

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REFRAKTER KAYNAKLI CAM HATALARININ FIRIN İÇERİSİNDEKİ
OLUŞUM YERLERİNİN TESPİTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ş. Banu ARSLAN GÜVEL**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REFRAKTER KAYNAKLI CAM HATALARININ FIRIN İÇERİSİNDEKİ
OLUŞUM YERLERİNİN TESPİTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ş. Banu ARSLAN GÜVEL
(504081124)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süleyman AKMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Birsen ÖZTÜRK (İTÜ)
Doç. Dr. Kevser SÖZGEN (İÜ)**

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyuncaengin tecrübesiyle bana yol gösteren, beni her zaman motive eden ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam, danışmanım Prof. Dr. Süleyman Akman'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Çalışmam süresince her türlü desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen, yol gösteren ve birikimini aktararak tezimin oluşmasına büyük katkı sağlayan Dr. Eşref Aydın'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda gereksinim duyduğum malzeme ve ekipmanların sağlanması ile laboratuvar olanaklarından yararlandığım, 3 yıldır çalışmaktan mutluluk duyduğum Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcılığı tüm yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bana her an destek olan değerli yöneticilerim ve çalışma arkadaşlarımdan başta Melek Orhon ve Burak İzmirlioğlu olmak üzere, Dr.Yıldırım Teoman, Jülide Bayram, Hande Sengel, İlkay Sökmen, Arca İyiel, Mustafa Oran, Semih Binay, Ahmet Yılmaz, ve A.Semih İşevi'ye ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

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

Aralık 2010

Ş. Banu ARSLAN GÜVEL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOLLER	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1 Camın Tarihçesi	5
2.2 Camın Tanımı ve Yapısı	5
2.2.1 Cam ve camlaşma	6
2.2.2 Camın yapısı	7
2.2.2.1 Silikat camlarının Yapısı	7
2.2.2.2 Ticari soda kireç silis camların yapısı	9
2.2.3 Camın hammaddeleri	10
2.2.3.1 Doğal hammaddeler	11
2.2.3.2 Kimyasal hammaddeler	13
2.2.3.3 Cam kırığı	14
2.2.4 Camın ergitilmesi	15
2.2.4.1 Harmanda gelişen kimyasal reaksiyonlar	15
2.2.5 Camın özellikleri	16
2.2.5.1 Camın fiziksel özellikleri	16
2.2.5.2 Vizkozite özelliği	17
2.2.5.3 Camın ısıl genleşme özelliği	22
2.2.5.4 Camın ısıl şok dayanımı özelliği	24
2.2.5.5 Camın yoğunluk özelliği	25
2.2.5.6 Optik özellikler	26
2.2.5.7 Elektriksel özellikleri	26
2.2.5.8 Kimyasal özellikler	26
2.2.5.9 Mekanik özellikler	26
2.2.6 Bileşimi ve özelliğine göre cam çeşitleri	27
2.2.6.1 Sodali camlar	27
2.2.6.2 Borosilikat camlar	27
2.2.6.3 Kristal camı	27
2.2.6.4 Kurşunlu kristal cam	27
2.2.6.5 Silis camı (Silika kuvars camı)	28
2.2.6.6 Su camı (Sodyum silikt camları)	28
2.2.7 Özel camlar	28
2.2.7.1 E-camı	28
2.2.7.2 Tungsten camı	28

2.2.7.3 Sodyum direnç camı	28
2.2.8 Cam hataları	29
2.2.8.1 Damarlar (Camsı hatalar)	29
2.2.8.2 Camsı kapanımlar	30
2.2.8.3 Diğer kapanımlar	32
2.2.8.4 Cam hatalarının analiz teknikleri	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	35
3.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar	36
3.2.1 Kullanılan cihazların tanımlamaları	36
3.3 Deneyin Yapılışı	36
3.3.1 Harmanın hazırlanması, eritilmesi ve cam formuna getirilmesi	37
3.3.2 Yoğunluk ölçümleri	37
3.3.3 Teorik harman tabloları ve yoğunluk değerleri	37
3.3.4 Cam hatasının mevcut cam kompozisyonu içinde eritilmesi	38
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Deneysel Eritiş Sonuçları	39
4.2 Teorik Matematiksel Modelleme Sonuçları	40
4.3 Hatanın Cam İçerisindeki Davranışı	49
4.4 Sonuçlar	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55

KISALTMALAR

SEM-EDS	: Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı Çözümleyici
XRF	: X-Ray Floresans Spektrometresi
XPS	: X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Erime sıcaklığında bazı element ve bileşiklerin vizkoziteleri (Mackenzie 1960)	6
Çizelge 3.1 : Deneyslerde kullanılan hammaddelerin analizleri (% oksit).....	36
Çizelge 4.1 : Ergitilen cam hatası kompozisyonları (Ağırlıkça % olarak).....	39
Çizelge 4.2 : Deneysel eritilen numunelerin yoğunlukları (g/cm^3).....	40
Çizelge 4.3 : Cam ve hata kompozisyonu yoğunlukları.....	41
Çizelge 4.4 : Al_2O_3 içerikli teorik olarak oluşturulan hata kompozisyonları.....	42
Çizelge 4.5 : Al_2O_3 ve ZrO_2 içeren hata kompozisyonları.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : SiO_4^{4-} tetrahedral gruplarının düzenli dizilişi [4,5]	7
Şekil 2.2 : SiO_4^{4-} tetrahedral gruplarının camsı yapıyı oluşturması [4,5]	8
Şekil 2.3 : Soda-kireç-silis camı yapısı [4].....	9
Şekil 2.4 : SiO_2 ile Na_2CO_3 taneciklerinin katı hal reaksiyon modeli	16
Şekil 2.5 : Sıvılarda vizkozitenin tanımı.	17
Şekil 2.6 : Vizkozitenin sıcaklıkla değişimi ve karakteristik vizkozite noktaları (R.Persson).....	19
Şekil 2.7 : Çeşitli camlar için vizkozitenin sıcaklıkla değişimi.....	20
Şekil 2.8 : Alkali oksitlerin vizkoziteye etkisi.....	21
Şekil 2.9 : Çeşitli oksitlerin cam vizkozitesine etkisi. Sistem: %74 SiO_2 , %14 Na_2O , %12 CaO	22
Şekil 2.10 : R_2O - SiO_2 sistemindeki camların ısıl genleşme katsayıları.....	23
Şekil 2.11 : R_2O - B_2O_3 sistemindeki ısıl genleşme katsayıları	24
Şekil 4.1 : Cam ve hata yoğunlukları grafiği	40
Şekil 4.2 : Cam ve deneysel hata yoğunlukları karşılaştırma grafiği	42
Şekil 4.3 : Al_2O_3 içeren hata yoğunlukları grafiği.....	43
Şekil 4.4 : %5 Al_2O_3 içeren hata yoğunluklarının değişen % CaO ve % ZrO_2 miktarlarına göre değişim grafiği.....	46
Şekil 4.5 : %10 Al_2O_3 içeren hata yoğunluklarının değişen % CaO ve % ZrO_2 miktarlarına göre değişim grafiği.....	47
Şekil 4.6 : %15 Al_2O_3 içeren hata yoğunluklarının değişen % CaO ve % ZrO_2 miktarlarına göre değişim grafiği.....	48
Şekil 4.7 : %5-10-15 Al_2O_3 içeren hata yoğunluklarının değişen % CaO ve % ZrO_2 miktarlarına göre değişim grafiği.....	49
Şekil 4.8 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C'de 15 dakika süredeki görüntüsü.....	50
Şekil 4.9 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C'de 30 dakika süredeki görüntüsü.....	50
Şekil 4.10 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C'de 45 dakika süredeki görüntüsü.	50
Şekil 4.11 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C'de 60 dakika süredeki görüntüsü.	51

SEMBOLLER

η : Vizkozite

w_{cam} : Cam ağırlığı

w_s : Camın su içindeki ağırlığı

w_t : Telin su içindeki ağırlığı

d_{su} : Suyun yoğunluğu

d_{cam} : Cam yoğunluğu

REFRAKTER KAYNAKLI CAM HATALARININ FIRIN İÇERİSİNDEKİ OLUŞUM YERLERİNİN TESPİTİ

ÖZET

Cam hataları harmanın hazırlanıp beslenmesinden, camın fırın içinde erimesi, afinyonu, ve tavlmasına kadar geçen her aşamada meydana gelebilirler.

Cam hataları genel olarak dört gruba ayrılabilirler.

- 1.Damar: Homojenite yetersizliği nedeniyle ortaya çıkan camsı hatalar
2. Düşme: Erime yetersizliği ve cam refrakter reaksiyonlarından dolayı oluşan hatalar
- 3.Devitrifikasyon: Camın devitrifikasyonu nedeniyle oluşan hatalar
- 4.Habbe: Afinyon nedeniyle ortaya çıkan hatalar

Fırın refrakterleri, üretim süresince çözünme özelliği düşük olan harman malzemeleri gibi davranırlar. Bir başka deyişle cam eritildiği sürece, refrakterlerde belirli oranlarda aşınmaya ve çözünmeye maruz kalırlar. Fırın refrakterleri fırın atmosferindeki gazlardan, harmanda kaynaklanan tozdan, cam ile temasta meydana gelen gelişmelerden ve camın yüzeyindeki reaksiyonlardan (bor ve alkali buharlaşması) etkilenecek camsı hataya yol açmaktadırlar.

Bu çalışmada; cam fırınında refrakterlerin korozyonu ve aşınımı nedeniyle cam içerisinde meydana gelen yüksek Al_2O_3 ve ZrO_2 içerikli düşme oluşumlarının yoğunlukları ve cam içerisindeki davranışları incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı,

- Refrakter kaynaklı cam hatalarının sıklıkla görülen kompozisyonlarını saptamak ve
- Bu hataların yoğunluklarını cam yoğunluğu ile karşılaştırarak cam fırını içerisindeki oluşum yerini tespit etmektir.

Bu çalışmada ilk olarak mevcut Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'ye ait bir fırın pilot olarak seçilmiş ve bu fırında yaklaşık son 10 yılda sıklıkla rastlanan refrakter kaynaklı hataların kompozisyonları taranmıştır. Deneysel çalışmalar tespit edilen bu kompozisyonları geleneksel cam ergitme teknikleri ile oluşturulmasıyla başlamıştır. Ergitilen bu cam hatası kompozisyonlarının yoğunlukları mevcut cam yoğunluğu ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada, Archimedes buoyancy metodu esas alınmış daha sonrasında örnek sayısını artırmak için modelleme çalışmasının teorik programı kullanılarak teorik yoğunluklar bulunmuştur.

Bu çalışmanın sonrasında bu hataların cam içerisinde davranışını incelemek üzere aynı boyutlarda CoO ile renklendirilmiş cam hatası cam yüzeyine bırakılarak 1250, 1350 ve 1450 °C sıcaklıklarda ve 15, 30, 45 ve 60 dakika sürelerdeki davranışları incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda, ilk olarak geleneksel yöntemle ergitilen cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük

olduğu tespit edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan çok sayıda cam hatası numunesinin de yine aynı şekilde genel olarak yoğunlukları düşük bulunmuştur.

Yapılan ikinci çalışmada ise cam yüzeyine bırakılan cam hatalarının değışen süre ve zamanlarda görsel olarak kayda değer bir değışime uğramadığı ve cam yüzeyinde kaldığı ancak artan sıcaklıkla birlikte bir miktar cam tabanına doğru yol aldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak refrakter kökenli üst yapı akıntularından kaynaklanan camsı hataların cam içerisindeki oluşum yerlerinin fırındaki yüksek sıcaklıkta ergitilmiş halde bulunan cam hamurunun üst yüzeyinde olabileceği düşünülmektedir.

DETERMINATION OF THE PLACE OF GLASS DEFECTS DUE TO REFRACTORIES IN THE FURNACE

SUMMARY

Glass defects can be observed in all steps of the production process including preparation and feeding of the batch, glass melting, fining and annealing.

Generally, glass defects can be separated in four groups

1. Cords: Glassy defects caused by inhomogenities.
2. Knots: Defects caused by insufficient melting and reactions between glass and refractories.
3. Devitrification: Defects caused by devitrification of the glass
4. Bubbles: Defects caused by fining process.

Refractories act as a blend which has a slow melting properties during production process. In another words, refractories are exposed to erosion and dissolution during glass melting. Refractories cause glassy defects because of the atmosphere gases of the oven, dust caused by blend and reactions on the glass surface (boron and evaporation of the alkali metals)

In this study; densities and behaviors of glass defects (knots) with high content of Al_2O_3 and ZrO_2 caused by erosion and corrosion of the furnace refractories were investigated.

The aim of the study was,

- to determine the composition of the frequent glass defects due to refractory corrosions and
- to compare the densities of the determined glass defects with the glass density and to detect the location of the defects in the furnace

In this study, firstly a furnace was selected as a referans from the company of Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. and the compositions of the glass defects seen frequently in this furnace were determined. Experimental studies were taken up when these determined compositions were melted with traditional melting techniques. Melted glass defects' densities were compared with the normal glass density at room temperature. In this comparison, Archimedes method was applied and then a mathematical model of the glass density programme was used to increase the number of the samples.

After this study, to observe the behaviour of these defects in glass melt, the same sizes of the defects were coloured by CoO left on the glass at temperatures of 1250,1350 and 1450 °C and for 15,30,45 and 60 minutes.

From the experimental studies, firstly it was observed that the densities of traditional melted defects are lower than the density of glass itself. In addition, it was found that the theoretical defect densities are mostly the same as the experimental ones, Secondly, there is no obvious differences between the defects to be left on the glass treated at varying temperatures and durations and it is shown that they are remained

on the surface of the glass. On the other hand, defects moved to the bottom of the glass when the temperature was further increased.

In conclusion, glassy defects caused by superstructures of refractories are considered to be on the surface of the glass melt.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Cam ürünlerinde görülen değişik türdeki hatalar üretimin çeşitli aşamalarında gelişirler. Bunların bir kısmı etkin önlemlerin alınması ile tamamen giderilebilir, buna karşılık bazılarının tümüyle ortadan kaldırılması oldukça güçtür.

Herhangi bir cam türü için kabul edilebilir hata oranı, kritik olarak, camın işlevine doğrudan bağlıdır. Örneğin, optik merceklerde veya TV camlarında görülen damar hataları ve kırılma indeksindeki en küçük farklılıklar veya herhangi bir düğme varlığı, bu tür camların işlevleri açısından son derece sakıncalıdır.

Cam içindeki herhangi bir hatanın üretimin ara kademelerinde belirlenmesi çok zordur. Bu nedenle, hatanın asıl kaynağının veya oluşum nedeninin ortaya çıkarılması güçleşir. Hatalar harmanın hazırlanıp beslenmesinden, camın fırın içinde erimesi, afinyasyonu, şekillendirilmesi ve tavlmasına kadar geçen her aşamada meydana gelebilirler.

Cam hataları deyimi genel anlamda camda görülen tüm hataları kapsamaktadır. Cam hataları genel olarak dört gruba ayrılabilirler.

- 1.Damar: Homojenite yetersizliği nedeniyle ortaya çıkan camsı hatalar
- 2.Düğme: Erime yetersizliği ve cam refrakter reaksiyonlarından dolayı oluşan camsı hatalar
- 3.Devitrifikasyon (Kristallenme): Camın devitrifikasyonu nedeniyle oluşan hatalar
- 4.Habbe: Ergime süreci ve sonrasında ortaya çıkan gaz içerikli hatalar

Kapanım, çözünmeyen ve rekristalize olan, bir veya birden fazla mineral fazlarının camdaki segregasyon (harmanın fırına taşınması sırasında hammaddelerde ayrılaşma) ürünleri olup, cam eriyiği içinde, camın kendisinden veya bileşenlerinden dolayı oluşturabildikleri gibi, camın eritildiği fırının cam ile temas duvarından, üst yapıdan ve kemerden de kaynaklanabilirler.

Bir cam fırınında refrakterlerin korozyonu veya aşınımı cam ürünlerinde kapanımların görülmesine yol açar. Kapanımların en fazla rastlanan türleri refrakter kökenli olanlardır. Bunlar fırın içinden çeşitli konumlardan kopabilirler.

Genel olarak refrakterlerden kaynaklanan kapanımların giderilmesi veya azaltılması için fırın sıcaklığı düşürülür, ancak eğer kapanım eritme havuzundan kaynaklanarak eriyiğe geçmiş ise, sıcaklığın azda olsa artırılması eriyik içindeki refrakter parçalarının çözünmesini sağlayabilir.

Refrakter kökenli kapanımlar refrakterin fırın içi konumuna göre, ya cam seviyesinin altından (cam ile temas) veya cam seviyesinin üstünden (üst yapıdan) kaynaklanırlar.

Cam seviyesinin üstünden kaynaklanan kapanımlar refrakterin aşınması veya korozyonu sonucunda, duvar boyunca oluşan akıntı ve damlalar yolu ile cam eriğinin içine ulaşabilirler. Üst yapıdan oluşan etrafında çoğunlukla bir feldspatoid (nefelin, karnegilit) zonu vardır. Bu tür kapanımlarda kristaller sekonder bir oluşum kazanırlar.

Bu hatalar genel olarak;

- Cam seviyesinin üstünden veya altından düşerek, damlayarak veya eriyerek cam eriyiğine geçen çeşitli mineral fazlarını içeren refrakterlerden
- Aşırı derecede yüksek sıcaklık ve harman tozları
- Hızlı soğutulmuş fırın tamiri
- Refrakterlere alevin temas etmesi
- Yüksek gaz basıncı
- Herhangi bir bölümün düzensiz kullanımı
- Erimiş harman ile temas
- Kirli cam kırığı

nedeniyle oluşmaktadır.

Günümüze kadar bütün bu hataların yüksek Al_2O_3 içerikleri nedeniyle cam içerisinde taban bloklarında yer aldığı düşünülmüş ve bu nedenle cam fırınlarının tabanlarına “drain” denilen delikler yerleştirilmiştir. Bu sayede cam hatalarının bir miktarının alt tabandan akarak hata seviyesinin azaltılacağı düşünülmüştür.

Ancak zaman içerisinde bu drainlerden akan camın hata kompozisyonu değil cam kompozisyonuna sahip olduğu görülmüş ve bu durum farklı bir bakış açısıyla cam hatalarının fırın içerisinde üst yüzeyde bulunma ihtimalini gündeme getirmiştir.

Bu tez çalışmasında, son 10 yılda sıklıkla rastlanan refrakter kaynaklı hataların kompozisyonları taranmıştır. Deneysel çalışmalar tespit edilen bu kompozisyonları geleneksel cam ergitme teknikleri ile oluşturulmasıyla başlamıştır. Ergitilen bu cam hatası kompozisyonlarının yoğunlukları mevcut cam yoğunluğu ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada, Arşimed metodu esas alınmış daha sonrasında örnek sayısını artırmak için modelleme çalışmasının teorik programı kullanılarak teorik yoğunluklar bulunmuştur.

Bu çalışmanın sonrasında bu hataların cam içerisinde davranışını incelemek üzere aynı boyutlarda CoO ile renklendirilmiş cam hatası cam yüzeyine bırakılarak 1250, 1350 ve 1450 °C sıcaklıklarda ve 15, 30, 45 ve 60 dakika sürelerdeki davranışı incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda, ilk olarak geleneksel yöntemle ergitilen cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan çok sayıda cam hatası numunesinde yine aynı şekilde genel olarak yoğunlukları düşük bulunmuştur.

Yapılan ikinci çalışmada ise cam yüzeyine bırakılan cam hatalarının değişen süre ve zamanlarda görsel olarak kayda değer bir değişime uğramadığı ve cam yüzeyinde kaldığı ancak artan sıcaklıkla birlikte bir miktar cam tabanına doğru yol aldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak refrakter kökenli üst yapı akıntılarında kaynaklanan camsı hataların cam içerisindeki yoğunlaşma yerlerinin üst yüzeye yakın bir derinlikte olabileceği düşünülmektedir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Camın Tarihçesi

Camın tarihçesiyle ilgili çok çeşitli kaynaklar bulunmakla birlikte, doğal cama ilk olarak M.Ö. 75000'lerde, insanlar tarafından yapılan camlara ise M.Ö. 8000'lerde Neolitik dönemde Mezopotamya bölgesinde rastlanılmıştır [1]. Tarihte cam hep bronz ile birlikte yer aldığı için M.Ö. 1500 yılına kadar camın bronz üretimi sırasında oluşan bir yan ürün olduğu kanısı hakim olmuştur.

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. 600 yıllarına gelindiğinde eski Mısır'da daha bilinçli olaya yaklaşım hakim olmuş camı elde etmek üzere harmanlar hazırlanmaya başlanmış, bunlara renk vermek üzere bakır, kobalt gibi malzemeler ilave edilerek mavi, yeşil gibi renkli ürünler elde edilmiştir. Bu dönemlere ait bulunan kil tabletlerde cam reçetelerine rastlanmıştır. M.Ö. I. yüzyılda Suriyeli cam ustaları üfleme yöntemini bulmuş ve bu yöntemle üretilen cam kaplar büyük ilgi odağı olmuştur [2]. 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 [3].

İletişim, mimari, sanayi ve sağlık alanları başta olmak üzere artık yaşamımızın hemen her alanında camın yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2 Camın Tanımı ve Yapısı

Bu bölümde cam ve camlaşma hakkında bilgiler verilecektir.

2.2.1 Cam ve camlaşma

Cam amorf yapılı, genellikle kristalleşmeden katılaştan inorganik bir eriyiktir. En önemli fiziksel özelliği saydam, inert ve sert olmasıdır. Cam oda sıcaklığında tam bir elastik katı olup dezavantajı ise kırılabilirliği [2,4].

Birçok inorganik element ve bileşikler uygun sıcaklığa ısıtıldıklarında viskoziteleri suya yakın olan sıvıları oluştururlar (Çizelge 2.1). Bu tip sıvılar donma noktalarına kadar soğutulduklarında viskoziteleri artar ve hızla kristallenerek katılaşırlar. Diğer taraftan, ergimiş ya da sıvı haldeki bir camın viskozitesi yüksektir. Böyle bir camın atom veya molekülleri yüksek viskozite nedeniyle fazla hareketli değildir ve dolayısıyla donma noktasının altına soğutulduğunda çok yavaş kristallenirler. Kristal yapılı malzemelerle kıyaslandığında tipik bir erime noktaları yoktur. Eğer kristallenme hızı yeterince yavaşsa eriyiği donma noktasının altına kadar kristallenmeden soğutmak mümkün olabilir. Eriyik soğudukça viskozitesi artar. Bu malzemenin mekanik özellikleri ideal bir katı malzeme cam olarak adlandırılır [5,6].

Çizelge 2.1 : Erime sıcaklığında bazı element ve bileşiklerin viskoziteleri (Mackenzie 1960)

Madde	Erime sıcaklığı (°C)	Viskozite (poise)
Su	0	0.02
LiCl	613	0.02
Na	98	0.01
Zn	420	0.03
Fe	1535	0.07
As ₂ O ₃	309	10 ⁶
B ₂ O ₃	450	10 ⁵
SiO ₂	1710	10 ⁷

2.2.2 Camın yapısı

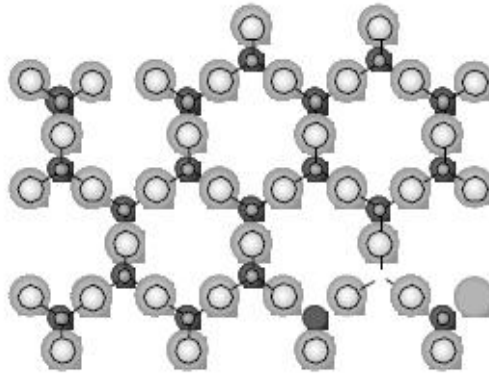
Kimyasal anlamda cam, çeşitli metal oksitlerin belirli oranlarda bir araya gelmesi şeklinde tanımlanabilir. Bunlar SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O gibi oksitlerin bileşimleridir. Bazı özel camlarda ise bunlara ek olarak PbO ve B_2O_3 gibi diğer oksitler de bulunur [4].

Camın yapısını açıklayabilmek amacıyla pek çok teori geliştirilmiş ancak bunlar arasında en yaygın olarak kabul göreni Zachariasen tarafından geliştirilen serbest ağ yapı modeli olmuştur [6].

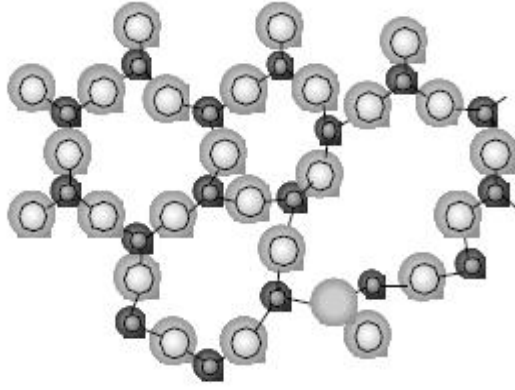
2.2.2.1 Silikat camlarının yapısı

SiO_2 'de (Si^{4+}) küçük yüklü ve çevresi 4 adet büyük O^{2-} iyonlarıyla tetrahedral yapıda sarılı bir katyondur. Si^{4+} ile O^{2-} iyonları arasındaki çekim kuvveti çok yüksek olduğundan SiO_4^{4-} tetrahedrelerinin bir araya gelmesiyle sert ve katı bir madde oluşur (Şekil 2.1) ve söz konusu bu yapı uzayda üç boyutta yayılan ağ yapıyı oluşturur. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi O^{2-} iyonu Si^{4+} 'ler tarafından ortaklaşa olarak kullanılmaktadır. SiO_2 sıvı fazdan yavaş yavaş soğutularak kuvars, tridimit ve kristobalit gibi kristal yapıları maddelere geçişinde düzenli ağ yapısını korur [5,7].

Sıvı fazda Si^{4+} ve O^{2-} iyonları arasındaki çekim kuvveti çok yüksektir ve bu nedenle bu iyonların hareket etme imkanları çok azdır ve viskozitesi çok yüksektir. Erime sıcaklığının altına hızla inildiğinde (SiO_2 için 1710°C) iyonlar organize olmak için zaman bulamaz ve sıvı fazdaki düzensiz halleri olan amorf (camsı yapı) yapıyı korurlar (Şekil2.2).



Şekil 2.1 : SiO_4^{4-} tetrahedral gruplarının düzenli dizilişi [5,7]



Şekil 2.2 : SiO_4^{4-} tetrahedral gruplarının camsı yapıyı oluşturması [5,7]

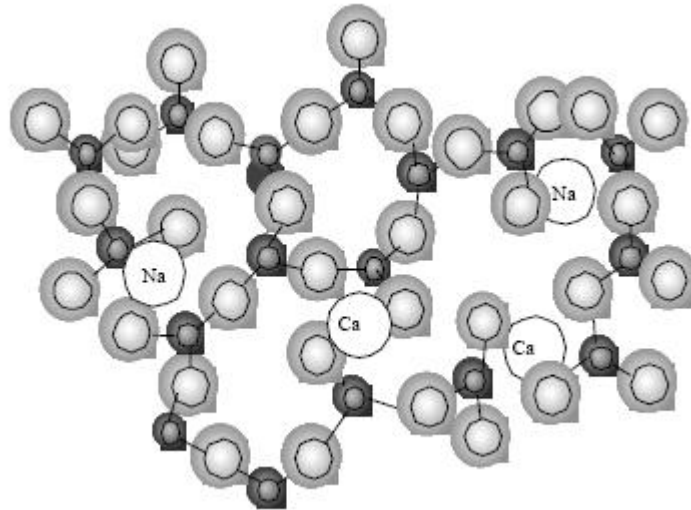
Buradan da anlaşılacağı üzere, ergimiş haldeki bir maddenin akışkanlığı ve buna bağlı olarak cam yapma yeteneği, o maddedeki bağların iyonik ya da kovalent olmasıyla yakından ilgilidir. Daha önce de belirtildiği üzere $1710\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde iken, akışkanlığı çok düşük bir sıvı olan SiO_2 , yavaş yavaş soğutulursa kristallenerek kuvarz, tridimit, kristobalit kristallerini oluşturur. Silikanın kristal formlarında veya pek çok silikatlarda silis iyonu dört oksijen iyonu ile birlikte tetrahedral yapı birimlerini oluştururlar (Şekil 2.3). Bu yapı biriminde silis, tetrahedranın merkezinde, oksijen iyonlarının her biri ise tetrahedranın köşelerinde yer alır. Silikada birbirine bitişik olan bu tetrahedral yapı üniteleri köşelerdeki oksijenlerden birini ortak kullanırlar. Silikanın kristal formu olan kuvarz, tridimit ve kristobalitte bu üniteler üç ayrı tarzda ama birbirini tekrarlar şekilde uzayda üç boyutlu olarak yayılırlar. Silika camında ise “serbest ağ yapı modeli”ne göre bu tetrahederler uzayda, herhangi bir tekrarlanırlık olmaksızın, serbest halde yayılırlar (Şekil 2.3). Bu yapıda mevcut olan Si-O-Si bağları son derece kuvvetli bağlardır ve oluşturduğu ağ yapıda boşluklar vardır. Literatürde söz konusu (Si-O-Si) oksijenlerine camın ağ yapısını oluşturması nedeniyle köprü kurucu (bridging) oksijenler denir [5,7].

Farklı oksitler, silika ağ yapısına girerek, camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek üzere farklı amaçlarla kullanılacak silikat camları oluştururlar. Bu bilgiler ışığında, periyodik çizelgede yer alan temel metal gruplarının silika ağ yapısındaki yerleşim düzenleri ve oluşturdukları yeni yapının özellikleri ileride açıklanacaktır.

2.2.2.2 Ticari soda-kireç- silis camlarının yapısı

Zachariasen'e göre bir oksit camının ana maddesi ağ yapıcı oksitlerdir. SiO_2 bunlar arasında en yaygın olanıdır. Fakat GeO_2 , As_2O_5 , P_2O_5 de tetrahedral yapı birimleri oluşturarak, cam yaparlar. B_2O_3 ise üçgenler halinde ağ yapı oluşturur ve kolaylıkla cam yapar [5,6].

Ticari olarak üretilen camlarda ağ yapıcının dışında çok çeşitli oksitler mevcuttur. Serbest ağ yapı modeli her birinin yapıdaki rolünü açıklamakta kullanılabilir. Cam yapımında kullanılan diğer oksitler, alkali ve toprak alkali oksitler gibi ağ yapının sürekliliğini bozuyorsa tadil edici, şartlara bağlı olarak ağ yapıya giriyor veya boşluklarda yer alıyorsa ara (amfoterik) oksitler olarak bilinirler. Soda-kireç camlarında en çok yer alan alkali ve toprak alkali oksitler Na_2O , K_2O , CaO ve MgO 'lerdir (Şekil 2.3). Amfoterik olarak adlandırdığımız grupta (Al_2O_3 'in dışında BeO , TiO_2 , ZrO_2 da bu grupta yer alır) da en yaygın olan Al_2O_3 'tir [5,6].



Şekil 2.3 : Soda-Kireç-Silis camı yapısı [5]

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı üzere ticari bir soda-kireç-silis camında, başta SiO_2 olmak üzere pek çok alkali ve toprak alkali metal oksitleri ile Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi +3 değerlikli iyonların oksitleri mevcuttur. Bunlar camda istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere veya camın üretim prosesinin gerektirdiği bazı özelliklere göre belirli oranlarda camın bileşimine katılırlar. Diğer bir deyişle, söz konusu oksitlerin her biri miktarlarına bağlı olarak, cama gerek son üründe gerekse üretim sırasında etkin olan bazı özellikler verirler [5,7].

Bu noktadan hareketle cam içinde yer alan oksitler başlıca üç grupta toplanırlar:

Cam yapıcılar: Cam yapıcılar “ağ yapıcı” olarak adlandırılan oksitlerdir. SiO_2 en önemlisidir.

Düzenleyiciler: Cam harmanında düşük sıcaklıkta reaksiyon veren oksitlerdir. Genellikle alkali ve toprak alkali oksitleri bu gruba girerler.

Ara oksitler: Amfoterik olarak adlandırdığımız gruptan soda kireç cam yapısında en yaygın olarak kullanılan Al_2O_3 'tir. PbO 'da yine az da olsa rastlanan, kırılma indisi, yoğunluk gibi özelliklere olan etkisiyle bağıntılı olarak özellikle cam ev eşyası gibi ürünlerde istenen bir başka ara oksittir [6].

Uluslararası bilim kuruluşlarınca genel olarak benimsenen bir tanıma göre “Cam, soğuma ile, kristallenmeksizin sert (katı) duruma geçen inorganik bir ergitme ürünüdür”. Bu tanımlamayla birlikte camın;

- a) Sert ve kırılğan olduğu,
- b) Renksiz ya da renkli olabileceği, genellikle saydam olduğu, bunun yanında yarı saydam ve ışık geçirimsiz de olabileceği,
- c) Özel bir cam türü belirtileceği zaman, temel tanımlamayı izleyerek flint camı, baryum camı, pencere camı gibi tanıtıcı terimlerin kullanılabilceği vurgulanmaktadır.

Bir başka tanımlamada ise “Cam, daha düşük sıcaklığa soğuyarak viskozitesi artarken az ya da çok sertleşen, sıvı durumdan katı duruma geçerken bu değişimlerin süreklilik içinde gerçekleştiği malzemedir”.

Bu tanımların sayısı arttırılabilir. Ancak, yapılan tanımların hemen tümünde camın çeşitli özellikleri ön plana çıkmaktadır. Diğer malzeme bilimlerinde de olduğu gibi, cam bilim ve teknolojisi alanındaki sürekli araştırmalar camın yeni tür ve özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Söz konusu özelliklerin bir bölümü üretim koşulları tarafından belirlenirken, diğer bir bölümü de yukarıda değinilen cam reçetesini oluşturan bileşenlerce belirlenir. Bunlar kimyasal bileşime bağlı özellikler olarak adlandırılır.

2.2.3 Camın hammaddeleri

Camın hammaddeleri görevlerine göre iki sınıfta incelenebilir.

1. Ana Hammaddeler

2. Yardımcı Hammaddeler

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

Yardımcı hammaddeler ise, cam bileşiminde %1'in altında bulunur. Bu maddeler, afinan (cam eriyiğindeki hava kapanımlarını önleyen) 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.

2.2.3.1 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.

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.

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 kütlesinin viskozitesini artırır. Soğumuş durumdaki cam kütlesine camsı özellik kazandırır. Cam bileşimine %50–80 oranlarında katılır.

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 sertleştiiğinden kalıp izi problemi oluşmasını engeller.

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, yüksek sıcaklıktaki viskozitesini düşürür ve katılma hızını artırır [8].

Dolomit: Dolomit ($MgCO_3$) minerali %56 kalsiyum karbonat, %44 magnezyum karbonattan meydana gelir. Dolomit, ısıtıldığında içindeki magnezyum karbonat, $780^\circ C$ civarında, CO_2 gazı çıkışı ile MgO 'e dönüşür. Sıcaklığın $900^\circ C$ 'ye ulaşmasıyla kalsiyum karbonatta CO_2 gazı ile bozularak, tümü kalsiyum oksit-magnezyum oksit (CaO , MgO) haline dönüşür. Camın devitrifikasyon sıcaklığını düşürür. Böylece harmanın ergimesini hızlandırır, camın katılma hızını azaltarak çalışma aralığını artırır, camın ısı genleşmesini azaltır. Dolayısıyla termik şok direncini, camın suya karşı kimyasal dayanıklılığını artırır ve ürüne 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.

Sodyum Sülfat: Harmanda afinasyonu kolaylaştırıcı ve silis köpüğünü önleyici oksidan bir 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.

2.2.3.2 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.

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.

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 tane iriliğinin 0,1-1 mm arasında olması gerekmektedir. Ergimiş camın akıcılığını ve camın ısıl genleşme katsayısını artırarak termik şok direncini azaltır. Camın kimyasal ve mekanik dayanıklılığını azaltır. En önemli özelliği ise 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 (1726 °C). Harmana soda katıldığında camın viskozitesi hızla düşer ve böylece erime kolaylaşır. Camın kimyasal ve mekanik dayanımı Na_2O oranıyla ters orantılıdır. Camın ısıl genleşme katsayısını artar, dolayısıyla termik şoka karşı dayanımı azalır. 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. Harmana bu iki maddeden biri veya her ikisi katılabilir.

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. Amorf yani düzensiz yapıyı destekleyici etkisi vardır.

B_2O_3 , düşük sıcaklıkta eriyen en önemli ikinci cam yapıcı oksittir. Cam bileşimine 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.

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.

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 giderilmesinde kullanılır, selenyumun denge bulmasına yardımcı olur [9]. Cam içerisinde oksijenin çözünmesini artırır. Cam sanayide arsenik (As_2O_5) saflaştırılmış olarak kullanılır.

2.2.3.3 Cam kırığı

Cam kırıkları harmanının önemli bir kısmını oluşturur ve harman hazırlama işleminin en son aşamasında harmana ilave edilir. Kolay eriyebilmesi sayesinde toplanıp fırına geri verilmesiyle çevre kirliliğini önlediği gibi cam kırığının asıl önemi kolay eriyebilir olması, dolayısıyla cam ergitme sıcaklığını düşürerek enerji tasarrufu sağlamasıdır. 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 [10].

2.2.4 Camın ergitilmesi

Cam, bilindiği gibi kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşturulmuş bir eriyiğin kristallenmeden soğutulmasıyla oluşan inorganik bir malzemedir. Ergitme prosesi, elbette tek cam üretim yöntemi değildir. Buhar yoğunlaştırma, kristal yapıda malzemenin mekanik yöntemler veya hızlı nötronlarla radyasyon yöntemleriyle amorf malzeme haline dönüştürülmesi, jellerin susuzlaştırılması/sinterleştirilmesi gibi diğer tekniklerle üretilebilmektedir. Bu yöntemlerle camın ticari olarak üretilebilmesi yönünde son 20 yıldır çok çeşitli çalışmalar yapılmakla beraber, sol-jel dahil bu yöntemlerde elde edilen bulgular çok özel uygulamalarla sınırlı kalmıştır. Dolayısıyla, günlük kullanımı olan ticari cam ürünler konvansiyonel ergitme prosesi ile üretilmektedir.

Cam üretiminde ana aşamalar, ergitme, şekillendirme ve soğutma prosesleridir. Ürün çeşidine göre farklılıklar gösteren bu aşamaların tümü, aslında genel anlamda benzerdir. Bunlardan ergitme prosesi, isminden de anlaşılacağı gibi en çok enerjinin tüketildiği bölümdür. Cam üretiminde kullanılan toplam enerjinin yaklaşık % 80'i bu aşamada tüketilmektedir. Cam üretiminin şekillendirme ve sonrasındaki aşamaları üretilen cam türüne göre farklılıklar gösterse de, ergitme prosesi tüm cam türleri için aynı süreçten oluşur.

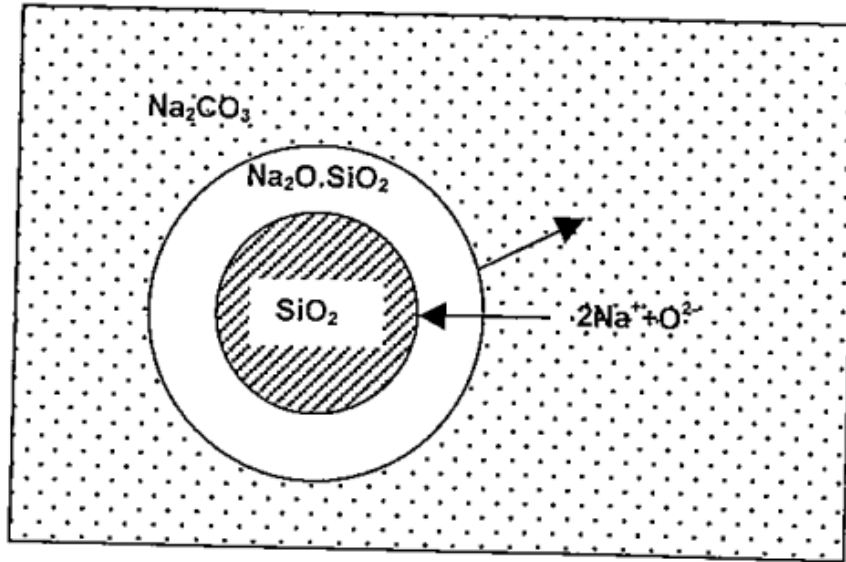
1. Hammadde reaksiyonları ve katı parçacıkların ilk sıvı faz içinde çözünmesi (ergitme),
2. Gazlardan arındırma (afinasyon) ve
3. Eriyiğin kimyasal homojenizasyonu (homojenizasyon).

Tüm bu aşamalar kütle transferi, ısı transferi ve konveksiyon ile sağlanır ve birbirinden tamamıyla belirli sınırlarla ayrılmazlar. Ergitme sırasında afinasyon başlar ve homojenleşme de büyük oranda afinasyon sırasında gerçekleşir.

2.2.4.1 Harmanda gelişen kimyasal reaksiyonlar

Cam 1400-1600 °C sıcaklıklarda ergitilmektedir. Verilen enerji ilk olarak fırına soğuk olarak giren hammaddelerin reaksiyon sıcaklıklarına ısıtılmasını sağlamaktadır. Harman içinde yer alan değişik bileşikler farklı sıcaklıklarda ve farklı

mekanizmalarla erimekte-dirler. Soda (Na_2CO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) ve cam kırığı bildiğimiz anlamda bir erime gösterirlerken, kalker ve dolomitten gelen kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve magnezyum karbonat (MgCO_3) gibi bozunma sıcaklığı erime sıcaklığından düşük olan maddeler ilk önce dekompoze olarak oksit haline (CaO , MgO) dönüşür. Daha sonra bu oksitler soda veya diğer eriyen malzemelerin oluşturduğu eriyik içinde çözünürler. Erime sıcaklığı $1726\text{ }^\circ\text{C}$ olan SiO_2 ise kimyasal olarak bozunmaz veya fırın sıcaklıklarında tek başına eriyemez, ancak düşük sıcaklıklardan itibaren soda ile katı hal reaksiyonuna girmeye başlar ve erimenin ileri safhalarında da katı parçacık halinde diğer maddelerin oluşturduğu eriyik içinde çözünür. SiO_2 ile Na_2CO_3 taneciklerinin katı hal reaksiyon modeli Şekil 2.4’ de verilmektedir [5,6].



Şekil 2.4 : SiO_2 ile Na_2CO_3 taneciklerinin katı hal reaksiyon modeli

2.2.5 Camın özellikleri

Bu bölümde camın özelliklerinden bahsedilecektir.

2.2.5.1 Camın fiziksel özellikleri

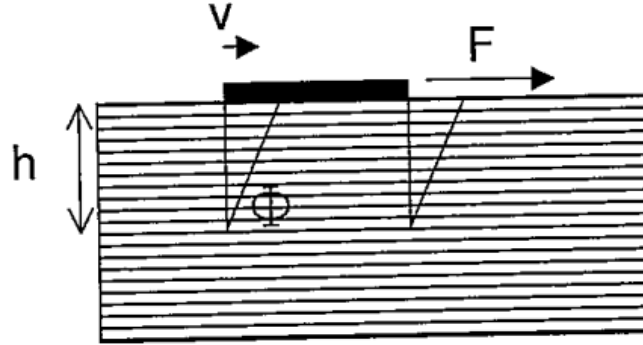
Cam üretimi, cam kompozisyonuna uygun üretim akışı içinde gerçekleştirilmektedir. Bu akış sonunda belirli özelliklere sahip camın elde edilmesi cam üretiminin amacını oluşturmaktadır. Dolayısıyla, gerek cam üretimi sırasında uygulanan işlemler, gerek camda aranan ürün kalitesi, camla ilgili belirli özelliklerin bilinmesini gerektirmektedir. Bunlardan biri, camın fiziksel özellikleridir.

2.2.5.2 Vizkozite özelliği

Cam bilimi ve teknolojisinde, harmanın eritilmesinden camın şekillendirilip işlenmesine, soğutma rejiminin uygulanmasına kadar bütün aşamalarda geçerli olan dinamik bir kavramdır. Viskozite, bu özelliği ile camın üretiminin nabzıdır. Bir başka deyişle, fiziksel özellikleri başında camın tüm ışıl geçmişini belirleyen viskozite özelliği gelmektedir

Viskozite, akışkanlarda (sıvı ve gaz) görülen bir tür iç sürtünme olayıdır. Bu tür sürtünme, akışkan içindeki moleküller arasında meydana gelmekte ve akış yönüne zıt yönlü bir kuvvet doğurmaktadır. Viskozite tanımında dikkate alınan kuvvet, bu sürtünme kuvvetidir.

Viskozitenin tanımını yapabilmek üzere sıvı yüzeyinde hareketli bir cisim düşünöldüğünde (Şekil 2.5), cisim F kuvvetince v hızıyla hareket ederken, cisme dokunan sıvı molekülleri de sabit v hızı ile hareket ettikleri halde daha derinlere inildikçe, sıvı katmanlarının hızının azaldığı ve belirli bir derinlikte hızın sıfır olduğu görülür.



Şekil 2.5 : Sıvılarda vizkozitenin tanımı

Buradaki şekil değişikliği, katılardakine benzetilebilir. F makaslama kuvvetinin uygulanmasıyla yaratılan zor F/A , v hızının sıfır hızlı katmanlar arasındaki h yüksekliğine oranı zorlama olmak üzere, zorun zorunlanmaya oranı o sıvının viskozite katsayısıdır ve η ile gösterilir.

$$\eta = \frac{F/A}{v/h} \quad (2.1)$$

Tanım formölünde birimler yerine konulursa (SI birim cinsinden):

$$\eta = \frac{\text{dyn/cm}^2}{\frac{\text{cm}}{\text{s.m}}} = \text{dyn} \cdot \frac{\text{s}}{\text{cm}^2} = 1 \text{ poise}$$

elde edilir. Bu birim viskozite birimidir. Bunun yerine bazen, 1 Pa.s = 10 poise birimi de kullanılmaktadır.

Cam endüstrisinde viskozitenin belirleyici rolü, harmanın ergitilmesiyle başlamaktadır. Ergimiş camın viskozitesi 10-10² poise arasında değişmektedir. Oda sıcaklığında suyun viskozitesinin 0.01 poise, hint yağınınkinin 10 poise, balın viskozitesinin 100 poise olduğu dikkate alınrsa, ergimiş camın ne kadar viskoz bir sıvı olduğu anlaşılır. Oda sıcaklığındaki camın viskozitesinin 10²² poise olduğu tahmin edilmektedir. Bu sınır değerler arasında bazı kritik değerler vardır ki, bu karakteristik noktalar, bütün cam türlerinde aynı anlam ve amaçla kullanılmaktadır. Bu karakteristik noktalar şunlardır:

Erime Bölgesi: Harmanın tümüyle ergidiği sıcaklık bölgesidir. Bu bölgede viskozite 10-10² poise arındadır.

Damla Noktası: Viskozitenin 10³ poise olduğu, damla veya fiskanın alındığı sıcaklıktır.

Akma Noktası: Viskozitenin 10⁵ poise olduğu sıcaklıktır. Cam, bir yüzeyde akma özelliğine sahiptir. El imalatında presleme ile şekillendirmenin hala yapıldığı bir sıcaklıktır.

Sinterleşme Sıcaklığı: Cam viskozitesinin 10⁶ poise olduğu, cam parçalarının birbirine yapıştığı sıcaklıktır.

Yumuşama Noktası: Viskozitenin 10^{7,65} poise olduğu sıcaklıktır. Standard çap (0.55-0.75 mm) ve uzunluktaki (235 mm) cam elyafın kendi ağırlığı ile 1 dakikada uzunluğunun 1 mm arttığı sıcaklıktır.

Tavlama Noktası: Cam viskozitesinin 10¹³ poise olduğu, cam içindeki gerilmelerin pratik olarak 15 dakika içinde ortadan kalktığı sıcaklıktır.

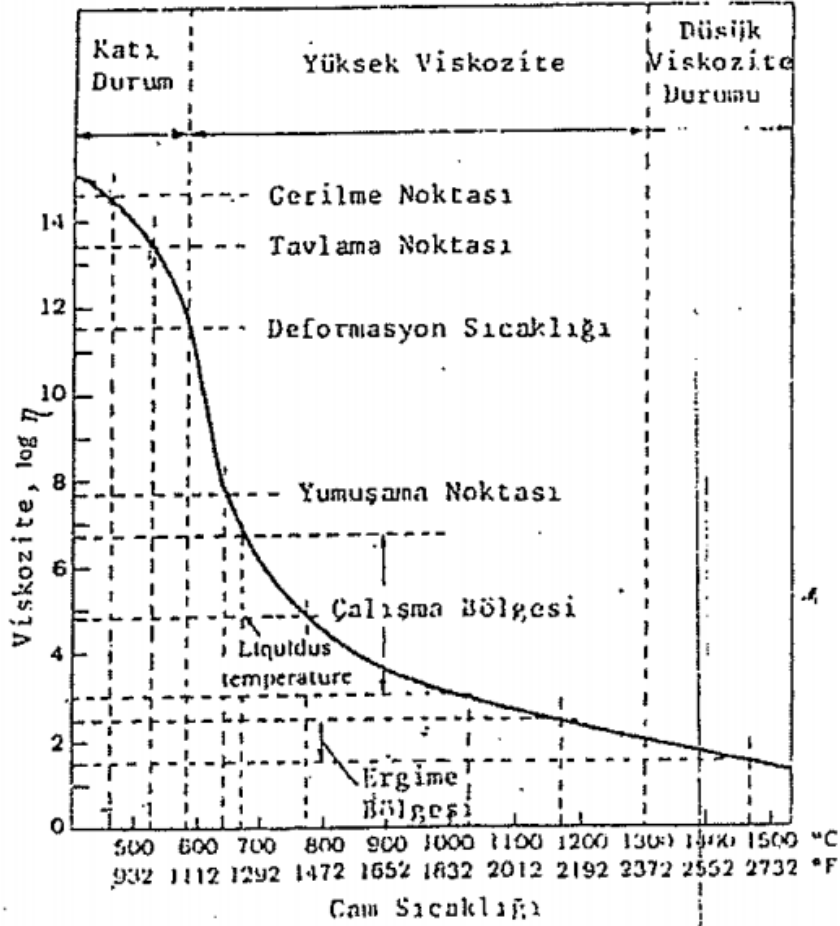
Gerilme Noktası: Viskozitenin 10^{14,5} poise olduğu, cam içindeki gerilmelerin yaklaşık 4 saatte yok olduğu sıcaklıktır.

Çalışma Aralığı: Camın şekillendirilmesinin yapıldığı sıcaklık aralığıdır. Damlanın kesildiği sıcaklıktan ($\eta = 10^3$), şekillendirmenin sonlanacağı, camın bir sıvıdan katıya geçiş noktası olan yumuşama noktasına ($\eta = 10^{7,65}$) kadar olan viskozite aralığıdır.

Cam viskozitesi, sıcaklık ve kimyasal kompozisyon olmak üzere iki temel parametreye büyük bağımlılık göstermektedir.

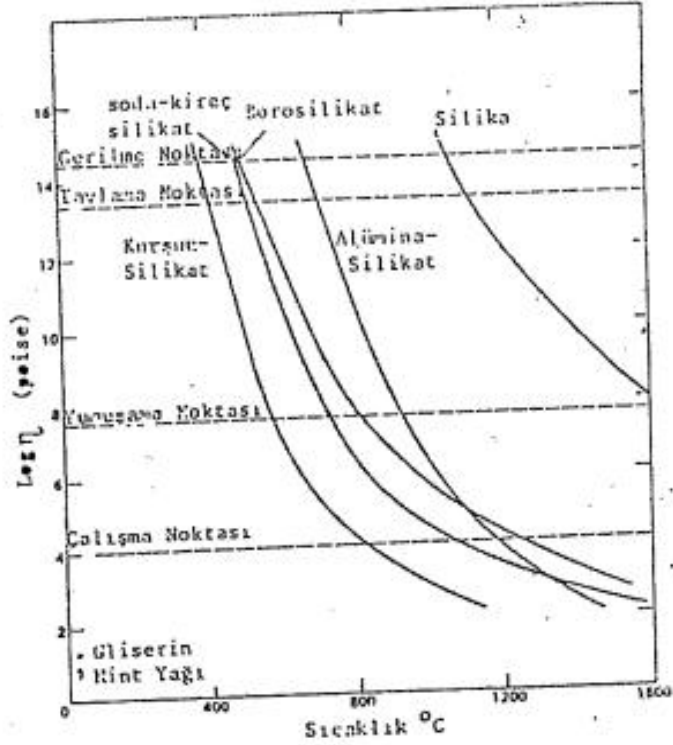
Viskozitenin Sıcaklıkla Değişimi: Bu viskozitik noktalar bütün camlar için aynı anlam taşımalarına karşın, bu noktalara ulaşılan sıcaklık dereceleri, cam kompozisyonuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Teorik öngörüler ve deneysel bulgularla, her cam için, bu noktalardan ihtiyaç duyulanlarının belirlenmesi zorunludur. Çünkü, cam üretiminin başlangıcından sonuna kadar bütün işlemler, fırın sıcaklıkları, makinelerin çalışma düzeni, camın çekilişi ve işlenmesi belirlenen bu sıcaklık derecelerine göre ayarlanmaktadır.

Şekil 2.6'de sıcaklığa bağlı vizkozite değişimleri gösterilmiş karakteristik vizkozite noktaları şekil üzerinde işaretlenmiştir.



Şekil 2.6 : Vizkozitenin sıcaklıkla değişimi ve karakteristik vizkozite noktaları (R.Persson).

Her camın vizkozite-sıcaklık değişiminde, başka çeşitlere göre farklılıklar gözlenmektedir. Bu durumu da şekil 2.7' de verilmektedir.



Şekil 2.7 : Çeşitli camlar için vizkozitenin sıcaklıkla değişimi

Viskozitenin Kimyasal Kompozisyonla Değişimi: Camın viskozite özelliği doğrudan kimyasal kompozisyonla ilgilidir. Farklı kimyasal yapıları olan camların viskozite davranışı birbirinden farklı olacağı gibi, aynı cam üretimi sırasında bile kompozisyonda belirebilecek günlük dalgalanmalar, karakteristik viskozite noktalarının değişimine sebep olabilir. Ayrıca bu durum diğer bir bakışla, istenen viskozite özelliklerinde cam kompozisyonunun tasarlanmasına da olanak vermektedir. Ancak istenen özelliklerde kompozisyon tasarımının bilinçli yapılabilmesi ve günlük yaşanan kompozisyonel dalgalanmalarda üretime gerektiği gibi müdahale edilebilmesi için etkilenmenin yönü ve miktarının doğru olarak bilinmesi gerekmektedir.

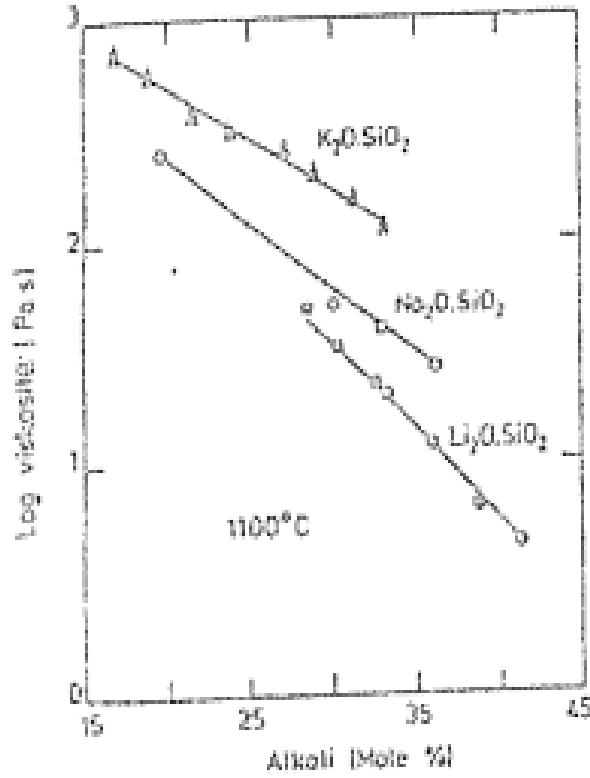
Aşağıda soda-kireç-silis camlarında yer alan oksitlerin viskoziteye olan etkileri özetlenmektedir.

Ağ Yapıcılar: Ağ yapıcılar başında başlıca SiO_2 ve B_2O_3 gelmektedir.

SiO_2 : Soda-kireç-silis camlarında cam yapıcı temel oksit durumundaki SiO_2 kendi başına yüksek bir erime sıcaklığına (1710°C) sahiptir ve bu oksitin her koşulda viskozitesinin yüksek olduğu ya da viskoziteyi arttırdığı bilinmektedir. SiO_2 'in bu özelliği, Si-O bağlarının kuvvetli bağlar oluşundan ileri gelmektedir.

B_2O_3 : Diğerk bir cam yapıcı olan B_2O_3 'ün viskoziteye etkisi biraz daha farklıdır. Genellikle başka oksitlerle birlikte silika camının yapısına girdiğinde düşük sıcaklık viskozitesi artmaktadır. Oda sıcaklığından tavlama sıcaklığına hatta yumuşama noktasına kadar viskozite yüksektir. Viskoziteyi düşürücü etkisi, yumuşama noktasından sonra daha belirgin durum göstermektedir.

Alkali oksitler: Na_2O , K_2O gibi alkali oksitler genellikle viskoziteyi düşürmekte, erimiş camın akıcılığını arttırmaktadırlar. Çünkü bu oksitler, cam yapıcı oksit moleküllerindeki bağları parçalamakta ve zayıflatmaktadırlar. Etkileri tüm viskozite-sıcaklık eğrisi boyunca benzerdir. Yani eğriyi her noktada benzer şekilde etkileyerek daha düşük sıcaklıklara kaydırırlar. Alkali oksitlerin viskoziteye etkileri, $K_2O < Na_2O < LiO$ biçiminde olmaktadır. Bu durumu anlatan şekil 2.8' de verilmektedir.

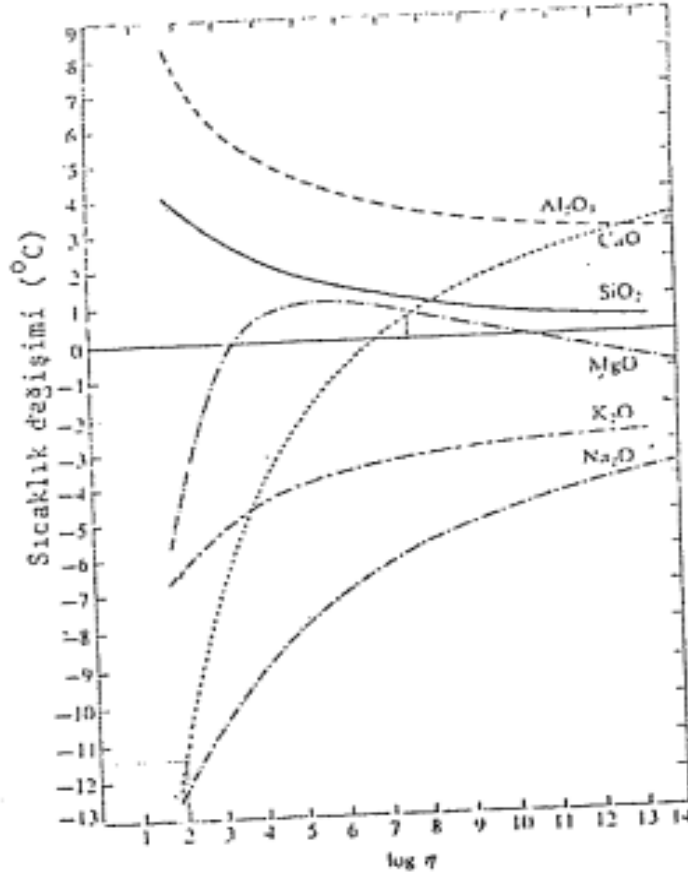


Şekil 2.8 : Alkali oksitlerin vizkoziteye etkisi

Toprak alkali oksitler: CaO , MgO gibi toprak alkali oksitler düşük sıcaklıklarda ve bütün sistemlerde viskoziteyi önemli ölçüde arttırmaktadırlar. Ancak, CaO , genelde viskoziteyi kararlı hale getirici, dahası yüksek sıcaklıklarda düşürücü özelliğe sahiptir. Oysa düşük sıcaklıklarda viskoziteyi, örneğin tavlama noktasını, yükselttiği gözlenmektedir, MgO ve ZnO 'da düşük sıcaklıkta viskoziteyi arttırıcı, yüksek sıcaklıklarda ($\eta=10^4$ poise'den sonra) düşürücü etki yapmaktadırlar.

Ara oksitler: Al_2O_3 ise bütün sıcaklıklarda viskoziteyi yükseltmektedir. Al_2O_3 kendisi ağ yapamasa da, oluşan silika ağ yapısında çok kolaylıkla yer alabildiği için kuvvetli (kovalent) bağlar yapar ve bu bağların kırılması zordur. Bu sebeple, alkali oksitlerin tersine viskoziteyi her noktada arttırmakta ve eğrinin tüm noktalarıyla daha yukarı taşınmasını sağlamaktadır.

Bir başka ara oksit olan PbO ise, viskoziteye etkisi yönünden Na_2O , K_2O gibi alkali oksitlerin karakterinde olmasına karşın, viskoziteyi düşürücü etkisi, içinde yer aldığı sisteme ve PbO yüzdesine bağlı olarak çok daha fazla olmaktadır. Şekil 2.9'da, % 74 SiO_2 , % 14 Na_2O , % 12 CaO sistemi içinde, 1 mol SiO_2 başına 0.01 mol oksidin çeşitli viskozitelerde sıcaklıkta yol açtığı artış ve azalmalar görülmektedir.



Şekil 2.9 : Çeşitli oksitlerin cam viskozitesine etkisi.

Sistem: % 74 SiO_2 , % 14 Na_2O , % 12 CaO

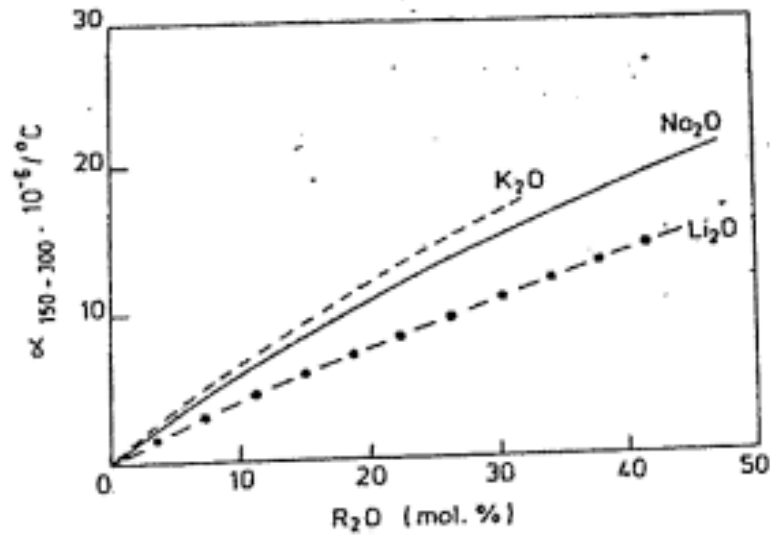
2.2.5.3 Camın ısı genleşme özelliği

Isıl genleşme, diğer bazı fiziksel özellikler gibi camın en belirgin özelliklerinden biridir. Ölçümünün pratikliği ve kompozisyonel değişmelerin duyarlı şekilde

izlenebilmesi dolayısıyla, cam üretiminin denetiminde en çok güvenilen, sıkça başvuru alan bir denetim parametresidir. Bunun ötesinde, ısıl genişlemenin, kompozisyon kadar sıcaklığa bağlı olarak da son derece duyarlı değişimler göstermesi, cama birçok teknolojik uygulama alanları açmıştır. Laboratuvar camlarının ve ısıl şoka dayanıklı olması istenen camdan mutfak gereçlerinin düşük genleşmeli camlar olma zorunluluğu da bu özelliğin önemini artırmaktadır.

Camların ısıl genişmesi, cam türüne bağlı olarak farklı değerler almaktadır. Isıl genişlemenin düşüklüğü genel olarak cam yapıcı oksit oranlarının yüksek oluşuna bağlanmaktadır. Çünkü SiO_2 başta olmak üzere, duruma göre cam yapıcı görevler de üstlenebilen B_2O_3 , Al_2O_3 gibi oksitlerin kimyasal bağlarının güçlü oluşu, bu camlara ilişkin atom ve moleküllerin titreşimlerini kısıtlamakta; böylece ısıl genişmelerinin düşük kalmasına neden olmaktadır.

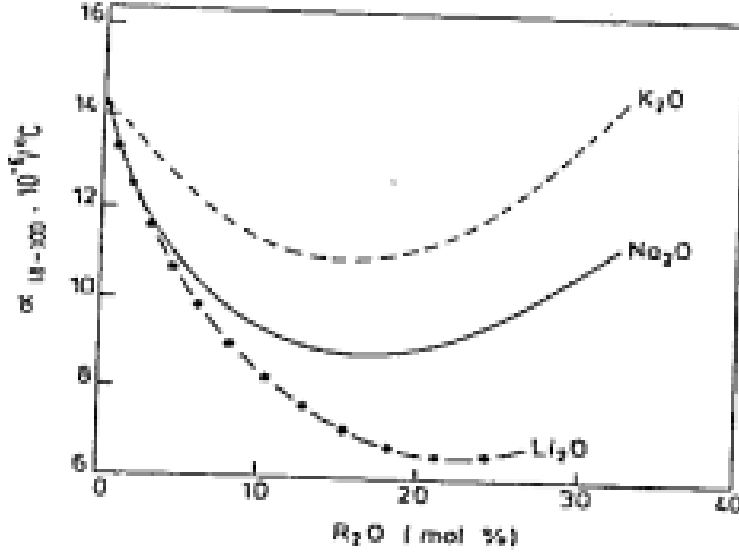
SiO_2 bağlarını kırıp zayıflatarak atom ve moleküllerin ısıl titreşim genliğini ve buna bağlı olarak da camın genişmesini artıran oksitlerin başında alkali oksitler gelmektedir. Alkali oksitlerin harman erimesini kolaylaştırıcı etkisi bu özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Na_2O , K_2O , Li_2O alkali oksitlerin ısıl genişmeye etkisi de, kendi aralarında önemli ölçüde farklılaşmalar göstermektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemindeki camların ısıl genişme katsayıları

$\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemindeki camlarda, alkali oksit oranı, ısıl genişmeyi düzenli şekilde artırdığı halde, alkali borat camlarda durum oldukça farklıdır. $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sisteminde,

alkali oksidin belirli bir sınıra kadar artışı, ısıl genleşmeyi düşürmektedir. %20 R₂O dolayına kadar süren bu düşüş, daha sonra artan R₂O oranlarında, önceki durumun tersine, ısıl genleşmeyi artırmaktadır. Bu özel duruma borik oksit anomalisi denmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : R₂O-B₂O₃ sistemindeki camların ısıl genleşme katsayıları

CaO, MgO gibi toprak alkali oksitler de ısıl genleşmeyi artırır. Ancak bu artış, alkali oksitlerde olduğundan daha azdır. Alkali oksit yerine toprak alkali oksit bulunduğu ısı genleşme katsayısı düşmektedir.

2.2.5.4 Camın ısıl şok dayanımı özelliği

Camların ısıl (termal) şok dayanımlarını, bir başka deyişle ısı değişimlerine karşı dayanıklılıklarını etkileyen en önemli parametre ısıl genleşme katsayılarıdır. Bu katsayı ne kadar küçük olursa, dayanacakları ısıl sıcaklık farkı o kadar yüksek olmaktadır. Bu nedenle ısıya dayanıklı kaplar, borosilikat gibi düşük genleşme katsayısına sahip camlardan üretilmektedir.

Temperleme (camın hızla soğutulması işlemi) camın termal şok dayanımını artıran bir başka olanaktır. Temperleme sırasında hızla üflenen havanın etkisiyle çok çabuk soğuyan yüzeyin yoğunluğu düşük kalmaktadır. Camın dış yüzeyinin cam moleküllerini bir arada bulunmaya zorlayan yüksek değerde sıkıştırıcı stresin altında kalması nedeniyle, yüzeyin genleşme katsayısı da düşük kalmaktadır. Bu nedenle

temperlenmiş ürünlerin termal şok dayanımı tavllanmış camlara kıyasla daha yüksektir.

2.2.5.5 Camın yoğunluk özelliği

Cam yoğunluğu cam üretimi sırasında takip edilen, cam kompozisyonu ve tavlama rejimine göre değişen önemli fiziksel özelliklerden biridir.

Cam yoğunluğu daha önce belirtildiği gibi cam kompozisyonuna bağlı bir parametredir. Bu nedenle cam kompozisyonunun büyük çoğunluğunu oluşturan SiO₂'in düşük yoğunluğu, cam yoğunluğunun en önemli parametresi sayılabilir. Az miktarda alkali ve toprak alkali gibi oksitlerin eklenmesi cam yoğunluğunu az miktarda değiştirmektedir. Bir başka deyişle oksit miktarı ne kadar fazla ve SiO₂'den farklı yoğunluğa sahip ise yoğunluk değişimi de o kadar fazla olur.

Yoğunluk ölçüm metotları: Yaygın olarak kullanılan başlıca yoğunluk ölçüm metotları hacimsel, yüzdürme, Arşimed ve piknometrik metottur.

Arşimed yöntemi: Bu metot numunenin havada daha sonra yoğunluğu bilinen bir sıvı içerisinde tartılması esasına dayanır. Bu yüzden hızlı ve güvenlidir. Kullanılan sıvının çok viskoz olmaması gerekmektedir. Aksi takdirde sıvı ile hava arasındaki yüzey gerilimlerinin hataya neden olabileceği bilinmektedir.

Bu metotta genellikle sıvı sudur ve gümüş ya da platin tel kullanılarak ölçüm yapılır. Bu yöntem camın içindeki platin ağırlığının tartımı esasına dayandırılarak yüksek sıcaklıktaki yoğunluğun ölçümüne de olanak tanır. Ancak cam viskozitesinin fazla olduğu durumlarda metotun hata oranı yüksektir.

Piknometrik yöntem: Bu metot bir kabın, yoğunluğu bilinen sıvı ile doldurulmuş ağırlığı ile, ağırlığı bilinen bir camın bu sıvı içerisine konulması esasına dayanır. Bu yöntemde sıvı içerisine konulan camın çevresine hava kabarcıkları olma ihtimali yüksektir ve bu hava kabarcıklarını yok etmek zordur.

Yüzdürme yöntemi: Yoğunluğu ayarlanan bir sıvı içerisine konulan numunenin sıcaklık değişimi ile kabın dibine çökmesi esasına dayanır. Bu yöntemde standart bir cam kullanılır ve ölçülecek olan numunenin bu standart cam yoğunluğuna yakın olması gerekmektedir. Bu metot Cousen, Turner, Morey [11] ve Mervin [12] tarafından bulunmuştur.

2.2.5.6 Optik özellikler

Işığın camın içerisinden geçmesine, geçirgenlik denir. Geçirgenlik, özellikle mimari ve otomotiv 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.

2.2.5.7 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.

2.2.5.8 Kimyasal özellikler

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

2.2.5.9 Mekanik özellikler

Camın günlük yaşantımızdaki ve teknoloji dünyasındaki kullanımını belirleyen özelliklerinin başında, onun mekanik özelliklerini sayabiliriz. 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 [8].

2.2.6 Bileşim ve özelliklerine göre cam çeşitleri

2.2.6.1 Sodali camlar (Soda-kireç camı)

Bu tip camlar pencere camından şişe camına kadar günümüzde en yaygın kullanılan soda-kireç camları olarak adlandırılan camlardır. Çeşitli oranlarda SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO ve Al_2O_3 içerir dolayısıyla bileşimi geniş sınırlar arasında değişebilmektedir.

2.2.6.2 Borosilikat camı

Halk dilinde borcam olarak anılan borosilikat camları ısıya dayanıklı cam olarak bilinir. 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.

2.2.6.3 Kristal camı

Mümkün olduğunca habelerden, 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 [4].

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 ve radyasyon camı olarak kullanılan en ideal camdır.

2.2.6.4 Kurşunlu kristal cam

Kristal yapımında kullanılan bir cam türüdür. 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 [1].

2.2.6.5 Silis camı (Silika-kuvars camı)

Silika camı olarak da bilinen saydam silis camı, saf SiO_2 'den elde edilir ve vizkozitesi çok yüksek bir camsı yapıdadır. Saydamlığını çok yüksek sıcaklıklarda bile yitirmez. Erimesi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğundan pahalıdır. Genleşme katsayısı çok düşüktür. Çok saydam oluşu nedeniyle kısa dalga radyasyonundan mor ötesi (UV) bölgesine kadar ışınları çok iyi geçirir. Bu yüzden mikrop öldürücü özel lambaların yapımında kullanılır. Elektrik yalıtım malzemesi olarak idealidir.

2.2.6.6 Su camı (Sodyum-silikat camları)

Camın bileşimine giren sodyum ya da potasyum oranına 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. Konservelik, deterjan yapımı gibi pek çok alanda esas madde olarak kullanılır [4,13].

2.2.7 Özel camlar

2.2.7.1 E-camı

Bu camlar düşük soda ve buna karşı yüksek oranda Al_2O_3 ve CaO içeren camlardır. Bu oksit içerikleri çabuk sertleşen ve kimyasal açıdan çok dayanıklı bir cam elde edilmesini sağlamaktadır. Söz konusu camlar suya karşı yüksek direnç gösterir ve genellikle nemli ortamlar için geliştirilen kompozitelerde kullanılır.

2.2.7.2 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.

2.2.7.3 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 [8].

2.2.8 Cam hataları

Cam ürünlerinde görülen değişik türdeki hatalar üretimin çeşitli aşamalarında gelişirler. Bunların bir kısmı etkin önlemlerin alınması ile tamamen giderilebilir, buna karşılık bazılarının tümüyle ortadan kaldırılması oldukça güçtür.

Cam içindeki herhangi bir hatanın üretimin ara kademelerinde belirlenmesi çok zordur. Bu nedenle, hatanın asıl kaynağının veya oluşum nedeninin ortaya çıkarılması güçleşir. Hatalar harmanın hazırlanıp beslenmesinden, camın fırın içinde erimesi, afinasyonu, ve tavlamaına kadar geçen her aşamada meydana gelebilirler.

Cam hataları deyimi genel anlamda camda görülen tüm hataları kapsamaktadır. Cam hataları genel olarak dört gruba ayrılabilirler.

- 1.Damar: Homojenite yetersizliği nedeniyle ortaya çıkan camsı hatalar
- 2.Düğme: Erime yetersizliği ve cam refrakter reaksiyonlarından dolayı oluşan hatalar
- 3.Devitrifikasyon: Camın devitrifikasyonu nedeniyle oluşan hatalar
- 4.Habbe: Afinasyon nedeniyle ortaya çıkan hatalar

Bu sınıflandırmaya camın şekillendirilmesi, soğutulması, depolanması ve işlenmesi sırasında ortaya çıkabilecek hatalar dahil edilmemiştir. Yapılan bu genel sınıflandırmanın kapsamlı şekilde incelenmesi aşağıda verilmektedir.

2.2.8.1 Damarlar (camsı hatalar)

Damar, bir optik hata türü olup, homojenite yetersizliği ile ortaya çıkar. Damarı oluşturan camın kırılma indeksi, içinde bulunduğu camın kırılma indeksinden farklı olduğu ölçüde görülür. Damarların büyük çoğunluğu cam harmanını oluşturan bileşenlerin yetersiz veya düzensiz sıcaklıklar nedeniyle eriyememesi ve tam bir karışmanın sağlanamamasından dolayı meydana gelirler. Ayrıca, diğer bazı etkenler nedeniyle cam eriyiğindeki yerel viskozite farklılıkları ve camın kimyasal farklılaşması da damar oluşumuna imkan sağlayabilir.

Camsı hataların terminolojisi incelendiğinde, en yaygın olarak damar (cord) deyiminin kullanıldığı görülür. Bu tür hatalarla ilgili olarak kullanılan İngilizce terminoloji şu şekilde özetlenebilir.

Cord: Özellikle cam kaplarda görülen camsı hatalar için kullanılır.

Ream: Düz cam türlerinde çekim doğrultusuna paralel gelişen camsı hatalar için kullanılır.

Veins threads: Optik camlarda cord ve ream'e oranla daha dar sınırlar içindeki bileşim farklılıklarına sahip olan camsı hatalar için kullanılır.

Striae: Özellikle optik ve düz camlardaki camsı hataları için kullanılır.

Damarların özellikleri: Yapılan damar analizleri damarların tansiyon ve kompresyon altında olabileceklerini göstermiştir. Bunlar ile yakın ilişkili olarak bazı damarların belirli oksitler yönünden zenginleşme gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Damarlarda indeks olarak kullanılan oksitler SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Na_2O , RO tipi oksitlerdir. Oksitlerdeki zenginleşme çoğunlukla %5'den küçük olduğu için hassas analizlerin yapılması gerekir.

2.2.8.2 Camsı kapanımlar (düğmeler)

Kapanım, çözünmeyen ve rekristalize olan, bir veya birden fazla mineral fazlarının camdaki segregasyon ürünleri olup, cam eriyiği içinde, camın kendisinden veya bileşenlerinden dolayı oluşturabildikleri gibi, camın eritildiği fırının cam ile temas duvarından, üst yapıdan ve kemerden de kaynaklanabilirler.

Kapanımlar kaynaklarına göre genel olarak üç grup içinde toplanabilirler:

- 1.Refrakter kökenli kapanımlar
- 2.Harman kökenli kapanımlar
- 3.Devitrifikasyon kökenli kapanımlar

Saydam olan kapanımların kökeni silisli refrakterler, devitrifikasyon veya harmana bağlı olabilir. Alüminöz refrakter kaynaklı kapanımlar gözle bakıldığında çoğunlukla opak olarak görünürler. Bunların rengi sarımsı veya kahverengimsi olabilir. Alüminöz veya silis kökenli kaplamaların her ikisinde de kendilerini çevreleyen bir damar mevcuttur.

Refrakter Kökenli Kapanımlar: Bir cam fırınında refrakterlerin korozyonu veya aşınımı cam ürünlerinde kapanımların görülmesine yol açar. Kapanımların en fazla rastlanan türleri refrakter kökenli olanlardır. Bunlar fırın içinden çeşitli konumlardan kopabilirler.

Genel olarak refrakterlerden kaynaklanan kapanımların giderilmesi veya azaltılması için fırın sıcaklığı düşürülür, ancak eğer kapanım eritme havuzundan kaynaklanarak eriyiğe geçmiş ise, sıcaklığın azda olsa artırılması eriyik içindeki refrakter parçalarının çözünmesini sağlayabilir.

Refrakter kökenli kapanımlar meydana geldikleri refrakterlerin primer özelliklerini tümüyle koruyabildikleri gibi fırın içinde meydana gelen gelişimler nedeniyle değişik, sekonder özellikler şeklinde de görülebilir. Bir başka deyişle, primer özellikteki bir kapanım cam içinde kalış süresine bağlı olarak, eriyip ya düğme oluşturur veya damar hatalarının meydana gelmesine neden olur. Camlarda görülen bu tür kapanımlar refrakterlerin primer özelliklerini gösterebilirler. Her refrakterin kendine özgü kimyasal kompozisyonu ve buna bağlı olarak mineralojik bileşimi vardır.

Refrakter kökenli kapanımlar refrakterin fırın içi konumuna göre, ya cam seviyesinin altından (cam ile temas) veya cam seviyesinin üstünden (üst yapıdan) kaynaklanırlar.

Cam seviyesinin altındaki fırın bloklarından meydana gelen kapanımlar genellikle opaktır. Bu kapanımlardaki mineraller primer şekillerini korurlar ve ince bir geçiş cam tabakası ile çevrelenirler. Bu geçiş tabakası refrakter parçasının çözünmesi sonucunda meydana gelir. Cam ile temas halinde olan refrakterlerin çözünebilme özellikleri refrakterin mineralojik ve kimyasal bileşimine bağlıdır. Primer mineral fazları içeren kapanımlar çoğunlukla cam ile temas refrakterlerinden kaynaklanırlar.

Cam seviyesinin üstünden kaynaklanan kapanımlar refrakterin aşınması sonucunda, duvar boyunca oluşan akıntı ve damlalar yolu ile cam eriğinin içine ulaşabilirler. Üst yapıdan oluşan etrafında çoğunlukla bir feldspatoid (nefelin, karnegilit) zonu vardır. Bu tür kapanımlarda kristaller sekonder bir oluşum kazanırlar.

Harman Kökenli Kapanımlar: Harman kökenli kapanımların çoğu silisli mineral türleridir. Bu tür hataların en önemli oluşum nedenleri şunlardır:

- Hammadelerin ve kullanılan cam kırığının değişken bileşimde olması,

- Harman rutubetinin fazlalığı,
- Hatalı tartım,
- Yetersiz karıştırma ve harmanın fırına taşınması sırasında hammaddelerde ayırılma (segregasyon) meydana gelmesi.

Kapanımı oluşturan mineraller, erimiş kum (kuvars), andalusit, feldspar ve kalsit olabilir.

Devitrifikasyon Kökenli Hatalar: Fırın içinde meydana gelen reaksiyonların bazıları refrakterlere, ya da diğer hata oluşturucu nedenlere bağımlılık göstermeden bazı kristallerin meydana gelmesine neden olabilir. Bu tür reaksiyonların en önemlisi devitrifikasyondur. Çok düşük sıcaklık veya dengesiz sıcaklık koşulları, yerel harman ayrılımı, uygun olmayan cam bileşimi, camın vizkozitesi ve yüzey buharlaşması gibi etkenler devitrifikasyona sebebiyet verebilir. Bunun sonucunda meydana gelen minerallerin en yaygın olanları vollastonit, devitrit, diopsit, lösit, kordierit, tridimit, ve kristobalittir.

2.2.8.3 Diğer kapanımlar

Bu başlık altında cam kırığı, metal ve sülfat kökenli kapanımlar sayılabilir.

Metalik kapanımlar fırındaki metalik aksamdan kaynaklanırlar. En yaygın olanları demir, nikel, kurşun, alüminyum elementlerinin alaşımları olabilir.

Sülfat kökenli kapanımlar harman içindeki sodyum sülfat ve kullanılan yakıt içinde SO_2 'den kaynaklanabilirler. Uygun koşullarda camın içindeki Na_2O veya alkali buharla SO_2 ile birleşerek sülfat oluşumuna neden olabilir. Bu tür cam içinde beyaz renkte, yuvarlak olarak görünürler.

2.2.8.4 Cam hatalarının analiz teknikleri

Cam hatalarının tanımlanması için farklı yöntemler olmakla birlikte en yaygın olanları şu şekilde sınıflandırılabilir.

- Çıplak gözle analiz etme yöntemi
- Polariskop ile analiz etme yöntemi
- Optik mikroskop ile analiz etme yöntemi ve

- Diğer yöntemler: Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS), X-Ray floresans spektrometresi (XRF) ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Çıplak gözle analiz yöntemi: Bu yöntem hataların gözle görülebilir büyüklükte olanlarında kullanılır. Hatanın taş, habbe, renk veya şekillendirme kaynaklı olması durumları hakkında fikir sahibi olmayı sağlar.

Polariskop ile analiz yöntemi: Cam ile cam hatası arasında bir genişleme farkı olduğunda bu yöntem kullanılabilir. Genleşme farkından kaynaklı cam ile hata arasında bir gerilim farkı oluşur ve bu gerilim farkı polariskop altında hatayı tanımlar.

Polarize mikroskop ile analiz yöntemi: Bu yöntem çıplak gözle ve polariskopun hataları tanımlamakta yetersiz kaldığı durumlar için kullanılır. Bu yöntem ile cam içerisindeki hatanın hangi çeşit kristal içerdiğini de gözlemek mümkündür.

Diğer analiz yöntemleri: Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS), X-Ray floresans spektrometresi (XRF) ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapılan analiz yöntemlerini kapsamaktadır. Bunlar içinde en yaygın olanı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)' dur.

Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS): Bu cihazla ilgili ayrıntılar aşağıda özetlenmektedir.

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 mikroskobunun ayırma gücü 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.

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 [14].

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.

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 malzeme de konsantrasyonu %0,2'nin üzerinde olan elementlerin nitel ve nicel olarak noktasal, doğrusal veya alansal çözümlenmelerini yapar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalara başlayabilmek amacıyla mevcut Şişe ve Cam Fab. A.Ş. fırınlarından hata yoğunluğu yüksek bir pilot fırın seçilmiştir. Seçilen bu pilot fırında 2000-2009 yılları arasında SEM-EDX ile yarı kantitatif olarak tespit edilen cam hatası kompozisyonları belirlenerek cam üretimi sırasında sıklıkla görülen hata kompozisyonları için sınır oksit miktarları tayin edilmiştir.

Deneysel çalışmalar için hatalarda tespit edilen oksit oranlarına göre cam hatası reçeteleri hazırlanmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında belirlenen bileşimde cam harmanı hazırlanıp 2-5 saat süre ile 1450 °C'de ergitildikten sonra şekillendirilerek içerisinde oluşan gerilimlerin uzaklaştırılması amacıyla tavlansmıştır.

3.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Çalışma süresince cam üretiminde kullanılan hammaddeler ve kimyasallar aşağıda verilmiştir:

- ZrO₂: BDH Laboratory Reagent. >%66
- Al₂O₃: BDH Laboratory Reagent. >%99
- Kum, feldspat, kalker, dolomite, soda, sodyum sülfat : Düşük demiroksitli, ticari kalitededir. Bu hammaddeler Paşabahçe Kırklareli Cam Fabrikası A.Ş. 'den temin edilmiştir.

Çizelge 3.1'de kullanılan ticari kalitede hammaddelerin analizleri yer almaktadır.

Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan hammaddelerin analizleri (% oksit)

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Kum	99,63	0,14	0,02	0,06	0,01			0,03		
Feldspat	67,94	19,40	0,04	0,28	1,30	0,11	10,20	0,25		0,22
Kalker	0,06	0,02	0,02		54,60	0,86				
Soda							58,08			
Sodyum sülfat							43,66		56,34	

Deneylerde kullanılan ticari hammaddelerden kum, feldspat, kalker, dolomit, soda ve sodyum sülfat cam harmanında pilot fırın seçilen cam ev eşyası hammaddelerinden seçilmiştir. Saflıkları ticari kullanım için olabildiğince yüksektir. ZrO₂ ve Al₂O₃ maddeleri ise Merck kalitede ve laboratuvar kullanımı saflığındadır (Al₂O₃>%99, ZrO₂> %66).

3.2Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan cihazlara ait bilgiler aşağıda verilmektedir.

3.2.1 Kullanılan cihazların tanımlamaları

Çalışma süresince yapılan analizler ve testlerde kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir:

- Teraziler: 0,01 (Shinko-DJ 3000s), 0,00001 gr (Mettler AT261) ve yoğunluk ölçümleri için 0,1 gr (Mettler H80) hassasiyette,
- Döner karıştırıcı: US Stoneware
- Ergitme : Nabertherm (<1600 C) HT 16/17
- Tavlama : Protherm (<1300 C) PLF125
- EDS analizi: Jeol JSM-6360LV

3.3Deneylerin Yapılışı

Aşağıda deneysel çalışmaların aşamaları anlatılmaktadır.

3.3.1 Harmanın hazırlanması, ergitilmesi ve cam formuna getirilmesi

Genel olarak, gereksinim duyulan cam yapıcı ve özellik katıcı hammaddelerle harman çizelgesine göre hazırlanan karışım önce kaşık yardımıyla 5 dakika ardından 15 dakika karıştırılıp özel olarak hazırlanmış Au-Pt potada 1450 °C'de 2-5 saat ergitilmiştir. Fırından çıkan pota içerisindeki cam kalıp halinde çıkarılarak kontrollü soğutma için tavlama fırına konularak soğumaya bırakılır. Tavlama cam bileşimine göre 450-580 °C arasında yapılır ve numune daha sonra serbest soğumaya bırakılır.

Gereksinim duyulan numunenin kimyasal homojenliğinin sağlanabilmesi amacıyla ergitişler iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada Au-Pt pota kullanılarak hedef cam hatası kompozisyonu 1450 °C fırında 3 saat ergitilir ve daha sonra eriyik fırından çıkarılıp soğuması beklenir. Camlaşan eriyiğin kırılarak ufak parçalara ayrılması ile tekrar karışması sağlanır. Ardından yine 1450 °C'de 3 saat fırında kalan numune potadan kalıp halinde çıkarılarak tavlama fırınında soğumaya bırakılır.

Yaklaşık 100 gr ağırlığındaki bu numunelerin her birinden 20 gr ağırlığında dikdörtgen camlar kesilerek yoğunluk ölçümü için kullanılacak numuneler hazırlanır.

3.3.2 Yoğunluk ölçümleri

Yoğunluk ölçümleri (d_{cam}) Archimedes metotuna bağlı olarak su içerisindeki camın ağırlığı baz alınarak yapılır. İlk olarak camın kuru ağırlığı (w_{cam}) alınır. Daha sonra beher içerisine konulan su kefeli terazi içerisinde yerleştirilir ve Ag tel ile bağlanan camın su içerisindeki ağırlığı (w_s) belirlenir. Son olarak Ag telin su içerisindeki ağırlığı (w_t) alındıktan sonra suyun sıcaklığı ölçülür. Alınan datalar formülize edilerek camın yoğunluğu hesaplanır.

$$d_{cam} = w_{cam} / (w_{cam} - w_s - w_t) * d_{su} \quad (3.1)$$

3.3.3 Teorik harman tabloları ve yoğunluk değerleri

Dataların daha verimli değerlendirilebilmesi amacıyla öncelikle hata kompozisyonlarında belirleyici rol oynayan oksitlerin sıklıkla rastlanan yüzde değerleri belirlenmiştir. Bu değerler CaO için %3-8, Al₂O₃ için %5-20 ve ZrO₂ için %0-3 arasında değişkenlik göstermektedir. Belirlenen bu değişkenler her bir oksit miktarı sabit tutularak tek bir parametreye bağlı olarak değiştirilmiş ve hazırlanan cam hatası kompozisyonlarının Alexander Fluegel [15] tarafından oluşturulan

matematiksel modelleme çalışması kullanılarak yoğunlukları teorik olarak hesaplanmıştır.

3.3.4 Cam hatasının mevcut cam kompozisyonu içinde eritilmesi

Eritişler sonrası hata yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan yüksek olduğu tespit edilmiş olup hatanın cam içerisindeki davranışını incelemek üzere eritilen numunelerden bir örnek seçilmiştir. Seçilen bu örnek Frischat ve Runge [16] tarafından yapılan çalışma esas alınarak 60 ppm CoO içerecek şekilde CoO ile renklendirilmiştir. Renklendirilen numuneden yaklaşık 5-10 gram alınmış ve elyaf çekme yöntemiyle 1 mm çapına getirilmiştir. 1 mm çapındaki bu cam 2 mm boyunda olacak şekilde parçalara ayrılmıştır. Hazırlanan bu parçaların mevcut cam kompozisyonu içerisindeki davranışını görebilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda ve sürelerde denemeler yapılmıştır. İlk aşama olarak 50 gr 1 nolu mevcut cam eritilmiş ve potadan kalıp halinde çıkarılarak tavlansmıştır. Kalıp halinde hazırlanan her bir camın üzerine 1 mm çapında ve 2 mm boyunda CoO ile renklendirilmiş 2 numaralı numune konulmuştur. Bu şekilde hazırlanan numuneler fırına konularak fırın 1450 °C'ye ayarlanmış ve fırın ayarlanan sıcaklığa geldiği andan itibaren numuneler 15, 30, 45 ve 60 dakika-bekletilip fırından kalıp halinde çıkarılarak tavlansmıştır. Aynı işlemler 1250 ve 1350 °C'lerde de yapılmış ve hazırlanan örneklerden kesitler alınarak SEM cihazı ile görüntüleri belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 DeneySEL Eritiş Sonuçları

Sürekli rastlanan cam hataları kompozisyonları dikkate alınarak hata içindeki oksit miktarları belirlenmiş ve deneysel eritişler için harman tabloları hazırlanmıştır. Ergitilen cam hatası kompozisyonları çizge 4.1’de verilmektedir.

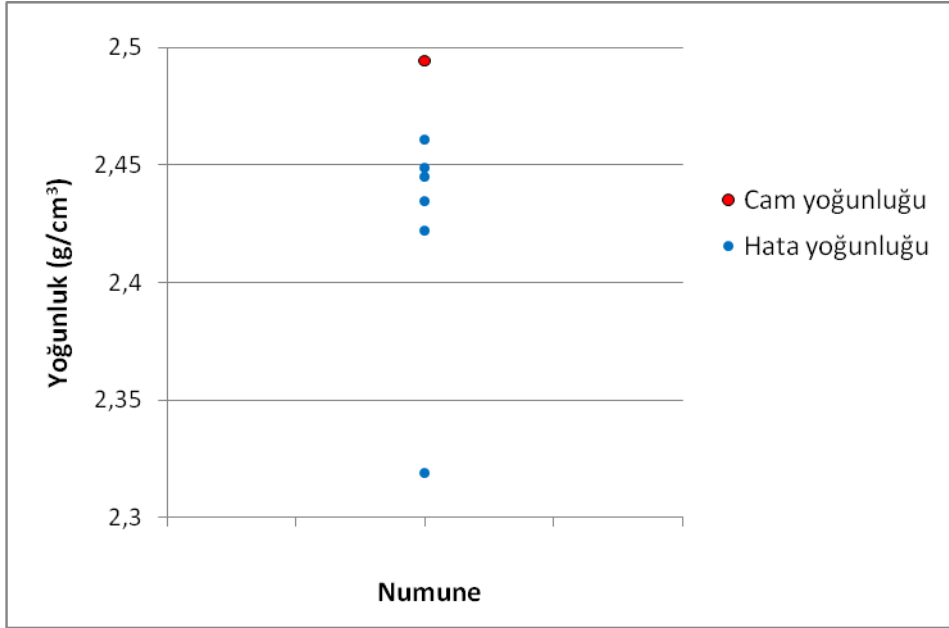
Çizelge 4.1 : Ergitilen cam hatası kompozisyonları (ağırlıkça yüzde olarak)

No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZrO ₂	P ₂ O ₅
1	72,66	1,75	0,019	0,063	10,85	0,18	14,15	0,04	0,23	-	0,02
2	65,62	18,74	0,039	0,27	3,00	0,14	11,76	0,24	0,20	-	0,21
3	63,17	15,00	0,037	0,23	8,00	0,19	10,81	0,19	0,20	2,00	0,17
4	73,4	7,01	0,02	0,13	8,0	0,16	9,9	0,1	0,2	1,0	0,08
5	65,62	18,74	0,039	0,27	3,00	0,14	11,76	0,24	0,20	-	0,21
6	65,36	18,66	0,039	0,269	3,00	0,14	11,76	0,24	0,31	-	0,21
7	66,2	15,0	0,035	0,224	7,0	0,17	10,82	0,19	0,2	-	0,17
8	65,05	19,03	0,07	0,444	3,0	0,09	11,78	0,22	0,20	0,12	
9	71,36	10,00	0,026	0,165	6,0	0,14	11,86	0,14	0,2	-	0,11
10	70,86	10,0	0,026	0,165	6,0	0,14	11,86	0,14	0,2	0,5	0,11
11	69,85	10,0	0,026	0,174	6,0	0,14	11,86	0,14	0,2	1,5	0,11
12	68,35	10,0	0,029	0,175	6,0	0,14	11,86	0,14	0,2	-	0,11

Yoğunluk ölçümleri deneysel çalışmada anlatıldığı gibi Arşimed kuralına göre yapılmış olup her bir camın yoğunluk ölçümleri Çizelge 4.2., Şekil 4.1’ de verilmektedir.

Çizelge 4.2 : Deneysel eritilen numunelerin yoğunlukları (g/cm³)

Numune no	d _{cam} (g/cm ³)
1 (cam)	2,4944
2 (hata)	2,4452
3 (hata)	2,4609
4 (hata)	2,4490
5 (hata)	2,3192
6 (hata)	2,4348
7 (hata)	2,4222



Şekil 4.1 : Cam ve hata yoğunlukları grafiği

Tablodan ve grafikten görüldüğü üzere hata yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan daha düşüktür.

4.2 Teorik Matematiksel Modelleme Sonuçları:

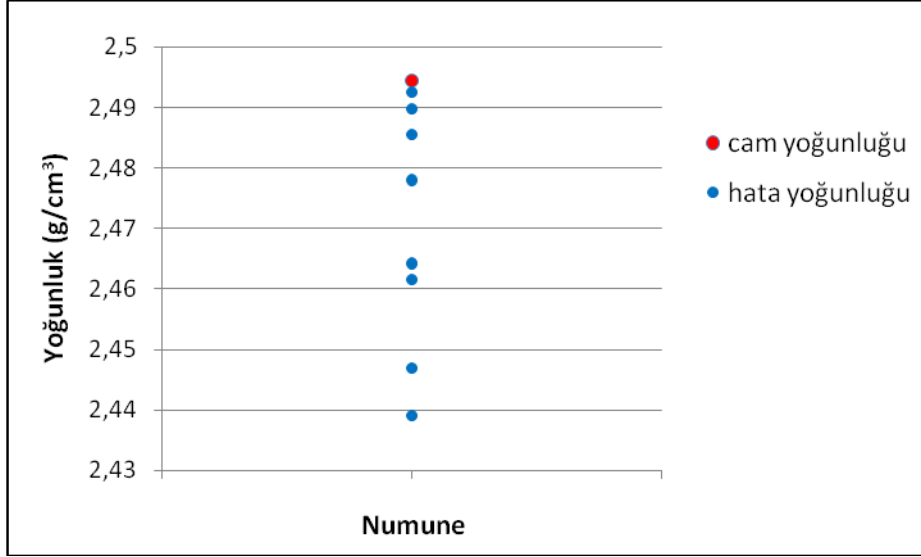
Dataların daha verimli değerlendirilebilmesi amacıyla öncelikle hata kompozisyonlarında belirleyici rol oynayan oksit yüzdelерinin sıklıkla rastlanan

değerleri belirlenmiştir. Bu değerler CaO için %3-8, Al₂O₃ için %5-20 ve ZrO₂ için %0-3 arasında değişkenlik göstermektedir. Belirlenen bu değişkenler her bir oksit miktarı sabit tutularak tek bir parametreye bağlı olarak değiştirilmiş ve oluşturulan kompozisyonların yoğunlukları Alexander Fluegel [15] tarafından oluşturulan matematiksel modelleme çalışması kullanılarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda deneysel eritişide yapılan numuneler için deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırması yapılmıştır.

Deneysel ve teorik olarak bulunan yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.3 : Cam ve hata kompozisyonu yoğunlukları

Numune no	d_{cam} (g/cm ³) (Deneysel)	d_{cam} (g/cm ³) (Teorik)
1 (cam)	2,4944	2,4921
8 (hata)	2,4391	2,4326
9 (hata)	2,4470	2,4401
10 (hata)	2,4642	2,4546
11 (hata)	2,4898	2,4758
12 (hata)	2,4615	2,4631
13 (hata)	2,4780	2,4706
14 (hata)	2,4856	2,4853
15 (hata)	2,4926	2,5066

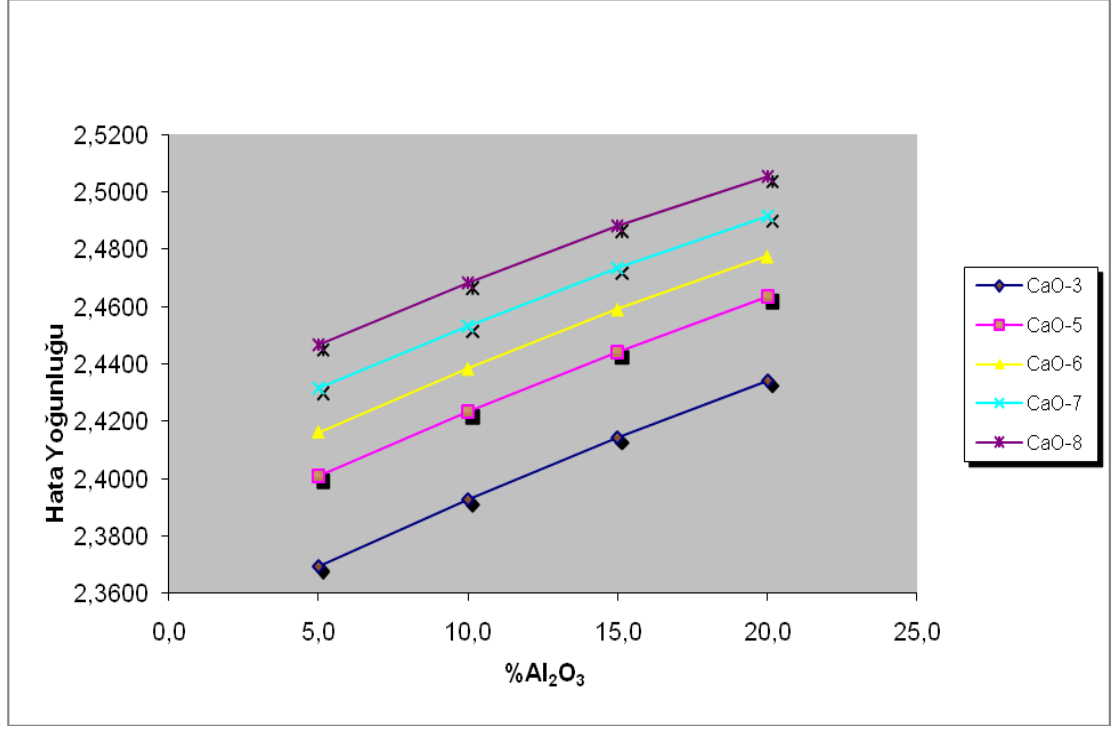


Şekil 4.2 : Cam ve deneysel hata yoğunlukları karşılaştırma grafiği

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2 görüldüğü üzere tekrar oluşturulan hata kompozisyonu yoğunluklarının cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte deneysel ve teorik yoğunluk ölçümleri birbirlerine yakındır. Bu tespit üzerine teorik olarak oluşturulan kompozisyonlar için yoğunluk değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Al₂O₃ içerikli teorik olarak oluşturulan hata kompozisyonları

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Teorik Yoğunluk
79,43	5,00	0,02	0,22	3,00	0,07	11,92	0,08	0,20	0,06	2,3693
77,40	5,00	0,02	0,22	5,00	0,10	11,92	0,08	0,20	0,06	2,4010
76,38	5,00	0,02	0,22	6,00	0,12	11,92	0,08	0,20	0,06	2,4162
75,37	5,00	0,02	0,22	7,00	0,13	11,92	0,08	0,20	0,06	2,4315
74,35	5,00	0,02	0,22	8,00	0,15	11,92	0,08	0,20	0,06	2,4467
74,34	10,00	0,03	0,22	3,00	0,10	11,86	0,14	0,20	0,11	2,3926
72,31	10,00	0,03	0,22	5,00	0,13	11,86	0,14	0,20	0,11	2,4233
71,30	10,00	0,03	0,22	6,00	0,14	11,86	0,14	0,20	0,11	2,4383
70,28	10,00	0,03	0,22	7,00	0,16	11,86	0,14	0,20	0,11	2,4533
69,26	10,00	0,03	0,22	8,00	0,18	11,86	0,14	0,20	0,11	2,4682
69,26	15,00	0,04	0,22	3,00	0,11	11,80	0,20	0,20	0,17	2,4144
67,23	15,00	0,04	0,22	5,00	0,14	11,81	0,19	0,20	0,17	2,4443
66,21	15,00	0,04	0,22	6,00	0,16	11,81	0,19	0,20	0,17	2,4591
65,20	15,00	0,04	0,22	7,00	0,17	11,81	0,19	0,20	0,17	2,4736
64,18	15,00	0,04	0,22	8,00	0,19	11,81	0,19	0,20	0,17	2,4880
64,30	20,00	0,03	0,21	3,00	0,11	11,82	0,18	0,20	0,15	2,4344
62,27	20,00	0,03	0,21	5,00	0,14	11,83	0,17	0,20	0,15	2,4634
61,26	20,00	0,03	0,20	6,00	0,16	11,83	0,17	0,20	0,15	2,4777
60,24	20,00	0,03	0,20	7,00	0,18	11,83	0,17	0,20	0,15	2,4918
59,24	20,00	0,03	0,20	8,00	0,18	11,83	0,17	0,20	0,15	2,5054



Şekil 4.3 : Hata yoğunluğunun Al₂O₃ ile değişimi

Şekil 4.3'den görüldüğü üzere hata kompozisyonu içerisindeki %Al₂O₃ miktarı arttıkça hata yoğunluğu artmaktadır. Bu oran artan %CaO miktarı ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3'e göre %20 Al₂O₃ ve %8 CaO olarak hazırlanmış olan son hata kompozisyonunun cam yoğunluğundan yüksek olduğu görülmektedir. Cam hatalarında sıklıkla rastlanan oksit miktarlarına göre oluşturulan diğer 19 adet cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir.

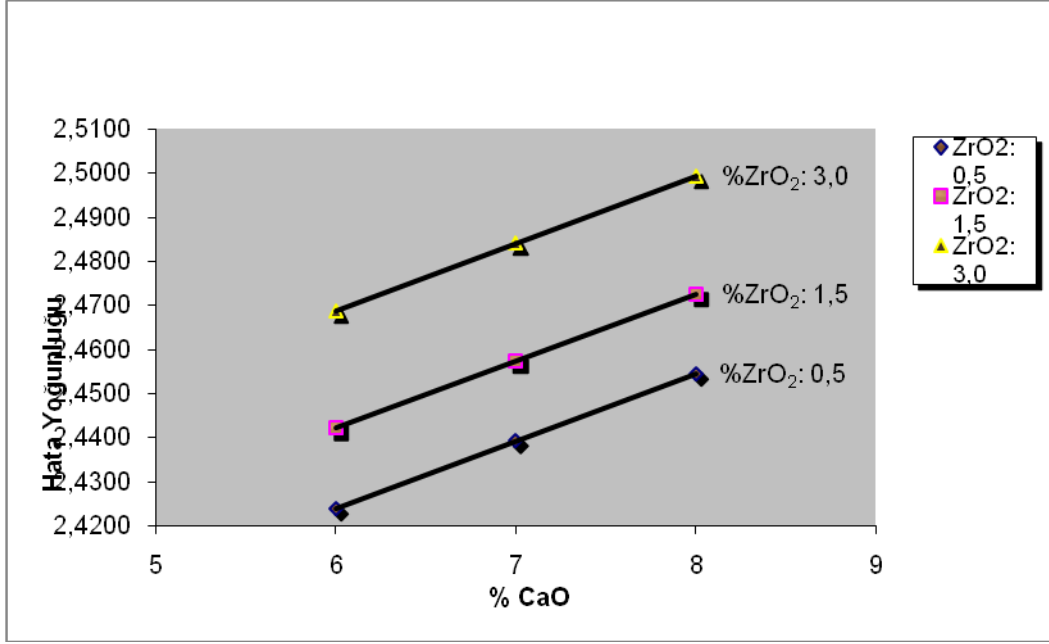
Aynı çalışma ZrO₂ içeren cam hatası kompozisyonları içinde tekrarlanmış ve oluşturulan kompozisyonlar çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Al₂O₃ ve ZrO₂ içeren hata kompozisyonları

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Teorik yoğunluk
79,04	5,00	0,02	0,11	3,00	0,07	11,92	0,08	0,50	0,20	0,06	2,3771
77,01	5,00	0,02	0,11	5,00	0,10	11,92	0,08	0,50	0,20	0,06	2,4085
75,99	5,00	0,02	0,11	6,00	0,12	11,92	0,08	0,50	0,20	0,06	2,4240
74,98	5,00	0,02	0,11	7,00	0,13	11,92	0,08	0,50	0,20	0,06	2,4393
73,96	5,00	0,02	0,11	8,00	0,15	11,92	0,08	0,50	0,20	0,06	2,4545
78,04	5,00	0,02	0,11	3,00	0,07	11,92	0,08	1,50	0,20	0,06	2,3950
76,01	5,00	0,02	0,11	5,00	0,10	11,92	0,08	1,50	0,20	0,06	2,4266
74,99	5,00	0,02	0,11	6,00	0,12	11,92	0,08	1,50	0,20	0,06	2,4421
73,98	5,00	0,02	0,11	7,00	0,13	11,92	0,08	1,50	0,20	0,06	2,4575
72,97	5,00	0,02	0,11	8,00	0,15	11,91	0,08	1,50	0,20	0,06	2,4726
76,53	5,00	0,02	0,12	3,00	0,07	11,92	0,08	3,00	0,20	0,06	2,4215
74,50	5,00	0,03	0,11	5,00	0,10	11,92	0,08	3,00	0,20	0,06	2,4532
73,48	5,00	0,02	0,11	6,00	0,12	11,92	0,08	3,00	0,20	0,06	2,4688
72,47	5,00	0,03	0,11	7,00	0,13	11,92	0,08	3,00	0,20	0,06	2,4842
71,46	5,00	0,03	0,11	8,00	0,15	11,91	0,08	3,00	0,20	0,06	2,4994
73,89	10,00	0,03	0,17	3,00	0,10	11,86	0,14	0,50	0,20	0,11	2,3993
71,87	10,00	0,03	0,17	5,00	0,13	11,86	0,14	0,50	0,20	0,11	2,4301
68,82	10,00	0,03	0,17	8,00	0,18	11,86	0,14	0,50	0,20	0,11	2,4750
70,86	10,00	0,03	0,17	6,00	0,14	11,86	0,14	0,50	0,20	0,11	2,4452
69,84	10,00	0,03	0,17	7,00	0,16	11,86	0,14	0,50	0,20	0,11	2,4602
72,89	10,00	0,03	0,17	3,00	0,10	11,86	0,14	1,50	0,20	0,11	2,4138
70,86	10,00	0,03	0,17	5,00	0,13	11,86	0,14	1,50	0,20	0,11	2,4447
69,85	10,00	0,03	0,17	6,00	0,14	11,86	0,14	1,50	0,20	0,11	2,4598
68,83	10,00	0,03	0,17	7,00	0,16	11,86	0,14	1,50	0,20	0,11	2,4748
67,81	10,00	0,03	0,17	8,00	0,18	11,86	0,14	1,50	0,20	0,11	2,4898
71,39	10,00	0,03	0,18	3,00	0,10	11,86	0,14	3,00	0,20	0,11	2,4348
69,36	10,00	0,03	0,17	5,00	0,13	11,86	0,14	3,00	0,20	0,11	2,4658
68,35	10,00	0,03	0,17	6,00	0,14	11,86	0,14	3,00	0,20	0,11	2,4810
67,33	10,00	0,03	0,17	7,00	0,16	11,86	0,14	3,00	0,20	0,11	2,4961
66,31	10,00	0,03	0,17	8,00	0,18	11,86	0,14	3,00	0,20	0,11	2,5111
68,76	15,00	0,03	0,23	3,00	0,11	11,81	0,19	0,50	0,20	0,17	2,4199
66,73	15,00	0,03	0,23	5,00	0,14	11,81	0,19	0,50	0,20	0,17	2,4498
63,68	15,00	0,04	0,23	8,00	0,19	11,81	0,19	0,50	0,20	0,17	2,4936

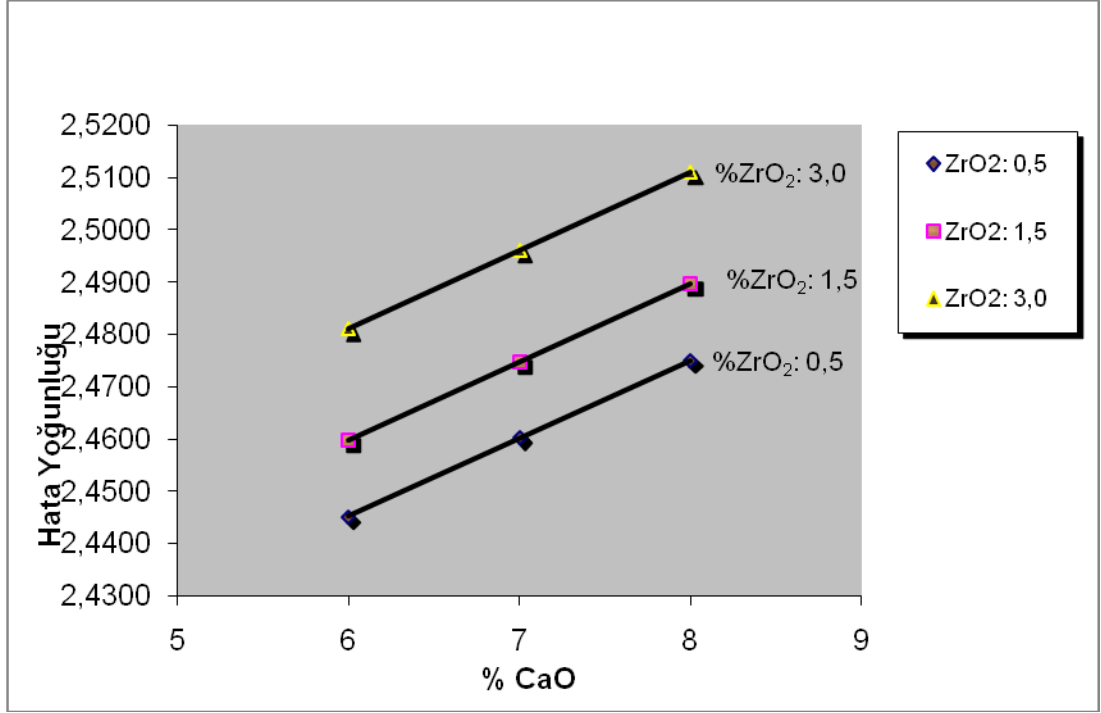
Çizelge 4.5 : Al₂O₃ve ZrO₂ içeren hata kompozisyonları (devam)

65,71	15,00	0,03	0,23	6,00	0,16	11,81	0,19	0,50	0,20	0,17	2,4646
64,70	15,00	0,04	0,23	7,00	0,17	11,81	0,19	0,50	0,20	0,17	2,4791
67,76	15,00	0,03	0,23	3,00	0,11	11,81	0,19	1,50	0,20	0,17	2,4305
65,73	15,00	0,04	0,23	5,00	0,14	11,81	0,19	1,50	0,20	0,17	2,4606
64,71	15,00	0,04	0,23	6,00	0,16	11,81	0,19	1,50	0,20	0,17	2,4754
63,70	15,00	0,04	0,23	7,00	0,17	11,81	0,19	1,50	0,20	0,17	2,4899
62,68	15,00	0,04	0,23	8,00	0,19	11,81	0,19	1,50	0,20	0,17	2,5044
66,25	15,00	0,04	0,23	3,00	0,11	11,81	0,19	3,00	0,20	0,17	2,4455
64,22	15,00	0,04	0,23	5,00	0,14	11,81	0,19	3,00	0,20	0,17	2,4757
63,19	15,00	0,04	0,23	6,00	0,16	11,82	0,19	3,00	0,20	0,17	2,4907
62,18	15,00	0,04	0,23	7,00	0,17	11,82	0,19	3,00	0,20	0,17	2,5053
61,17	15,00	0,04	0,23	8,00	0,19	11,81	0,19	3,00	0,20	0,17	2,5197
63,80	20,00	0,03	0,21	3,00	0,11	11,83	0,17	0,50	0,20	0,15	2,4378
61,77	20,00	0,03	0,21	5,00	0,14	11,83	0,17	0,50	0,20	0,15	2,4668
60,75	20,00	0,03	0,21	6,00	0,16	11,83	0,17	0,50	0,20	0,15	2,4811
59,74	20,00	0,03	0,20	7,00	0,18	11,83	0,17	0,50	0,20	0,15	2,4952
58,74	20,00	0,03	0,20	8,00	0,18	11,83	0,17	0,50	0,20	0,15	2,5089
62,80	20,00	0,03	0,21	3,00	0,11	11,83	0,17	1,50	0,20	0,15	2,4441
60,77	20,00	0,03	0,21	5,00	0,14	11,83	0,17	1,50	0,20	0,15	2,4732
59,75	20,00	0,03	0,21	6,00	0,16	11,83	0,17	1,50	0,20	0,15	2,4876
58,73	20,00	0,03	0,21	7,00	0,18	11,83	0,17	1,50	0,20	0,15	2,5017
57,74	20,00	0,03	0,20	8,00	0,18	11,83	0,17	1,50	0,20	0,15	2,5155



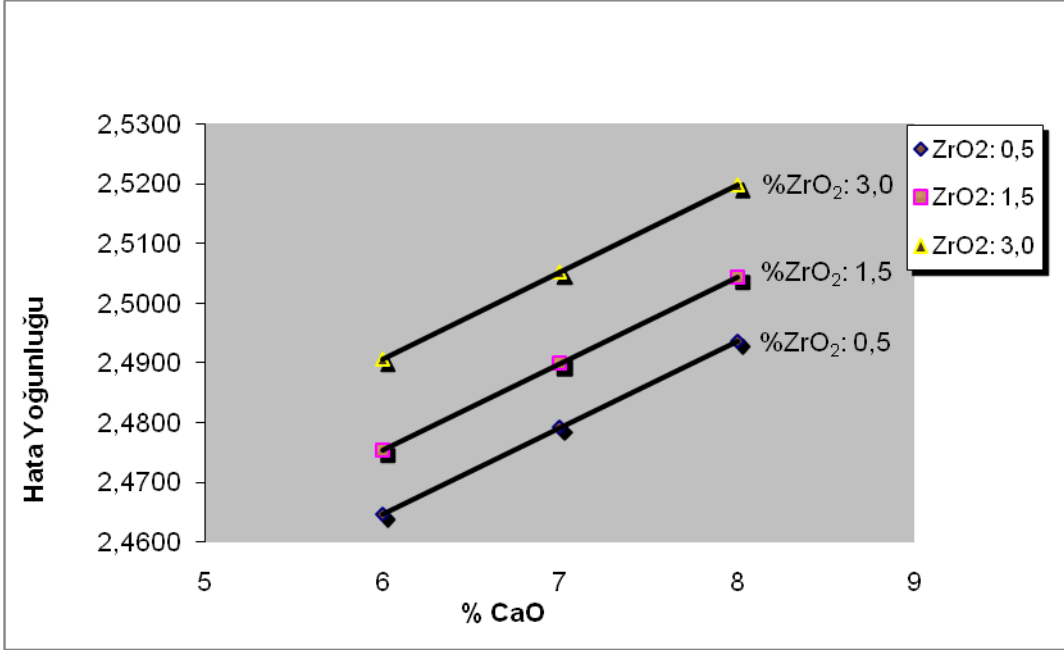
Şekil 4.4 : %5 Al₂O₃ içeren hata yoğunluklarının %CaO ve %ZrO₂ ile değişimi

Şekil 4.4'den görüldüğü üzere hata kompozisyonu içerisindeki %Al₂O₃ miktarı sabit tutularak %CaO ve %ZrO₂ miktarları değiştirilmiş ve artan %CaO ve %ZrO₂ ile hata yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. Cam hatalarında sıklıkla rastlanan oksit miktarlarına göre oluşturulan 8 adet cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak Şekil 4.4'e göre %3 ZrO₂ ve %8 CaO içeren hata kompozisyonu yoğunluğunun mevcut cam yoğunluğundan yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu hatanın sıklıkla rastlanan bir kompozisyon olmadığı tespit edilmiştir.



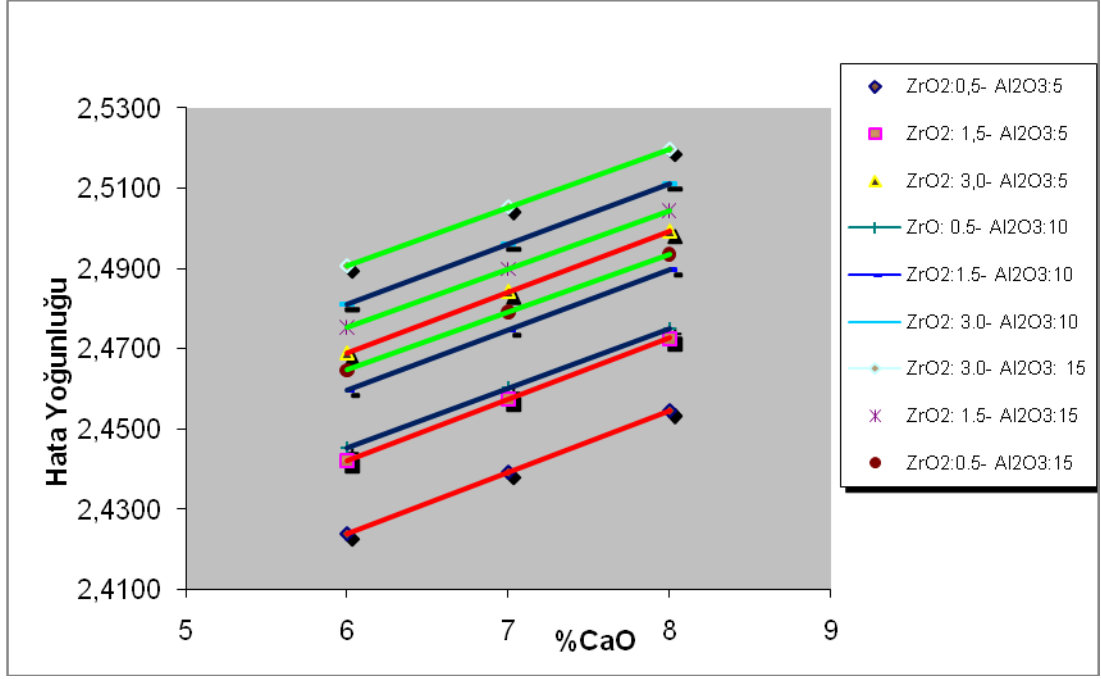
Şekil 4.5 : %10 Al₂O₃ içeren hata yoğunluklarının %CaO ve % ile değişimi

Şekil 4.5'den görüldüğü üzere hata kompozisyonu içerisindeki %Al₂O₃ sabit tutularak (%10) %CaO ve %ZrO₂ değiştirilmiş ve artan %CaO ve %ZrO₂ ile hata yoğunluğunun arttığı Şekil 4.4'deki tespit ile aynı olarak belirlenmiştir. Cam hatalarında sıklıkla rastlanan oksit miktarlarına göre oluşturulan 7 adet cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak Şekil 4.5'e göre %3 ZrO₂ ve %7-8 CaO içeren iki adet hata kompozisyonu yoğunluğunun cam yoğunluğuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak daha önce fabrikalar bazında yapılan hata kompozisyonu taramasına göre yoğunluğu yüksek olan bu hataların sıklıkla rastlanan bir kompozisyon olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.6 : % 15 Al₂O₃ içeren hata yoğunluklarının %CaO ve %ZrO₂ ile değişimi

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere hata kompozisyonu içerisindeki Al₂O₃ %15'e sabitlenerek %CaO ve %ZrO₂ değiştirilmiş ve artan %CaO ve %ZrO₂ ile hata yoğunluğunun arttığı Şekil 4.4'deki tespit ile aynı olarak belirlenmiştir. Cam hatalarında sıklıkla rastlanan oksit miktarlarına göre oluşturulan 6 adet cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak Şekil 4.6'ya göre %1,5-3 ZrO₂ ve %7-8 CaO içeren üç adet hata kompozisyonu yoğunluğunun cam kompozisyonundan yüksek olduğu görülmekte, ancak yine aynı tespit ile bu hatanın sıklıkla rastlanan bir kompozisyon olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.7: %5-10-15 Al₂O₃ içeren hata yoğunluklarının %CaO ve %ZrO₂ ile değişimi

Şekil 4.7’de daha önce verilen 3 adet farklı oranlarda Al₂O₃ ve değişen oranlarda CaO ve ZrO₂ içeren cam hatası kompozisyonlarının bir araya getirilmiş grafiği verilmektedir. Bu grafiğe göre Al₂O₃ miktarı %5-10-15 olan her bir cam içeriğinde artan CaO ve ZrO₂ miktarı ile doğru orantılı olarak yoğunlukların da arttığı gözlenmiştir. Hata kompozisyonundaki Al₂O₃ miktarı arttıkça ZrO₂ ile doğru orantılı olarak gözlenen yoğunluktaki artış miktarının azaldığı dolayısıyla yüksek Al₂O₃ içeren camlarda ZrO₂ değişiminin cam yoğunluğuna etkisinin daha az olduğu tespit edilmiştir.

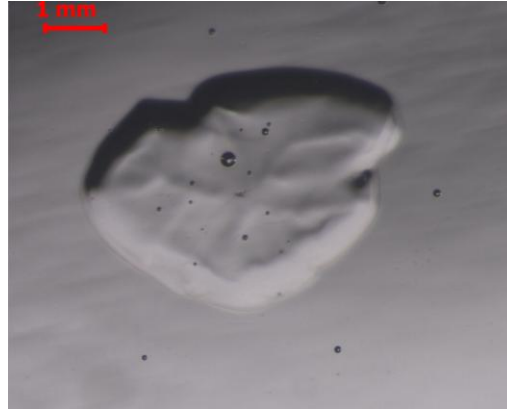
4.3Hatanın Cam İçerisindeki Davranışı

Bu aşamada Frischat ve Runge tarafından yapılan çalışma örnek alınarak [16] cam hatası 60 ppm CoO içerecek şekilde CoO ile renklendirilmiştir Eşit parçalara bölünen cam hatası mevcut cam kompozisyonu içerisinde farklı süre ve sıcaklıklarda eritilmiştir. Cam hataları cam üzerine bırakılmış ve fırına konularak 1450 °C’de ayarlanmış bu sıcaklığa ulaşıldığı anda 15, 30, 45 ve 60 dakika bekletildikten sonra fırından kalıp halinde çıkarılarak tavlansmıştır. Aynı işlem 1250 ve 1350 °C’lerde de yapılmış ve hazırlanan örneklerden kesitler alınarak SEM cihazı ile görüntüleri belirlenmiştir. Alınan görüntülere göre farklı sıcaklıklarda ve sürelerde hatanın cam içerisindeki yayılma alanının aynı kaldığı ve hatanın camın üst yüzeyinde kaldığı

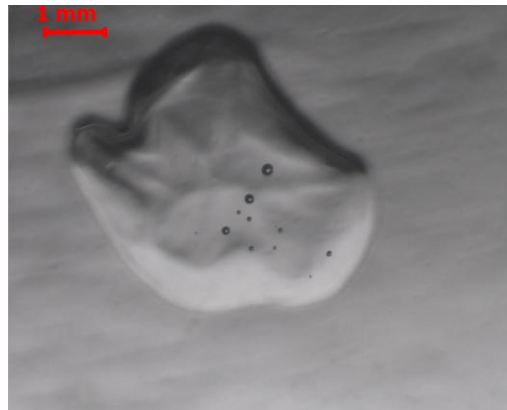
görülmüştür. Ancak sıcaklık arttıkça hatanın bir miktar yüzeyden dibe doğru ilerlediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.8 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C’de 15 dakika süredeki görüntüsü



Şekil 4.9 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C’de 30 dakika süredeki görüntüsü



Şekil 4.10 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C’de 45 dakika süredeki görüntüsü



Şekil 4.11 : 2 numaralı hatanın mevcut cam içerisinde 1450 °C’de 60 dakika süredeki görüntüsü

4.4 Sonuçlar

Bu çalışmada refrakter kaynaklı cam hatalarının fırın içerisindeki oluşum yerlerini tespit edebilmek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır.

- Öncelikle Şişe ve Cam Fab. A.Ş. fırınlarından seçilen pilot fırının 2000-2009 yılları arasında SEM-EDX cihazı ile yarı kantitatif olarak tespit edilen cam hatası kompozisyonları belirlenmiştir. Cam üretimi sırasında sıklıkla görülen hata kompozisyonları için sınır oksit miktarları tayin edilmiştir.
- Belirlenen bu oksit oranlarına göre cam hatası kompozisyonları için harman tabloları hazırlanmış ve ergitilen numunelerin yoğunlukları mevcut cam yoğunluğu ile karşılaştırmalı olarak ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda, ilk olarak geleneksel yöntemle ergitilen cam hatası kompozisyonu yoğunluklarının mevcut cam yoğunluğundan düşük olduğu tespit edilmiştir.
- Çalışmanın ikinci aşamasında ise çok sayıda örnek ile deneyler teorik olarak tekrarlanmıştır. Teorik olarak hesaplanan çok sayıda cam hatası numunesinin de yine aynı şekilde genel olarak yoğunlukları düşük bulunmuştur.
- Söz konusu çalışmanın son aşaması olarak ise bu hata kompozisyonlarının cam içerisindeki davranışı ve yerlerinin tespiti için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan son çalışmada, cam yüzeyine bırakılan cam hatalarının değişen süre ve zamanlarda görsel olarak kayda değer bir değişime uğramadığı ve cam yüzeyinde kaldığı ancak artan sıcaklıkla birlikte bir miktar cam tabanına doğru yol aldığı gözlenmiştir.

- Sonuç olarak, refrakter kökenli üst yapı akıntılarında meydana gelen camsı hataların cam fırını içerisindeki oluşum yerlerinin cam eriyiğinin üst yüzeyine yakın bir yerde olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Doğan, N.**, (1996). Sodaalı Camların Elektromanyetik Radyasyon Karşısındaki Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü, İstanbul
- [2] **Ustaer, C.**, (1995), Cam Bilimi'ne Giriş, 1. Baskı, I.Cilt, s. 6, İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul
- [3] **Doremus, R. H.**, (1994), Glass Science, 2nd edt. , pp. 2-4, A Wiley-Interscience Publication, USA
- [4] **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
- [5] **Vogel, W.**, 1985. Chemistry of Glass, The American Ceramic Society, Inc.
- [6] **Wolf, M.B.**, 1990. *Technical approach to glass*, Glass Science and Technology, V.10, Elsevier Science Publishing Company.
- [7] **Rawson, H.**, 1991. Glasses and Their Applications, The Institute of Metals
- [8] **Kuşculuoğlu, S., Yücesoy, D. , Engin, S.**, (1993). Cam Teknolojisine Giriş, 1. Baskı, I. Cilt, s. 19–23, Şişecam Eğitim Müdürlüğü, İstanbul
- [9] **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
- [10] **Almirall, J.R.**, (1994) Elemental analysis of small glass fragments in forensic science, *Anal. Chim. Acta*, **288**: 17-24
- [11] **Morey, G.W., Mervin, H.E.**, 1932, *Journal of Optical Soc. Am.*, vol.632, no.22
- [12] **Johnston, J., Adams, L.H.**, 1912, The American Chemical Society, Inc., vol.563, no.34
- [13] **Ustaer, C.**, (1996), Cam Bilimi'ne Giriş, 1. Baskı, II.Cilt, s. 176-198, İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul
- [14] **Saferstein, Richard**, (2001) Criminalistic, An introduction to Forensic Science, 7 th edition, pp. 174, Prentice Hall, New Jersey
- [15] **Fluegel, A.**, 2008, Global Model for Calculating Room-Temperature Glass Density from the Composition, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.90, no.8, pp.2622-2625.

- [16] Runge, S., Frischat G.H., 1988, Stability of Al₂O₃-Containing Droplets in Glass Melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102, pp.157-164, Amsterdam, Holland
- [17] Beerkens R., 1997, *International Course on Glass Technology and manufacture derived from NCNG course*
- [18] Garcia Prieto, M.A., Fernandez Canteli, A., 2002, Characterization of Glass Defects, *Journal of Materials Science Letters*, 21, 109-111
- [19] Lakatos, T., 1976, Viscosity-temperature relations in glasses composed of SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-CaO-MgO-BaO-ZnO-PbO-B₂O₃, *Glasteknisk Tidskrift*, 31:3, 51-54
- [20] Volf, M.B., 1984, *Chemical Approach to Glass*, Glass Science and Technology, V.7, Elsevier Science Publishing Company

ÖZGEÇMİŞ

2.



Ad Soyad: Ş. Banu ARSLAN GÜVEL

Doğum Yeri ve Tarihi: Gölcük, 25.09.1984

Adres: Tütüncü Mehmet Efendi Cad. No:51/11 Göztepe, İstanbul

Lisans Üniversitesi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi

