilmiştir. Rahatlıkla görülebileceği üzere sıcaklık artışıyla birlikte tüm camların vizkozitesi artmaktadır. Bunun yanında, camlar arasındaki vizkozite artışları FGN>FG>FGC>FGL olmaktadır, yani lantanum oksit ve seryum oksit katkıları vizkoziteyi düşürürken niodyum oksit vizkoziteyi arttırmaktadır (Tang, ve diğerleri, 2010).



Şekil 5.7. Sıcaklığa bağlı farklı nadir toprak içerikli camlara ait vizkozite.

Nadir toprak içerikli bileşimlerin katkısıyla vizkozite ve ısı genleşme özelliklerinin değişimi noktasında ;

- (i). Nadir toprak içeriklerinin katılmasıyla birlikte Soda-Kireç-Kum camlarında ısı genleşme katsayıları artış gösterirken, katyonik alan kuvvetinin artması ise (nadir toprak içeriklerindeki farklılıklar sebebiyle) ısı genleşme katsayısı azalmaktadır.
- (ii). Lantanum oksit ve seryum oksit içeriklerinin camda bulunmasıyla vizkozite ve eritme sıcaklığı düşmektedir.
- (iii). Katyonik alan kuvvetinin artması cam geçiş sıcaklığının ve yumuşama sıcaklığının da artmasına sebep olur.

6. MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan cam kompozisyonu züccaciye tip ürünlerde tercih edilen soda-kireç-kum cam türüdür. Kullanılan katkılar ise antimuan trioksit ve seryum oksit hammaddeleridir. Cam kompozisyona ilave edilen katkılar antimuan trioksit (Sb_2O_3) Suda Maden firmasından ve seryum oksit (CeO_2) Kalpesh firmalarından temin edilmiştir. Cam kompozisyon ve katkıların Glass Technology Services akredite analiz kurumu bünyesinde kimyasal analiz testleri yaptırılmıştır. Kompozisyon ve katkıların oksit içerikleri ve oranları Bruker S4 Pioneer XRF cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan oksit katkıların tane boyut dağılımında analiz sonuçları tedarikçi firmalardan alınmıştır. Katkılanan oksitlerin tane boyut dağılımları Malvern Instruments marka Mastersizer 2000 model cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Cam kompozisyonun hazırlanmasında cam türü züccaciye ürünlerin üretiminde kullanılan soda-kireç-kum camına göre harman bölümünde depolanan hammaddelerin reçete değerlerine uygun olarak otomasyon sistemiyle tartımları yapılmakta ve sonrasında karıştırma işlemi ile reçetenin homojenleşmesi sağlanmaktadır. Homojen şekilde hammaddelerin karışımı sağlanan cam reçetesi cam ergitme fırınına gönderilir. Cam kompozisyonun ergitilmesinde rejeneratif tipte, iki gözlü arkadan ateşlemeli yakıt olarak doğalgaz yakılan fırın kullanılmaktadır. Bu ergitme fırınında sürekli ergitme şartları altında eritilen cam kompozisyonun sürekli ergiyik halde kalması sağlanır. Akabinde afinyasyon ve şartlandırma aşamalarından geçen ergiyik cam kompozisyon ürün tipine göre şekillendirilme için cam imalat makinelerine aktarılır. Denemelerde üretimde cam kompozisyonunun değişmemesi nedeniyle işletme aşamasında cam kompozisyona antimuan trioksit ve seryum oksit katkıları ilave edilerek, büyük ölçekli üretimlerle çalışmalar yapılmıştır. Üretim bünyesinde soda-kireç-kum cam türü karışım sürekli aynı kalmakla beraber sadece antimuan trioksit ve seryum oksit katkıların ilave miktarları değiştirilmiştir. Farklı oranlarda katkılanan cam kompozisyonlarının üretimi sırasında belirli aralıklarla üretim hattından cam örnekler alınarak ana kütleyi temsil edecek şekilde numuna alma yöntemi uygulanmıştır. Hazırlanan cam kompozisyona ilave edilen katkı türüne ve oranlarına göre her reçetenin kodlamaları yapılarak Çizelge 6.1’de reçeteye göre kodlamalar verilmiştir. Karışım oranları üretim sırasında alınan ürün örneklerine bağlı olarak ürün özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla analiz sonuçlarına göre yapıldığı için standart bir artış oranında katkı yapılmamıştır.

Çizelge 6.1. Hazırlanan cam karışımların oranları ve kodlamaları.

Kodlama No	Katkı türü	Kütlece Katkı Oranı (/10 ⁵)
A200	Sb ₂ O ₃	1,65
A220		1,80
A230		1,95
A240		2,10
S400	CeO ₂	3,30
S450		3,75
S500		4,15
S800		6,75

Katkılı cam ürün örneklerinin üretim sırasında belirli aralıklarla üretim hatlarından alınarak bu örneklerin analizleri yapılmıştır. Alınan cam ürün numuneleri analizlere uygun olması için kesme işlemine tabi tutulmuştur. Üretimde alınan cam numuneleri 10x10x40mm boyutlarında kesilerek renk ölçümlerinde, 10x10x20 mm boyutlarında kesilerek faz analizlerinde, 10x10x10 mm boyutlarında kesilen örnekler ise FTIR analizlerinde kullanılmak amacıyla hazırlanmıştır. Renk ölçümleri Perkin Elmer Lambda 650S marka cihaz kullanılarak 190-800 nm dalgaboyu aralığında ölçümler yapılmıştır. Cam örneklerin faz analizi için XRD analizi Dumlupınar Üniversitesi bünyesinde bulunan Rigaku Rint 2000 marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizlerinde Dumlupınar Üniversitesinde bulunan Bruker Alpha marka cihaz kullanılmıştır. Katkılı cam örneklerin (Fe²⁺)/ (Toplam Fe) oranları Glass Technology Services akredite analiz kurumunda yaptırılmıştır. Bu analiz yönteminde öncelikle Shimadzu UV-Vis-NIR-3600 kullanılarak Fe²⁺ absorpsiyonu bulunarak sonrasında Bruker S4 Pioneer cihazı yardımıyla XRF analizi yapıp toplam Fe tespit edilmiştir.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

Sürekli üretim süreci kapsamında elde edilen seryum oksit ve antimuan trioksit katkılanmış ürünlerin UV ışık altında cam bardak örneklerinin Şekil 7.1 ve cam kavanoz örneklerinin görünüşleri Şekil 7.2’de verilmiştir. UV ışık altında cam malzemelerin parlaklığı normal ışık altında tutulan örneklerle göre daha belirgin olarak görülebilmektedir. Şekil 7.1’de verilen cam bardak ürünler sol taraftaki örneğe Antimuan Trioksit katkılanarak ve sağ taraftaki örneğe ise Seryum Oksit katkılanarak üretilmiştir. Seryum oksit katkılanmış örneklerin UV ışık altında parlaklığı antimuan katkılı örneklerle göre daha parlak olmaktadır.



Şekil 7.1. İki farklı oksit katkı içeren cam bardak ürünlerin UV ışık altında görüntüleri.

İki farklı oksit katkılı cam kavanoz ürün örneklerinin UV ışık altında görünümü ve parlaklığı da cam bardak örneklerle benzer şekilde seryum oksit katkılı örneklerde (sağ taraf) daha parlak olmakta ve seryum oksit katkısının antimuan oksit katkılı ürünlere göre parlaklığının daha belirgin olarak yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.2). Bardak ve kavanoz cam ürünlerin oksit katkılı örneklerinde gözle bakıldığında görsel olarak antimuan oksit katkılı cam ürünlere göre (sol taraf) seryum oksit katkılı olan ürünlerin (sağ taraf) göre daha parlak ve şeffaflığının daha belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 7.2. İki farklı oksit katkı içeren cam kavanoz ürünlerin UV ışık altında görüntüleri.

Antimuan oksit ve seryum oksit katkılı üretilen cam ürünlerden üretim bandında numune alma yöntemlerine uygun olarak ana kütleyi temsil edecek şekilde alınan örneklerin karakterizasyonları yapılmıştır. Alınan örneklere uygulanan analiz yöntemleri ve elde edilen sonuçlar aşağıda başlıklar altında açıklanarak verilmiştir.

7.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Çalışmalarda kullanılan züccaciye cam ürünlerde temel alınan karışımın içerdiği oksit oranlarını gösteren kimyasal analizi Çizelge 7.1’de verilmiştir. Cam ürünlerin karışımları ve içerdikleri oksit oranları her üretici için ticari bir gizliliğe sahip olmakta, bu nedenle de ticari rekabet şartlarından dolayı analiz değerleri içerdiği belirli oksit oranları verilirken belirli aralıklarda verilmektedir. Bu çalışmalarda da kullanılan cam karışımın oksit içeriği belirli aralık değerlerde verilmiştir. Cam ürünlerde renk veren pigment atomların bulunması, ürün rengini ve

görselliğini bozması nedeniyle istenmemektedir. Çalışmalarda kullanılan cam karışımında Fe_2O_3 içeriği % 0,03 oranı altındadır. Alkali oksit içeriği cam ürünlerde daha çok ergitme sağlanması ve ergiyeğin vizkozitesinin şekillendirme yöntemine göre ayarlanmasında üretim yöntemine göre değişim göstermektedir. Alkali oksit içeriği cam karışımının ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) olarak yaklaşık % 15 oranındadır. Cam ürünlerin sadece alkali oksit içermesi ürünün kullanım sırasında dayanımını ve çizilmelere karşı yeterinde sertliğini sağlayamamaktadır. Bu nedenle dayanım ve çizilmelere karşı sertliğinin artırılması amacıyla toprak alkali oksitlerle birlikte Al_2O_3 oranlarının da belirli aralıklarda olması gerekmektedir. Kullanılan cam karışımının toprak alkali oranı ($\text{CaO}+\text{MgO}$) yaklaşık % 13 oranındadır. Ayrıca Al_2O_3 içeriğinde en fazla % 2 oranına kadar değişebilmektedir. Ticari soda-kireç-kum cam ürünlerde kompozisyon oranları her işletmede değişmektedir. Bu değişimin temel nedeni ise, ergitme fırın tasarımlarının her işletmede farklı olması ve şekillendirme makinelerinin devir/dakika hızlarının değişkenliği nedeniyle üretime uygun karışımların gerekliliğidir.

Çizelge 7.1. Numunelere ait kimyasal analiz sonuçlarının yüzdesel aralıkları.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3
71,0-72,0	1,5-1,6	0,02-0,03	8,1-8,5	3,5-3,9	14,1-14,5	<0,33	<0,11	0,15-0,25

Çalışmalarda cam kompozisyona katkılanan antimuan trioksit ve seryum oksit katkılarının kimyasal analizleri Çizelge 7.2’de verilmiştir. Kullanılan katkılar min % 99,0 saflıkta oksit içeriğine sahiptir. Antimuan trioksit ve seryum oksit hammaddelerinin verilen kimyasal analiz sonuçlarının yanında ayrıca tedarikçi firmanın siparişlerde kullandığı ürün kodu olan LOT numaraları da verilmiştir. Her iki oksit katkı hammaddesi de yüksek saflıktadır. Ayrıca katkı hammaddeleri sağlık açısından zararlı etkilere sahip elementlerden olan Pb, Cl, vb. safsızlıkları eser oranlarda içermekte ve bu elementlerin oranları kabul edilebilir sınırlarda bulunmaktadır.

Çizelge 7.2. Kullanılan katkıların kimyasal analiz sonuçları.

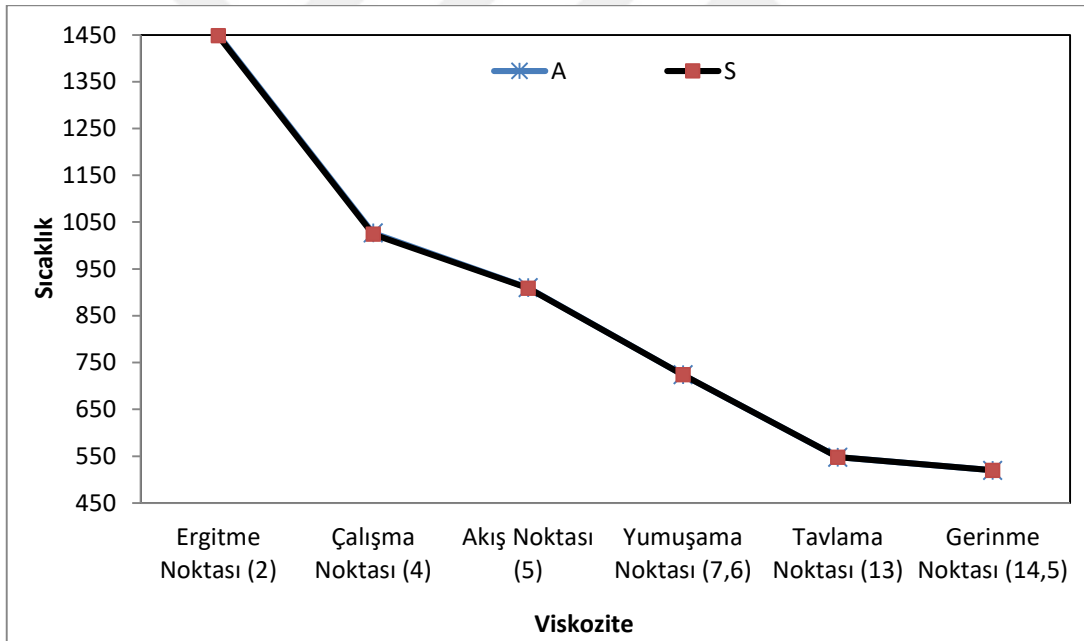
Katkı Adı	Sb_2O_3	CeO_2	As	Pb	Fe	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Cl	SO_4	LOT
Antimuan Trioksit	99,90	-	0,0055	0,0005	0,0002	-	-	-	-	-	150715
Seryum Oksit	-	99,00	-	-	-	0,005	0,010	0,030	0,078	0,040	170511

Kimyasal analiz sonuçları kullanılarak cam özelliklerinin ve viskozite eğrilerinin oluşturulmasında hesaplamalar ILIS Batchmaker ® yazılım programı kullanılarak yapılmıştır. Batchmaker yazılım programı kullanılarak elde edilen sonuçlara göre katkılı camların katkı türüne göre belirlenen özelliklerinin rakamsal değerleri Çizelge 7.3’de verilmiştir. Her iki oksit katkısının cama katkılanması ile camın özelliklerinde benzer davranışlara sahip olduğu belirlenmiştir. Üretimde antimuan trioksitte ve seryum oksitte katkılanması durumunda herhangi bir üretim sıkıntısı yaşanmayacağı görülmüştür.

Çizelge 7.3. Katkılanmış cam ürünlerin özellikleri hesaplamaları.

Cam Özelliği	Birim	Antimuan Trioksit	Seryum Oksit
α	1E-6/K	9,30	9,36
I.Ş.D.	K	107	107
ρ	g/cm ²	2,4970	2,4990
n		1,5189	1,5196
Y	1,00E-04	87,76	87,89
A.N.		59,12	59,08
K.D.	ml 0.01 M HCl	0,72	0,75
K.D.	$\mu\text{g Na}_2\text{O/g}$	232	234
H.S.		3	3
E	GPa	73,43	73,35
G	GPa	29,83	29,82
B	GPa	45,45	45,27
v		0,2308	0,2300
M.I. (20°C)	J/(mol K)	48,5	48,6
M.I (800°C)	J/(mol K)	84,1	84,0
B.I. (20°C)	J/(kg K)	809	809
B.I. (800°C)	J/(kg K)	1401	1399
Y.G. (1300°C)	mJ/m ²	319,7	319,2
T _s	°C	1010	1008
Ç.A.İ.		174	176
P.A.İ.		468	470
C.İ.		14	16
B.M.H.	%	106,9	107,1

Cam kompozisyona katkılanan oksitlerin camın özelliklerinin birbirine yakın değerlerde ve birbirine benzer değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Cam kompozisyona katkılanan katkılarla cam özelliklerinde oluşan çok küçük bazı nispi farklar olmasına rağmen bu küçük değişimlerin toleranslar dahilinde değerlendirilebileceği düşünülmektedir. Katkılanan oksitlere bağlı olarak cam kompozisyonların Batchmaker yazılım programı kullanılarak hesaplanan viskozite eğrileri birbirine çok yakın değerlerle üstüste eğrilerin olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.3). Viskozite eğrilerinin her iki katkıyla üst üste olmasının üretim süreçlerinde ergiyik camın akışında ve ürünlerin şekillendirilebilmesinde herhangi bir farklılık olmayacağını göstermektedir. Her iki katkıyla cam ürünlerin üretiminin yapılmasında herhangi bir sıkıntı yaşanmaması ve her iki farklı katkıli cam ürünlerin rahatlıkla şekillendirilerek üretilmesinde bu hesaplanan sonuçlarla birbirini doğrulamıştır.

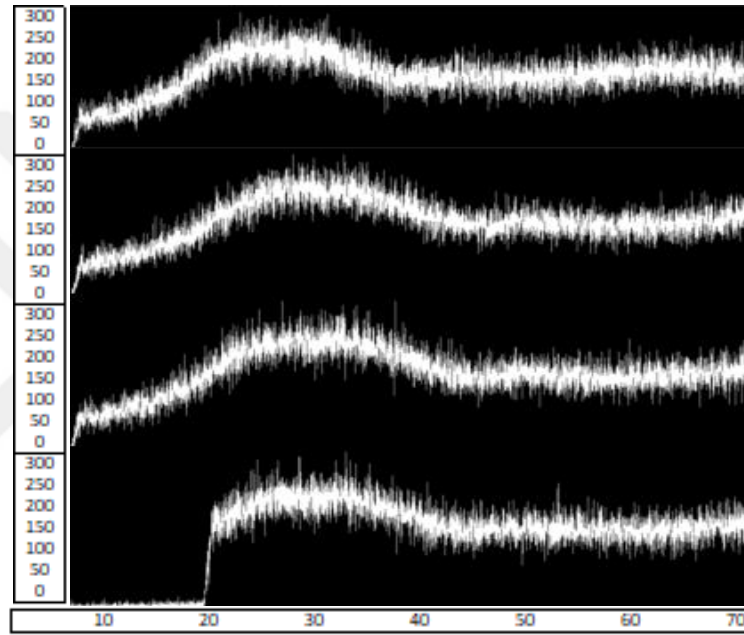


Şekil 7.3. İki farklı katkıli cam kompozisyonlarının hesaplanan viskozite eğrileri ((A) Antimuan Trioksit; (S) Seryum Oksit).

7.2. X-Işını Kırınım Sonuçları

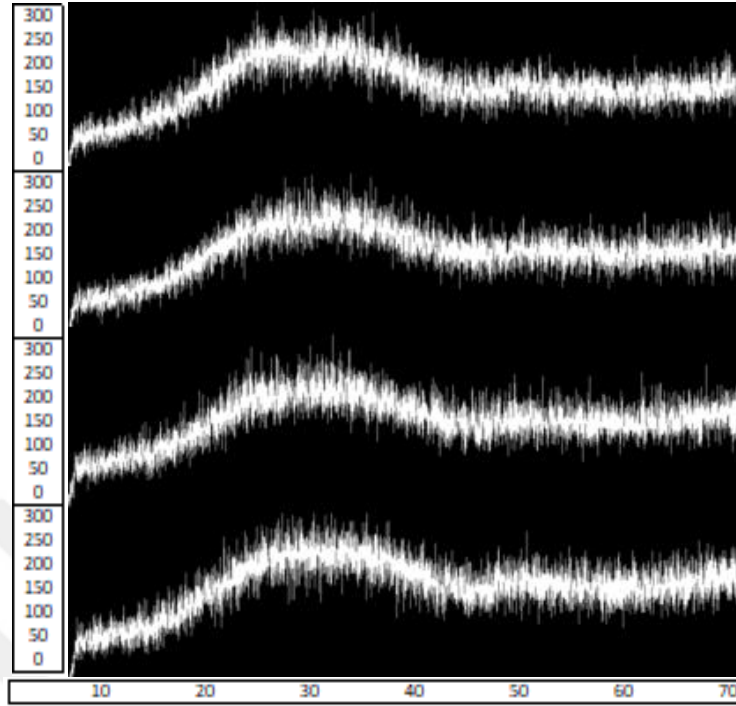
Cam kompozisyona katkılanan antimuan trioksitli cam örneklerin numunelerinin X-ışını kırınım paternleri Şekil 7.4 ve seryum oksitli cam örneklerin X-ışını kırınım paternleri Şekil 7.5'te verilmiştir. Her iki oksit katkısının farklı oranlarda cam kompozisyona katkılanması ile

amorf fazın yanında herhangi bir farklı faz oluşumu olmadığı belirlenmiştir. Antimuan katkılı cam kompozisyonlarda artan katkı oranıyla amorf fazın göstergesi olan 19-45° aralığındaki kamburlaşmanın başlangıç değerinin küçük derecelerde azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca en düşük oranda katkılı örneğin amorf fazı gösteren kamburluğunun yayvan yani daha geniş yayılımında olurken en yüksek ilave oranında ise amorf fazın kamburluğunun daha daraldığı ve pik şiddetinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 7.4).



Şekil 7.4. Antimuan oksit katkılı cam örneklerin X-Işını Kırınım paternleri (yukarıdan aşağıya A200, A220, A230, A240).

Seryum oksit ilaveli cam örneklerinin piklerinin antimuan oksit katkılı örneklerle göre daha belirgin amorf fazı gösteren kamburlaşmaya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.5). Seryum oksit katkılı cam örneklerdede amorf fazın dışında herhangi bir faz oluşumu olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 7.5. Seryum oksit katkılı cam örneklerin X-Işını kırınım paternleri (yukarıdan aşağıya S400, S450, S500, S800).

7.3. Katkıların Tane Boyut Dağılım Sonuçları

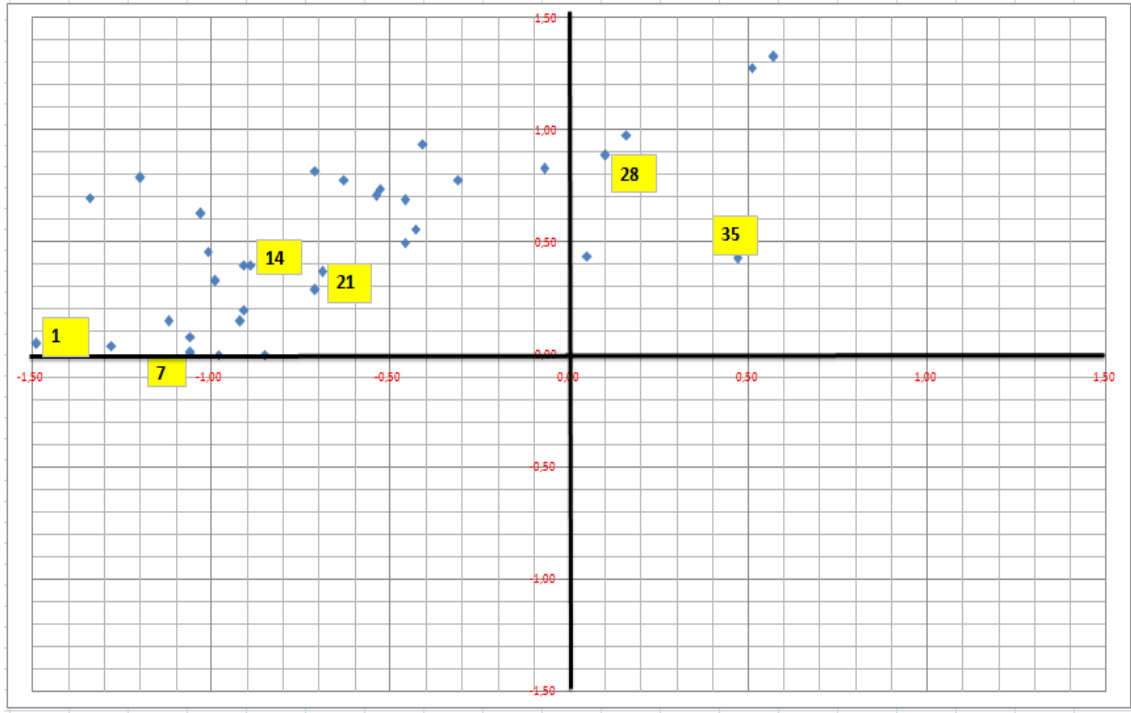
Cam kompozisyona katkılanan Suda Maden ve Kalpesh firmalarından alınan antimuan trioksit (Sb_2O_3) ve seryum oksitin (CeO_2) tane boyut dağılımları Çizelge 7.4’te verilmiştir. Antimuan oksit katkısının tane boyutunun seryum oksit katkıdan daha küçük boyut dağılımında olduğu belirlenmiştir. Katkıların % 50 oranının antimuan trioksitte yaklaşık $2,4\mu\text{m}$ ve seryum oksitin ise $8,3\mu\text{m}$ altında olduğu tespit edilmiştir. Her iki katkının tane boyutlarının % 90 oranının ise antimuan oksitte yaklaşık $5\mu\text{m}$ ve seryum oksitin $23\mu\text{m}$ altında olduğu, seryum oksitin antimuan trioksitte göre yaklaşık 3 kat daha iri boyutta olduğu belirlenmiştir. Antimuan trioksit katkısının seryum oksit katkısına kıyasla daha ince taneli olması nedeniyle üretimde kullanımında, proses şartları esnasında, harman oluşumu sürecinde, örneklerin tartım ve boşaltımında çalışma ortamında hafif tozlanma oluşturduğu, ince taneli olması nedeniyle de tozlanmayı önleyici tedbirlerin alınması gerekliliği görülmüştür. Ancak, kullanım miktarı göz önüne alındığında basit önlemlerle bu problemin ortadan kaldırılabilceği belirlenmiştir.

Çizelge 7.4. Katkıların tane boyut analiz sonuçları.

Katkı türü	Oransal dağılıma göre tane boyutu (μm)		
	D (0,10)	D (0,50)	D (0,90)
Antimuan oksit	1,093	2,359	4,960
Seryum oksit	2,037	8,304	23,309

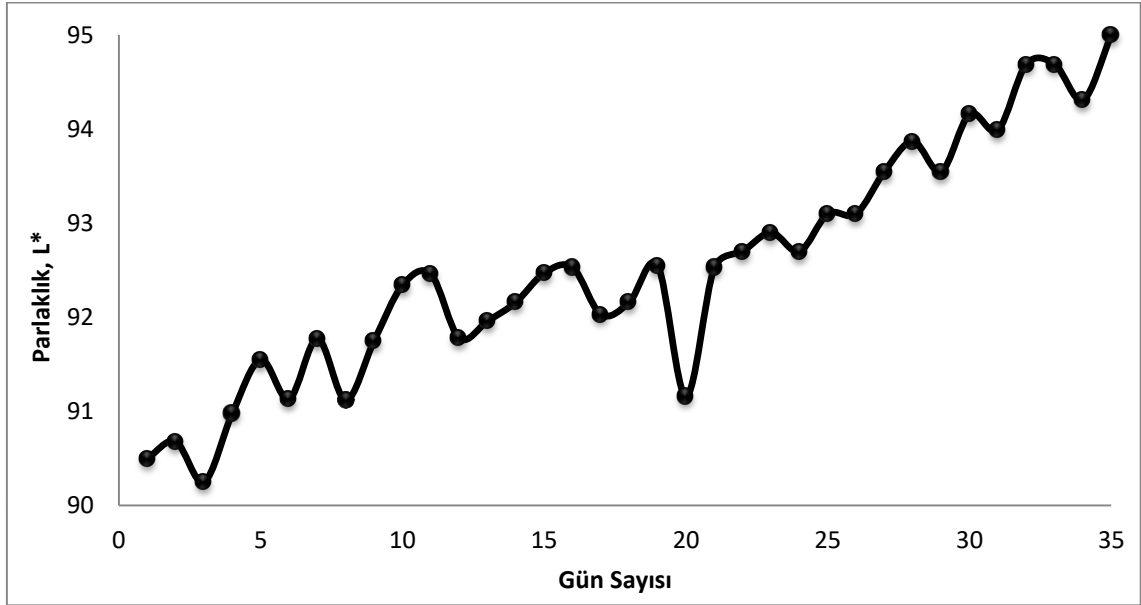
7.4. Katkılı Örneklerin Renk Ölçüm Sonuçları

Cam ürünlerde renk veren pigment atomların bulunması camın görseelliğini bozan bir unsur olması nedeniyle mümkün olduğunca temiz hammaddeler kullanılmaktadır. Ancak yine de çok eser oranlarda renk veren elementlerin bulunması camın rengini etkilemektedir. Katkılı örneklerin renk değerleri UV spektrofotometre cihazı kullanılarak $L^*a^*b^*$ renk koordinatları ölçülerek grafikleri çizilebilmektedir. Renk ölçümleri üretimi yapılan seryum oksit ilaveli cam ürünlerden belirli aralıklarla örnekler alınarak belirli bir süre üretimle paralel ölçümler yapılmıştır. Katkılı örneklerin 35 günlük üretim süresince üretilen ürünlerden elde edilen renk değerlerini gösteren a^* ve b^* ölçüm sonuçları Şekil 7.6'da verilmiştir. Renk değerlerinin seryum oksit katkı cam ürünlerin üretimin başladığı ilk günlerde yeşil-sarı bölgede yeşile daha yakın bulunan renk değerlerinin seryum oksit kullanımıyla ve katkı oranının artırılması ile birlikte cam ürünlerinin renk değerlerinin yeşil-sarı bölgede sarı bölgeye doğru renklerin değişim gösterdiği ve seryum oksit katkısının üretimde elde edilen örneklerin renk değerlerine göre ayarlanması ile sarı-kırmızı (pembe olarak da değerlendirilir) bölgede sarı bölgeye yakın cam ürünlerin renklerinin değişimiyle uygun renk dağılımında ürünler elde edilmiştir.



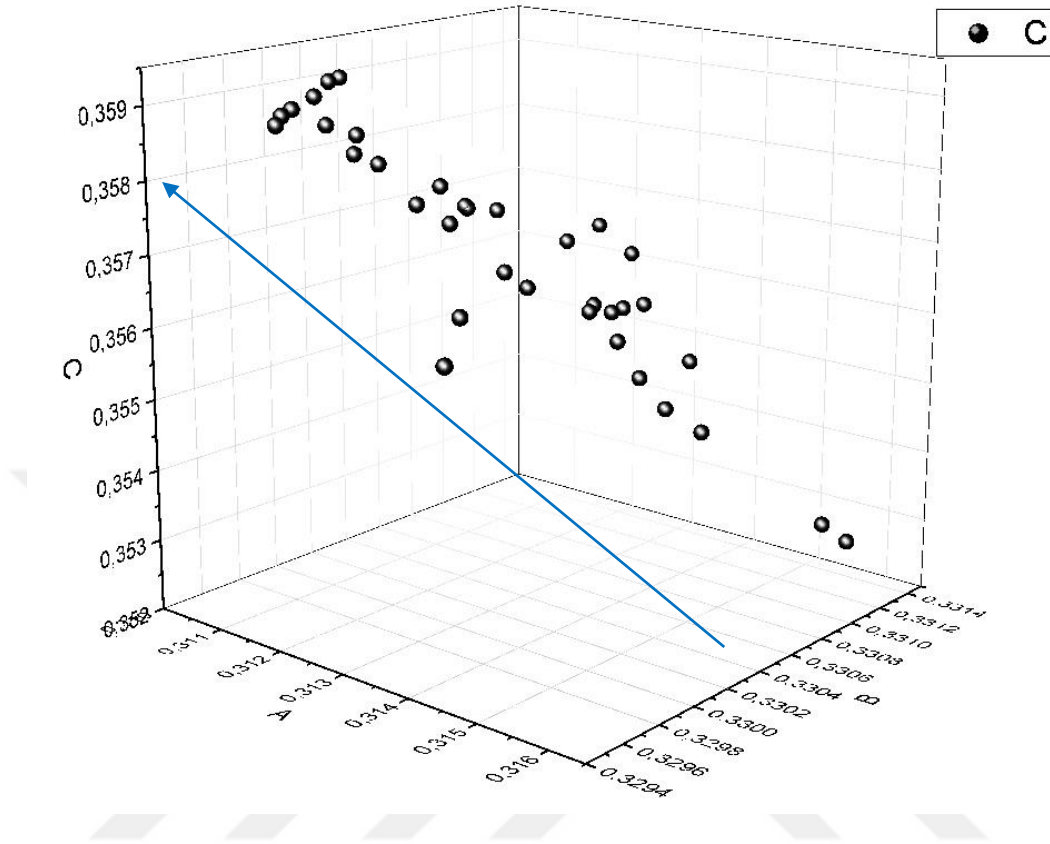
Şekil 7.6. Seryum oksit katkılı 35 günlük üretim sürecinde ürünlerin a* ve b* renk değerleri.

Üretimde seryum oksit katkılı cam örneklerin 35 günlük üretim sürecinde alınan örneklerinin ölçülen parlaklığı gösteren L^* değerleri günlük üretime göre Şekil 7.7’de verilmiştir. Üretimde düşük oranlarda katkılanan seryum oksit ilavesiyle cam ürünlerin rengi yeşil bölgede olurken artan katkı oranı ile cam ürünlerin renkleri sarı-kırmızı bölgede sarı renge doğru değişimiyle aynı şekilde beyazlık olan L^* değeri de artış göstermiştir. Parlaklık değeri L^* düşük katkı oranlarında üretimin ilk aşamalarında ortalama olarak 90 değerinde ölçülürken artan seryum oksit katkısıyla bu değerin yaklaşık 95 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Artan seryum oksit katkısı ile beyazlık değerinin artış göstermesi cam ürünlerde seryum oksit katkısının hem renk değerlerine hem de beyazlık değerlerinde önemli etkisi olduğunu göstermiştir.



Şekil 7.7. Seryum oksit katkılı 35 günlük üretim sürecinde ürünlerin parlaklık değerleri.

Seryum oksit katkılı üretilen cam ürünlerin 35 günlük üretim sürecinde alınan örneklerinin renk değerlerinin XYZ koordinat değerlerine çevrilerek hesaplanan sonuçları Şekil 7.8’de grafiksel olarak verilmiştir. Üretilen cam ürünlerin 300 nm üstünde koordinat değerlerinde olduğu ve z-ekseni yönünde artış eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

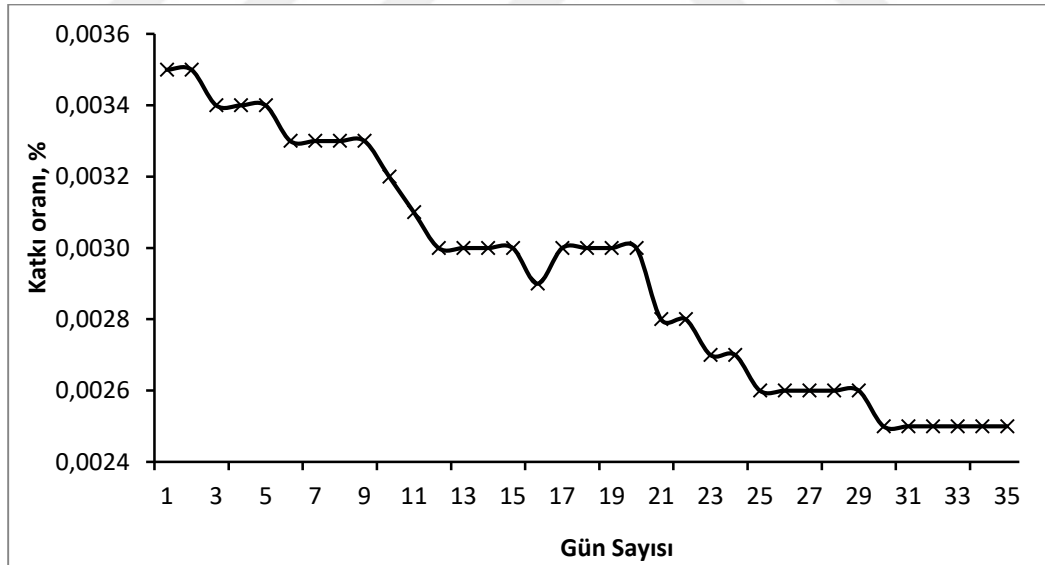


Şekil 7.8. 35 günlük üretim sürecinde üretilen cam ürünlerin XYZ değerleri .

7.5. Fiziksel Renksizleştirici Katkıların Kullanım Oranlarının Sonuçları

Cam ürünlerde renk değişiminde pigment elementlerin etkisinin minimize edilmesi amacıyla kullanılan katkılarla renk değerleri belirli renk bölgelerine doğru değiştirilebilmektedir. Ancak tamamen renk değerlerinin görsel olarak ortadan kaldırılması ya da azaltılmasında ürünün renk koordinatlarının beyaz bölgeye doğru kaydırılmasında karşıt renklerin belirli oranlarda katkılanarak ürünün orta bölgeye yani beyaz renk bölgesine doğru ulaşması sağlanmaktadır. Cam ürünlerin seryum oksit katkılanması ile renk değerlerinin sarı bölgeye doğru kayması nedeniyle ürün renklerinin beyaz renk bölgesine ilerlemesinde mavi renk tonu sağlayan katkı kullanılarak sarı renk değerlerinin mavi bölgeye doğru kaydırılarak ürünlerin renklerinin beyaz bölgeye kaydırılması sağlanıp ürünlerde şeffaflığın artırılması ve görsel görünümünün kalitesinin artırılmasıyla renk stabilitesinin eldesi hedeflenmiştir. Bu amaçla katkılanan iki katkının $ZnSeO_3$ ve CoO katkıların üretimde seryum oksit katkılı cam ürünlerin üretimi sırasında yapılan ölçümlere göre katkı oranları ölçülerek uygun katkı

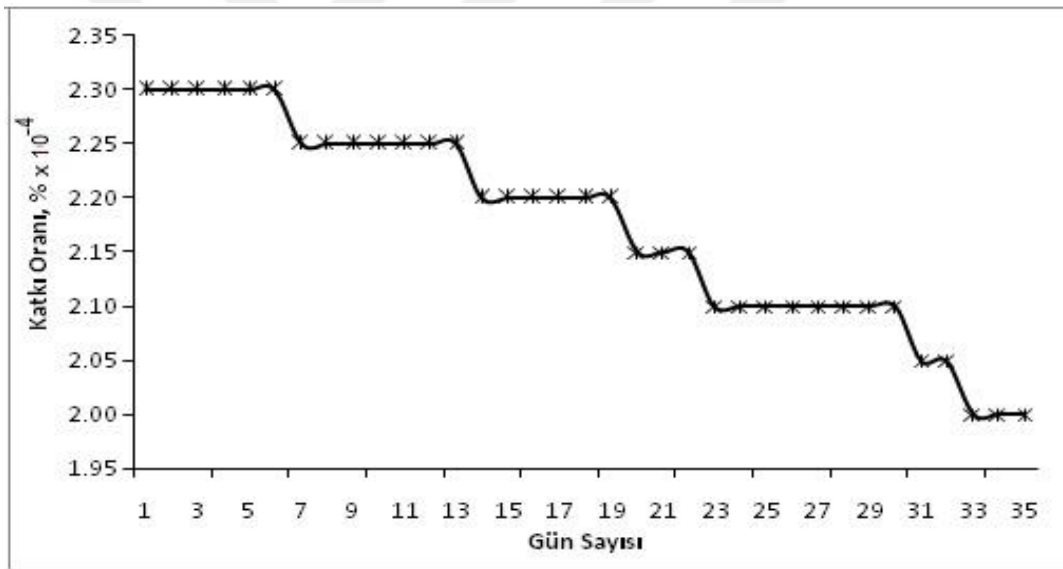
oranlarının belirlenmesi için elde edilen sonuçların günlük üretime göre katkı oranları grafikleri çizilmiştir. Renk stabilitesi sağlanması amacıyla ağırlıkça katkılanan $ZnSeO_3$ katkı oranlarının günlük üretime göre kullanım oranları Şekil 7.9'da verilmiştir. Günlük üretimlerde alınan seryum oksit katkılı cam örneklerin renk ölçümlerine göre katkı oranları azaltılarak uygun katkı oranının % 0,0025 oranlarında sabitlendiği belirlenmiştir. Bu katkı oranı üretim sürecinde ürünlerin renk ölçümlerine göre her ölçüm sonrası üretimde azaltılarak nihai oranların uygun olduğu ve kabul edilebilir görselliğin sağlandığı katkı oranı olarak $ZnSeO_3$ için % 0,0025 ilavesinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Buna göre seryum oksit katkılı cam ürünlerde renksizleştirici olarak kullanılan $ZnSeO_3$ katkısının azaltılması gerektiğini göstermiştir. Cam ürünlerde seryum oksit kullanımı ile renksizleştirici olarak kullanılan $ZnSeO_3$ katkısının kullanım oranlarını azaltıcı etki göstermiş ve bu katkının kullanım oranını seryum oksit yaklaşık % 29 oranında azaltmıştır. Cam ürünlerde seryum oksit kullanımı ile renksizleştirici olarak kullanılan katkının yaklaşık üçte bir oranında azalmasını sağladığı bunun da maliyetlerde önemli azalmaya neden olacağı belirlenmiştir.



Şekil 7.9. Seryum oksit katkılı cam üretiminde günlük üretime göre $ZnSeO_3$ kullanımı.

Cam ürünlere katkılanan seryum oksit katkısı ile renk değerlerinin sarı renk bölgesinde olması nedeniyle renksizleştirici karşıt renk olarak katkılanan CoO ilave oranları 35 günlük ölçümlerle belirlenmiştir. Üretimden alınan örneklerle göre CoO katkı oranları her üretimde renk ölçümlerine göre ayarlanmış ve 35 günlük üretim sürecinde optimum ağırlıkça katkı oranının

belirlenmesi amacıyla yapılan ölçüm değerlerinin gün sayısına göre değerleri Şekil 7.10'da verilmiştir. Seryum oksit katkılı camlarda renksizleştirici olarak kullanılan kütlece CoO katkı oranlarının belirgin olarak azalmasında seryum oksit katkısının etkili olduğu belirlenmiştir. Günlük ölçümlere göre elde edilen renk değerlerinin sonuçlarına göre katkı oranı bir sonraki üretimde azaltılarak uygun kabul edilebilir aralıklarda renk değerleri eldesinin sağlanması amacıyla CoO oranları belirgin oranda azaltılmıştır. Katkı oranları ölçüm sonuçlarına göre belirli renk değerleri sağlanana kadar azaltılarak kütlece $1,96 \times 10^{-4}$ katkı oranına kadar düşürülmüştür. Görsel olarak kabul edilebilir renk ve şeffaflığın sağlandığı bu katkı oranı seryum oksit katkısı ile yaklaşık % 17 oranında CoO kullanım oranı azaltılmıştır. Seryum oksit katkısı cam ürünlerde renksizleştirme amacıyla kullanılan CoO katkı oranlarını beşte bir oranında azaltılmasını sağlamıştır.



Şekil 7.10. Seryum oksit katkılı cam üretiminde günlük üretime göre CoO kullanımı.

Cam ürünlerde seryum oksit kullanımının cam ürünlerde şeffaflığın artırılması ve renk stabilitesi sağlanması amacıyla kullanılan fiziksel renksizleştirici ajanların kullanım oranlarını azaltıcı etkiye sahiptir. Özellikle, seryum oksit katkılı cam ürünlerde çinko selenit kullanımı yaklaşık %30 civarında azalmış ve cam ürünlerin görsel olarak daha saf, şeffaf ve nötral cam eldesi sağlanmıştır.

7.6. Katkı Oranına Göre Toplam Demir Dönüşüm Sonuçları

Cam ürünlere katkılanan antimuan trioksit ve seryum oksit katkı cam ürünlerden üretim sırasında örnekler alınmıştır. Bu alınan cam örnekler GTS laboratuvarlarına gönderilerek demir dönüşüm oranlarının ölçümü yaptırılarak, elde edilen ölçüm sonuçları katkı oranlarına göre demirin Fe^{+2} ve Fe^{+3} dönüşümleri ve dönüşüm oranları Çizelge 7.5'te verilmiştir. Cam ürünlerde yeşil renk oluşturan demir atomlarının değerliklerine bağlı olarak şeffaflığa etkisinin azaltılması amacıyla üç değerlikli Fe^{3+} dönüşümünün sağlanması gerekmektedir. Her iki katkısında cam ürünlerde kullanımı arzu edilmeyen iki değerlikli (Fe^{2+}) demiroksit miktarının azalmasını sağlamıştır. İki değerlikli demiroksitlerin indirgenerek üç değerlikli (Fe^{3+}) demiroksit formuna çevriminin arttığı ve bu dönüşümle demirin verdiği renklemenin etkisizleştirildiği belirlenmiştir. Seryum oksit kullanımı ile birlikte antimuan trioksite kıyasla cam ürünlerde 2 kat daha fazla demir değerlik dönüşümünün sağlandığı tespit edilmiştir.

Çizelge 7.5. Sb_2O_3 ve CeO_2 katkılarına göre demir değerlik dönüşüm sonuçları.

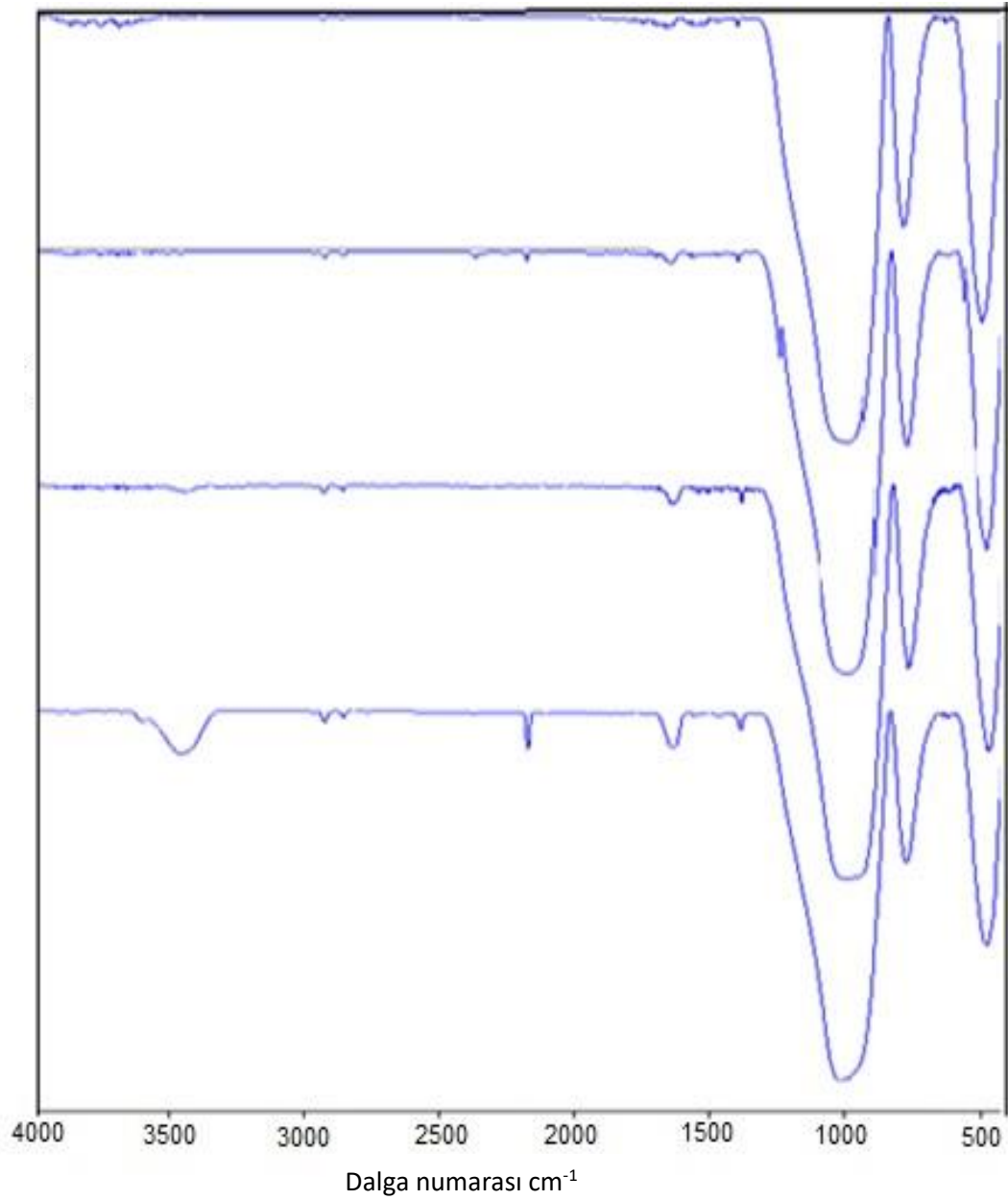
Demir değerlikleri	Sb_2O_3 katkılı		CeO_2 katkılı	
	A200	A240	S400	S800
Fe^{3+} / Fe^{2+} Oranı	3,884	4,122	7,950	8,153
$Fe^{2+} / \text{Toplam Fe Oranı}$	0,205	0,187	0,125	0,109
Toplam Fe	0,025	0,025	0,025	0,025

7.7. Katkılı Cam Ürünlerin FTIR Sonuçları

Cam gibi amorf yapılı malzemelerde Si-O-Si bağlarının ve oluşan moleküllerin bağlanmalarının belirlenmesinde moleküler titreşimleri ölçerek elementlerin bağlanma durumlarını ortaya koyan kızıl ötesi spektrumla ölçüm yapan FTIR analizleri moleküler yapılarda önemli bir yere sahiptir. Cam ürünlere katkılanan antimuan trioksit oranlarına göre FTIR analizleri Şekil 7.11'de ve seryum oksit katkı oranlarına göre cam ürünlerin FTIR sonuçları Şekil 7.12'de verilmiştir. FTIR analizinde grafiklerin x-ekseni yüzde oran olarak geçirgenlik durumunu gösterirken, y-ekseni dalganumarasını (sayısı) temsil etmektedir. Cam ürünlerde FTIR analizinde $470-475\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşimler Si-O-Si bağlanmayı, $770-775\text{ cm}^{-1}$ aralığı Sb-O ve $970-1010\text{ cm}^{-1}$ aralığında Ce-O titreşimleri göstermektedir.

Cam ürünlere katılan antımuın oksitli örneklere FTIR analizlerinde, artan katkı oranı ile 470-475 cm^{-1} aralığında titreşimler Si-O-Si bağlanmayı, 770-775 cm^{-1} aralığı ve 970-1010 cm^{-1} aralığında moleküler titreşimleri gösteren piklerin geçirim oranlarının azaldığı ancak piklerin genişlediği belirlenmiştir (Şekil 7.11).

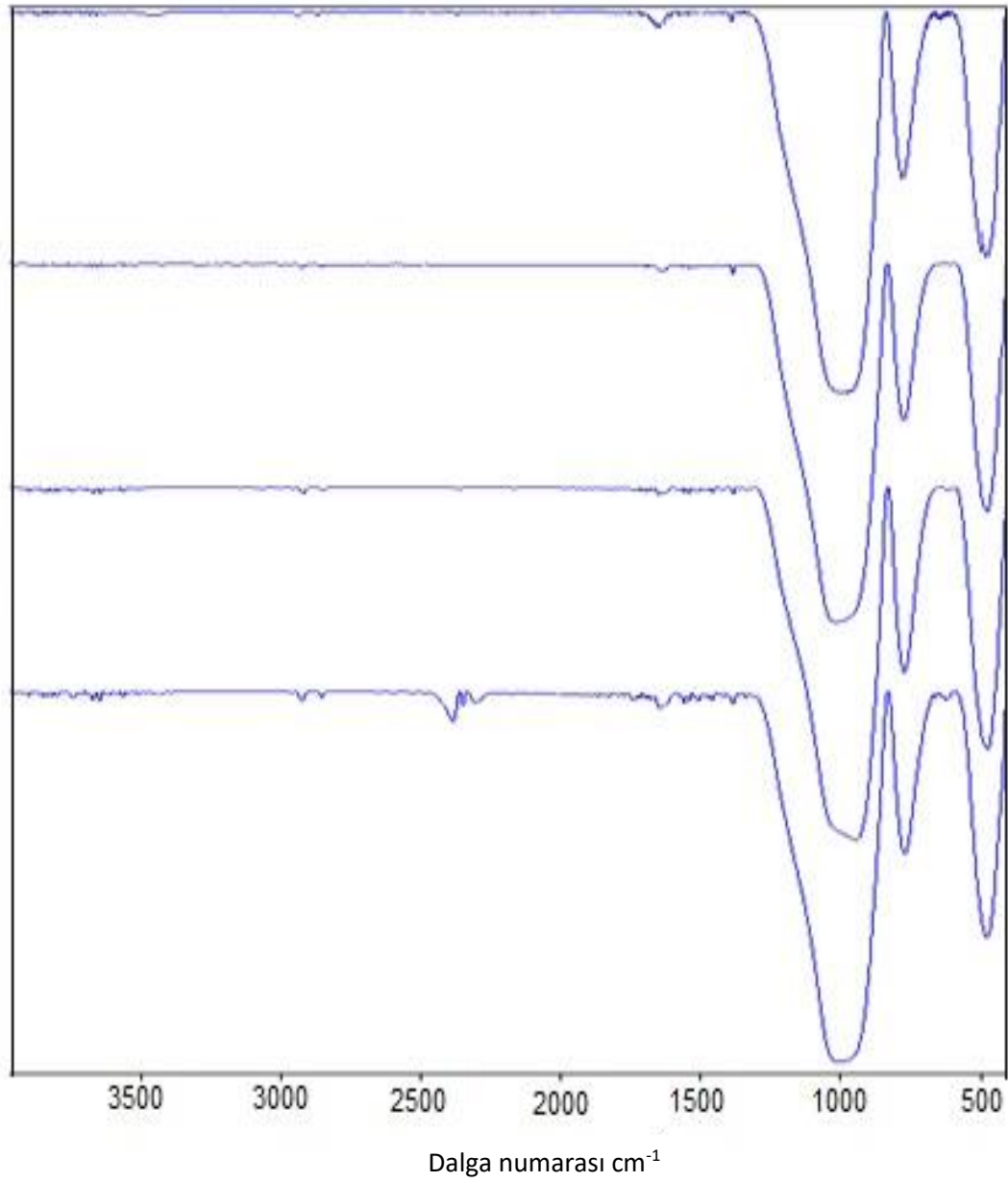
Geçirim (%)



Şekil 7.11. Antımuın Trioksit katkılı cam örneklere FTIR analizleri (yukarıdan aşağıya A200, A220, A230, A240).

Seryum oksit katkılı cam ürünlerin FTIR analizlerinde katkı oranı artışıyla 470-475 cm^{-1} aralığında titreşimler Si-O-Si bağlanmayı, 770-775 cm^{-1} ve 960-1010 cm^{-1} aralığında görülen piklerin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 7.12). FTIR analizlerinde antimuan trioksit numunelerinin piklerinin geçirim oranlarının seryum oksit numunelerinin piklerine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Geçirim (%)



Şekil 7.12. Seryum Oksit katkılı cam örneklerinin FTIR analizleri (yukarıdan aşağıya S400, S450, S500, S800).

8. SONUÇLAR

Çalışmalarda yapılan denemeler ve analizlerde elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan cam karışım % 15 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, % 13 $\text{CaO}+\text{MgO}$, % 2 Al_2O_3 ve renk oluşumuna neden olan % 0,03 Fe_2O_3 içermektedir.

Seryum oksit içeren cam ürünlerin UV ışık altında parlaklığı antimuan katkılı ürünlere göre daha parlak olmuştur. Cam ürünlerin parlaklığının artışında seryum oksitin etkili olduğu belirlenmiştir.

Farklı şekle sahip ürünlerde bardak ve kavanoz cam ürünlerde görsel olarak seryum oksit içeren ürünlerin parlaklığı ve şeffaflığı daha fazla olmuştur.

Hesaplanan vizkozite değerleri ve artış oranına göre çizilen vizkozite eğrileri cama ilave edilen her iki katkıda da benzer olmuştur. Eğrilerin üst üste olması üretimde ergimiş cam akışında ve şekillendirmede farklılık olmayacağını göstermiştir. Her iki katkıyla yapılan cam üretiminin sıkıntısız olması ve iki farklı katkıya sahip cam ürünlerin kolay şekillendirilerek üretilmesi bu hesaplanan sonuçları doğrulamıştır.

Faz analizlerinde antimuan trioksit içeren cam ürünlerde amorf fazın $19-45^\circ$ arasında oluşturduğu kamburlaşma artan katkı oranıyla küçük derecelere doğru kaymıştır. Ayrıca katkı oranı az cam ürünlerin kamburluğu yayvan ve geniş olurken, yüksek katkı oranlarında kamburluk daralmakta ve pik şiddetleri artmaktadır. Seryum oksit içeren cam ürünlerin X-Işını kırınım patern pikleri antimuan trioksit içeren cam ürünlere göre amorf fazın kamburluğunun daha belirgin olduğu belirlenmiştir.

Antimuan trioksit katkısının tane boyutu seryum oksit katkıdan daha küçük boyut dağılımındadır. Antimuan oksit katkı tane boyutu % 90'ı $5\ \mu\text{m}$ ve seryum oksit katkı boyutu $23\ \mu\text{m}$ altındadır. Seryum oksit katkısının antimuan oksite göre yaklaşık 3 kat daha fazla iri boyutta olduğu belirlenmiştir.

Antimuan trioksit katkısının seryum oksite göre daha ince taneye sahip olmasının üretimde harmanlamada ve çalışma ortamında tozlanma problemi oluşturabileceği, bu nedenle tozlanmaya karşı önlem alınması gerekliliği görülmüştür.

Cam ürünlerin renk değerlerinin seryum oksit katkısıyla yeşil-sarı bölgede yeşile yakın renklerden, katkı oranının artışıyla cam ürünlerin renklerinin sarı-kırmızı bölgede sarı bölgeye doğru değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Cam ürünlerin parlaklığı düşük katkı oranlarında ortalama 90 ölçülürken artan seryum oksit miktarıyla parlaklık 95 değerlerine yükselmiştir. Artan seryum oksit miktarıyla beyazlık değerinin artması cam ürünlerde seryum oksitin hem renk hem de beyazlıklarda etkili olduğunu göstermiştir.

Cam ürünlerde seryum oksit katkısının kullanımı sonucunda ürünlerin görsel şeffaflığını sağlayan renksizleştirici katkı $ZnSeO_3$ oranının % 0,0025 olarak yeterli olduğu belirlenmiş ve seryum oksit kullanımıyla renksizleştirici $ZnSeO_3$ katkısının kullanımını yaklaşık % 29 azaltmıştır.

Cam ürünlerde seryum oksit kullanımı diğer renksizleştirici olarak kullanılan CoO oranlarında belirgin olarak azalmasında etkili olmuştur. Renksizleştirici olarak kullanılan CoO ilave oranlarında kütlece $1,96 \times 10^{-4}$ oranına kadar azalmıştır. Seryum oksit kullanımıyla cam ürünlerin kabul edilebilir renk ve şeffaflığın sağlandığı renksizleştirici CoO kullanımı yaklaşık % 17 oranında azaltılmıştır.

Cam ürünlerde seryum oksit kullanımının renksizleştirici $ZnSeO_3$ katkısının yaklaşık üçte bir oranında ve diğer renksizleştirici CoO kullanım oranlarında beşte bir oranında azaltılmasını sağlamıştır. Böylelikle de yaklaşık %1 oranında maliyet avantajı sağlanmıştır.

Cam ürünlerde yeşil rengin nedeni olan demirin şeffaflığa etkisinin azaltılmasında üç değerlikli Fe^{3+} dönüşümü önemlidir. Her iki katkısında cam ürünlerde kullanımıyla renk ve şeffaflığı etkileyen iki değerlikli (Fe^{2+}) demiroksit miktarı azalmıştır.

Antimuan oksit ve seryum oksit içeren cam ürünlerde iki değerlikli demiroksitin indirgenerek üç değerlikli (Fe^{3+}) formun oranının arttığı, bu dönüşümün yüksek oranlarda sağlanması sonucunda da demirin verdiği renklemenin etkisizleştirildiği belirlenmiştir.

Seryum oksit kullanımı ile birlikte antimuan trioksite kıyasla cam ürünlerde 2 kat daha fazla demir değerlik dönüşümünün sağlandığı tespit edilmiştir. Seryum oksit katkısının antimuan oksite göre hem renksizleştirmede hem de ürünlerin şeffaflığının artışında daha etkili olduğu ayrıca rens stabilitesi sağlamak amacıyla katılan katkıların kullanım miktarlarını da önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Antimuan trioksite göre seryum oksit kullanımının cam ürünlerde hem maliyet azalmasında hem de cam ürünlerin özelliklerinin geliştirilmesinde etkisinin çok daha fazla olduğu, bu nedenle de seryum oksit kullanımının cam ürünlerde daha uygun katkı olacağı tespit edilmiştir.

9. ÖNERİLER

Cam ürünlere katkılanan seryum oksitin farklı ilave oranlarına bağlı olarak üretimde fırın günlük cam kapasitesi, doğalgaz tüketimi, yakma havası kullanımı ve fırın iç basıncı gibi değişkenlerin ölçümleri yapılarak uygun parametrelerin ortaya koyulması gerekliliği görülmüştür.

Üretimde fırın atmosferine bağlı olarak fiziksel renksizleştirici katkıların kullanım oranlarının azaltılmasına yönelik çalışmaların yapılması ve maliyetlerin azaltılması amacıyla araştırmaların devam ettirilmesi gerekliliği düşünülmektedir.

Üretimde fırın atmosferine göre cam ürünlerde demir dönüşümlerinin incelenerek, seryum oksit katkısı yanında fırın atmosferinin de demir değerlik dönüşümlerinde etkilerinin ortaya koyulması gerektiği görülmüştür.

Fırın atmosferinde redüktif atmosfer oluşturulması amacıyla antrasit, grafit gibi karbon esaslı hammaddelerin kullanılarak redüktif fırın atmosferinde renk değişimlerinin araştırılması ve demir değerlik değişimlerinin incelenmesi yapılmalıdır.

Seryum oksit katkısının cam ürünlere farklı tane boyutlarında ilave edilerek tane boyutunun cam ürün özelliklerine etkilerinin araştırılması yapılmalıdır.

Cam ürünlere ilave edilen renksizleştirici katkıların farklı oksitleri kullanılarak renksizleştirmeye etkilerinin araştırılması yapılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- A Guide to Understanding Color Communication, (2007), X-Rite Inc.
- Anne M. L. B., (2010), Specific Absorbtion Spectra of Cerium in Multicomponent Silicate Glasses, J. of Non Cry. Solids.
- Aydın E., (2015), Cam Üretiminde Sorunlu Alanlar, Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları.
- Baucke F. P. K. ve Pfeiffer T.,(1996), Process of Fining Oxide Melts, 5,509,951.
- Bourhis E. L.,(2014), Glass Mechanics and Technology Second Edition, Wiley-WCH.
- Callister William D.,(2006), Structures and Properties of Ceramics, Materials Science and Engineering An Introduction.
- Cam Hakkında Genel Bilgilendirmeler, (2010), Rapor.
- Chia D.,(2000), Effect of Polyvalent Ion Additions on the Solarisation of Annealed and Toughened, Glass Technology.
- Donald S. C.,(2006), High Iron Ferritic Glass, J. of Non Cry. Solids.
- Gill K. K., (2011), Effect of Different Glass Modifiers on Structural, Optical and Mechanical Properties of Borosilicate Glasses, Thapar University.
- <https://www.britannica.com/technology/soda-lime-glass>.
- <http://www.directindustry.com/industrial-manufacturer/bottle-depalletizer-87303.html>.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Lead_glass+&cd=1&hl=tr&ct=clnk&gl=tr.
- <http://www.pce-cihazlari.com.tr/teknik-bilgiler/tasinabilir-renk-oelcuem-cihazlari-nh310.htm>.
- <http://www.pd-refractories.cz/en/glass>.
- <http://www.qorpak.com/pages/whatisborosilicateglass>.
- <https://www.tobb.org.tr/SanayiMudurlugu/Documents/KapasiteKriterleri/grup3620.pdf>.
- http://www.annealing-lehr.com/products_list.html.
- Hujova M. ve Vernerova M., (2017), Influence of Fining Agents on Glass Melting : A Review, Part I , Ceramics Silikaty.
- Jitwatcharakomol T.,(2005), Optimization and Control of selenium Chemistry and Color in Flint Glass Melts.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Kalampounais A. G., (2011), Bull. of Mater. Sci.
- Kocabağ D., (2000), Cam Fırınları, Etam A.Ş.
- Kocabağ D.,(1997), Cam Hammaddeleri : Bir İşlevsel Değerlendirme, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Kocabağ D., (2002), CAM Kimyası, Özellikler, Uygulamaları, İstanbul.
- Kuşçuoğlu, S., Yücesoy, D., (1998), Şişecam Oryantasyon Notları.
- Landa K. A.,(2007), Clear Glass Composition with High Visible Transmittance, 7,858,545 B2, 2010.
- Li M.,(2007), Colloids Surface.
- Lofaj F.,(2004), Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of the Rare Earth Doped Oxynitride Glasses, J. of Eur. Ceram. Soc.
- Marzouk S., (2008),Optical Study of Ce^{3+} Ion in Gamma Irradiated Binary Barium Borate Glasses, Physica.
- MEB, (2013), Cam Türleri ve Camı Oluşturan Oksitler.
- MEB, (2008), Camın Kimyasal Yapısı.
- Pinet O.,(2006), Modeling Redox Equilibrium of the Ce^{4+}/Ce^{3+} Couple in the Silicate Glass by Voltammetry, J. of Non Cry. Solids.
- Rai S., (2009), Transp. Opt. Properties, Nanomater-ICTOPO.
- Shelby J.,(2005), Int. to Glass Sci. and Tech.
- Shimizu F., (2006), Viscosity and Surface Tension Measurements of Re_2O_3 , $MgO-SiO_2$ Melts, ISIJ International.
- Simpson W. ve Myers D.,(1978), The redox number concept and its use by the glass technologist, Glass Technology.
- Stalhandske C.,(2000), The Impact of Refining Agents on Glass Colour, Glasteknisk Tidskrift.
- Tang W. Mi. ve Jin-Shuu C.,(2010), Viscosity and Thermal Expansion of Rare Earth Containing Soda-Lime-Silica Glass, J. of Alloys and Compounds.
- Taylor W. C.,(1929), Glass and Decolorizing and Fining the Same, 1,726,635.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Vishnu V. S., (2009), Synthesis and Characterisation New Environmentally Bening Tantalum Doped $\text{C}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ Yellow Pigments: Applications in Coloring of Plastics, Dyes and Pigm.

Wang M.,(2011), Raman Spectra of Soda Lime Silica Glass Doped with Rare Earth, Physica.

Wang Z. ve Cheng L.,(2014), Effects of Doping $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ on Structure and Properties of Silicate Glass, J. of Alloys and Compounds.

Xiang Z. D. ve Cable M.,(1997), Redox Interactions Between Cu and Ce, Sn, As, Sb in a Soda-Lime-Silica Glass, Physics and Chemistry of Glasses.