

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİLİKA TANE BOYUT DAĞILIMININ
SODA-KİREÇ-SİLİKA (SLS) CAMLARININ
ERGİTME PROSESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

**ECEM AKIRMAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
CAM BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ PROGRAMI**

**GEBZE
2021**

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİLİKA TANE BOYUT DAĞILIMININ
SODA-KİREÇ-SİLİKAT (SLS)
CAMLARININ ERGİTME PROSESİ
ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

**ECEM AKIRMAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
CAM BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ PROGRAMI**

**DANIŞMANI
PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK**

**GEBZE
2021**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

EFFECT OF SAND GRAIN SIZE
DISTRIBUTION ON MELTING PROCESS
OF SODA-LIME-SILICA (SLS) GLASSES

ECEM AKIRMAK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY PROGRAM

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK

GEBZE
2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/07/2021 tarih ve 2021/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ecem AKIRMAK'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Cam Bilimi ve Teknolojisi Yüksek Lisans Programı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Erdem ATAR

ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa TELLİ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararı.

ÖZET

Cam üretim sürecinde hammaddelerin tane boyut dağılımı, ergimeyi doğrudan etkileyen kritik bir parametredir. Bu noktada dağılımın sınır değerleri belirlenmelidir.

Bu çalışmada, özdeş kum orijinli farklı tane boyut dağılımına sahip 11 kum seti hazırlanmıştır. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında seçim normları şu şekildedir: *i*) 500 µm partikül boyutunun üzerindeki kum miktarı %0 olmalıdır. Bu nedenle çalışma sırasında aynı kum kaynağından ağ. %0, 1, 2, 3, 4 ve 5 olan 500 µm partikül boyutunda numuneler hazırlanmıştır. *ii*) 106 µm partikül boyutunun altındaki kum miktarı, maksimum ağ. %10'a kadar tolere edilir. Bu nedenle bu çalışmada aynı kum kaynağına ait 106 µm partikül büyüklüğü dağılımına sahip ağ. %10, 20, 25, 30 ve 40 oranında numuneler hazırlanmıştır. Kumlar, x-ışını floresan (XRF) ve x-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edildi. Belirlenen tane boyut dağılımlarını (PSD) analiz etmek için alt gruplara ayrıldı. Kuvars kum tanelerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrografiklerine göre yuvarlaklık/küresellik parametreleri üzerinden değerlendirildi. Deneysel çalışmalar iki bölüme ayrılmıştır: ilk olarak, erime kabiliyetinin harmandan arınma zamanı (BFT) yöntemi ile karşılaştırılması yapılmıştır. İkinci olarak, harman setlerindeki tane boyut farklılıklarının ana kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkileri diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılarak incelenmiştir. Termogravimetrik (TG) analiz ile, büyük ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıklar karşılaştırılmıştır. Hazırlanan camların renk, geçirgenlik ve soğurma gibi optik özellikleri incelenmiştir. CIE L*a*b* diyagramı ile renk tespiti yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, ince tane boyut dağılımına sahip kumların ergime sırasında tozuma ve köpürmeyi arttırması gibi dezavantajları olduğu halde 50 dk sonunda çözünmeyen partikül miktarları tolere edilebilir düzeydedir. Fakat kalın tane boyut dağılımına sahip kumlarda +500 µm üzeri tane boyut miktarının en fazla %3'te tutulması gerekmektedir. AF-ref kum+soda ikili sisteminde soda külünün ayrışımıyla ötektik ergiyeğin (birincil eriyik) oluştuğu sıcaklık 845,26°C iken, kum setleri için en ince karaktere sahip AF-i-(0-40) kumunda 839,64°C'de meydana gelmiştir. AF-k-(5-10) kumunda ise 849,72°C'dir.

Anahtar Kelimeler: Soda Kireç Silika (SKS), Silika kum, Tane Boyut Dağılımı, Cam Ergitme, Cam Ambalaj.

SUMMARY

In this study, 11 sets of sand with identical sand origin and different particle size distribution were prepared. Considering the studies in the literature, the selection standards are as follows: i) The percentage of sand above 500 μm particle size should be 0%. Therefore, the mesh should be of the same sand origin in service. Samples of 0, 1, 2, 3, 4 and 5 particle size of 500 μm were prepared. ii) The percentage of sand below 106 μm particle size, maximum mesh size. Up to 10% is tolerated. Therefore, in this study, meshes with particle size distribution of 106 μm were prepared from the same sand source. 10, 20, 25, 30 and 40 % samples were prepared. The sands were characterized by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). They were subdivided to analyze the determined particle size distributions (PSD). The morphological properties of the quartz sand grains were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) images based on the roundness/sphericity parameters. The experimental investigations are divided into two parts: First, the melting ability was compared using the glare-free time (BFT) method. Secondly, the effects of grain size differences in the blend sets on the main chemical reactions were investigated using differential thermal analysis (DTA). Thermogravimetric (TG) analysis was used to compare the temperatures at which a large weight loss occurs. The optical properties of the produced glasses such as color, transmittance and absorbance were studied. The color determination was carried out and represented by the CIE $L^*a^*b^*$ diagram. From the results, it is found that sands with fine particle size distribution have disadvantages such as dust formation and increasing foaming during melting, but the amount of insoluble particles after 50 minutes is at a tolerable level. However, for sands with coarse particle size distribution, the proportion of particle size above +500 μm should be kept at a maximum of 3%. In the binary system AF -ref sand+soda, the temperature at which the eutectic melt (primary melt) is formed by the decomposition of soda ash is 845,26°C, while for AF-i-(0-40) sand it is 839,64°C. In AF-k-(5-10) sand it is 849,72°C.

Key Words: Soda Lime Silica (SLS), Silica Sand, Particle Size Distribution, Glass Melting, Container Glass.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, araştırma sürecindeki sürekli desteği ve yönlendirmeleri için danışmanım Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK'e,

Zorlu araştırma sürecini önemli ölçüde kolaylaştıran cömertlikleri ve hızlı destekleri, anlayışlı yorumları ve teşvikleri için Şişecam Bilim Teknoloji ve Tasarım Merkezi Ergitme Kinetiği Müdürlüğü'nde çalışan eski müdür Sn. Dr. Mustafa ORAN'a şimdiki müdür Sn. Banu ARSLAN'a, Sn. Dr. Arca İYİEL'e proje stajı boyunca beraber çalıştığım Gülin DEMİROK'a ve Ahmet YILMAZ'a, proje stajyerliğim sırasında desteği, geri bildirimleri en önemlisi dostluğu için Taygun AKAR'a,

Eğitimi, hayatlarımın öncül felsefesi haline getiren ilk öğretmenim Aycan AKIRMAK'a, yaşam boyu öğretmenim Fehmi AKIRMAK'a, skolastik kariyerimin zirvesi olan bu teze kadar bana rehberlik eden Onur ve Didem AKIRMAK'a,

Son olarak pandemi dönemi boyunca tezime odaklanmamı sağlayan, her zaman engin bilgisini paylaşmaya istekli, hayatımın ışığı olan ve en çok ihtiyacım olduğunda beni her zaman destekleyen kıymetli eşim Rasim YAMAÇ'a ve onun değerli ailesine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu vesileyle, değerli zamanlarını ayırıp tezimin gerçeğe dönüşmesine yardımcı olan herkese teşekkür etmek istiyorum. Yardımları, zamanları ve sabırları için çok minnettarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	2
2.1. Amorf Silikatların Yapısı: Cam	2
2.2. Hammaddeler	4
2.2.1. Kuvars Kumu	5
2.2.2. Dolomit	7
2.2.3. Kalker	8
2.2.4. Feldspat	8
2.2.5. Soda	9
2.2.6. Sodyum Sülfat	10
2.2.7. Cam Kırığı	10
2.3. Mikroyapı	10
2.3.1. Tane Boyut Dağılımı (PSD)	11
2.3.2. Granüler Yaklaşım	14
2.3.3. Tane-tane Teması	15
2.4. Harman Reaksiyonlarının Mekanizması ve Kinetiği	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	21
3.1 Hammaddelerin Hazırlanması	21
3.1.1. Hammaddelerin Bileşim Analizi	22
3.1.2. Cam Harman Kompozisyonları	22
3.1.3. Morfolojik Analiz	24
3.2. Yöntem	25

3.2.1.	Hammadde Karışımının Hazırlanması	25
3.2.2.	Harmandan Arınma Zamanı (BFT)	27
3.2.3.	Tane Boyut Fraksiyonlarının Hazırlanması	29
3.2.4.	Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz	29
3.2.5.	CIE L * a * b * Sisteminde Renk Tayini	30
4.	SONUÇLAR	31
4.1.	Kimyasal analiz	31
4.2.	Tane Boyut Dağılımı (PSD)	33
4.2.1.	Kum Seti 1	33
4.2.2.	Kum Seti 2	35
4.2.3.	Kum Seti 3	38
4.2.4.	Kum Seti 4	40
4.3.	SEM-EDS Kum Setlerinin Mikrografikleri	41
4.3.1.	Kum Seti 1	42
4.3.2.	Kum Seti 2	44
4.3.3.	Kum Seti 3	46
4.3.4.	Kum Seti 4	48
4.4.	Harmandan Arınma Testleri	50
4.4.1.	Harman Seti 1	50
4.4.2.	Harman Seti 2	53
4.4.3.	Harman Seti 3	56
4.4.4.	Harman Seti 4	58
4.5.	DTA Analizi	61
4.5.1.	Referans Kum	61
4.5.2.	Kum+Soda İkili Sistem DTA Analizleri	62
4.5.3.	Kum+Soda+Kalker Üçlü Sistem DTA Analizleri	66
4.6.	TG Analizi	66
4.7.	UV/VIS Spektral Analiz	68
5.	TARTIŞMA VE ÖNERİLER	70
	KAYNAKLAR	78
	ÖZGEÇMİŞ	77
	EKLER	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kisaltmalar

ASTM	:	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
BFT	:	Harmandan Arınma Zamanı
CIE	:	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
DTA-TG	:	Diferansiyel Termal Analiz- Termogravimetrik Analiz
PSD	:	Tane Boyut Dağılımı
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SLS	:	Soda-Kalker-Silika
XRF	:	X-ışını Floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) kristalize, b) aşırı soğutulmuş, c) amorf, katıların sıcaklığa karşı entalpileri.	3
2.2: Kristal yapı (a) ve amorf yapının (b) şematik gösterimi, kristal (c) ve camsı (d) silika çift tabakasının grafen üzerinde alınan STEM görüntüleri.	4
2.3: Cam ağ oluşturuçuların ve değiştiricilerin şematik gösterimi.	5
2.4: Silis kumlarının jeolojisi.	5
2.5: $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars inversiyonu.	7
2.6: Dar (a) ve geniş (b) partikül boyutu dağılımları.	12
2.7: Kum örneklerinin tane boyut dağılım grafiği.	13
2.8: Tane şeklindeki farklılıkların şematik gösterimi.	14
2.9: $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ karışımı içinden tomografik kesit.	15
2.10: Farklı ölçeklerde cam reaksiyonları.	16
2.11: $\text{Na}_2\text{O.CaO. SiO}_2$ üçlü faz diyagramı.	18
2.12: Harmandan eriyiğe dönüşüm şeması.	19
3.1: SEM analizi akış şeması.	25
3.2: Tartıldıktan sonra platine hammadde ekleme işlemi.	26
3.3: Fırın koşullandırma şartları şematik gösterimi.	27
3.4: Harmandan arınma zamanı akış şeması.	29
4.1: AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumlarının tane boyutu dağılım diyagramı.	35
4.2: AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumlarının 500 μm 'den iri ve 106 μm 'den ince miktarı.	35
4.3: AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) and AF-i-(0-40) kumlarının tane boyutu dağılım diyagramı.	37
4.4: AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumlarının 500 μm 'den iri ve 106 μm 'den ince miktarı.	38
4.5: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumlarının tane boyut dağılım diyagramı.	39

4.6:	AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) and AF-k-(2-10) kumlarının 500 μm 'den iri ve 106 μm 'den ince miktarı.	40
4.7:	AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumlarının tane boyut dağılım diyagramı.	41
4.8:	AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumlarının 500 μm 'den iri ve 106 μm 'den ince miktarı.	41
4.9:	AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10), AF-i-(0-20) kumlarının tanelerinin morfolojisini ve yüzeyini gösteren üstten görünüm SEM mikrografları. (Ölçek çubukları: 50 μm , 100 μm ve 250 μm)	43
4.10:	(AF-ref), AF-i-(0-25), AF-i-(0-30), AF-i-(0-40) kumlarının tane morfolojisini ve yüzeyini gösteren mikrograflar. (Ölçek çubukları: 50 μm , 100 μm ve 250 μm)	45
4.11:	AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10), AF-k-(2-10) kumlarının tane morfolojisini ve yüzeylerini gösteren mikrograflar. (Ölçek çubukları: 50 μm , 100 μm ve 250 μm)	47
4.12:	AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10), AF-k-(5-10) kumlarının tane morfolojisini ve yüzeylerini gösteren mikrograflar. (Ölçek çubukları: 50 μm , 100 μm ve 250 μm)	49
4.13:	AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.	50
4.14:	AF-ref kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	51
4.15:	AF-i-(0-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	51
4.16:	AF-i-(0-20) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	52
4.17:	AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.	53
4.18:	AF-i-(0-25) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	54
4.19:	AF-i-(0-30) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	55

4.20:	AF-i-(0-40) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	56
4.21:	AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.	56
4.22:	AF-k-(1-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	57
4.23:	AF-k-(2-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	57
4.24:	AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-c-(5-10) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.	58
4.25:	AF-k-(3-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	59
4.26:	AF-k-(4-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	59
4.27:	AF-k-(5-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.	60
4.28:	AF-ref kumu ile soda külü monohidratının kristal su salımı ve soda külü erime sıcaklığı.	61
4.29:	AF-ref kumu+soda DTA analizi.	61
4.30:	AF-i-(0-0) kumu+soda DTA analizi.	62
4.31:	AF-i-(0-40) kumu+soda DTA analizi.	63
4.32:	AF-k-(5-10) kumu+soda DTA analizi.	64
4.33:	AF-i-(0-0) kum + soda içeren harman ile AF-i-(0-0) kum + kalker + soda külü (SLS) karışımının erime sıcaklığının karşılaştırılması.	65
4.34:	Kalın taneli kumların TG analizi.	66
4.35:	AF-i-(0-40) kumu ile AF-k-(5-10) kumu TG analizleri.	67
4.36:	CIE L*a*b sisteminde AF-i-(0-40) kumu için renk diyagramı.	68

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Doğal malzemelerin geometrik şekilleri ve şekil faktörleri.	10
2.2: Kum numune örneklerinin tane boyutu analizi (elek analizi).	11
3.1: Kum partilerinin g / 100 g cam olacak bileşimi.	19
3.2: Bileşimine göre hammadde miktarlarının tartılması.	20
4.1: AF-ref kum, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumlarının (% ağ.) tane boyut dağılımları.	29
4.2: AF-ref kum, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumlarının (% ağ.) tane boyut dağılımları.	31
4.3: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) and AF-k-(2-10) kumlarının (% ağ.) tane boyut dağılımları.	33
4.4: AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumlarının (% ağ.) tane boyut dağılımları.	35
6.1: Dolomit tane boyut dağılımı.	69
6.2: Kalker tane boyut dağılımı.	69
6.3: Feldspat tane boyut dağılımı.	69

1. GİRİŞ

Endüstriyel cam üretiminde harmandan eriyik oluşumunda, endotermik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için sıcaklıkların 1450°C-1650°C seviyelerine kadar çıkılması gerekmektedir [1]. Bu aşama tüketilen toplam enerjinin yaklaşık %70-80'ini oluşturur ve tüm ergitme sürecini kontrol eder [2]- [3]. Harman yığını, ilk bir saat boyunca toplam ısı miktarının yaklaşık %75-90'ını absorblar, bu durum harmandan eriyik oluşumunun harcanan enerji üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu kanıtlamaktadır [4]. Camın termal geçmişi ve özellikleri, ergime koşullarını keşfetmek, kontrol etmek ve iletirmek için birçok araştırmacı tarafından çeşitli ölçeklerde ve farklı gruplarda incelenmiştir [5]. Üretilen cam türüne göre hammadde özellikleri için çeşitli spesifikasyonların belirlenmesi ve cam üretiminde de bu spesifikasyonlara uygun olarak hazırlanan hammaddelerin kullanılması gerekmektedir. Kalite itibariyle verimli ve etkin bir cam üretimi gerçekleştirebilmek için uygun hammadde seçimi esastır. Bu hammaddelerin cam üretimi için gerekli ihtiyaçlara göre hazırlanması ve optimum ergime ve şekillendirme sürecini sağlaması gerekmektedir. Diğer yandan söz konusu hammaddelerin maliyetleri de önemli bir sınırlayıcı koşuldur. Enerjinin yoğun olarak kullanıldığı bu sürecin performansını doğrudan etkileyen en önemli parametreler ise, hammaddelerin kimyasal, mineralojik ve fiziksel (özellikle tane boyut dağılımı) özellikleridir. Endüstriyel aşama için tane boyut spesifikasyonlarının limit değerlerinin belirlenmesi gerekir. Genel olarak ergitme proseslerinde önemli nokta en yüksek ergime sıcaklığına sahip hammaddeyi faal bir şekilde kullanabilmektir. Soda-kireç-silika (SLS) camlarının ana bileşeni yaklaşık ağırlıkça %70 oranında bulunan SiO₂'dir ve bu bileşenin hammaddesi kumdur. Silika kumunun tane boyut dağılımının tolerans aralığında olması, çözünmesini kolaylaştırmakta ve enerji verimliliğini doğrudan etkilemektedir.

Bu yüksek lisans tezinin amacı, deneysel çalışmalardan sonra soda-kireç-silika (SLS) camlarının ana bileşeni olan silisin tane boyut dağılımının, çözünme kinetiği ve enerji etkinliği açısından spesifikasyonlarını belirlemek ve etkisini incelemektir.

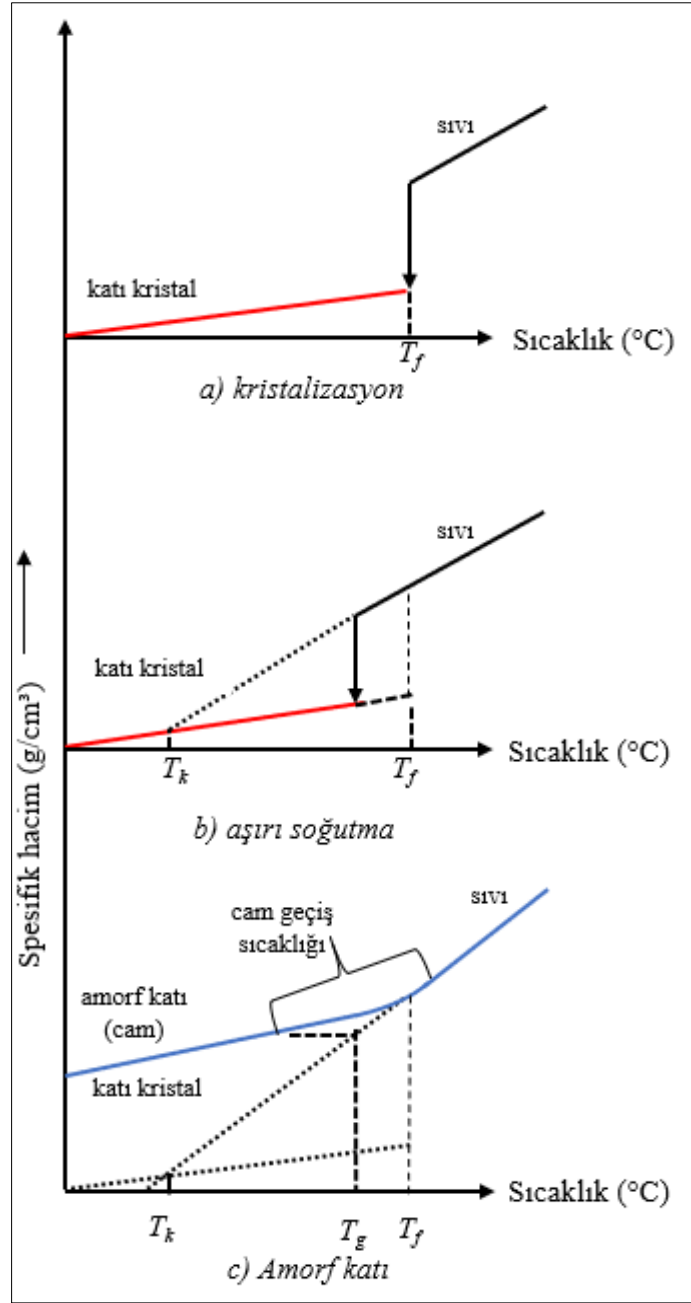
2. LİTERATÜR

2.1. Amorf Silikatların Yapısı: Cam

Cam, ergimiş hâldeki bir katının ani olarak soğutulması sonucu kristallenme fırsatı bulamadan katılaşmasıyla oluşan, cam geçiş sıcaklığını içeren, kristal olmayan inorganik füzyon ürünleri olarak tanımlanabilir. ASTM¹ standardındaki gibi cam teknolojisinde çeşitli prosedürlerde kullanılan bir tanımdır [6]. Camlar, kristalin malzemelerin aksine kısa mesafeli düzene sahip; periyodik olarak tekrar eden düzenli yapıları olmayan malzemelerdir.

Şekil 2.1, amorf katı (cam) elde etmek için sıcaklığın fonksiyonu olarak termodinamik ilişkideki farklı durumları gösterir [7]. Erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve Kauzmann sıcaklığı (T_k) olarak gösterilmiştir. Spesifik hacim değişimine sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, sıvı, T_m sıcaklığında konfigürasyonunu aniden değiştirir (Şekil 2.1.a). Katılaşma sıcaklığı aşıldığında, sıvı hal, aşırı soğutulmuş sıvı adı verilen bir duruma geçecektir. Katı, kristal bir katı haline gelecektir. T_g oluşmazsa ve sistem soğutma işlemi boyunca dengede kalırsa, aşırı soğutulmuş sıvı çizgisi takip edilir (denge camı olarak). Entropi farkının sıfır olduğu bu sıcaklık Kauzmann sıcaklığı olarak adlandırılır (Şekil 2.1.b). Soğutma hızını artırarak, düşük sıcaklıkta entropisi sıfır olmayan bir katı elde edilene kadar sıvı, erime sıcaklığının altında viskoz hale gelecektir (Şekil 2.1.c). T_k 'nin altında, amorf sistem, termodinamik yasalarını ihlal eden kristal durumdan daha düşük entropiye ve entalpiye sahip olacaktır. Bu nedenle, T_g 'nin oluşumunun amorf sistemler için iki sonucu vardır: birincisi, camlar kararsız durumdadır ve bu sıcaklığın altında denge termodinamiği uygulanamaz ve ikincisi, T_g 'nin üstündeki ve altındaki amorf sistemlerin fiziko-kimyasal özellikleri farklıdır.

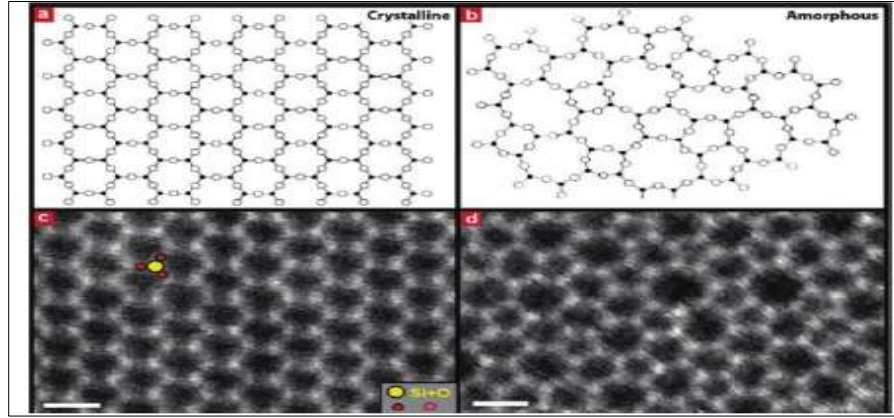
¹ ASTM C162 - 04 Standard Terminology of Glass and Glass Products



Şekil 2.1: a) Kristalize, b) Aşırı soğutulmuş, c) Amorf, katıların sıcaklığa karşı spesifik hacim grafikleri.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, oksit içeren bir sıvıyı soğuturken iki durum mümkündür; Viskoz bir aşamadan geçerken ani bir değişiklik veya kademeli bir değişiklik meydana gelir. Her iki durumda da sıvı katı hale gelecektir. Sonuç olarak, bu iki koşul, nihai katılara iki farklı yapı verir. İlk olasılıkta, katı kristal bir yapıya sahip olacaktır. Bu yapı, soldaki şekil 2.2'de gösterildiği gibi sıralı ve periyodik olacaktır. İkinci olasılıkta, katı düzensiz bir yapıya sahip olacaktır (Şekil 2.2, sağda). Bu yapı, viskoz bir sıvının moleküllerinin dondurulmasıyla elde edilir. Bu bozukluğun nedeni,

moleküllerin dengeli bir yapı elde etmek için kendilerini yeniden düzenleyememelerinden kaynaklanmaktadır. Ancak küçük ölçekte yani atomlar arası ölçekte alınırsa farklı yönlerde tekrar eden bir yapıya sahip olduğu görülebilir [8].



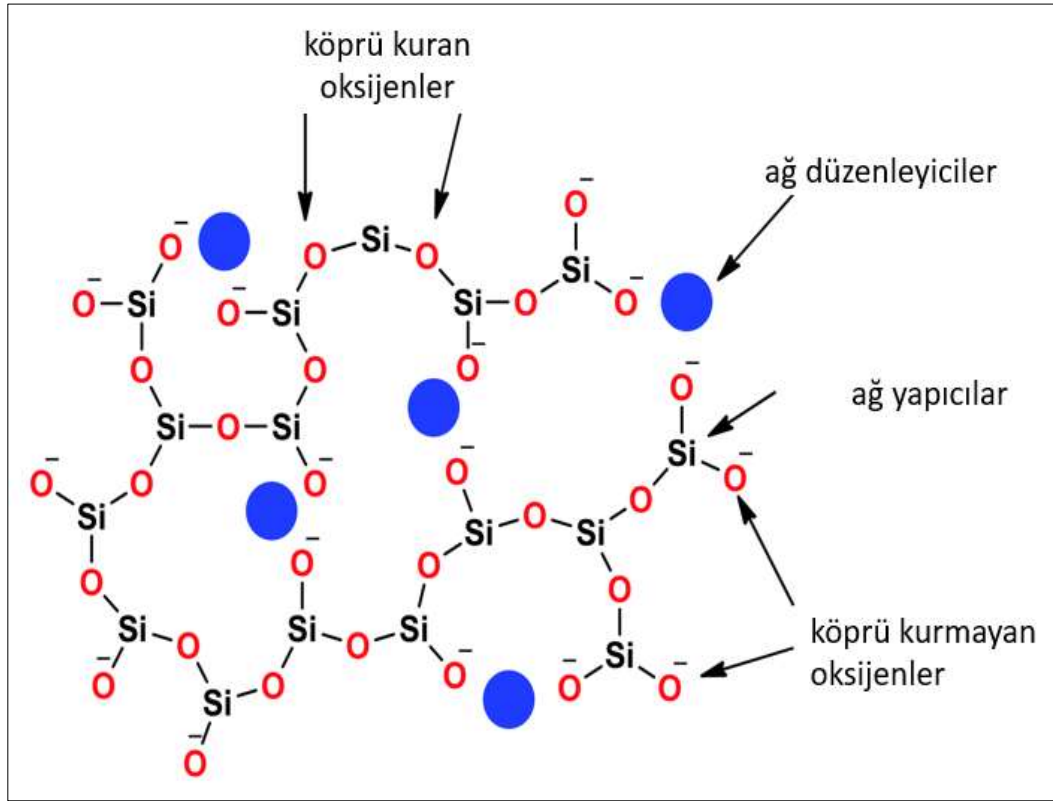
Şekil 2.2: Kristal yapı (a) ve amorf yapının (b) şematik gösterimi, kristal (c) ve camsı (d) silika çift tabakasının grafen üzerinde alınan STEM görüntüleri.

2.2. Hammaddeler

Soda-kireç-silika cam, en yaygın kullanılan ticari ambalaj camıdır. Diğer cam türlerine göre oldukça düşük maliyetlidir ve geri dönüşüme uygundur. Bu cam türünün yaygın bileşimi % ağı. 70-75 SiO₂, 12-16 Na₂O ve 10-15 CaO'tir [9]. Camı oluşturan bileşenler için hammadde seçiminde bazı hususlar vardır. Hammadde tanelerinin kimyasal ve mineralojik bileşimleri, morfolojileri ve tane boyut dağılımları bu çalışmada yer alan ve cam üretiminin standart özellikleri için gerekli olan konulardır.

Endüstriyel ambalaj camı yapmak için enerji yönünden verimli kullanılan bir hammadde seti gereklidir. Kuvars kumundan silika dioksit (SiO₂), soda külünden sodyum oksit (Na₂O), kireçtaşı / dolomitten kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO), feldspattan alüminyum oksit (Al₂O₃) içerir. Bu hammaddeler hedeflenen oranda karıştırılır ve tüm harman önceden 1450°C'ye ısıtılmış bir fırına gönderilir. Cam, üç ana bileşen olarak ağ (şebeke) yapıcılar, ağ yapı düzenleyiciler ve ara oksitler kategorisinden oluşur. SiO₂ ağ yapıcı bileşen olarak kullanılır. Ağ düzenleyici olarak Na⁺, K⁺, Ca⁺ ve Mg⁺ gibi alkali veya alkali toprak metal oksitler kullanılır. Ara oksitler (örn., ZnO, MgO, Al₂O₃), genellikle bir ağ modifiye edici olarak (yapıyı depolimerize eder) ve nüfuz edebilecek cam yapının gücüne bağlı olarak (bir ağ oluşturucu olarak

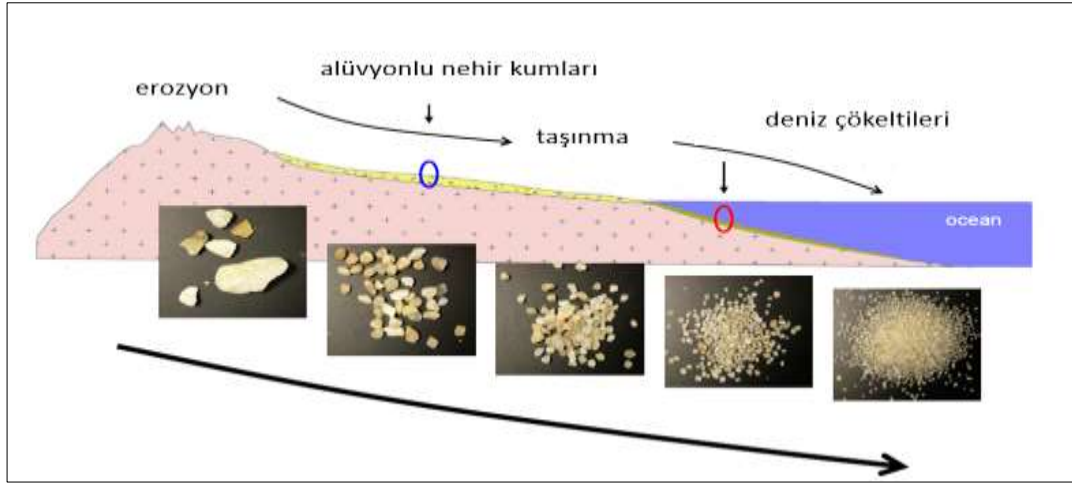
hareket eder) görev yapar. Şekil 2.3. ağ yapı düzenleyici ve ağ yapıcıların iki boyutlu (2D) bir temsili şematik olarak gösterir. Silika cam yapısına ilave edilen Na_2O , K_2O , CaO gibi şebeke yapısını modifiye edici oksitler, köprü yapmayan oksijen iyonları oluşturarak cam yapının elektriksel yük dengesini bozmayacak şekilde boşluklarda yer alırlar.



Şekil 2.3: Cam ağ oluşturucuların ve değiştiricilerin şematik gösterimi.

2.2.1. Kuvars Kumu

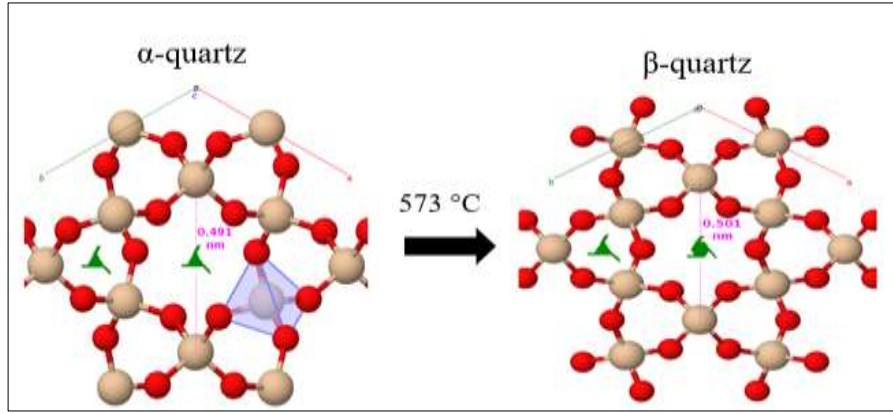
Silika kumu olarak da bilinen kuvars kumu, silika (Si^{+4}) ve oksijen (O^{-2}) elementlerini içeren silisyum dioksitten (SiO_2) oluşur. Silika kumu, kumtaşı ve kuvarsit gibi doğal kaynaklardan elde edilir, birincil ve ikincil kuvars yataklarında bulunur.



Şekil 2.4: Silis kumlarının jeolojisi.

Cam yapısında bulunan en yüksek yüzde ağırlık oranına sahip bileşendir ve cam partisinin ağırlıkça yaklaşık %60-70'ini oluşturur [9]. Kendi başına yüksek bir erime sıcaklığına (1710°C) sahiptir ve bu oksit her koşulda viskoziteyi cam eriyiğın her noktasında arttırmaktadır. Bu özellik, Si-O bağlarının kuvvetli bağlar oluşundan ileri gelmektedir [10]. Bu nedenle cam kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Camın şeffaflığı ve geçirgenliği, kullanılan hammaddelerin saflığı ile doğrudan ilgilidir. Silika kumunda bulunan, demir (Fe_2O_3), alümina (Al_2O_3) ve titanyum (TiO_2) camda istenmeyen özelliklere neden olan ana safsızlık kaynaklarıdır. Bu kirleticiler arasında Fe_2O_3 , olumsuz yeşil renge ve istenmeyen üretime neden olur. Yeryüzünde bol miktarda bulunan Fe_2O_3 [11], nihai cam ürünün ağırlıkça %0,1'inin altına indirilmelidir [2]. Düşük Fe_2O_3 içerikli kum en yüksek kalite olarak derecelendirilir.

Kuvars dönüşümü, oda sıcaklığında kararlı alfa (α) fazından 573°C üzerinde beta (β) kristal fazına ısıtıldıklarında kuvars kristallerinde meydana gelen ani hacim değişimini ifade eder. Düşük kuvars veya α -kuvars, "sıradan kuvars" ın özel adıdır. Sadece 573°C'nin üzerinde stabil olan çok benzer β -kuvarsın aksine, silikanın düşük sıcaklıkta stabil bir polimorfu olduğu anlamına gelir [11].



Şekil 2.5: $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars inversiyonu.

2.2.2. Dolomit

Mineral dolomitten ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) oluşan bir kaya olan yüksek saflıkta dolomit (veya dolostone), soda-kireç-silika camı üretmek için kullanılan karışımlarda MgO ve CaO kaynağı olarak yaygın olarak kullanılır. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası $1924\text{-}2495^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Cam yapısında kristalleşme eğilimini azaltır.

Dolomit iki adımda ayrışır. İlk adım dolomitin cinsine bağlı olarak 680 ile 750°C arasında tamamlanır;



Dolomit, dekrapitasyon denilen harmandan dışarı fırlayan çok küçük malzeme parçaları (toz) oluşturmaya eğilimlidir. Dolomit tanelerinin ısıtılması sırasında bozunma CO_2 gazı açığa çıkaracaktır. Dolomit taneleri içinde olan CO_2 gazı bir basınç oluşturur. Taneler bu basınçla patlayabilir. Literatürde dolomit dekrapitasyonu ile kaya içindeki dolomit kristallerinin boyutu arasındaki nicel bir ilişkiyi açıklayan çalışmalar mevcuttur. Kaba taneli dolomitlerin ince taneli dolomitlere göre dekrapitasyona daha yatkın olduğu bulunmuştur [12].

2.2.3. Kalker

Kalker (kireçtaşı), kalsiyum ve magnezyum kaynağı olan, kimyasal bileşiminde en az %90 CaCO₃ içeren kayalardır. Tane boyutu 3 mm'ye kadar (veya daha büyük) olabilir. Daha küçük kalker parçacıkları yüksek kalite gereksinimleri olan optik cam ürünleri için kullanılır. Kalker tane boyutunun cam homojenliği üzerindeki etkisi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Kalkerin tane boyutu, CaCO₃-Na₂CO₃ karışımlarının ısıtılması sırasında CO₂'nin açığa çıkma şekli üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Küçük tane boyutu ~900 °C'de CO₂ kaybının kesintiye uğramasına neden olur.

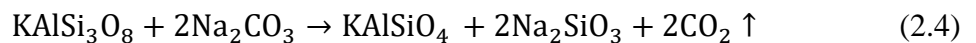


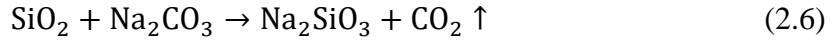
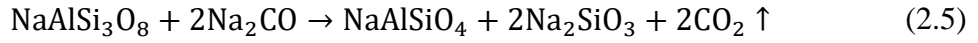
Isıtma sırasındaki ilgili termal sonuçlar dikkate alındığında, kireçtaşı taneleri küçük olduğunda ötektik sıvının oluşumunun teşvik edildiği sonucuna varılmıştır. Öte yandan, kireçtaşı taneleri iri olduğunda, karbonatlar arasındaki etkileşimlerin daha az sıklıkta olması, çok az ötektik sıvı oluşmasına neden olur. Bu durumda, kireçtaşının doğrudan parçalanması baskındır ve önemli miktarda katı kalıntı CaO üretir.

2.2.4. Feldspat

Feldspat (KNaAlSi₃O₈) cam üretiminde önemli bir bileşendir, aynı zamanda bir akışkan görevi görmesi, kuvarsın erime sıcaklığını düşürmesi ve camın viskozitesini kontrol etmeye yardımcı olması nedeniyle etkin bir hammaddedir. Bununla birlikte, feldspatlar, sertliği, dayanıklılığı ve kimyasal korozyona karşı direnci artıran alümina (Al₂O₃) içeriği nedeniyle öncelikle cam harmanlarına eklenir. Cam yapısındaki Al₂O₃ yapıda bir ara oksit (silika ağları arasındaki koordinat) olarak işlev görür. Mekanik mukavemet ve suda çözünürlük gibi cam özellikleri, cam yığımına alümina (Al₂O₃) eklenerek iyileştirilebilir [9].

Feldspatın sodyum karbonat varlığında silika ile ana reaksiyonları basitçe aşağıdaki gibi sıralanabilir [13].





2.2.5. Soda

Soda külü olarak da adlandırılan sodyum karbonat (Na_2CO_3), nötr bir tuz yapısına sahip çeşitli hidratlar içeren inorganik bir asit elementidir. Na_2CO_3 , cam yığınındaki en higroskopik ve reaktifliği yüksek bir hammaddedir. Hava ortamında %96 bağıl nem oranında ağırlığı otuz dakika aralıklarla %1,5 artabilir [14]. Soda, eriyik camdaki viskoziteyi azaltır ve cam eritme işleminde akışkan olarak işlev görür.

Cam oluşum aşamalarında sodyum karbonatın önemini anlamak için Na_2CO_3 ve SiO_2 arasında meydana gelen reaksiyonlar incelenmelidir. Na_2CO_3 ve SiO_2 , sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) ve CO_2 oluşturur (Denklem 2.7).



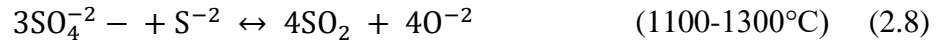
Başlangıçta, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ötektiği, yaklaşık 780°C 'de sıvı fazlar içerir, ancak ortamda hala çok fazla reaksiyona girmemiş silika bulunmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda, artık silika taneleri sıvı eriyik içinde çözünür [15]. Florür, sülfat ve nitrat gibi gazlara ayrıştırıcı bileşenlerin eklenmesinin bu ilk reaksiyonları hızlandırdığı bilinmektedir [16].

Tane boyut dağılımı, cam üretiminin her aşamasında gerçekleşen reaksiyon zincirinde kritiktir. Bununla ilgili olarak Oldfield, Na_2CO_3 - SiO_2 sistemindeki reaksiyonları, tane boyutları 76 ile 124 μm arasında olan hammaddelerin fonksiyonu olarak inceledi [17]. Oldfield'in çalışması, tercih edilen reaksiyonların Na_2CO_3 ve SiO_2 karışımının tane boyut dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir [18]. Ağırlıkça %15 Na_2O içeren bir karışım için Na_2CO_3 , çapı 50 μm 'den küçük taneler ve çapı 50 μm 'den küçük olan kuvars taneleri için 780°C ve 830°C 'de iki ötektik sıvıya tamamen katı halde reaksiyona girer. Taneler daha iri olduğunda, sodyum karbonatın bir kısmı $860 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de sıvı fazla ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) reaksiyona girer. Yine karışımın bileşimine bağlı olarak belirli reaksiyonların tercih edildiği gözlemlenebilir.

2.2.6. Sodyum Sülfat

Sodyum sülfat (Na_2SO_4) ilavesi harman bileşenlerinin, özellikle kum partiküllerinin toplanmasını önler ve sonuç olarak eriyik içinde çözünmelerini hızlandırır.

Sülfat, soda-kireç-silikat camlarında afınasyon ajanı olarak kullanılır. Bu afınasyon işleminin nedeni, fazla sülfatın SO_2 ve O_2 'ye ayrışmasından kaynaklanmaktadır.



Çözeltideki kısmi oksijen basıncı azaldıkça, sülfatın ayrışma sıcaklığı ve dolayısıyla güçlü kabarcık oluşumu azalır [5].

2.2.7. Cam Kırığı

Doğal kaynakların korunmasına yardımcı olan camın geri dönüştürülebilir yapısı üretim prosesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Camlaşabilir karışım toz halindeki kayalar ve cam kırıklarından oluşur, granüler halde karıştırılır ve nemlendirilir. Cam kırığı kullanımı, cam harmanında ayrılmayı önler ve vorteks etkisiyle eriyik halinde karışmayı hızlandırır. Bu çalışmada cam kırığı kullanılmamasının nedeni salt silikanın tane boyutunun erime üzerindeki etkisinin doğrudan incelenmesidir.

2.3. Mikroyapı

Cam sistemlerinde kullanılan oksitlerin morfolojik özelliklerini karakterize etmek için çeşitli teknikler sıklıkla kullanılmaktadır. Kum tanelerinin boyut dağılımının cam eritme üzerindeki etkisini incelemek için, onları fiziksel olarak gruplandırmak ve birbirleriyle olan ilişkilerini mikro düzeyde incelemek önemlidir. Tane boyut dağılımını ve mikroyapısal özelliklerini ölçmek için birkaç yöntem vardır.

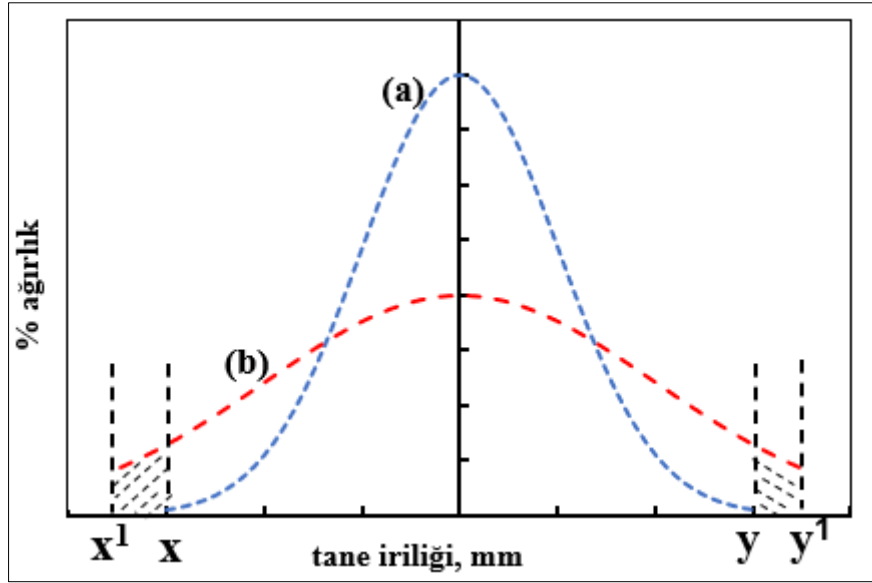
2.3.1. Tane Boyut Dağılımı (PSD)

Tane Boyutu Dağılımı (PSD) analizi, bir malzemeyi temsil eden bir küme taneciğın boyutu ve aralığı hakkındaki bilgileri açıklamak ve raporlamak için kullanılan bir analiz metodudur. Bir parçacığın şekli, boyutuna bakılmaksızın şekil faktörü veya küreselliği ile tanımlanır. Şekil faktörü, parçacığın yüzey alanının eşit hacimli bir küreye oranıdır [2]. Bu bağlamda, çeşitli doğal malzemelerin geometrik şekilleri ve şekil faktörleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Doğal malzemelerin geometrik şekilleri ve şekil faktörleri.

şekil tanımı	şekil faktörü	örnek
küresel	1.0	cam boncuk
yuvarlak	0.82	atomize damlalar
kübik	0.806	kristal şeker, kalsit
açısal	0.66	öğütölmüş mineraller
plaka	0.22	kil, kaolin, grafit

Hammaddelerin parçacık boyutu dağılımını belirlemek ve standart aralıkları oluşturmak için en yaygın yöntem elek analizidir. İlk örneklemeden örnek azaltmaya ve son teste kadar her adımda standart prosedürler izlenmelidir. İlk adım, stok sahasından temsili bir numune toplamaktır. Kurutulan hammadde, büyükten ince gözlü elek (ASTM E11 standardına göre) grubuna sahip titreşimli bir çalkalayıcıda belirli bir süre elenir. Eleme işleminde kullanılan elekler sınıflandırılırken “meş (mesh) numarası” kavramı kullanılır. Meş numarası bir elekte birim alan (in^2 veya mm^2) başına düşen delik sayısını göstermektedir. Test edilen kum belirli miktarda kil veya organik malzeme içeriyorsa, elek analizinden önce yıkanmalı ve kurutulmalıdır. Aksi takdirde, tek tek taneler birbirine yapışır ve yanlış "daha kaba" bir sonuç verir. PSD analizinden elde edilen bilgiler çeşitli şekillerde kullanılır. Bunlardan biri kümülatif yüzde geçiş eğrisinden "d-değerlerini" hesaplamaktır. Verilen herhangi bir d-değeri, malzemenin belirli bir kümülatif yüzdesinin geçeceği belirtilen parçacık boyutu çapıdır. Örneğın d_{50} değeri 650 mikron olarak belirtilmişse bu, malzemenin %50'sinin 650 mikrondan küçük olduğu anlamına gelir.



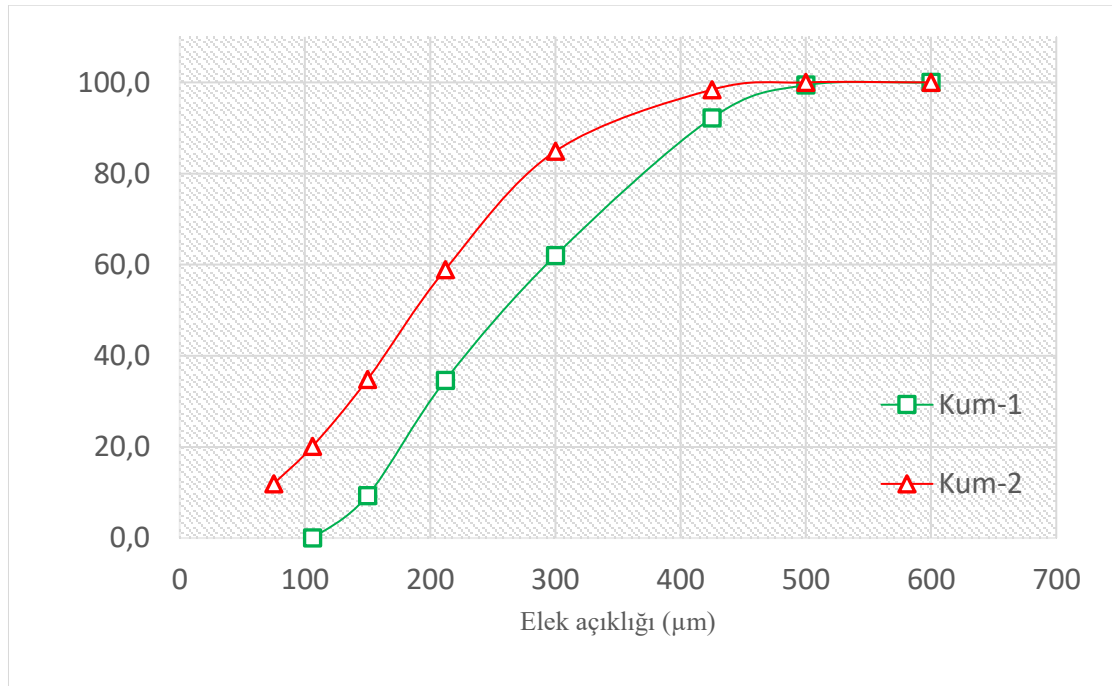
Şekil 2.6: Dar (a) ve geniş (b) partikül boyutu dağılımları.

İdeal bir elek analizinde hammaddeler, "Gauss dağılımı" yapıldığında uygun sonuç göstermelidir. Şekil 2.6'da görülen (a)'daki dağılım x tane boyundan y tane boyutuna kadar çoğunluk olarak daha dar ve homojen bir tane boyutu aralığı oluşturmuştur. "a" eğrisinde ifade edildiği gibi elek analizi veren bir hammaddeyi simüle etmek için, "x" ve "y" dışındaki kısımların elenmesi ve çıkarılması gerekir, bu da hammadde kaybına neden olur. Eğri ne kadar dikse, hammaddenin segregasyona uğrama olasılığı o kadar azdır. Aksine, eğri ne kadar genişse, ayrışma riski o kadar yüksek olur. Geniş bir spektrum olması bütün hammaddelerin erime hızını daha uzun bir süreye yayacaktır. Diğer taraftan silikanın daha verimli çözünme prosesi için katkı maddeleri olarak koyulan diğer hammaddelerin de tane boyutu kum ile tam olarak örtüşmüyorsa erimeyen kum taneceikleri oluşmaya başlar. Bu durum segregasyon olarak adlandırılmaktadır. Dar ve dik çan eğrisi olduğunda segregasyon eğilimi az iken, yaygın çan eğrisi segregasyona eğilimlidir.

Tablo 2.2: Kum numune örneklerinin tane boyutu analizi (elek analizi).

Elek açıklığı (µm)	Kum-1		Kum-2	
	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı
500	0.6	0.6	0.0	0.0
425	7.2	7.8	1.6	1.6
300	30.2	38.0	13.6	15.2
212	27.4	65.4	26.0	41.2
150	25.3	90.7	24.1	65.3
106	9.3	100.0	14.7	80.0
75	0.0	100.0	8.1	88.1
elek altı	0.0	100.0	11.9	100.0
d₅₀ (µm)	212		260	

Elek analizi sonuçları ayrımsal veya toplamlı olmak üzere iki şekilde ifade edilir. Toplamlı değerler, en büyük elek açıklığından başlayıp aşağı doğru ilerleyen ayrımsal değerlerin toplamıdır. Nihai (elek altı) miktar dahil olmak üzere toplam analiz sonuçları %100 olmalıdır.



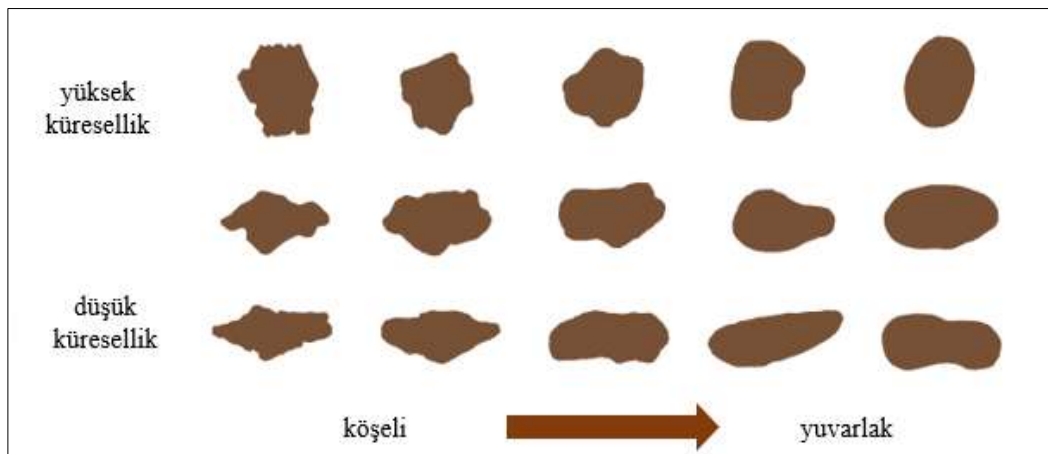
Şekil 2.7: Kum örneklerinin tane boyut dağılım grafiği.

Şekil 2.7’de de görüldüğü üzere d_{50} değeri arttıkça grafik sola kayma eğilimi göstermektedir. Kum-2’nin, Kum-1’den daha kaba tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir.

2.3.2. Granüler Yaklaşım

Cam üretimi için çok önemli olan, fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen cam karışımının granüler yönüdür. Tane şekli iki özelliği ifade eder. Biri tanenin yüzey dokusu, diğeri ise tanenin yuvarlaklığı veya küreselliğidir. Tane şekli doğadan etkilenir ve tamamen her bir tanenin oluşumu, birikimi sırasında maruz kaldığı aşınma ve erozyona bağlıdır. Karbonat kumtaşı yatakları tipik olarak daha köşeli bir tane yüzeyine sahipken, nehirlerdeki buzul çökeltileri ve bazı "alüvyal" kum yatakları daha yuvarlak bir tane yüzeyine sahip olma eğilimindedir.

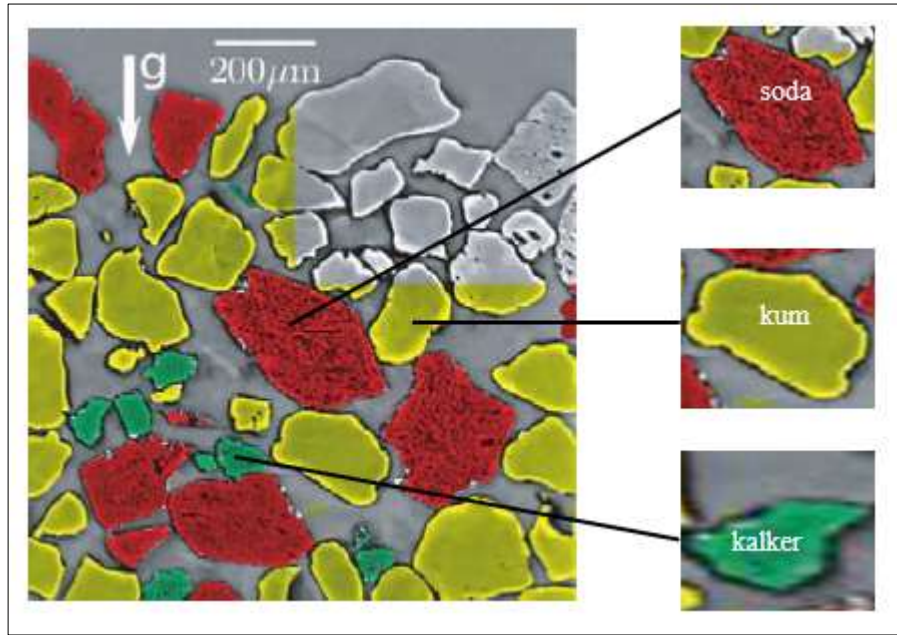
Parçacıkların kısa ve uzun boyları birbirine yaklaştığında ve köşeler yuvarlatıldığında şekil faktörleri birbirine yaklaşır (Şekil 2.8). Doğal veya işlenmiş mineral partiküllerinin hiçbiri bu geometrik şekillere tam olarak uymaz ve partideki her partikül aynı şekil faktörüne sahip değildir. Bu nedenle, bir partiyi temsil eden şekil faktörü, partiyi oluşturan partiküllerin bildirilen ortalama şekil faktörüdür.



Şekil 2.8: Tane şeklindeki farklılıkların şematik gösterimi.

2.3.3. Tane-tane Teması

Cam yapısını oluşturan hammaddelerin boyut aralığı 100-500 μm 'dir. Kireçtaşı gibi bazı ham maddeler, diğerlerinden daha fazla polidispersiteye sahiptir. Bu nedenle, ilk etkileşim anlarında camsı karışım genel bir bileşime indirgenemez. Daha ziyade, iki taneli temasların toplamı olarak düşünülmelidir. Pelletleme işlemi olmadığında, üç tür arasında temas olması olası değildir. Parçacıkların türler arasındaki boyut oranı, bileşenler arasındaki temas sıklığını belirler. Şekil 2.9'daki gösterildiği gibi taneler küresel olmaktan uzaktır. Kumun baskın olduğu bir bileşimde (ağ. %65-70), birçok temasın iki kum tanesi içerdiğini görülmektedir. Bu nedenle, tüm temaslar türler arası değildir. Dahası, harmanın yüksek porozitesi, gaz fazında elementlerin fırına girişini arttırdığından, reaksiyonların süresini de uzatmaktadır [19].



Şekil 2.9: $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ karışımı içinden tomografik kesit.

Tsujimura vd. önceki çalışmaları, ara bileşiklerin oluşumunun karışımın genel bileşimine değil, sadece temas eden taneler arasındaki etkileşimlere bağlı olduğunu öne sürmektedir [20].

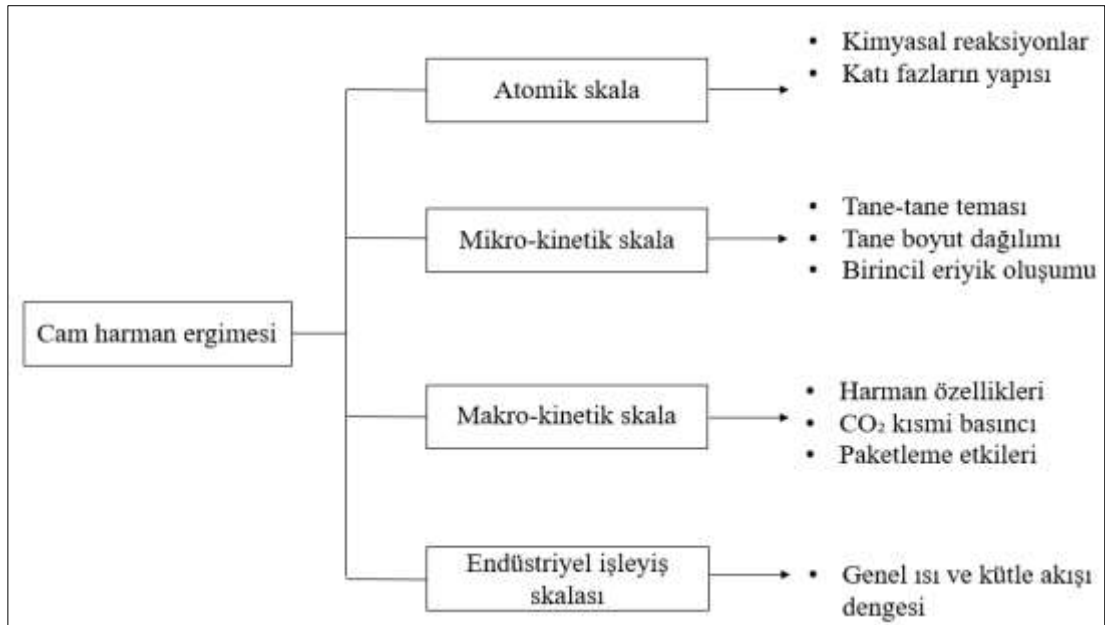
Kum tanelerinin çözünmesi, tane yüzeyinde meydana gelen bir süreç olduğundan yüzey alanı ne kadar büyükse tane-tane teması arttığından çözünme süreci de o kadar

hızlı gerçekleşecektir. Örneğin 150 µm tanecik boyutuna sahip bir kumun yüzey alanı 833 µm tanecik boyutuna sahip aynı miktardaki kumdan 6 kat daha büyüktür. Bu nedenle ince kumun çözünme hızı çok daha yüksek olacaktır.

2.4. Harman Reaksiyonlarının Mekanizması ve Kinetiği

Birincil erime, cam üretim prosesinin genel ergime oranını kontrol eden ve yoğun enerji gerektiren en önemli aşamasıdır. Çözünmemiş aglomeraların dönüşüm hızındaki ana itici güçler sıcaklık, silikat oluşumu, ayrışma reaksiyonlarının dinamiği ve eriyik içinde çözülmüş silisin difüzyon hızıdır.

Şekil 2.10'da cam harman ergime sürecindeki karmaşık kimyasal reaksiyon zincirini, gruplandırmak için dört ana ölçeğe ayırır. Erime reaksiyonlarının atomik ve mikrokinetik davranışı bu çalışma kapsamındadır.



Şekil 2.10: Farklı ölçeklerde cam reaksiyonları.

Cam eritme, granül yapıdaki hammadde karışımı (harman) ile başlar. Daha sonra, belirli bir sıcaklıkta homojen bir eriyik için termal ve kimyasal reaksiyonlarla ilerler. Bir önceki bölümde anlatılan hammaddeler tamamen farklı erime sıcaklıklarına sahip olduklarından, yığın eritme işleminde homojen cam oluşumu genellikle uzun

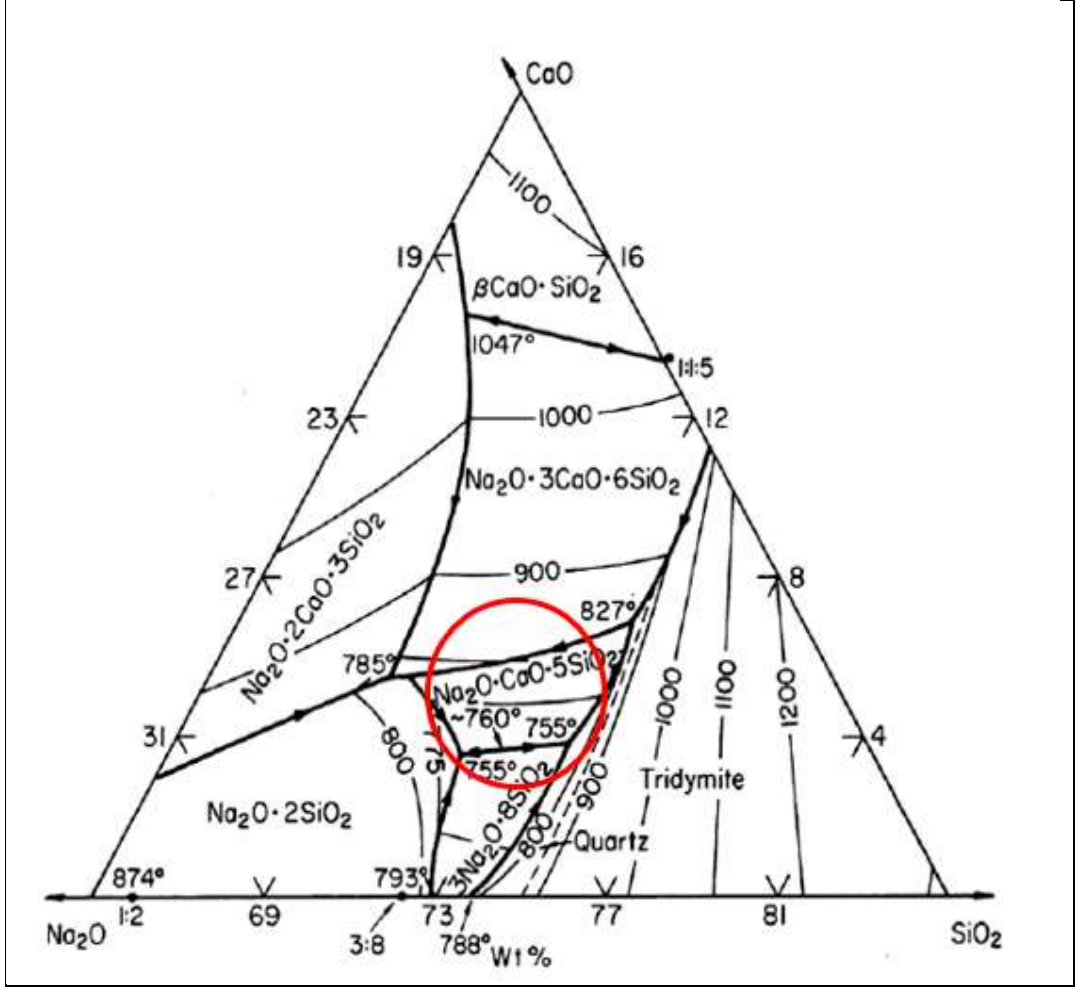
zaman alır. Bu nedenle, cam eritme sürecini sınırlayan iki durum vardır: (1) partikül çözünmesi ve (2) afinasyon.

Partikül çözünmesi, tane boyutu dağılımından doğrudan etkilenen bir süreçtir. Afinasyon sürecinde ise yoğun CO₂ emisyonu, organik safsızlıkların yanması ve karbonatların ayrışması ve hammaddeler arasında fırına giren hava kabarcıkları, nihai üründe kabul edilemez derecede düşük cam kalitesine neden olur. Bu tortu yüzden afinasyon işlemi, sıcaklığın 1400°C ile 1600°C arasına yükseltilmesiyle ortadan kaldırılır. Bu süreç, laboratuvar ölçekli deneylerle anlaşılması zor olduğundan, bu çalışmanın kapsamı dışındadır.

Ambalaj camı bileşimleri için temel faz diyagramı Na₂O-CaO-SiO₂ sistemi, bu camların sadece üç bileşenden oluştuğu sonucuna varılmamalıdır. Hammadde tanımlarının yapıldığı Bölüm 2.2'de belirtildiği gibi, ambalaj camlarındaki ana bileşenler SiO₂, Na₂O ve CaO'dur, ancak cama istenen kimyasal ve fiziksel özellikleri vermek için genellikle üç veya daha fazla küçük bileşen gerekir.

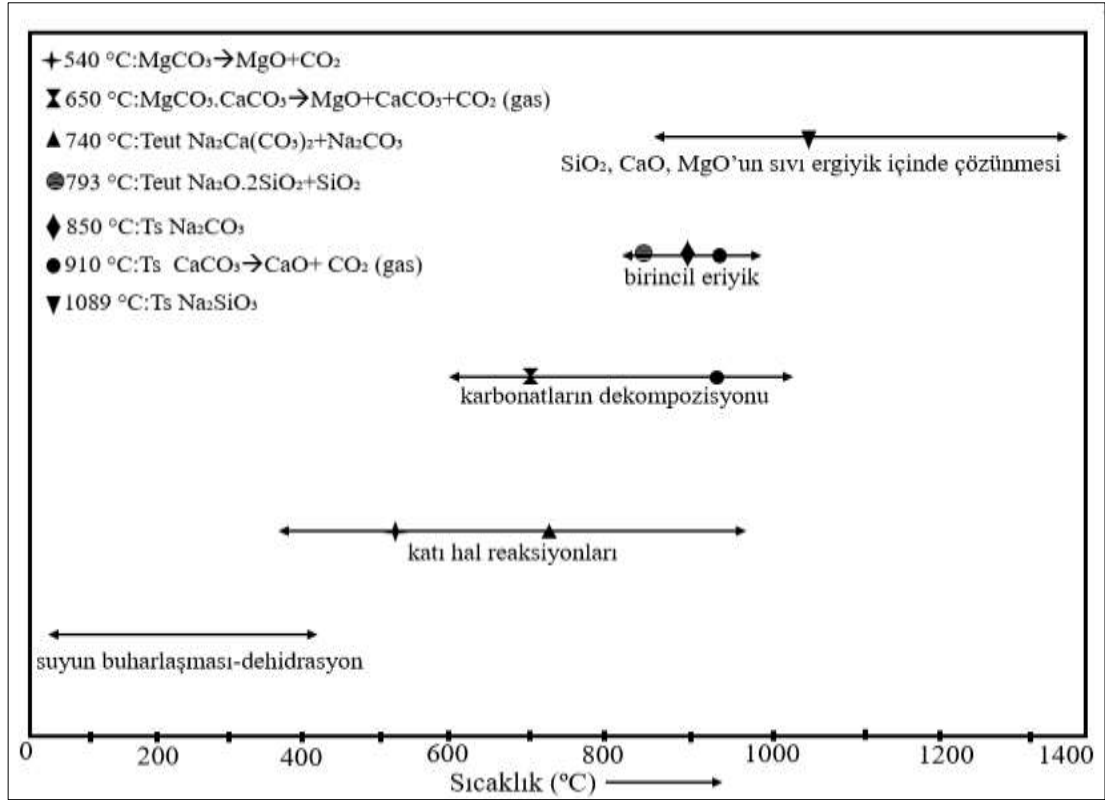
Bu çalışmada, cam-soda-kireç karışımının temsili ile anlaşılabilirliği arasında uzlaşmak için üçlü bir SiO₂.CaCO₃.Na₂CO₃ karışımı incelenmiştir. Bu üçlü bileşim, tüm alkalileri sodyumla ve tüm alkali toprakları kalsiyumla temsil eder. Ana bileşenler korunur, bu da etkileşimlerin bütününe odaklanmaya izin verir. Bileşenlerin sayısının azaltılması, parçacık boyutunu ayarlayarak temas frekanslarını kontrol etmek için elenebilme avantajına sahiptir.

Şekil 2.11, ilgili oksit sisteminin ve bu sistemdeki silika bakımından zengin bölgenin bir faz diyagramını göstermektedir [21]. Sodyum oksit-kireç-silika sisteminin silika bakımından zengin bölgesi cam teknolojisi için büyük önem taşımaktadır. Ticari olarak kullanılan pencere camları, cam eşyalar ve kavanozlar vb. bu aralıktadır.



Şekil 2.11: Na₂O·CaO·SiO₂ üçlü faz diyagramı.

Özetlemek gerekirse, endüstriyel bir cama yaklaşmak için basitleştirilmiş SiO₂-CaCO₃-Na₂CO₃ sisteminin seçimi, granüler yapısından kaynaklanan karmaşıklığı korur ve aynı zamanda sınırlandırır.



Şekil 2.12: Harmandan eriyiğe dönüşüm şeması.

Şekil 2.12'de görülebileceği gibi, karışımların ön ısıtma işlemi, hammaddede partikülleri tarafından emilen ve mikroyapıda bulunan nemin bir kısmını hidroksile su olarak çözer. Cam oluşturan hammaddelerin birçoğu higroskopiktir. Su, cam yığnında fiziksel ve kimyasal olarak bağlı formlarda bulunur. Ayrıca, tozlanmayı önlemek için partiye bir miktar su eklenir [2]. Fiziksel olarak bağlı su, yaklaşık 100°C'de ısıtıldığında kolayca buharlaşır. Ancak hammaddelerdeki kimyasal olarak bağlı suyun ayrışma sıcaklığı, su moleküllerinin mineral yüzeylere yapışma kuvvetine bağlıdır. Bu nedenle, nispeten yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlılırlar ve yapıdan 400 °C'ye kadar çözünemezler [22].

MgCO₃ ayrışması yaklaşık 365°C'de gerçekleşir. Silika ayrıca CaCO₃ ile katı halde 600°C ve üzerinde reaksiyona girerek CaO.SiO₂ oluşturur. ~ 600°C'de, soda külü ve CaCO₃ katı halde birleşerek düşük erime sıcaklığı (813°C) ile Na₂Ca(CO₃)₂ oluşturur. SiO₂-soda katı hal reaksiyonları 630°C civarında başlar ve 630-780°C'ye kadar sürer. Silika (SiO₂) taneleri soda külü taneleri ile çevrilidir ve ince bir Na₂O.SiO₂ tabakası oluşur. Silika ve kalsiyum karbonat reaksiyonları 600°C'den sonra başlar ve CaO.SiO₂

oluşur. $T = 813^{\circ}\text{C}$ 'de soda erir ve kalsiyum karbonat ayrışır. 890°C 'de, CaCO_3 ayrışması gerçekleşir. SiO_2 , ortaya çıkan çözeltide erimeye başlar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Hammaddelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan tüm hammaddeler endüstriyel kalitede Şişecam Cam Ambalaj Grubu Mersin fabrikasından temin edilmiştir. Tane boyut dağılımı spesifikasyonu incelendiğinden, AF-referans kumu 11 farklı partikül boyutu dağılımına sahip numunelere bölünmüştür. Tane boyutu dağılımındaki segregasyonlara karşı koruma sağlamak için, çalışmaya başlamadan önce aynı üreticinin parti numarasından her kum örneğinden büyük miktarda tedarik edilmiştir.

Referans kumundan elenen kumlar ince ve kaba tane boyutu dağılımına ve ağırlık yüzdesine göre hazırlandı (Tablo 3.1). Referans kumu, iki farklı aralıkta bir partikül boyutu dağılımı elde etmek için elendi; 500 µm'den küçük olanlar "ince" olarak adlandırıldı. 500 µm'den büyük olanlar "kaba" olarak adlandırıldı. Bu nedenle bu çalışmada aynı kum kaynağından %0, %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında +500 µm tane büyüklüğüne sahip kum numuneleri hazırlanmıştır. Türkiye'deki kum ocağı sahasının ince karakteri nedeniyle, çalışmada kullanılan kumlarda 100µ'nun altında en az %10 ince taneli hazırlanmıştır. Benzer şekilde -106 µm tanecik boyutunun altındaki malzeme yüzdesi maksimum %10'a kadar tolere edilmektedir. Bu yüzden çalışmada aynı kum kaynağından 106 µm tane boyutuna sahip numuneler %10, %20, %25, %30 ve %40 oranlarında hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan farklı tane boyut dağılımına sahip kumların yüzde ağırlık dağılımına göre sınıflandırılması.

Örnek kum kodu	% ağırlık		Boyut sınıflandırması	d ₅₀ (µm)
	+500 µm	-106 µm		
AF-ref.			ince	192
AF-i-(0-0)	%0	%0	ince	212
AF-i-(0-10)	%0	%10	ince	203
AF-i-(0-20)	%0	%20	ince	191
AF-i-(0-25)	%0	%25	ince	182
AF-i-(0-30)	0%	%30	ince	156
AF-i-(0-40)	0%	%40	ince	133
AF-k-(1-10)	1%	%10	kalın	204
AF-k-(2-10)	2%	%10	kalın	207
AF-k-(3-10)	3%	%10	kalın	210
AF-k-(4-10)	4%	%10	kalın	210
AF-k-(5-10)	5%	%10	kalın	211

3.1.1. Hammaddelerin Bileşim Analizi

Çalışmada kullanılan tüm hammaddeler endüstriyel cam kalitesinde malzemeler olup ŞİŞECAM A.Ş. tarafından sağlanmıştır. XRF (X-Işını Spektrometresi Rigaku RIX 3000, Rigaku), çalışmada kullanılan hammaddelerin her bir oksit formunun yüzdesini belirlemek için kullanıldı.

3.1.2. Cam Harman Kompozisyonları

Bu çalışmada harmandan arınma testi analizi için %71 SiO₂, %9 CaO ve %14 Na₂O bileşiminde üretilen soda-kireç-silikat ambalaj cam bileşimi kullanılmıştır. Tablo 3.1, bu çalışmada kullanılan partileri ve oksit bileşimlerini göstermektedir. 100 g nihai cam elde etmek için ham maddeler tartıldı. Tablo 3.2, cam bileşimine göre ham madde ağırlık miktarlarını vermektedir.

Tablo 3.2: Kum partilerinin g / 100 g cam olacak bileşimi.

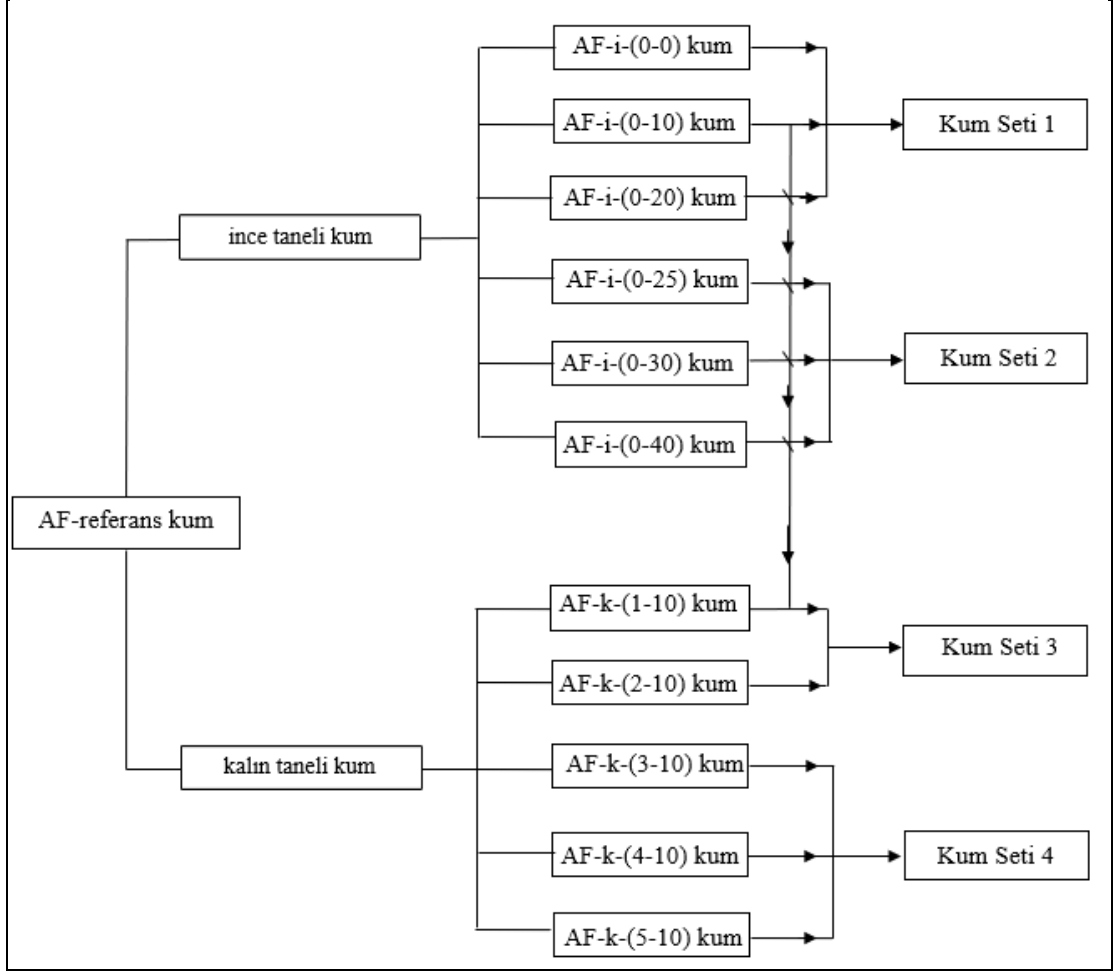
% Ağırlık									
Kum kodu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
AF-r	71.2	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	14.0	0.2	0.2
AF-i-(0-0)	71.2	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	14.0	0.3	0.2
AF-i-(0-10)	71.1	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.4	0.2
AF-i-(0-20)	71.0	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.5	0.2
AF-i-(0-25)	70.9	1.7	0.2	0.1	9.1	3.4	13.9	0.5	0.2
AF-i-(0-30)	70.9	1.7	0.2	0.1	9.1	3.4	13.9	0.5	0.2
AF-i-(0-40)	70.0	2.3	0.3	0.2	9.1	3.4	13.6	1.0	0.2
AF-k-(1-10)	71.1	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.4	0.2
AF-k-(2-10)	71.1	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.4	0.2
AF-k-(3-10)	71.1	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.4	0.2
AF-k-(4-10)	71.1	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.4	0.2
AF-k-(5-10)	71.1	1.7	0.1	0.1	9.1	3.4	13.9	0.4	0.2

Tablo 3.3: Bileşimine göre hammadde miktarlarının tartılması.

Cam formülü						
Kompozisyon (%ağ.)						
Kum kodu	Kum	Feldspat	Dolomit	Kalker	Soda	Sodyum
AF-r	67.8	6.6	16.2	6.7	22.7	0.4
AF-i-(0-0)	70.8	4.9	15.2	6.3	22.9	0.4
AF-i-(0-10)	72.4	3.9	14.8	6.3	23.1	0.4
AF-i-(0-20)	74.1	2.7	14.2	6.1	23.2	0.4
AF-i-(0-25)	75.3	2.0	13.9	6.1	23.2	0.4
AF-i-(0-30)	76.6	1.1	13.5	5.9	23.3	0.4
AF-i-(0-40)	80.2	0.0	11.6	5.5	23.2	0.4
AF-k-(1-10)	72.5	3.8	14.6	6.2	23.0	0.4
AF-k-(2-10)	72.3	3.9	14.8	6.2	23.0	0.4
AF-k-(3-10)	72.6	3.7	14.7	6.2	23.0	0.4
AF-k-(4-10)	72.4	3.9	14.7	6.2	23.1	0.4
AF-k-(5-10)	72.4	3.9	14.7	6.2	23.0	0.4

3.1.3. Morfolojik Analiz

Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı Spektrometresi (SEM Philips XL30 SFEG) görüntülerinin analizinde, kum taneleri diğer deneysel verilerde olduğu gibi farklı tane boyutu dağılımına sahip 4 deney grubunda incelenmiştir. Bu prosedüre göre, deneysel akış şeması aşağıda Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: SEM analizi akış şeması.

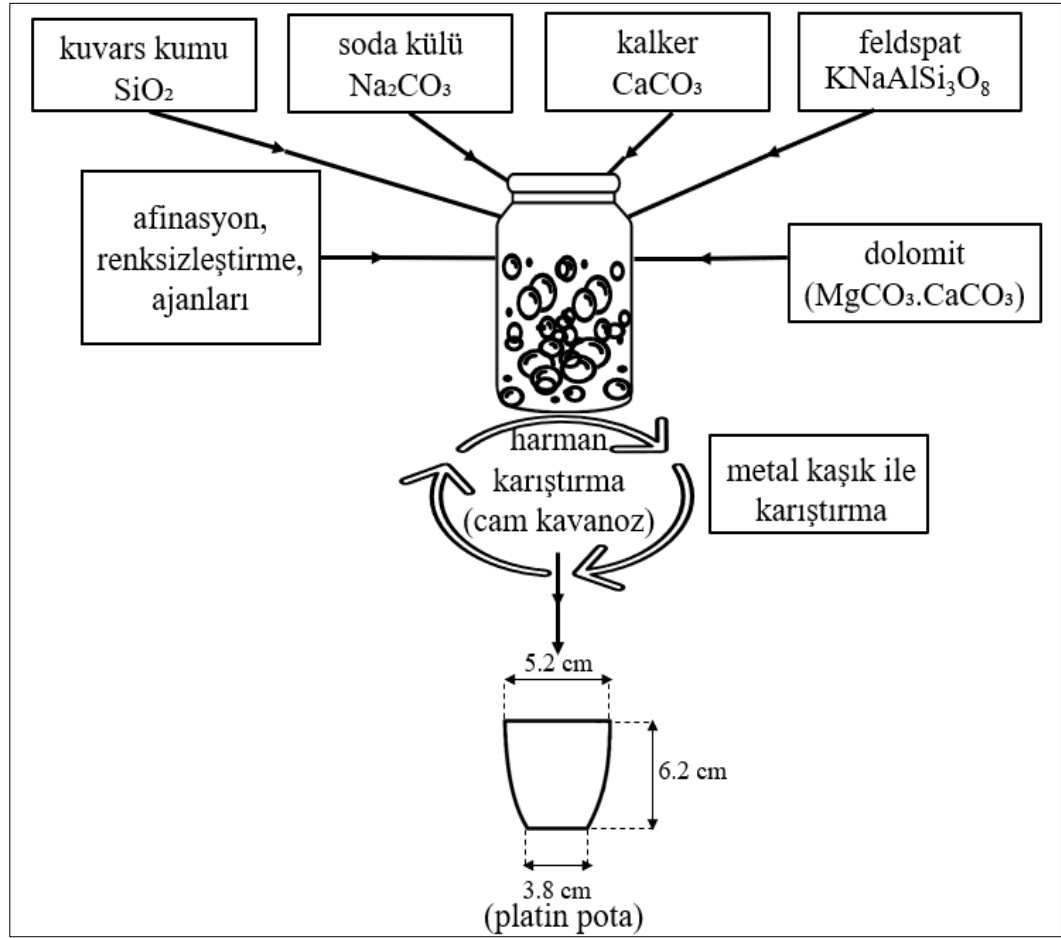
3.2. Yöntem

DeneySEL çalışmalar iki kısma ayrılmıştır: Birincisi, ergitme kabiliyetinin farklı sürelerde fırın içerisinde potada bekletildiği harmandan arınma zamanı metodu ile karşılaştırılması ve tekli, ikili ve üçlü oksit sistemleri arasındaki ilişkileri açıklamak için DTA-TG analiz yöntemi kullanılmasıdır. İkinci olarak harman setlerinin optik özellikleri incelenmiştir.

3.2.1. Hammadde Karışımının Hazırlanması

İnce ve kaba silika taneli cam harmanı, endüstriyel ambalaj cam harman reçetesine göre hedeflenen kompozisyona uygun miktarlarda hazırlandı. Kuvars kumu, soda külü, kireçtaşı, dolomit, feldspattan oluşan her parti, Bölüm 3.2.3'te detaylı olarak açıklanan

hedef bileşimlere göre hammaddeler tartılarak ayrı ayrı (Şekil 3.2) hazırlanmıştır. Harman homojenliğini sağlamak için önce metal bir kaşık kullanılarak cam kavanozda 1 dakika iyice karıştırıldı. Yaklaşık 120 g'lık cam harman numuneleri, 1450 °C'de önceden ısıtılmış fırında platin pota içerisine yerleştirildi. 30, 40 ve 50 dakika sonra numuneler harmandan arınma analizi için çıkarıldı. Tavlama için 550 °C'ye önceden ısıtılmış fırına (Protherm PLF 150/5, ŞİŞECAM, Gebze) aktarıldı.

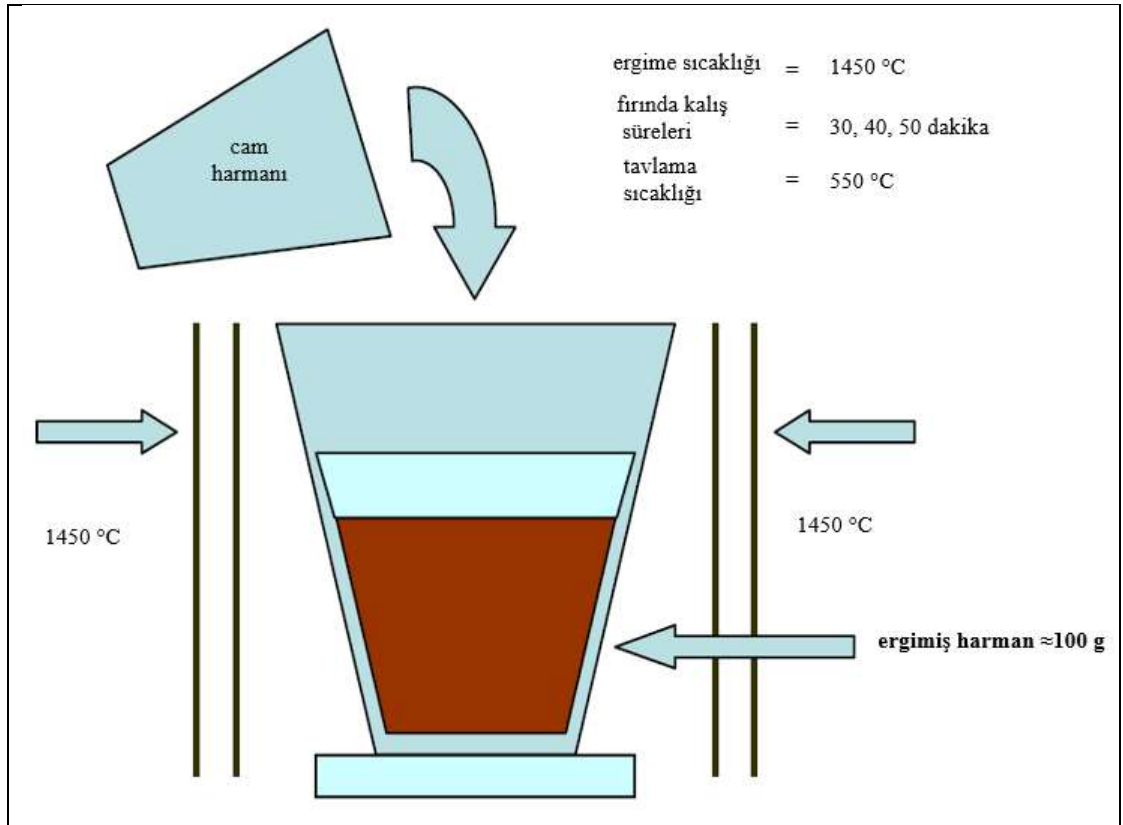


Şekil 3.2: Tartıldıktan sonra platine hammadde ekleme işlemi.

Silika potalarla yapılan önceki deneyler, özellikle soda bakımından zengin cam kompozisyonlarında pota ve eriyik cam arasında nispeten yüksek bir etkileşim olduğunu göstermiştir [1]. Bu yüzden platin pota kullanımı tercih edilmiştir.

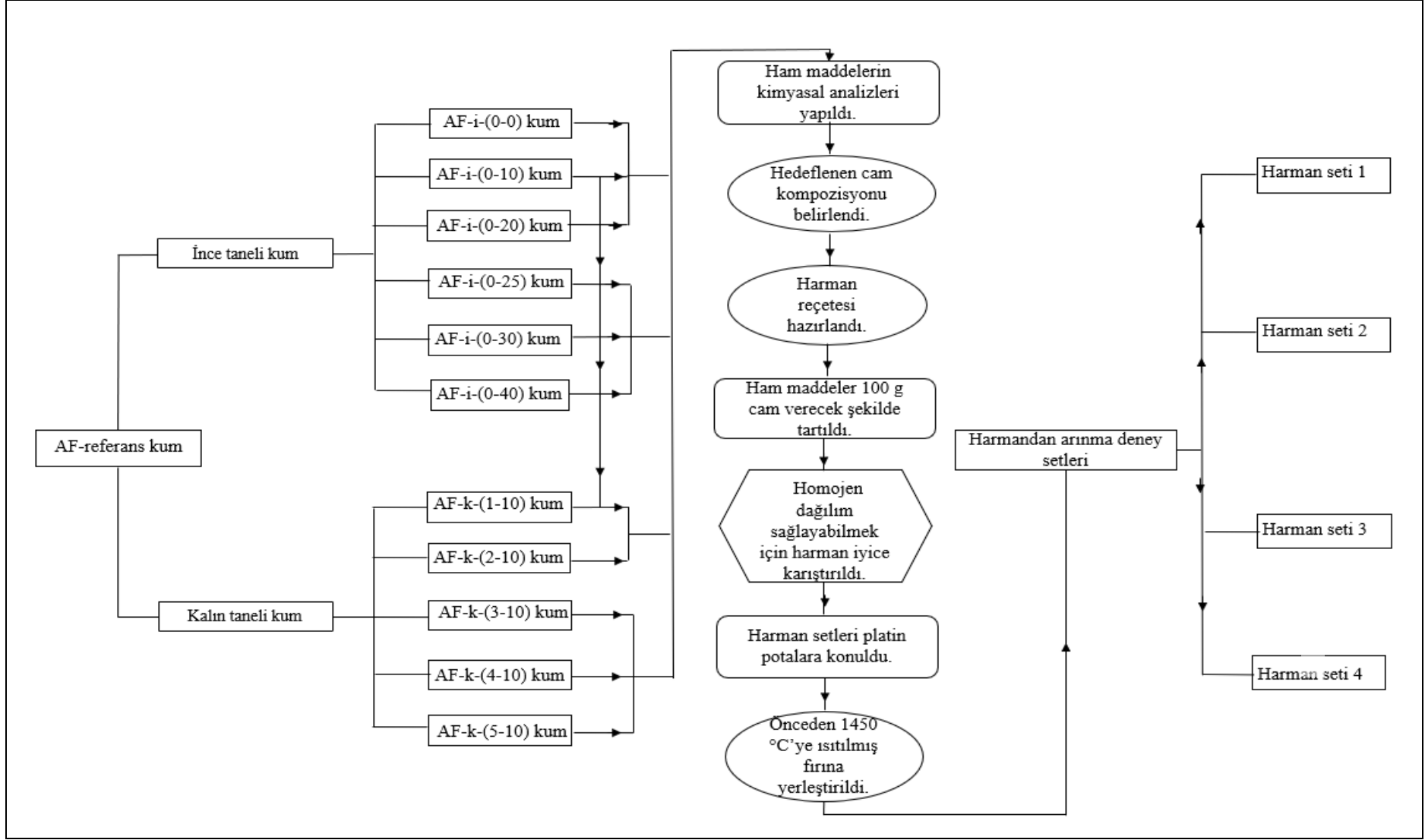
3.2.2. Harmandan Arınma Zamanı (BFT)

Harman reçetesi, analiz edilecek 100 g cam için gerekli ağırlıkça miktarları belirlemek için hesaplandı. Partiler, 100 g ağırlığındaki camı sağlamak için 4 ondalık basamaklı bir terazi kullanılarak tartıldı. Harman ile dolu potalar, ısıtma sırasında rejim değişikliğini önlemek için, oda sıcaklığından eriyik sıcaklığına kadar dakikada 10 °C'lik bir hızda yan duvarlarda ısıtma filamanları bulunan bir elektrikli fırında (Protherm PLF 150/5, ŞİŞECAM, Gebze) gerçekleşti. Tüm alt-grup deneylerinde (Şekil 3.5), dört potanın her taraftan eşit sıcaklığa maruz kalması için tek bir sıraya yerleştirildi. Ergitme programı tamamlandıktan sonra, cam üzerindeki ısıl gerilimi azaltmak için potalar fırın tavlama sıcaklığına (550 °C) soğuması için 24 saat daha fırında bırakıldı. Erime davranışını sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırmak için numuneler görsel olarak değerlendirildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Fırın koşullandırma şartları şematik gösterimi.

Farklı tane boyutlarının kıyaslanması amacıyla numuneler 4'lü grup olarak 4 alt gruba ayrıldı. Harmandan arınma zamanı Şekil 3.4'te sunulan grafikte özetlenmiştir.



Şekil 3.4: Harmandan arınma zamanı akış şeması.

3.2.3. Tane Boyut Fraksiyonlarının Hazırlanması

Aynı kum kaynağına ait 11 farklı tane boyut fraksiyonuna sahip kumlar kuru eleme yöntemi ile hazırlanmıştır. Kum kodlamalarının ayrıntılı açıklaması Tablo 3.1'de verilmiştir. Elek analizi, ASTM C429-16 standardına uygun olarak yapılmıştır, elek altı eğrisi Gaudin-Schumann metoduna göre elde edilmiştir.

3.2.4. Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz

Bir malzemenin sıcaklık etkisiyle fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin referans malzemeye kıyasla ölçülmesi tekniğidir. Belirli bir sıcaklık programı süresince, referans malzemeye oranla, numunede soğurulan ya da açığa çıkan ısıya bağlı olarak meydana gelen değişiklikleri tespit eder.

TGA, Termogravimetrik analiz, kontrollü olarak ısıtılan ya da soğutulan bir malzemenin kütlesinde meydana gelen değişimleri, sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak inceler. TGA yöntemi, sıcaklık artışı ile kütle değişimi tespit edilebildiği için oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme, desprpsiyon ve faz dönüşümü gibi reaksiyonları inceleyebilir.

DTA-TG, numunelerin termal özellikleri arasındaki farklılıkların neden olduğu sıcaklık farklarının değerlendirilmesi için kullanılmıştır. Sıcaklık farkları, her bir numunede sırasıyla iki kaynağı bulunan diferansiyel bir termokupl ile ölçülmüştür. Ölçülen numunenin sıcaklığı, başka bir termokupl tarafından belirlendi. Bu nedenle, iki numune arasındaki sıcaklık farkının değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlendi. Bu varyasyon, incelenen yapının termal özelliklerini vurguladığı gözönünde bulunduruldu.

Yaklaşık 10 mg numune, oda sıcaklığından 1200°C'ye, 10°C/dakika sabit ısıtma hızında ısıtıldı. Bu sıcaklık aralığı, reaksiyonların çoğu 1200°C'nin altında gerçekleştiği için seçildi. Bu çalışmadaki tüm DTA-TG deneyleri NETZSCH Instruments cihazı STA 449F3 ile NETZSCH yazılım paketi Proteus kullanılarak gerçekleştirildi. Alümina potaya konulan saf alümina tozu, tüm deneyler için referans malzeme olarak kullanıldı.

Sapmayı kontrol etmek için, ölçümler başka bir çizim yöntemiyle gerçekleştirildi. Veri yönetimi ve analizi, Origin Pro19 kullanılarak gerçekleştirildi.

Malzemelerin kütle kaybı genellikle analizlerde kullanılan 10 mg numune ile termogravimetrik analiz (TG) ile ölçülür. Bu miktar numunenin serileri temsil etmesi olası değildir. Ancak bize toplam kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar hakkında bilgi vermesi açısından çok faydalıdır. Bununla birlikte, TG grafiklerinde toplam kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerini kesin olarak belirlemek zordur. Orijinal TG eğrisi, OriginPro19 yazılımı kullanılarak ayırt edilebilir. Verileri türetme (dm / dt) ile grafiklendirdiğimizde, herhangi bir dönüşüm için ortalama sıcaklığın daha iyi belirlenmesi için kullanışlıdır.

3.2.5. CIE L * a * b * Sisteminde Renk Tayini

Partilerin kimyasal bileşimleri Tablo 3.2'de özetlenmiştir. Cam yığınları platin potada eritilerek hava atmosferli bir fırına (Protherm PLF 150/5, ŞİŞECAM, Gebze) konuldu. Bu fırınla tüm numuneler için ısıtma hızı, oda sıcaklığında 5 °C / dk idi. İşlem süresi 80, 90, 110 ve 120 dakika arasında değişmiştir. Bu sürenin sonunda cam, sıcaklığın neden olduğu homojenliği önlemek için yaklaşık 2 cm x 2 cm x 2 mm boyutlarında paslanmaz çelik kalıp üzerine hızla döküldü. Optik özellikler UV / Vis spektro-fotometre (Perkin Elmer Lambda 950, ŞİŞECAM, Yenişehir) ile ölçülmüştür.

4. SONUÇLAR

4.1. Kimyasal Analiz

Sonuçların yorumlanması aşamasında, farklı tane boyutlarına sahip kuvars kumlarının kimyasal karakterizasyon analizleri ayrı ayrı incelenmiştir. Analiz edilen fraksiyonların kimyasal bileşimi, tane boyut dağılımları nedeniyle birbirinden farklıdır. Kumların kırma ve öğütülme durumunda içerdiği minerallerin yapıları farklı olduğu için -106 µm'ye kadar olan fraksiyon kil kaynağından gelmektedir. Kum setlerinin kimyasal bileşimleri incelendiğinde (Tablo 4.1), en yüksek SiO₂ içeriği AF-ref iken, en düşük SiO₂ içeriği AF-i-(0-40) kumundadır (sırasıyla %ağ. 98.2 ve 87.2). Yapıdaki düşük silika yüzdesi, diğer oksit içerikli safsızlıkların fazla miktarda mevcut olduğunu gösterir. İri taneli kumların silis içerikleri ile diğer oksit içerikleri arasında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. İnce taneli kumların silis oranları ile diğer oksit oranları arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Bunun ana nedeni, ince taneli kumların kayanın yumuşak ve kolay öğütülen kısımlarından alınmasıdır. Bu, demir gibi safsızlıkların yüzdesini artırır. Demir oksit (Fe₂O₃), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve titanyum oksit (TiO₂) şeklindeki istenmeyen bileşenlerin, kontaminasyona yol açtığı bilinmektedir. Bu kirleticiler arasında Fe₂O₃, istenmeyen yeşil renge ve verimsiz üretime neden olan ana kirlilik kaynağıdır. Toprakta bol miktarda bulunan Fe₂O₃, nihai üründe %ağ. 0.1'in altında olmalıdır. Düşük Fe₂O₃ kumu en yüksek kalite olarak sınıflandırılır, bu nedenle AF-ref kum en yüksek kalite, AF-i-(0-40) kum en düşük olarak sınıflandırılır. Camda alümina (Al₂O₃), camın mekanik mukavemetini ve su direncini artırabilen bir ağ değiştiricidir. Kumların alümina içeriğine bakıldığında en yüksek oranın AF-i-(0-40) kumunda olduğu görülmüştür. Cam harmanında K₂O bulunduğu, nihai ürünün kırılma indisi üzerinde artan bir etkiye sahiptir. Kumların kimyasal bileşimi incelendiğinde, K₂O değerinin ince tanelerin oranı arttıkça arttığı, iri taneli kumlarda ise bu değer değişmediği görülmüştür.

Tablo 4.1: Kumların kimyasal analiz (XRF) sonuçları.

Oksit	% Ağırlık											
	AF-r	AF-i- (0-0)	AF-i- (0-10)	AF-i- (0-20)	AF-i- (0-25)	AF-i- (0-30)	AF-i- (0-40)	AF-k- (1-10)	AF-k- (2-10)	AF-k- (3-10)	AF-k- (4-10)	AF-k- (5-10)
SiO₂	98.2	95.7	94.4	93.2	92.5	91.3	87.2	94.4	94.5	94.3	94.4	94.4
Al₂O₃	0.6	1.1	1.3	1.6	1.7	1.9	2.8	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Fe₂O₃	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	0.2	0.9	1.2	1.5	1.6	1.8	2.9	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
MgO	0.1	0.4	0.6	0.7	0.7	0.8	1.3	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
Na₂O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
K₂O	0.3	0.4	0.5	0.6	0.9	0.9	1.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

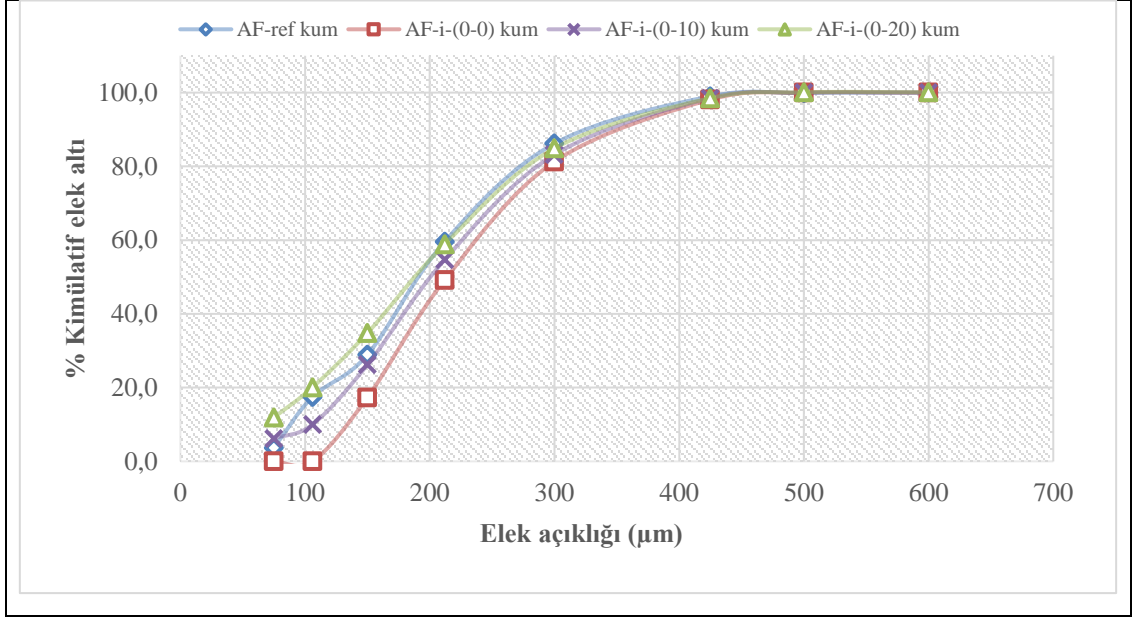
4.2. Tane Boyut Dağılımı (PSD)

4.2.1. Kum Seti 1

Tablo 4.2: AF-ref kum, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumlarının (%ağ.) tane boyut dağılımları.

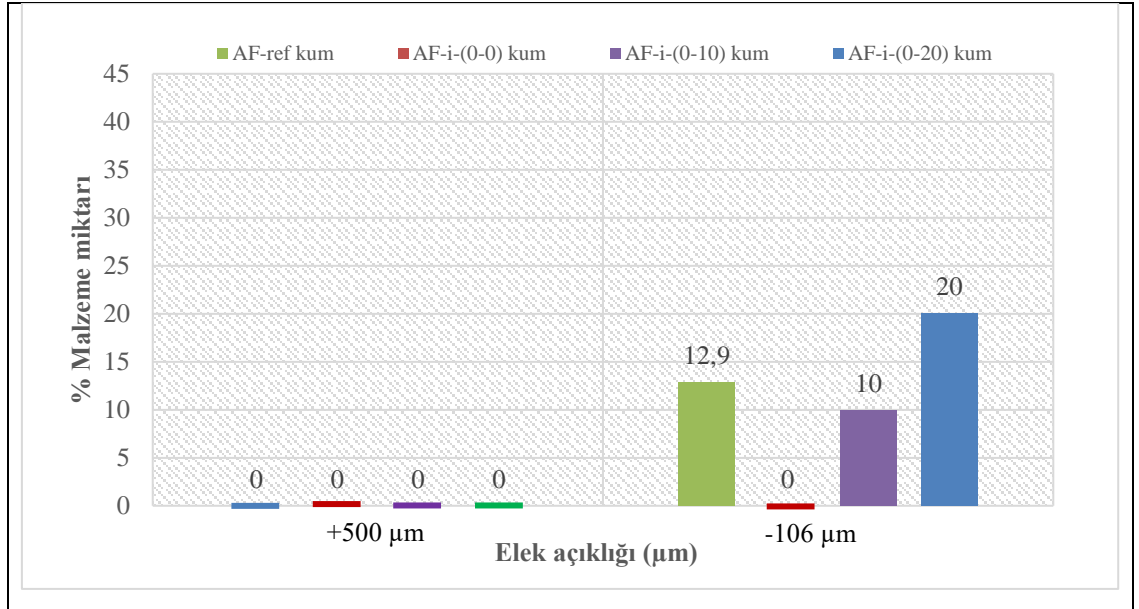
Elek Açıklığı (μm)	AF-ref.		AF-i-(0-0)		AF-i-(0-10)		AF-i-(0-20)	
	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı
500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
425	0.9	1.0	1.9	1.9	1.5	1.5	1.6	1.6
300	12.9	13.9	16.8	18.7	15.3	16.8	13.6	15.2
212	26.6	40.4	32.1	50.8	28.5	45.3	26.0	41.2
150	30.7	71.1	31.9	82.7	28.5	73.8	24.1	65.3
106	11.4	82.4	17.3	100.0	16.2	90.0	14.7	80.0
75	13.8	96.3	0.0	100.0	3.8	93.8	8.2	88.1
<75	3.7	100.0	0.0	100.0	6.2	100.0	11.9	100.0
d₅₀	192 μm		212 μm		203 μm		191 μm	

Tablo 4.2'deki AF-ref ve AF-i-(0-20) kumları d_{50} değerleri karşılaştırıldığında birbiri ile neredeyse aynıdır. Bu durum referans kumunun ince karakterli bir yapıda olduğunu göstermektedir (sırasıyla, d_{50} : 192 μm ve 191 μm). AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) kumları, AF-ref ve AF-i-(0-20) kumundan biraz daha iri karakter göstermektedir (sırasıyla, d_{50} : 212 μm ve 203 μm).



Şekil 4.1: AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumlarının tane boyutu dağılım diyagramı.

Şekil 4.1'deki grafiğin, solunda kalan kumların ince karakterli, sağında kalan kumların ise daha kalın karakterli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2: AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumlarının 500 µm'den iri ve 106 µm'den ince miktarı.

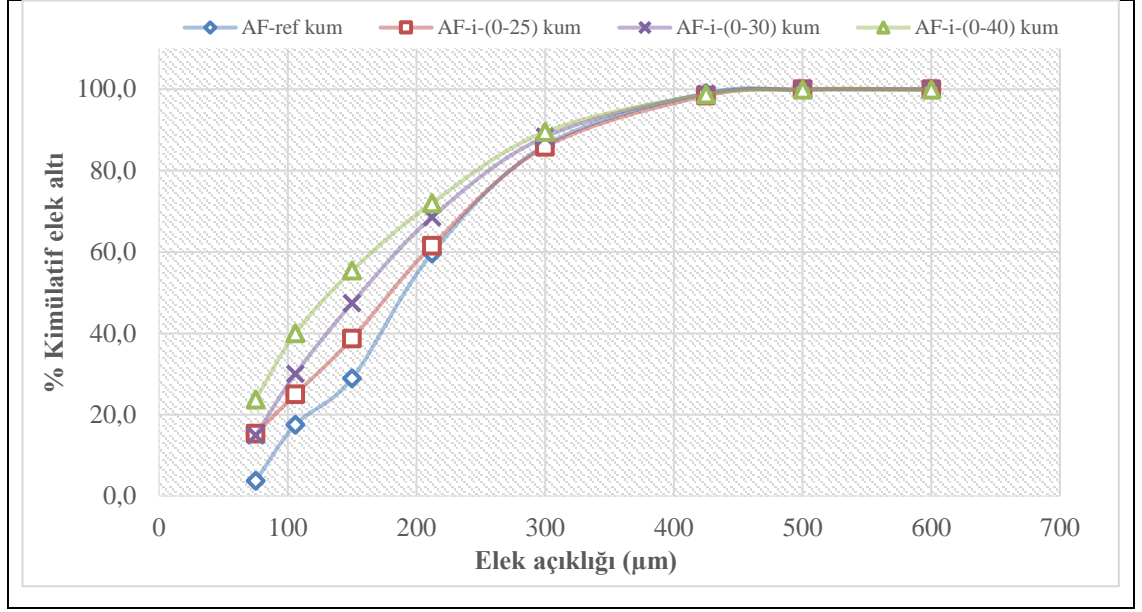
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, bu set içerisindeki tüm kumlarda +500 µm üzeri malzeme miktarı %0 olmakla birlikte, 106 µm altı AF-ref kumu %12,9, AF-i-(0-0) kumu %0, AF-i-(0-10) kumu %10 ve AF-i-(0-20) kumu %20’dir.

4.2.2. Kum Seti 2

Tablo 4.3: AF-ref kum, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumlarının (%ağ.) tane boyut dağılımları.

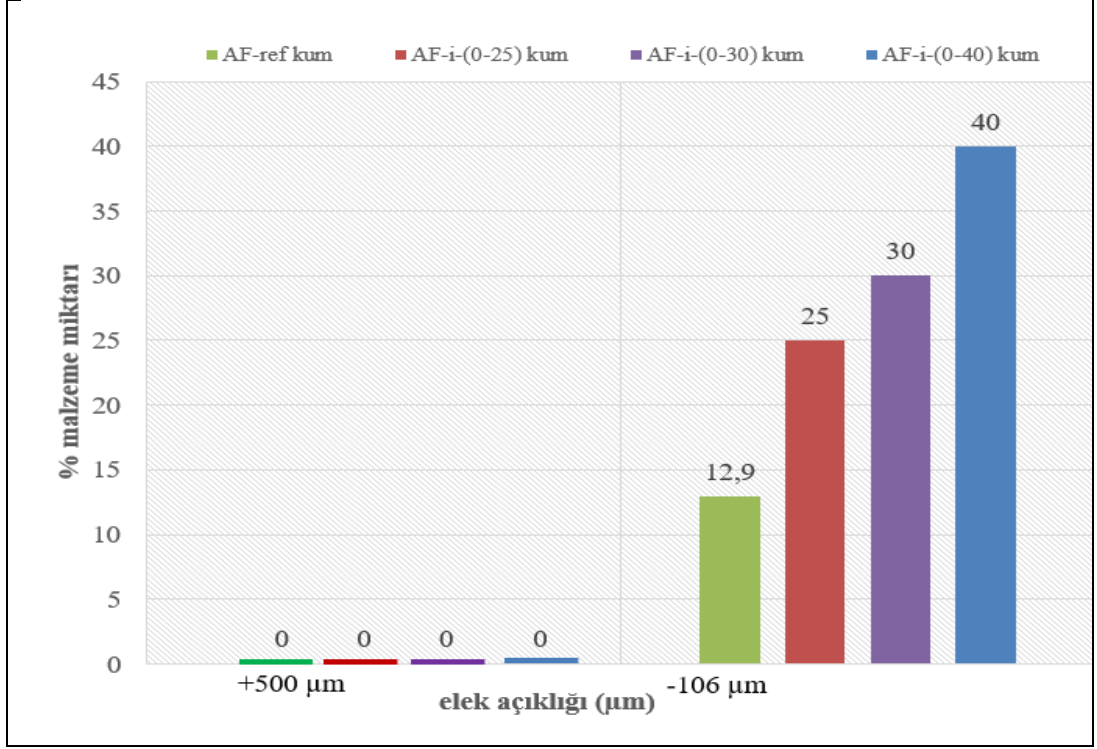
Elek açıklığı (µm)	AF-ref		AF-i-(0-25)		AF-i-(0-30)		AF-i-(0-40)	
	%	%	%	%	%	%	%	%
	Ayrımsal	Toplamlı	Ayrımsal	Toplamlı	Ayrımsal	Toplamlı	Ayrımsal	Toplamlı
500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
425	0.9	1.0	1.6	1.6	1.0	1.0	1.2	1.2
300	12.9	13.9	12.6	14.2	10.6	11.6	9.2	10.4
212	26.6	40.4	24.3	38.5	19.8	31.4	17.5	27.9
150	30.7	71.1	22.8	61.3	21.1	52.5	16.6	44.5
106	11.4	82.4	13.7	75.0	17.4	69.9	15.4	59.9
75	13.8	96.3	9.7	84.7	15.1	85.1	16.3	76.3
<75	3.7	100.0	15.3	100.0	14.9	100.0	23.7	100.0
d₅₀	192 µm		182 µm		156 µm		133 µm	

Tablo 4.3’deki d₅₀ değerlerine göre, kum AF-ref (d₅₀: 192 µm) diğer üç kuma göre oldukça iri tanelidir. AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumları, AF-ref kumundan daha ince karakterlidir. Bu üç kum da kendi aralarında giderek azalan d₅₀ değerlerine sahiptir (sırasıyla d₅₀: 182 µm, 156 µm ve 133 µm).



Şekil 4.3: AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) and AF-i-(0-40) kumlarının tane boyutu dağılım diyagramı.

Şekil 4.3'teki sonuçlar, AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) 'nin tane boyutu dağılım diyagramını göstermektedir. Bu set içerisinde grafiğin, solunda kalan AF-i-(0-40) kumunun en ince karakterli, sağında kalan AF-ref kumunun ise en kalın karakterli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4: AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumlarının 500 µm'den iri ve 106 µm'den ince miktarı.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, bu set içerisindeki tüm kumlarda +500 µm üzeri malzeme miktarı %0 olmakla birlikte, 106 µm altı AF-ref kumu %12,9, AF-i-(0-25) kumu %25, AF-i-(0-30) kumu %30 ve AF-i-(0-40) kumu %40'tır.

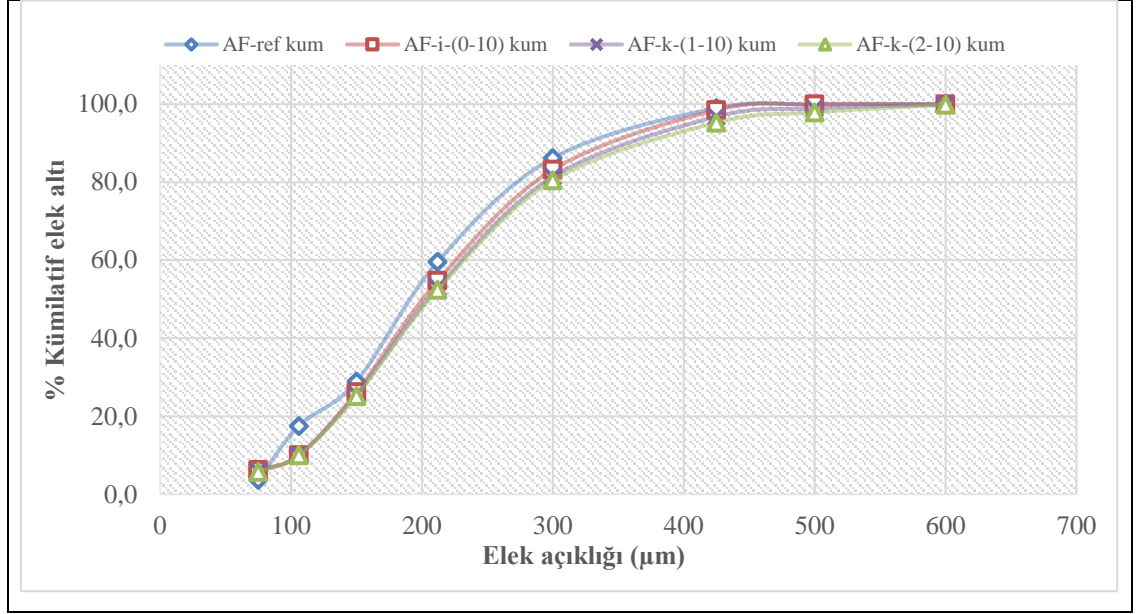
4.2.3. Kum Seti 3

Tablo 4.4: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) and AF-k-(2-10) kumlarının (%ağ.) tane boyut dağılımları.

Elek açıklığı (μm)	AF-ref		AF-i-(0-10)		AF-k-(1-10)		AF-k-(2-10)	
	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı	% Ayrımsal	% Toplamlı
500	0.1	0.1	0.0	0.0	1.0	1.0	2,0	2.0
425	0.9	1.0	1.5	1.5	2.1	3.1	2,6	4.6
300	12.8	13.8	15.3	168	15.4	18.5	14,8	19.4
212	26.6	40.4	28.5	45.3	28.4	46.9	28,1	47.5
150	30.7	71.1	28.5	73.8	27.4	74.4	27,2	74.7
106	11.4	82.4	16.2	90.0	15.6	89.9	15,2	89.9
75	13.8	96.3	3.8	93.8	4.0	93.9	4,3	94.3
<75	3.7	100.0	6.2	100.0	6.0	100.0	5,7	100.0
d₅₀	192 μm		203 μm		204 μm		207 μm	

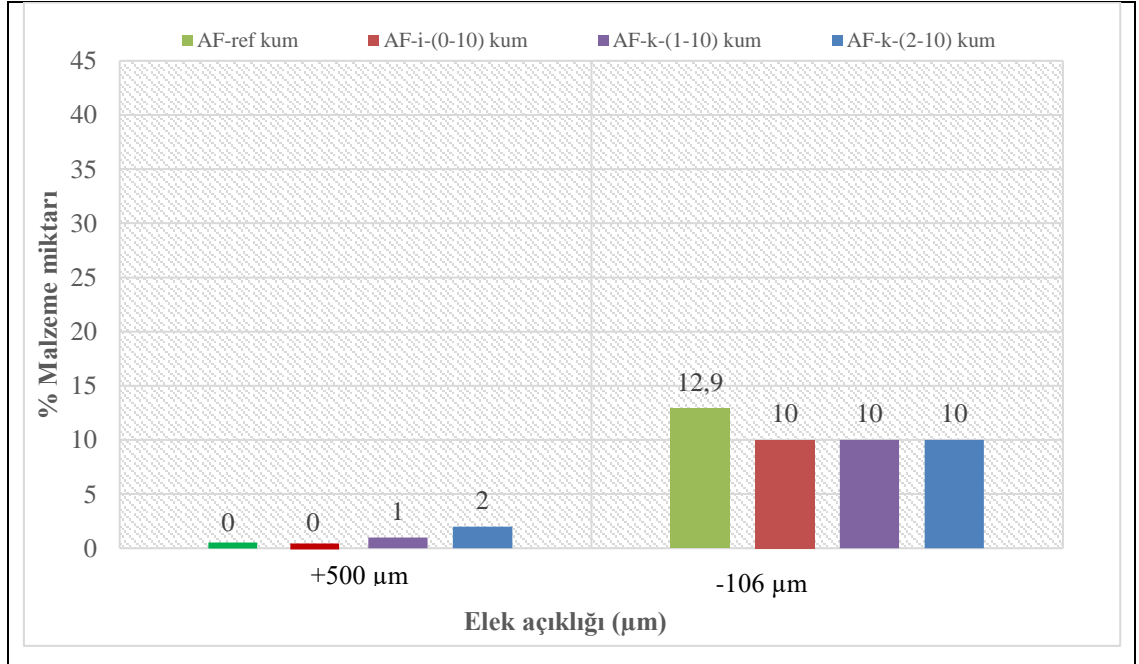
Tablo 4.4'te listelenen tüm kumlar, 600 μm partikül boyutundan daha büyük kum partikülleri içermez. AF-ref kumu, d_{50} değerlerine göre (d_{50} : 192 μm) diğer üç kuma göre daha ince karakterdedir.

AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumları AF-ref'e göre biraz daha kalın fraksiyona sahip olsa da kimülatif değerlendirildiğinde her üçünün de tane boyut dağılımını birbirine yakındır (sırasıyla d_{50} : 203 μm , 204 μm 207 μm).



Şekil 4.5: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumlarının tane boyut dağılım diyagramı.

Şekil 4.5'teki sonuçlar, AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) 'nun tane boyutu dağılım diyagramını göstermektedir. AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumlarının birbirlerine yakın dağılım gösterdiği görülmektedir. AF-ref kumu bu kumlara göre daha ince tane boyut dağılımı göstermektedir.



Şekil 4.6: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) and AF-k-(2-10) kumlarının 500 µm' den iri ve 106 µm'den ince miktarı

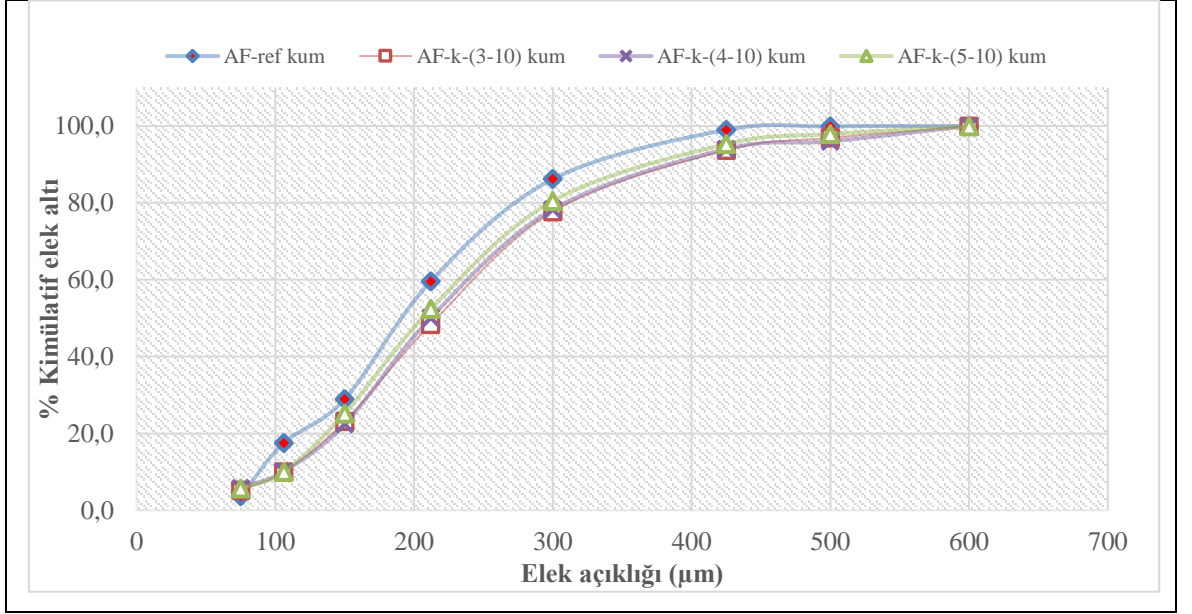
Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, bu set içerisindeki tüm kumlarda +500 µm üzeri malzeme miktarı AF-ref kumu ve AF-i-(0-10) kumunda %0 olmakla birlikte, AF-k-(1-10) kumunda %1, AF-k-(2-10) kumunda %2’dir. 106 µm altı AF-ref kumu %12,9, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) kumu ve AF-k-(2-10) kumunda %10’dur.

4.2.4. Kum Seti 4

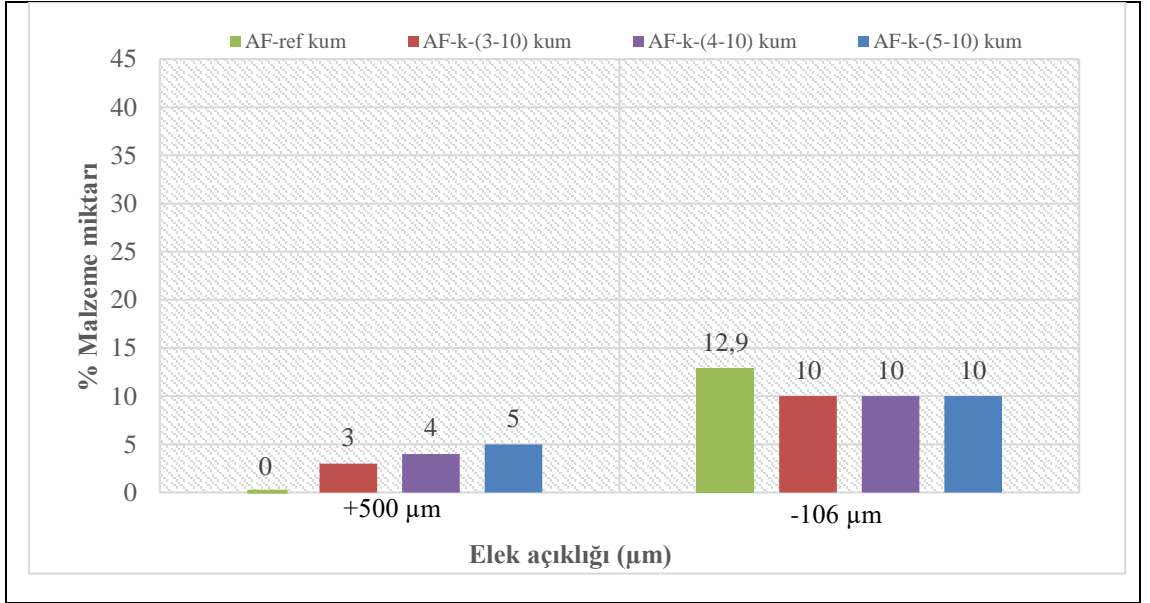
Tablo 4.5: AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumlarının (%ağ.) tane boyut dağılımları.

Elek açıklığı (µm)	AF-ref		AF-k-(3-10)		AF-k-(4-10)		AF-k-(5-10)	
	%	%	%	%	%	%	%	%
	Ayrımsal	Toplamlı	Ayrımsal	Toplamlı	Ayrımsal	Toplamlı	Ayrımsal	Toplamlı
600	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0,0	0.0	0.0
500	0.1	0.1	3.0	3.0	4.0	4.0	5.0	5.0
425	0.9	1.0	3.2	6.2	2.0	6.0	2.1	7.1
300	12.8	13.8	16.0	22.2	15.7	21.7	15.7	22.8
212	26.6	40.4	29.3	51.5	28.2	49.9	29.1	51.9
150	30.7	71.1	25.3	76.8	27.7	77.6	24.3	76.2
106	11.4	82.4	13.1	89.9	12.3	89.9	13.9	90.1
75	13.8	96.3	4.8	94.8	4.3	94.2	4.8	94.9
<75	3.7	100.0	5.2	100.0	5.8	100.0	5.1	100.0
d₅₀	192 µm		209 µm		210 µm		211 µm	

Tablo 4.5’teki d₅₀ değerlerine göre kum AF (d₅₀: 192 µm) diğer üç kuma göre oldukça incedir. AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumları, AF-ref kumundan daha kalın karakterlidir, bu üç kumun d₅₀ değerleri birbirine benzerdir (sırasıyla d₅₀: 209 µm, 210 µm ve 211 µm), çünkü aralarındaki fark büyük değildir.



Şekil 4.7: AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumlarının tane boyut dağılım diyagramı.



Şekil 4.8: AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumlarının 500 µm'den iri ve 106 µm'den ince miktarı.

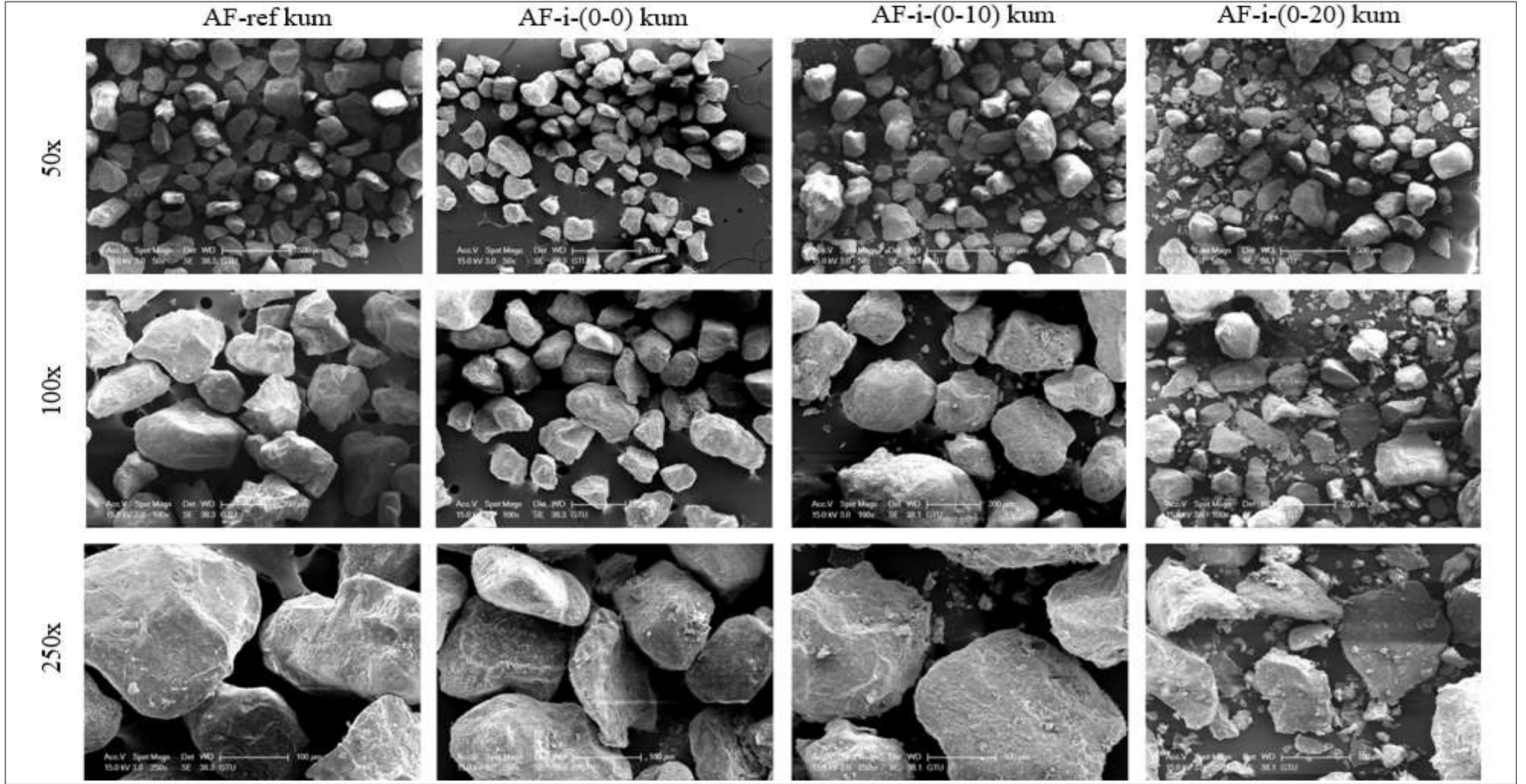
4.3. SEM-EDS Kum Setlerinin Mikrografikleri

DeneySEL bölümde, SEM görüntüleri akış şeması kullanılarak gruplar halinde tartışılmıştır (Şekil 3.1). Her bir alt grup, referans olarak adlandırılan kum ile karşılaştırılmalı tartışılmıştır. Farklı tane boyutu dağılımlarına sahip kumlar, üç farklı büyütmede (yani, 50x, 100x ve 250x) incelenmiştir.

4.3.1. Kum Seti 1

AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10), AF-i-(0-20) kumlarının SEM görüntüleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, kumun tane boyutu ile yüzeyinin küçüldüğü ve toz içeriğinin giderek arttığı görülmektedir. İnce tane miktarı arttığı için kenar keskinliğinin artışına da bağlı olarak biçimsiz yapılar ön plana çıkmaktadır.

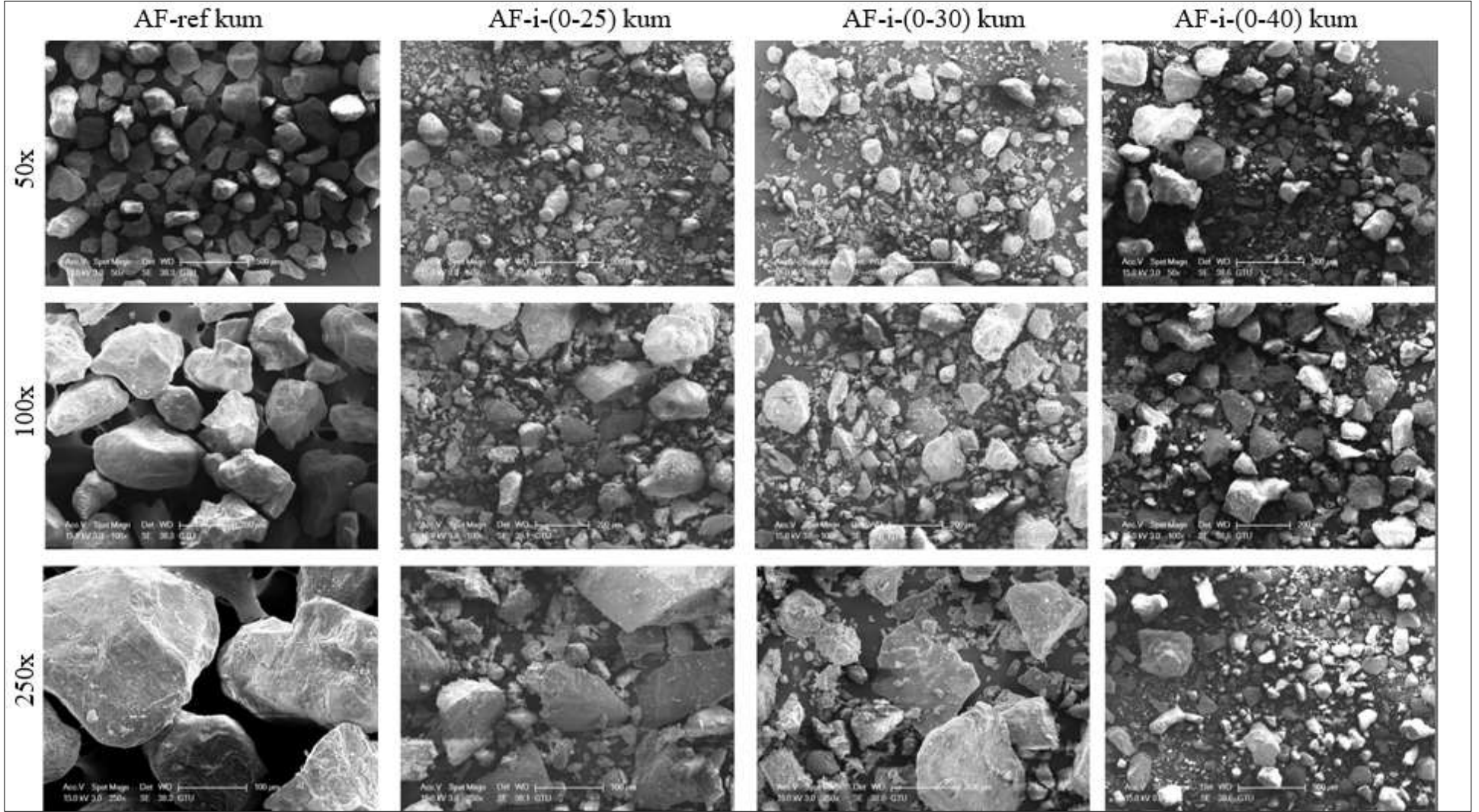
Şekil 4.9'da görülebileceği gibi, AF-ref kumu ve AF-i-(0-0) kumu tane şekli, boyutu ve keskinliği bakımından benzerdir. AF-i-(0-10) kumunda ince tanelerin arttığı, AF-i-(0-20) kumunda ise toz içeriğinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Taneler, küresellikten kademeli olarak sapmakta, keskin kenarlara ve köşelere sahip olma yüzdesi artmaktadır.



Şekil 4.9: AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10), AF-i-(0-20) kumlarının tanelerinin morfolojisini ve yüzeyini gösteren üstten görünüm SEM mikrografları. (Ölçek çubukları: 50 μ m, 100 μ m ve 250 μ m)

4.3.2. Kum Seti 2

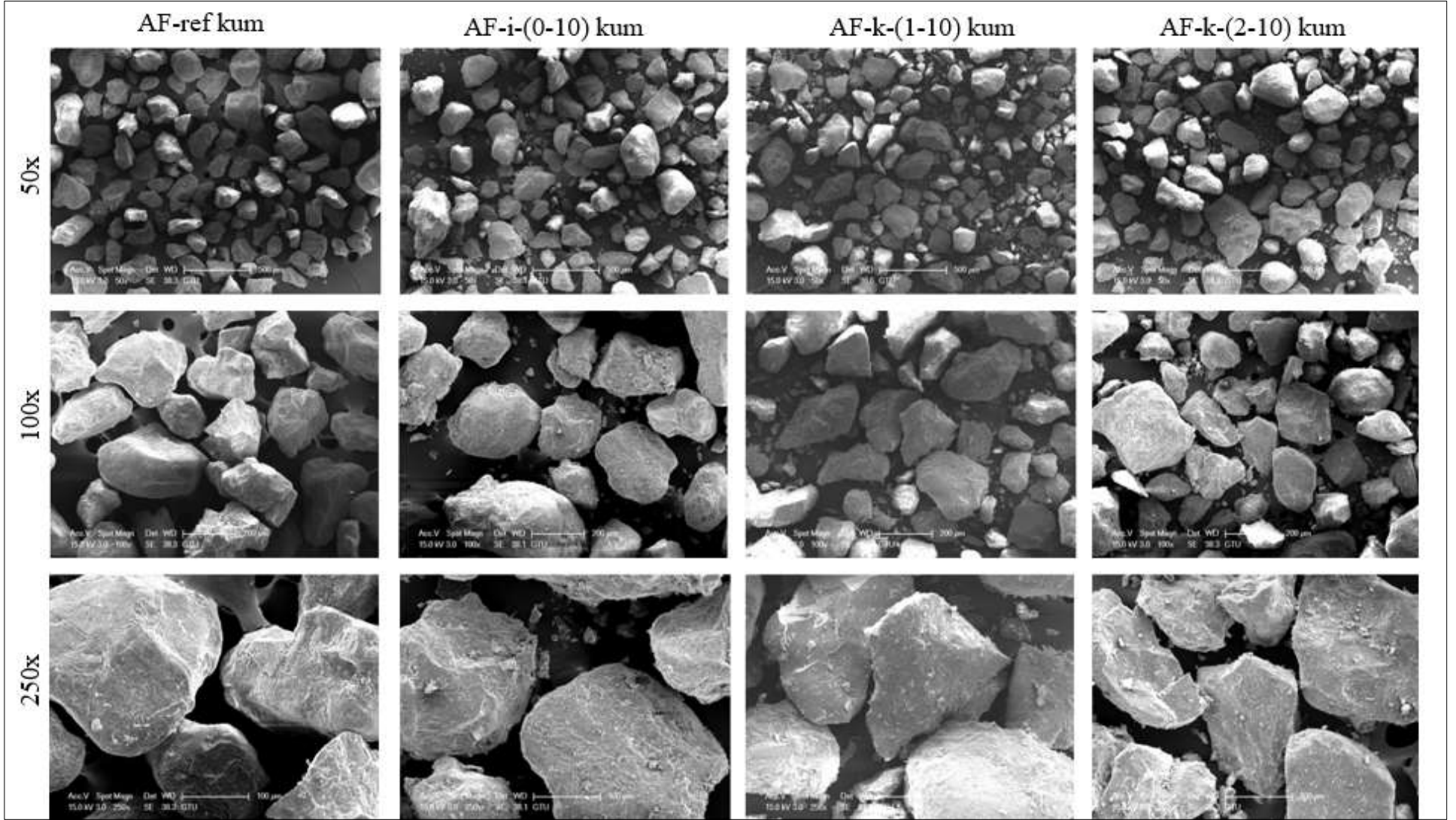
Şekil 4.10'deki SEM'den mikrograflara bakıldığında, kumun yüzey alanını artıran faktörlerden biri tanelerin şeklidir. Literatürde açıklandığı gibi, en küçük yüzey alanı/hacim oranına sahip geometrik katı bir küredir. Bu nedenle, küresel kum tanelerinin çözülmesi küresel olmayanlara göre daha zor olacaktır. Keskin kenarlı şekilleriyle ezilerek ve öğütülerek üretilen kumlar, doğada oluşan yuvarlak kum tanelerine göre camda daha kolay çözülür. İnce taneli olarak nitelendirilen kumlar (özellikle AF-i-(0-40) kum), artan özgül yüzey alanı ile taneden taneye çarpışmaların daha yoğun hale geldiği reaksiyonlara neden olur. Bu nedenle içeriği olarak en ince tane oranına sahip olan AF-i-(0-40) kumunun tane boyutu toz seviyesine inmiş ve 250x büyütmede net bir şekilde görülebilmektedir. Tane inceliğindeki artış segregasyon ve tozumaya sebep olacaktır.



Şekil 4.10: (AF-ref), AF-i-(0-25), AF-i-(0-30), AF-i-(0-40) kumlarının tane morfolojisini ve yüzeyini gösteren mikrograflar. (Ölçek çubukları: 50 µm, 100 µm ve 250 µm)

4.3.3. Kum Seti 3

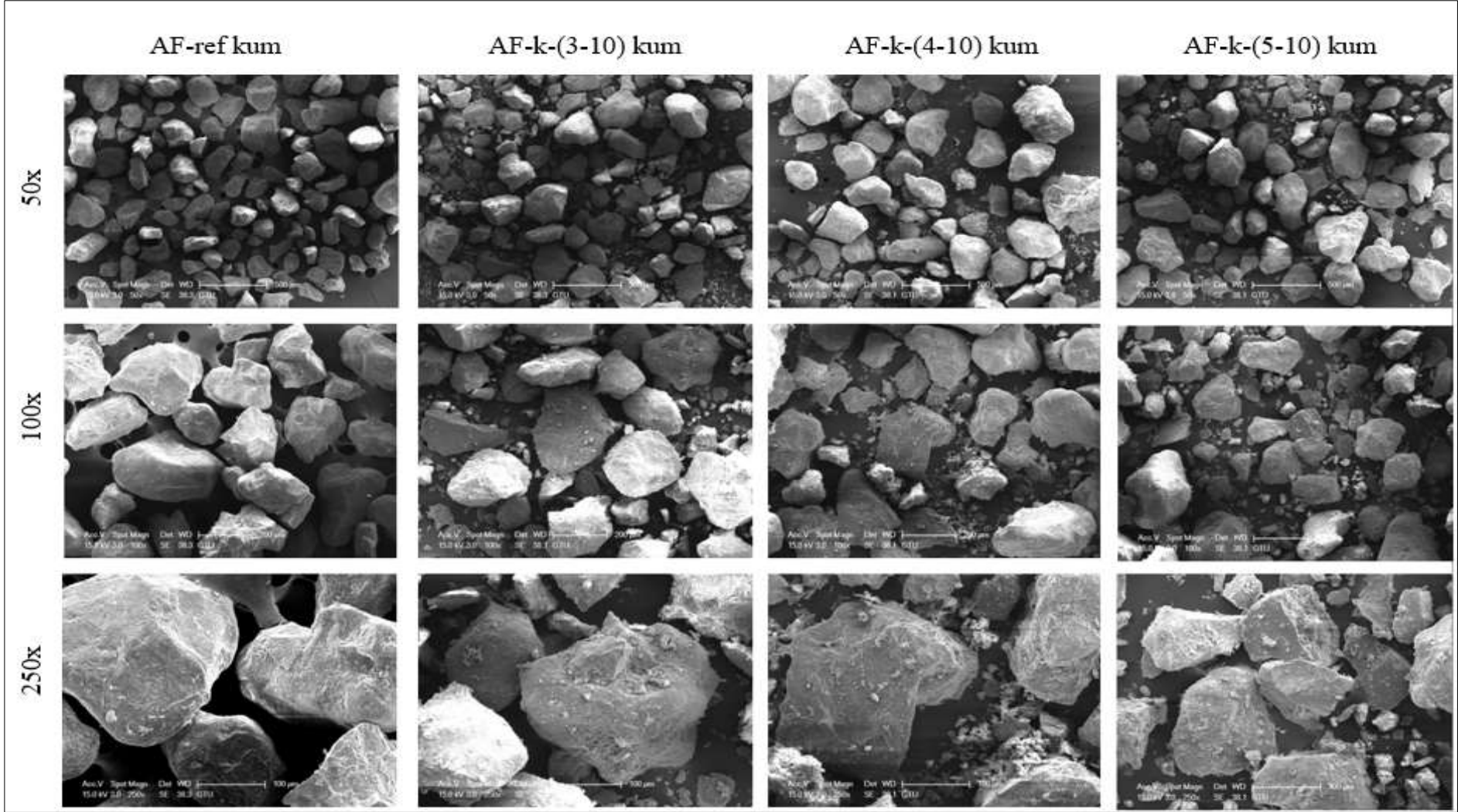
Referans kumların AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10), AF-k-(2-10) SEM mikrograflarına bakıldığında, pürüzlülük ve kenar keskinliğinin yerine tanelerde küresellik artmaya başlamıştır (Şekil 4.11). Genel olarak, AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) daha küresel bir şekle sahiptir. SEM sonuçları, bu kumların ince karakterli olanlarına kıyasla çok fazla kapanım içermediğini göstermektedir. Kumun hazırlık aşamasındaki öğütme ve kırılma işlemlerinden dolayı kısmi tozuma bu kumlarda da görülmektedir.



Şekil 4.11: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10), AF-k-(2-10) kumlarının tane morfolojisini ve yüzeylerini gösteren mikrograflar. (Ölçek çubukları: 50 µm, 100 µm ve 250 µm)

4.3.4. Kum Seti 4

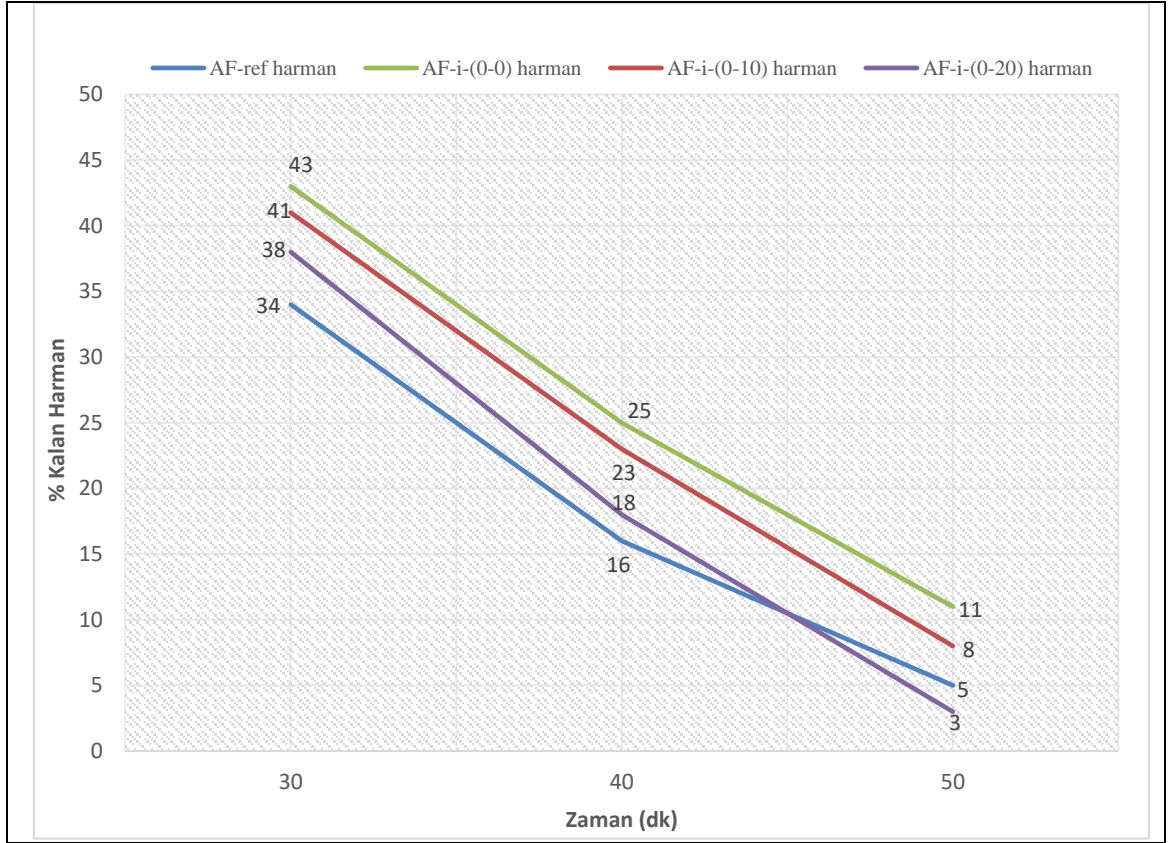
AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10), AF-k-(4-10) kumlarının SEM mikrograflarına, yüzeydeki pürüzlülüğe ve kenar keskinliğine yakından bakıldığında neredeyse yok denecek kadar azalmış ve küresellik artmıştır (Şekil 4.12). Kumların içeriğinde bulunan %10 oranında ince tane fraksiyonu tanelerin etrafında bulunan tozuma ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.12: AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10), AF-k-(5-10) kumlarının tane morfolojisini ve yüzeylerini gösteren mikrograflar. (Ölçek çubukları: 50 µm, 100 µm ve 250 µm)

4.4. Harmandan Arınma Testleri

4.4.1. Harman Seti 1

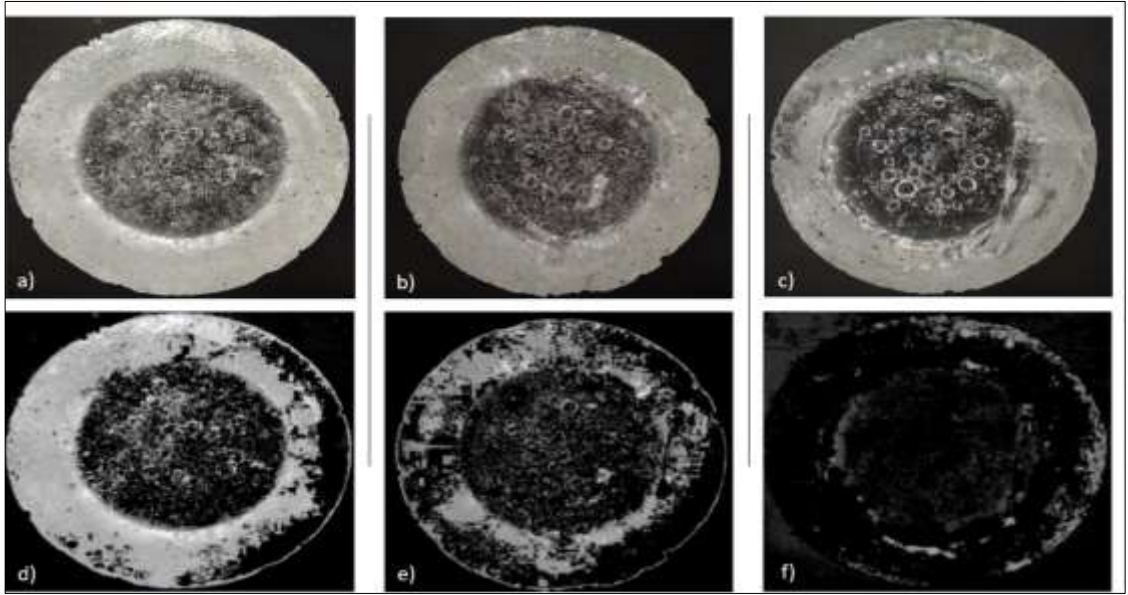


Şekil 4.13: AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10) ve AF-i-(0-20) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.

İlk grup harman setinin ergime davranışını incelemek için hazırlanan, AF-ref, AF-i-(0-0), AF-i-(0-10), AF-i-(0-20) kum ve diğer hammaddelerin tartım miktarları Tablo 3.3'te verilmiştir.

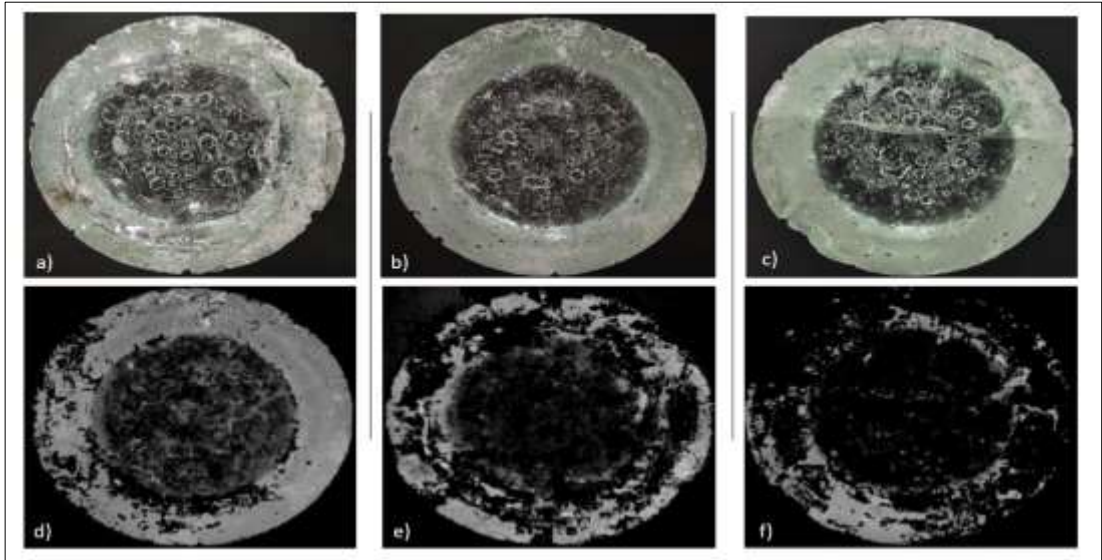
1450 °C'de 30, 40 ve 50 dakikalık şartlarda bekletilen harman eriyik üzerinde kalan kalıntı partiküllerin zamana göre erime kabiliyeti olarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.13'te grafiksel olarak gösterilmiştir.

AF-ref kumu ile hazırlanan harman setinin ergime kabiliyetine bakıldığında 30 dk'nın sonunda %34 olan çözünmeyen partikül miktarı giderek azalarak 50 dk'nın sonunda %5'e gerilemiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14: AF-ref kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

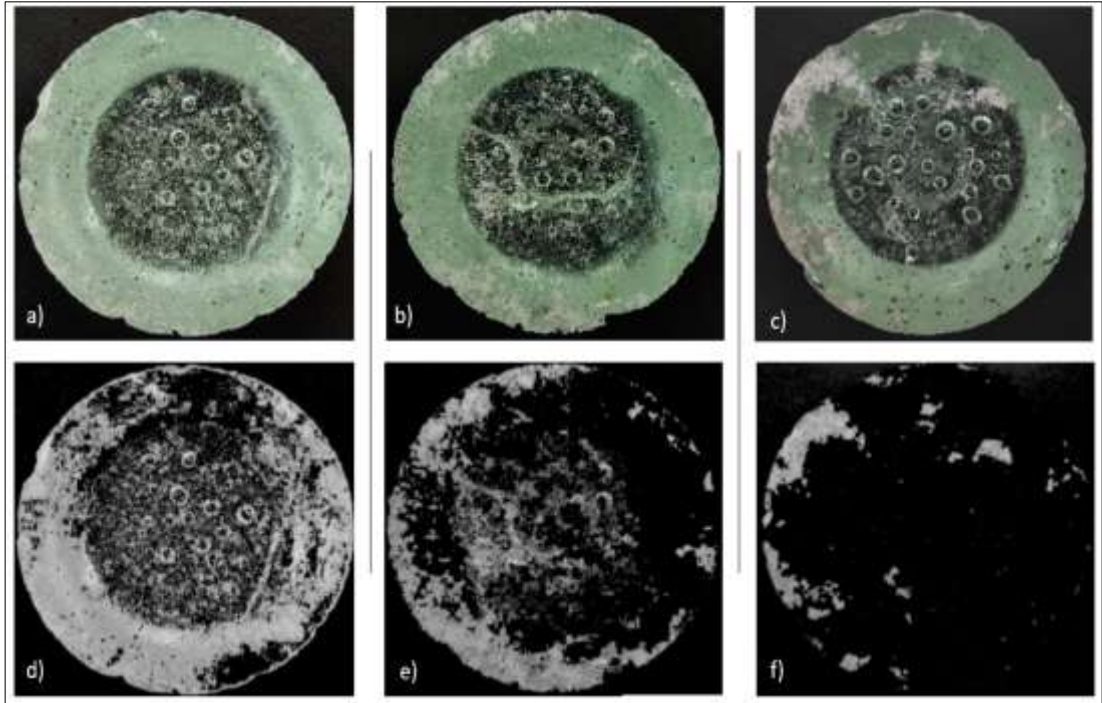
AF-i-(0-10) kumu ile hazırlanan setin ergime davranışı incelendiğinde 30 dk bekleme süresi sonunda %41 olan kalan partikül miktarı 50 dk sonunda %8 e düşmüştür (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: AF-i-(0-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

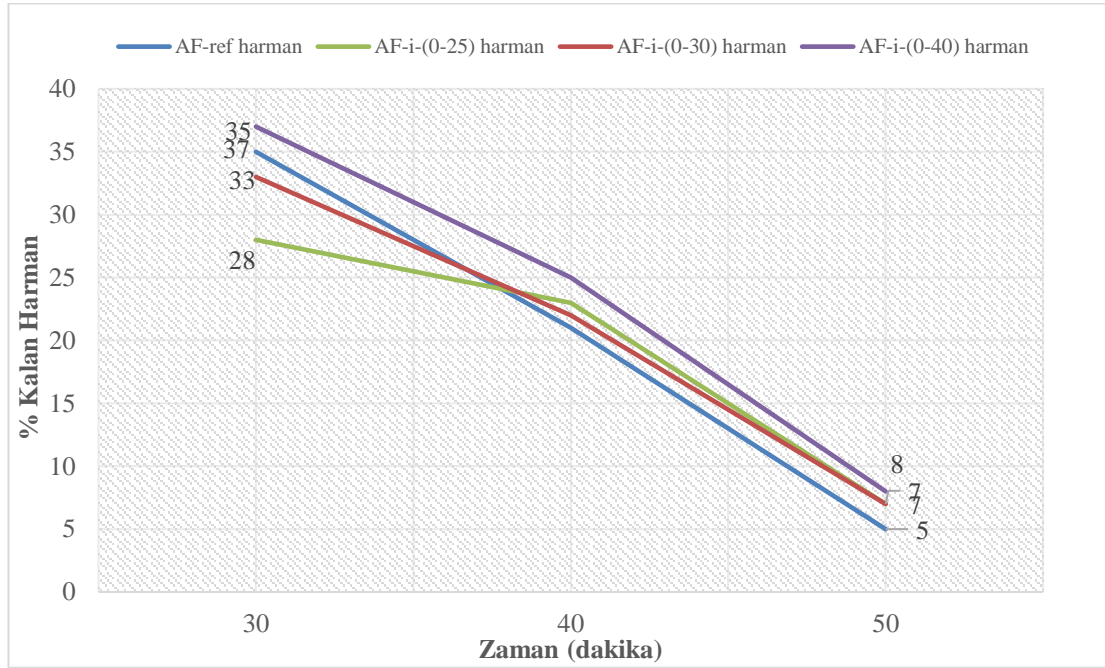
AF-i-(0-20) kumu ile hazırlanan setinde benzer harmandan arınma zamanı davranışı gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 4.16). Sonuçlar referans kum ile kıyaslandığında birbirine yakın çıkmıştır. AF-i-(0-20) kumunun ince tanelerinin

%20'den fazla olduğu için bu duruma yol açabileceği görölmektedir. Ayrıca d_{50} değerleri incelendiğinde AF-ref ve AF-i-(0-20) 'nin birbirine çok yakın olduğu görölmüştür (d_{50} değerleri; sırasıyla 192 μm ve 191 μm). AF-i-(0-0) kumu diğer kumlara kıyasla iri taneli parçacıklar içerir, diğerlerine göre daha geç eridiği için yüzeyde daha fazla çözünmeyen partiküller kalmıştır. AF-i-(0-10) kumunun 50 dk numunesinde çatlama meydana gelmiştir (şekil 4.14-c). Bu çatlamanın nedeni, cam fazı ile harman bileşenleri arasındaki genleşme uyumsuzluğı veya tavlama sırasında eritilmiş harman ile pota arasındaki uyumsuzluktan kaynaklı olabilir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, harman setlerinin erime kabiliyetinin önemli ölçüde değişmediği ve termal özelliğin referans kuma oranla orta derecede benzer kaldığını görölmektedir.



Şekil 4.16: AF-i-(0-20) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

4.4.2. Harman Seti 2



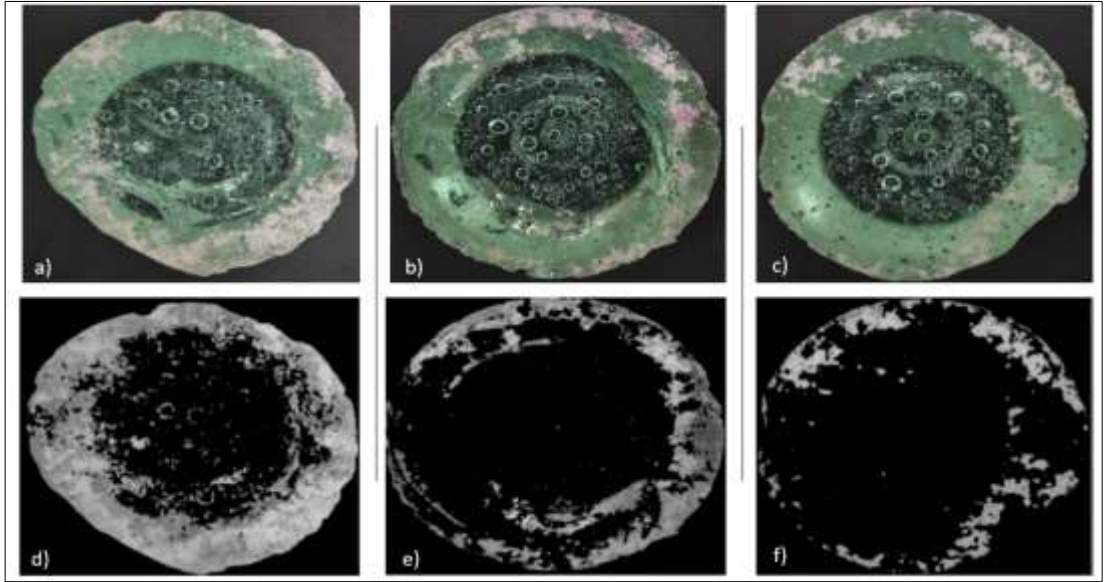
Şekil 4.17: AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.

İkinci grup harman setinin ergime davranışını incelemek için hazırlanan, AF-ref, AF-i-(0-25), AF-i-(0-30), AF-i-(0-40) kum ve diğer hammaddelerin tartım miktarları Tablo 3.3'te verilmiştir.

1450°C'de 30, 40 ve 50 dakikalık şartlarda bekletilen harman eriyik üzerinde kalan kalıntı partiküllerin zamana göre ergime kabiliyeti olarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.17'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

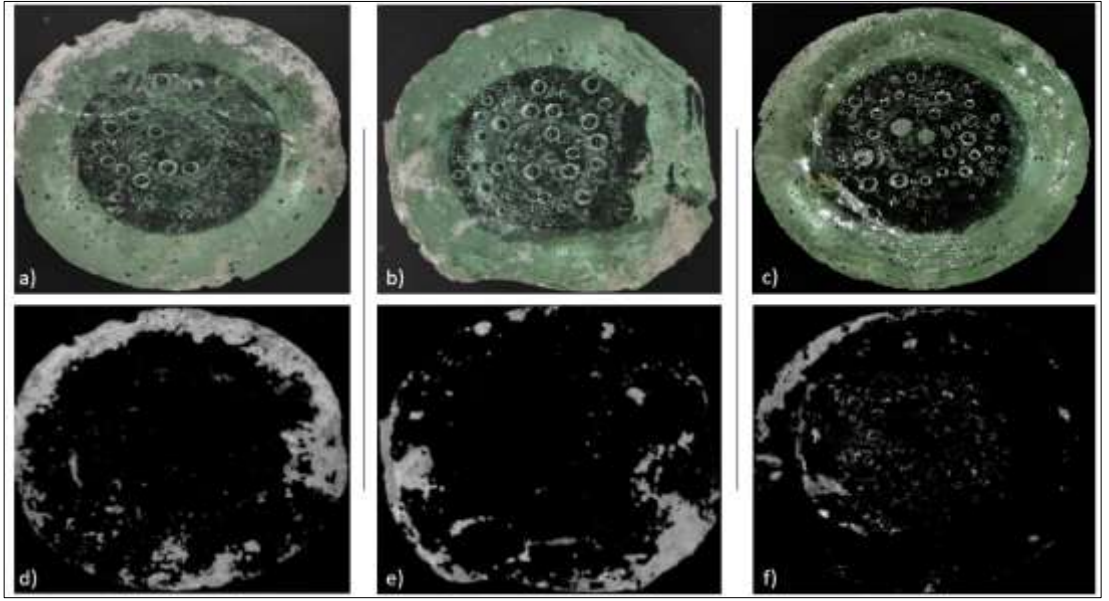
AF-ref kumu ile hazırlanan harman setinin ergime kabiliyetine bakıldığında 30 dk'nın sonunda %37 olan çözünmeyen partikül miktarı giderek azalarak 50 dk'nın sonunda %5'e gerilemiştir (Şekil 4.16).

Şekil 4.18'e bakıldığında AF-i-(0-25) kumu ile hazırlanan harman setinin ergime 30 dk'nın sonunda %7 oranında çözünmemiş partiküllerin kaldığı görülmektedir.



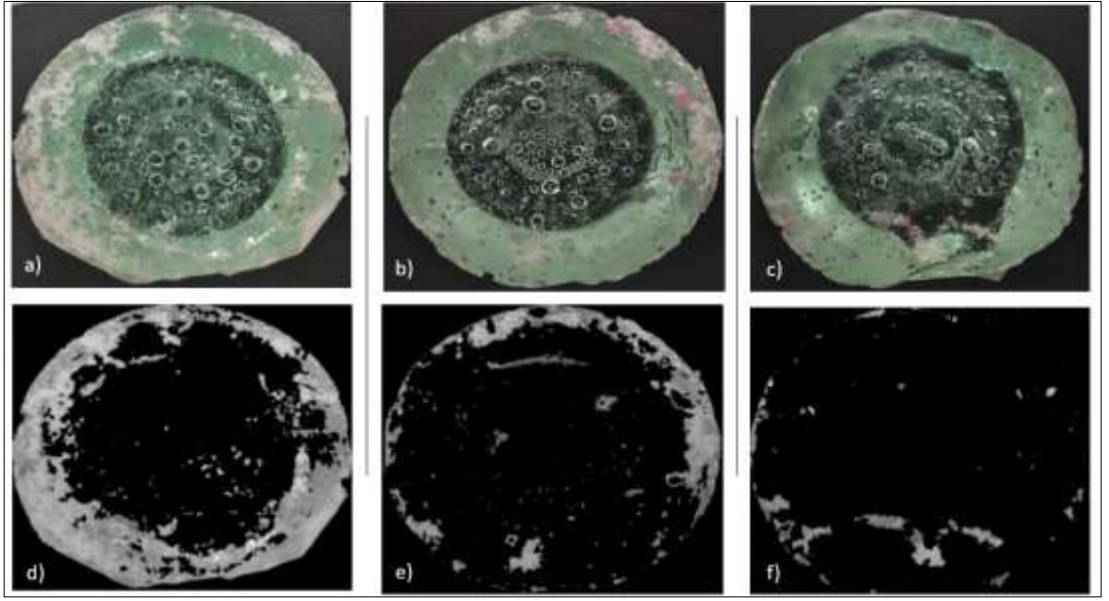
Şekil 4.18: AF-i-(0-25) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

AF-i-(0-30) ve AF-i-(0-40) harman setlerinde kullanılan kumların daha ince taneli fraksiyona sahip olduğu görülmektedir. Öngörülen düşünce kullanılan kumların daha ince tane boyutlarından dolayı daha hızlı çözünmesi gerektiği idi. İnce taneler, daha kaba tanelere göre daha pürüzlü yüzeylere, keskin kenarlara ve düzensiz şekillere sahip olduğu SEM analizinin sonuçlarında da görülmektedir. AF-i-(0-40) kum diğer kumlara göre en ince tane fraksiyonu içerdiğinden daha hızlı çözünmesi gerektiği ileri sürülebilir. Fakat d_{50} değerlerine bakıldığında kum setlerinin aralarındaki fark, ergime hızında bir değişiklik yaratmamış ve kumlar hemen hemen aynı oranda çözünmemiş partikül bırakmıştır. Bununla birlikte, sonuçların bu varyasyonu, yalnızca eşleşen veya uyumsuz tane boyutu dağılımı temelinde açıklanamamaktadır.



Şekil 4.19: AF-i-(0-30) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

Önceki çalışmalarda gösterildiği gibi, kuvars partiküllerinin boyutu, silika çözünme hızı ve köpüklenme üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. İnce tane fraksiyonuna sahip kumlarda yüzeyde köpürme görülmüştür (Şekil 4.19/20-a). Bunun nedeni küçük kuvars parçacıkları köpürmeyi artırır çünkü çok erken çözünürler ve harman gazlarının hala gelişmekte olduğu sıcaklıklarda eriyik viskozitesini arttırmaları. Daha büyük kuvars parçacıkları, yükselen kabarcıklar tarafından itilerek kümeler halinde toplanır ve homojenizasyona direnir.

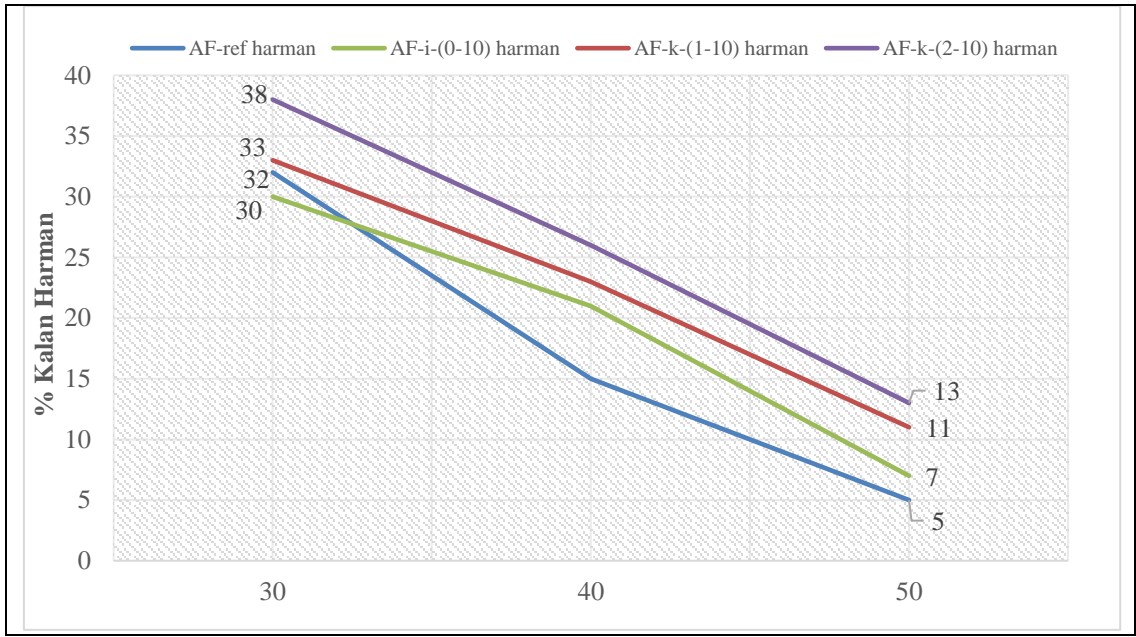


Şekil 4.20: AF-i-(0-40) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

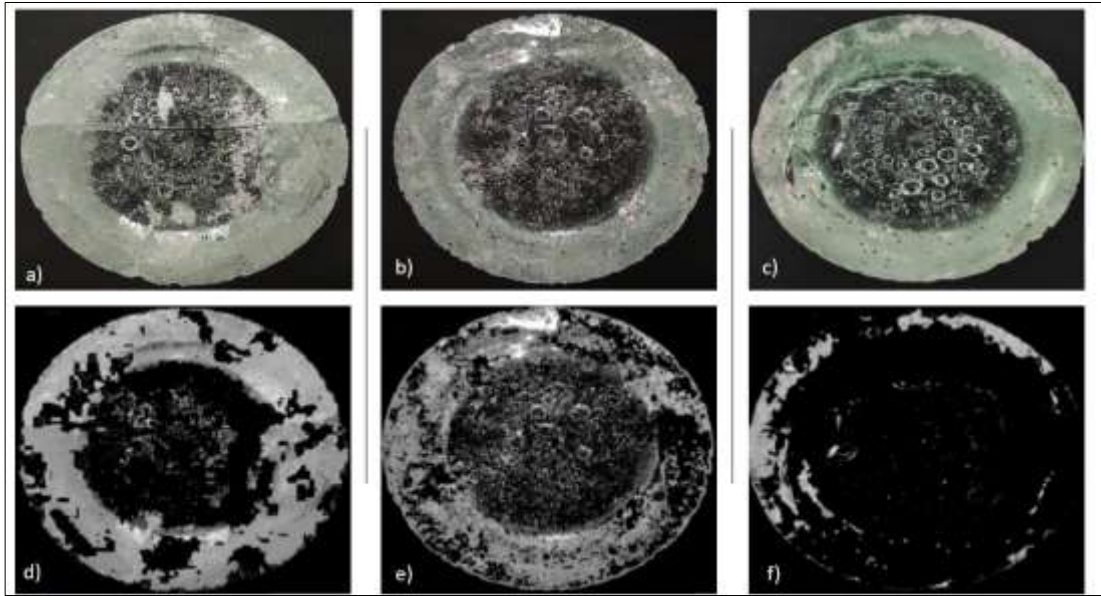
4.4.3. Harman Seti 3

Üçüncü grup harman setinin ergime davranışını incelemek için hazırlanan, AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10), AF-k-(2-10) kum ve diğer hammaddelerin tartım miktarları Tablo 3.3'te verilmiştir.

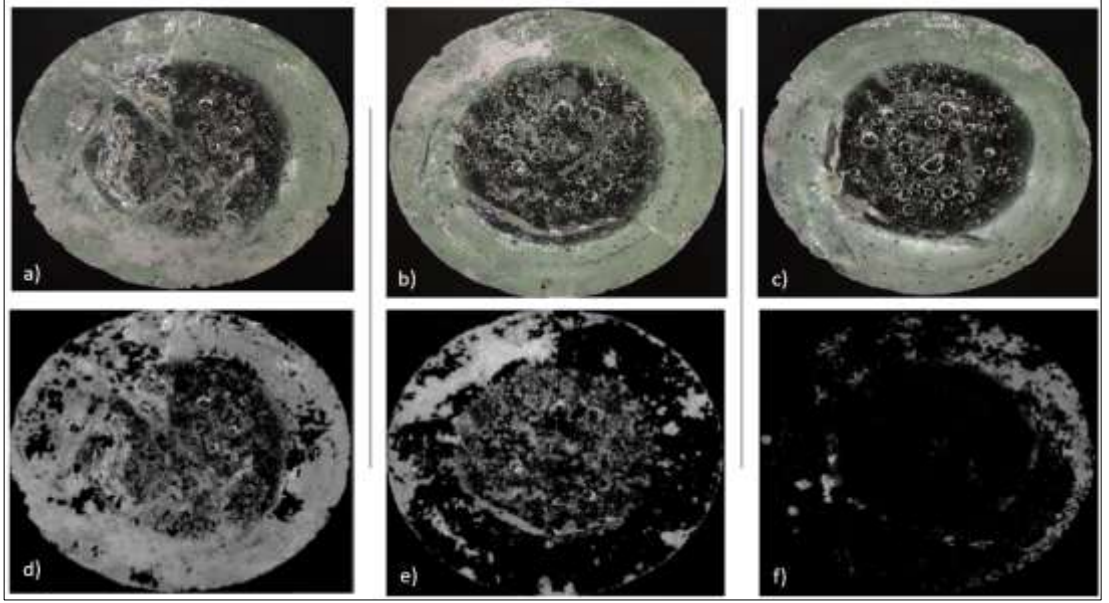
Şekil 4.21'de gösterilen setlerin harmandan arınma zamanı kabiliyeti, aynı zamanda ve fırında 30, 40 ve 50 dakika koşullarında cam partisine göre karşılaştırılmıştır. Her parti için sonuç biraz farklıdır. AF-k-(2-10) partisinin potada diğerlerine göre daha fazla çözünmeyen partikülü kaldı (%13).



Şekil 4.21: AF-ref, AF-i-(0-10), AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.



Şekil 4.22: AF-k-(1-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.



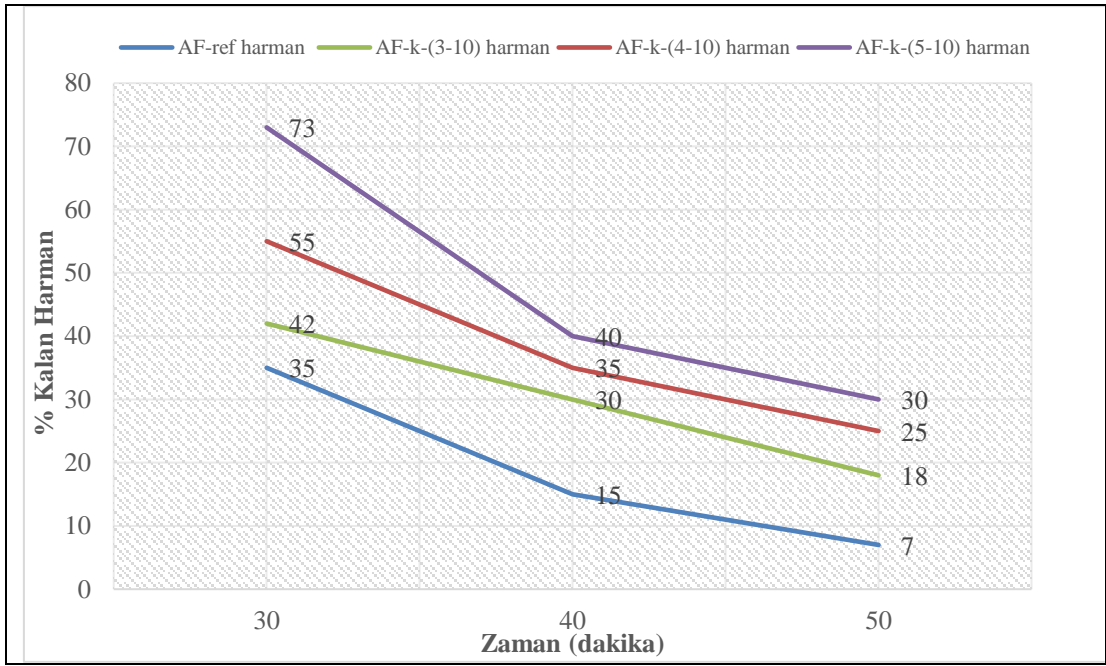
Şekil 4.23: AF-k-(2-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

4.4.4. Harman Seti 4

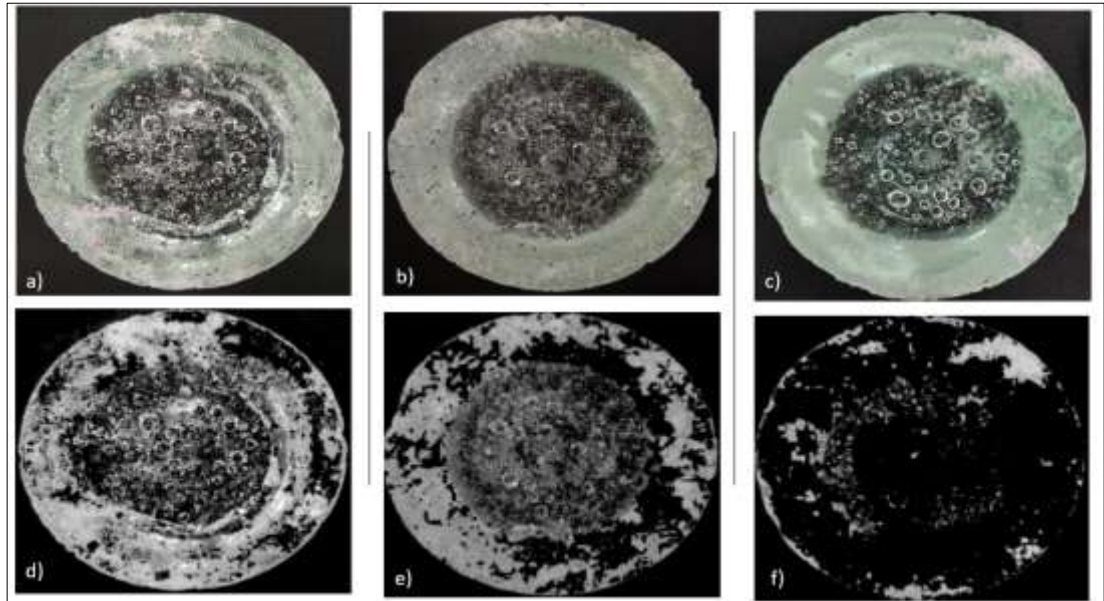
Son grup harman setinin ergime davranışını incelemek için hazırlanan, AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10), AF-k-(5-10) kum ve diğer hammaddelerin tartım miktarları Tablo 3.3'te verilmiştir.

Çözünmemiş kuvars fraksiyonu, daha kaba fraksiyon içeren (AF-k-(5-10) kumlarda daha yüksek bir sıcaklığa kaydı, çünkü partiküllerin çözünmesi için daha az zaman vardı. Dolayısıyla, Şekil 4.23'te görülen referans kum ile farkın bir kısmı dengeleme etkisine bağlanabilirken, bu durum açıkça partikül boyutunun bir fonksiyonudur ve bu şaşırtıcı olmamalıdır.

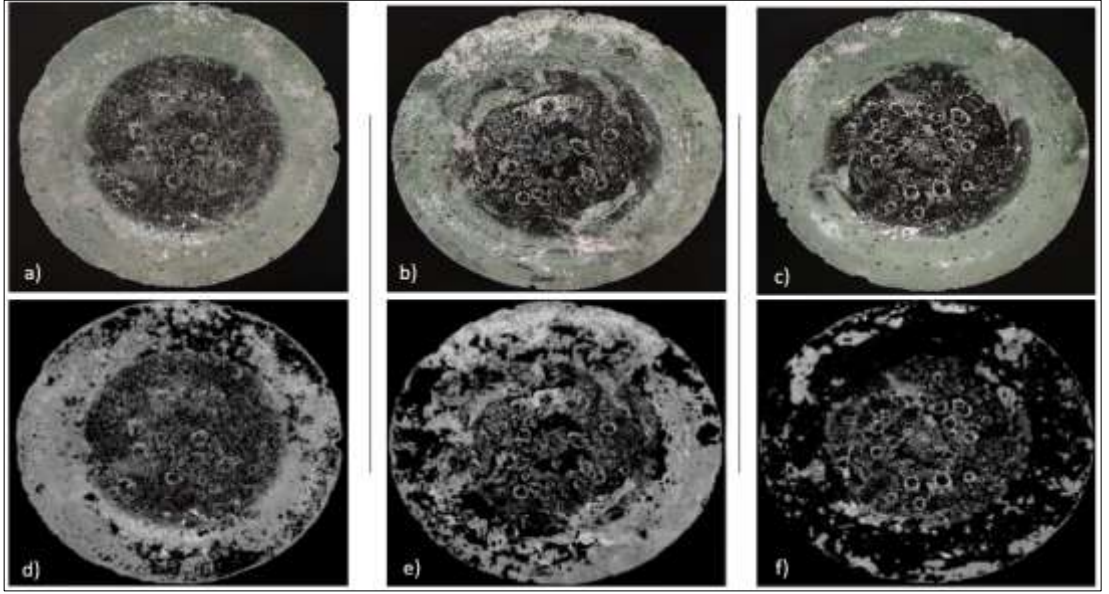
AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumları ile hazırlanan setlerde potadaki cam eritme homojenliği eksikliği gözlemlenmiş ve farklı kimyasal bileşim ve yoğunlukta katmanların oluşması ile karakterize edilmiştir (Şekil 24-25-26). Bu davranışın, hammaddelerin kimyasal karakterizasyonu ve tane boyutu dağılımları gibi kinetik faktörlerden kaynaklandığı sonucuna varılabilir.



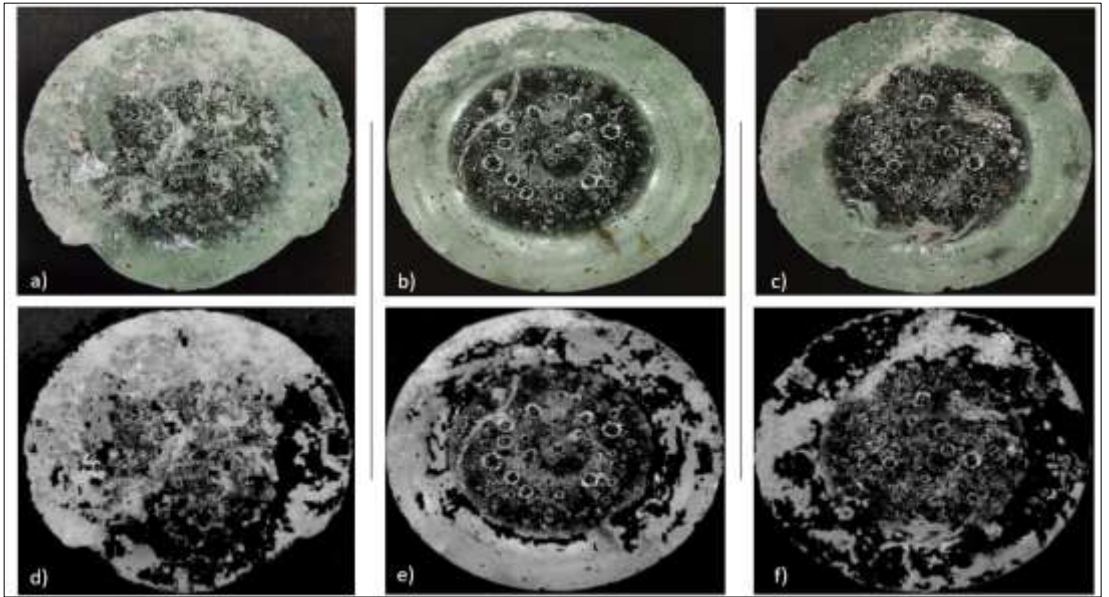
Şekil 4.24: AF-ref, AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-c-(5-10) kumları ile hazırlanan harmandan arınma zamanı testinin sonuç grafiği.



Şekil 4.25: AF-k-(3-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.



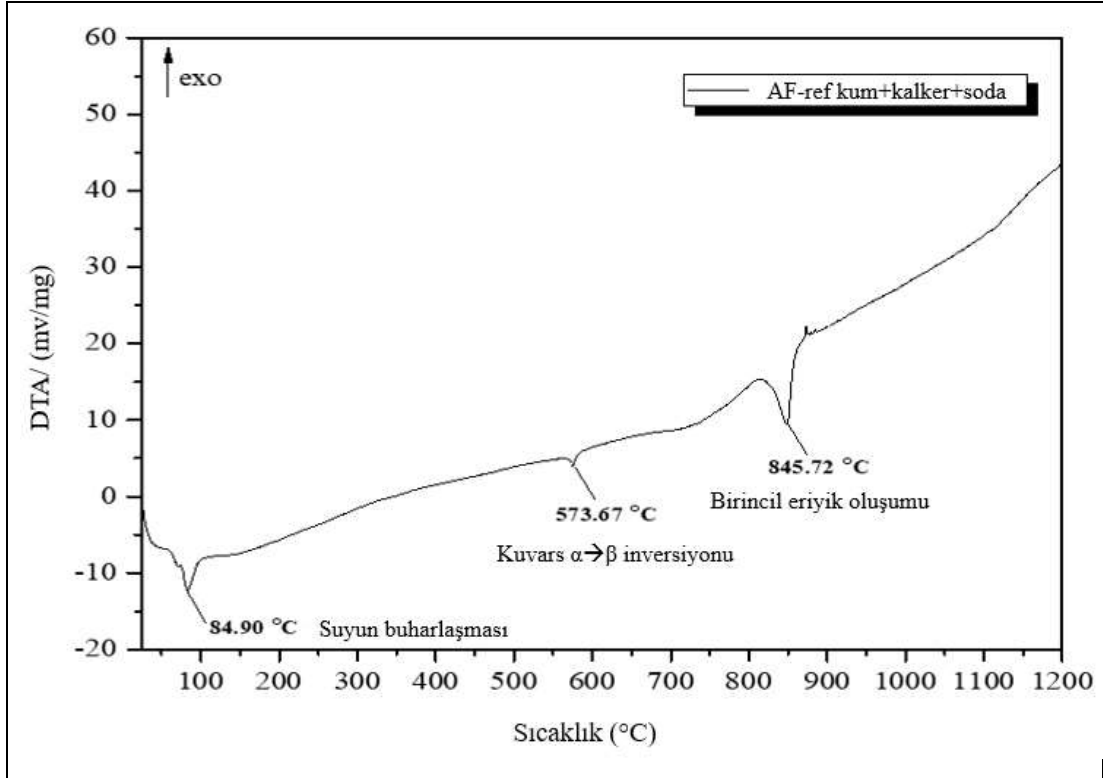
Şekil 4.26: AF-k-(4-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.



Şekil 4.27: AF-k-(5-10) kumu ile hazırlanan harmanların; a) 30 dk. b) 40 dk. c) 50 dk sonuçları, siyah-beyaz piksel analizleri; d) 30 dk. e) 40 dk. f) 50 dk.

4.5. DTA Analizi

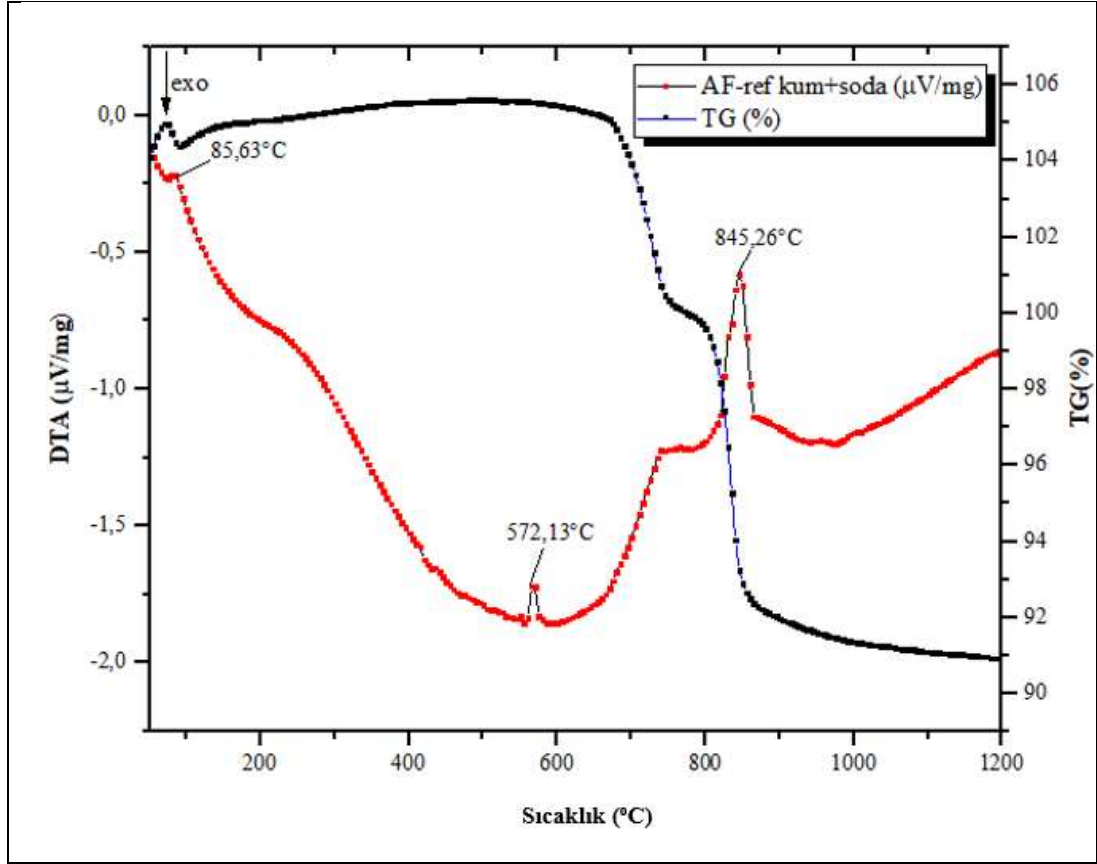
4.5.1. Referans Kum



Şekil 4.28: AF-ref kumu ile soda külü monohidratının kristal su salımı ve soda külü erime sıcaklığı.

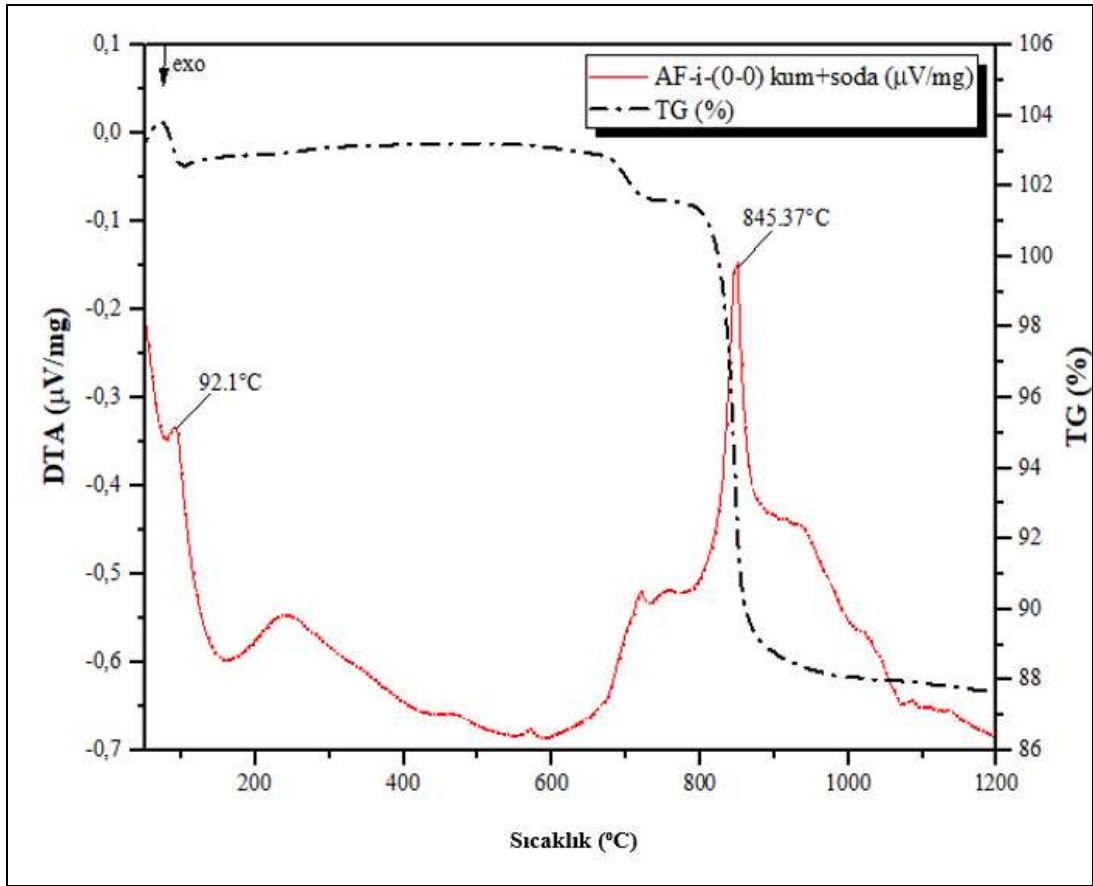
Kuvars kumu için DTA sonuçları 573°C'de kuvarsın $\alpha \rightarrow \beta$ yapısal inversiyonunu göstermektedir. Şekil 4.27'ye bakıldığında, AF-ref kumunun $\alpha \rightarrow \beta$ inversiyonunun 573,67°C'de meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuç, daha önceki çalışmalarda gözlemlenenlerle eşleşmektedir. Referans kumu+soda+kalker üçlü sisteme bakıldığında 84,90°C'de yapıdaki fiziksel bağlı suyun ve soda külünde kristal bağlı hidratin buharlaştığı endotermik pik ile görülmektedir. Soda külü ayrışımı (birincil eriyik oluşumu) 845,72°C'de meydana gelmiştir. Literatürde belirtildiği gibi, soda külü CO_2 'yi ayrıştırır ve serbest bırakır. Na-metasilikat ve Na-disilikat soda külü ve silika arasındaki reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Taban çizgisi yaklaşık 800°C'de başlayıp 880°C'de sona ermektedir.

4.5.2. Kum+Soda İkili Sistem DTA Analizleri



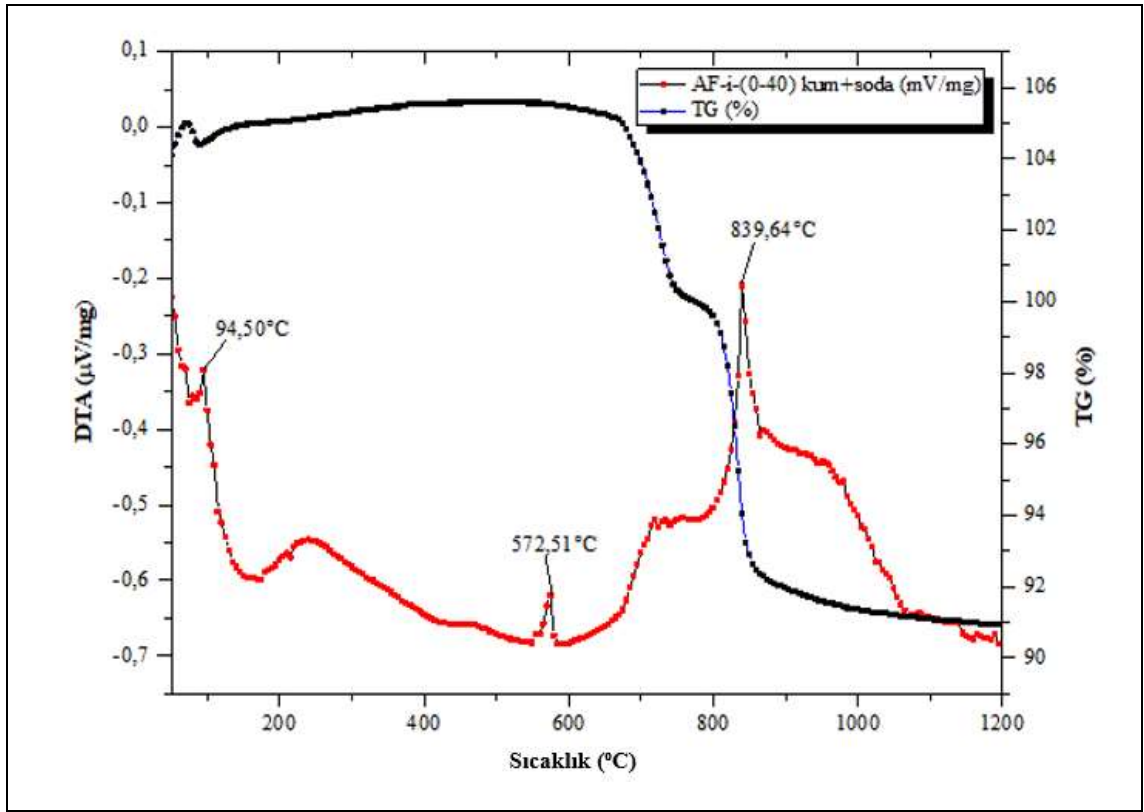
Şekil 4.29: AF-ref kumu+soda DTA analizi.

AF-ref kumu+soda harmanı için eşzamanlı DTA-TG sonuçları Şekil 4.28'da gösterilmektedir. 85,63°C'deki endotermik pikin yapıdaki su ve soda külü monahidratının kristal bağlı su salınımı nedeniyle oluştuğu görülmektedir. 835-850°C'de soda külünün erime zirvesinin varlığı gözlemlendi ve bu çıktılar sistemin doğruluğunu literatürle ilişkilendirdi. AF-ref kumu+soda karışımının endotermik reaksiyonu 800-1000°C arasında tespit edildi. İlk erime reaksiyonları için, silikat eriyiğinin oluşumundaki birkaç önemli reaksiyon, karbonatın ayrışmasını ve gaz oluşumunu içerir. Soda külü ayrışımı (birincil eriyik oluşumu) 845,26°C'de meydana gelmiştir. Taban çizgisi yaklaşık 800°C'de başlayıp 890°C'de sona ermektedir. Soda ve kumla yapılan analizde keskin zirveler daha net görülmektedir. Meta- veya di-silikat oluşumlarını temsil eden reaksiyonlar görülmektedir.



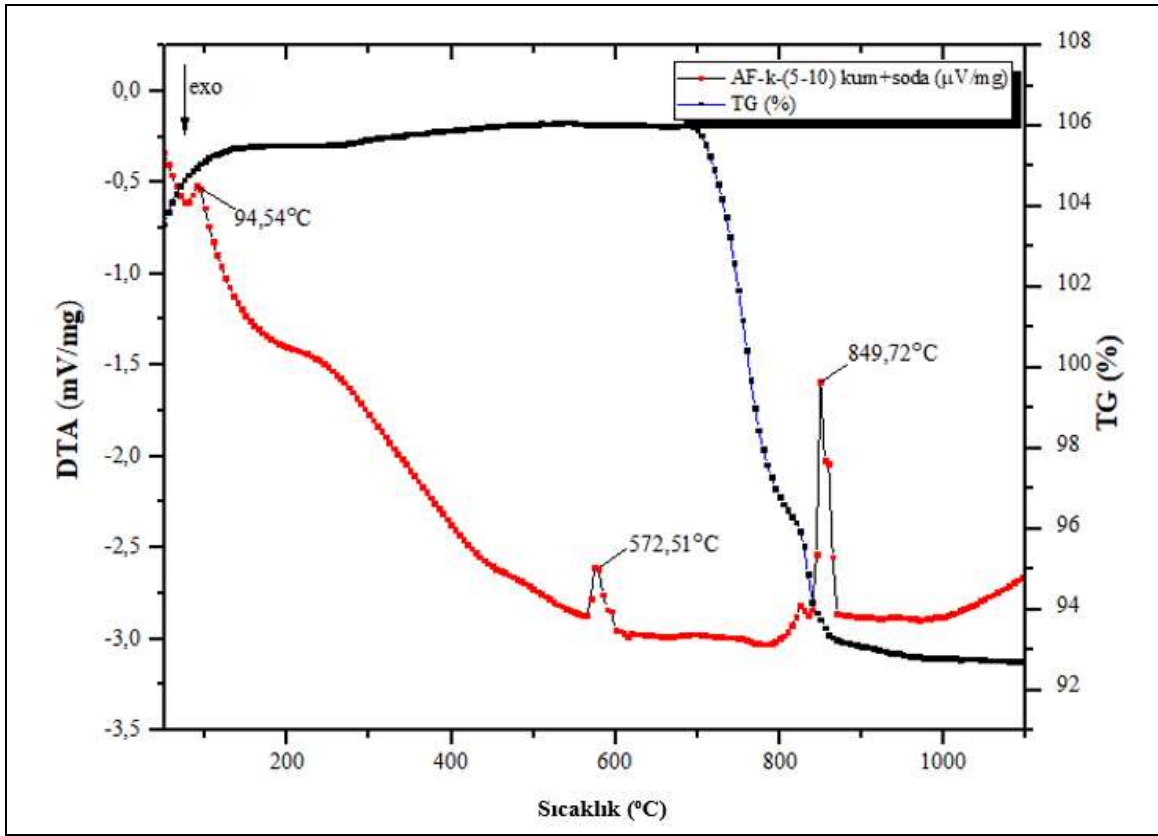
Şekil 4.30: AF-i-(0-0) kumu+soda DTA analizi.

AF-i-(0-0) kumu+soda harmanı için eşzamanlı TGA-DTA sonuçları Şekil 4.29'da gösterilmektedir. $92\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'deki endotermik pikin yapıdaki su ve soda külü monohidratının kristal bağlı su salınımı nedeniyle oluştuğu görülmektedir. Soda külü ayrışımı (birincil eriyik oluşumu) $845,37^{\circ}\text{C}$ 'de meydana gelmiştir. Taban çizgisi yaklaşık 790°C 'de başlayıp 905°C 'de sona ermektedir. AF-i-(0-0), AF-i-(0-40) kumu+soda DTA analizlerinde görülen 700°C ila 1000°C arasında bulunan zayıf endotermik oluklar, kristal veya kristal olmayan formdaki polisilikatlar arasındaki diğer karmaşık kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmalıdır. Bu tür karmaşık termal davranışa, cam partisinin karmaşık bileşimi neden olur.



Şekil 4.31: AF-i-(0-40) kumu+soda DTA analizi.

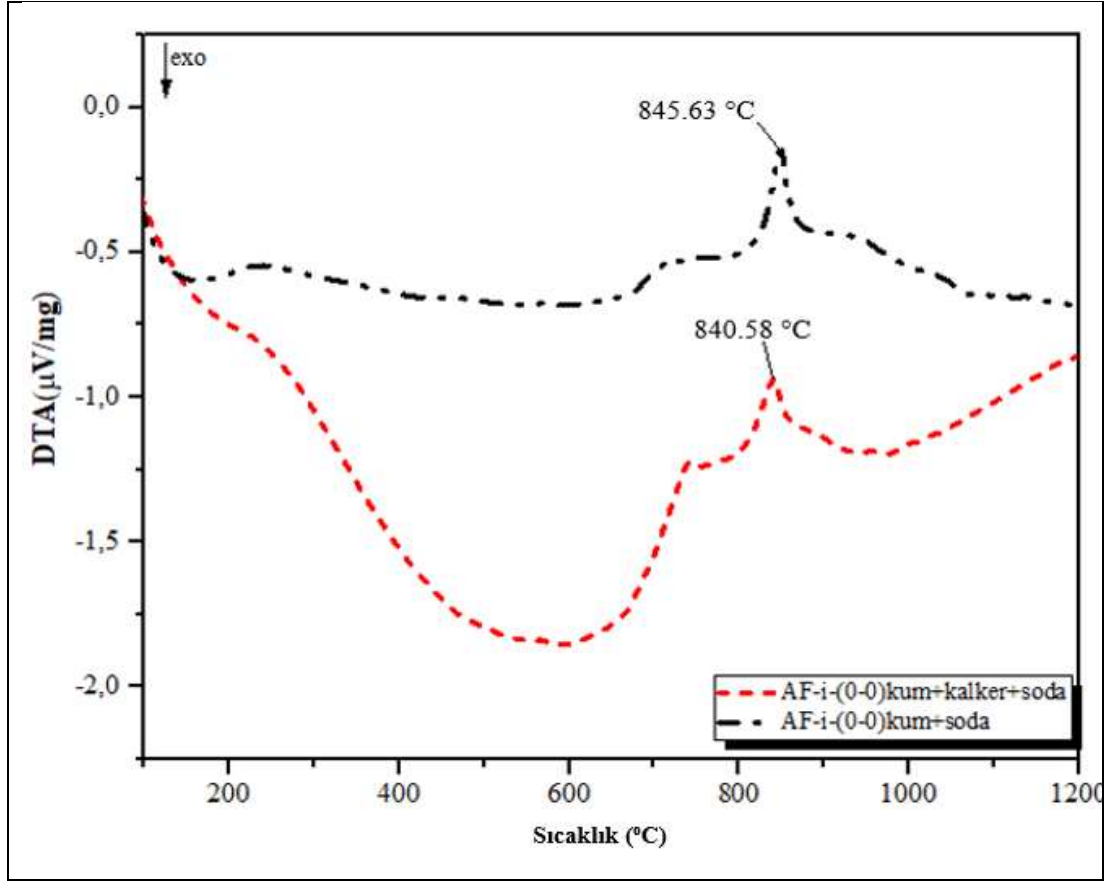
AF-i-(0-40) kumu+soda harmanı için eşzamanlı DTA-TG sonuçları Şekil 4.30'da gösterilmektedir. 94,50°C'deki endotermik pikin yapıdaki su ve soda külü monahidratının kristal bağlı su salınımı nedeniyle oluştuğu görülmektedir. Soda külü ayrışımı (birincil eriyik oluşumu) 839,64°C'de meydana gelmiştir. Taban çizgisi yaklaşık 800°C'de başlayıp 890°C'de sona ermektedir. Bu sonuç, ince silis kumunun, gaz salınımının ve cam oluşturan eriyik oluşum aralıklarının konumunu daha düşük sıcaklıklara kaydırmasının bulgusuyla uyumludur.



Şekil 4.32: AF-k-(5-10) kumu+soda DTA analizi.

AF-k-(5-10) kumu+soda harmanı için eşzamanlı DTA-TG sonuçları Şekil 4.32'de gösterilmektedir. 94,54°C'deki endotermik pikin yapıdaki su ve soda külü monahidratının kristal bağlı su salınımı nedeniyle olduğu görülmektedir. Soda külü ayrışımı (birincil eriyik oluşumu) 849,72°C'de meydana gelmiştir. Taban çizgisi yaklaşık 840°C'de başlayıp 870°C'de sona ermektedir.

4.5.3. Kum+Soda+Kalker Üçlü Sistem DTA Analizleri



Şekil 4.33: AF-i-(0-0) kum + soda içeren harman ile AF-i-(0-0) kum + kalker + soda külü (SLS) karışımının erime sıcaklığının karşılaştırılması.

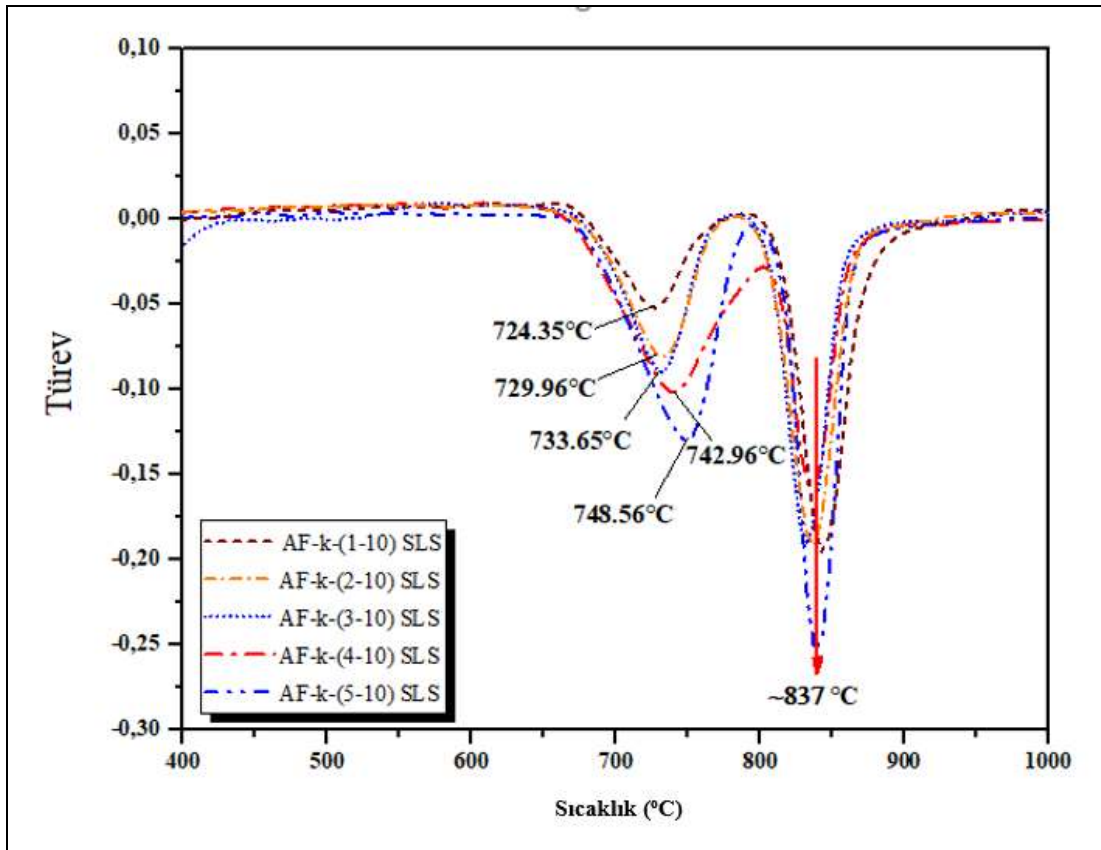
Üç bileşenli bir cam harman sisteminin ana reaksiyonları 700-900°C gibi kısa bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Şekil 4.33'te görülebileceği gibi, ayrışma sıcaklığı AF-i-(0-0) kum+kalker+soda ilavesiyle düşmüştür. Soda külünün erime sıcaklığı 845,63°C'den 840,58°C'ye düşmüştür. Yaklaşık 5,05°C'lik bir düşüş olduğu görülmektedir.

4.6. TG Analizi

Bu ikili karışımlar için ana endotermik oluklar, silis dolomit hariç, kütle kaybını (karbonatın ayrışmasını) gösteren TGA eğrisi ile 800°C ila 900°C arasında değişiyordu. Silika-dolomit için, kuvarşın büyük ısı kapasitesi dolomit ayrışma zirvesinin yoğunluğunu genişletme ve azaltma ve çukuru zar zor algılanabilir hale getirme eğilimindeydi. Bu araştırmadaki TGA sayesinde, karbonatın ayrışması

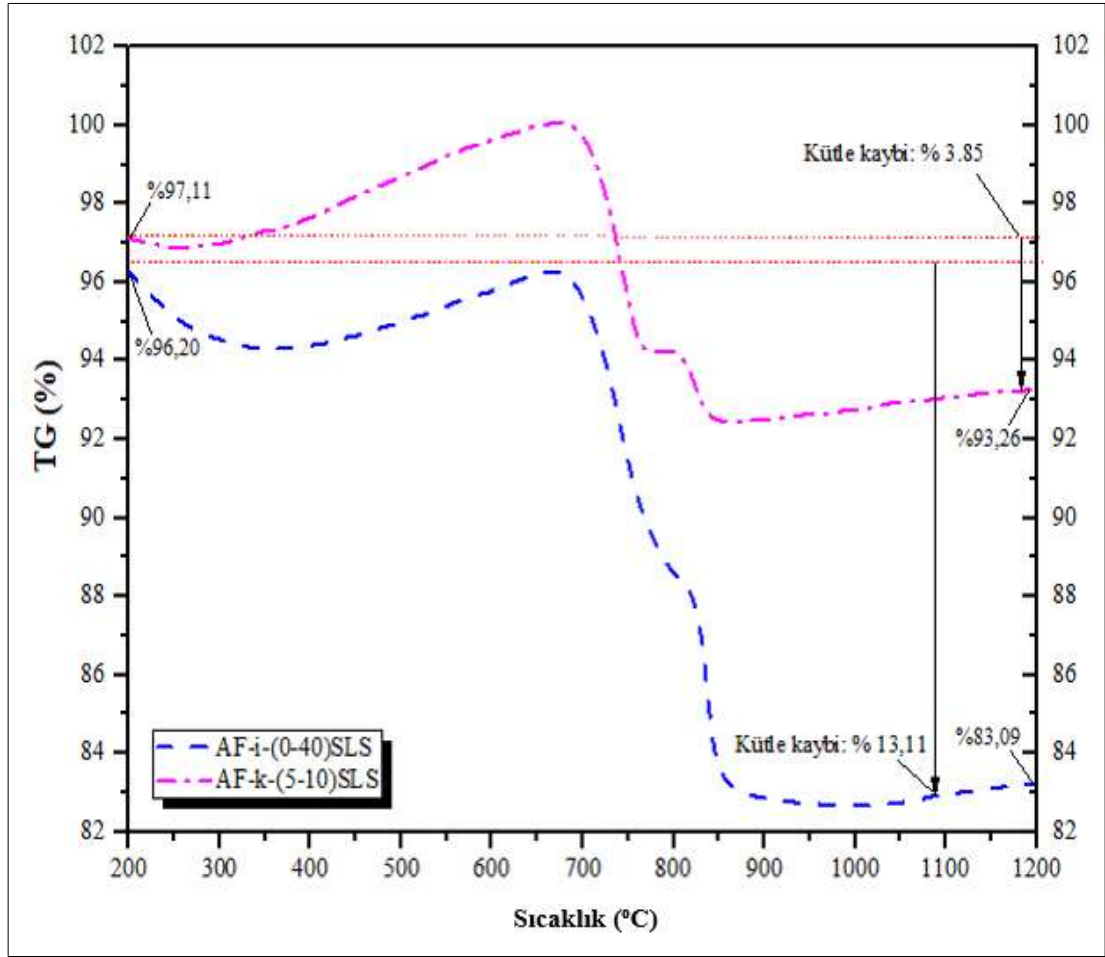
DTA'dan endotermik bir çukur olmaksızın 400°C'den 700°C'ye gözlemlendi. Karşılaştırmayı sağlamak ve su buharlaşmasının etkilerini ortadan kaldırmak için, harman setlerinin 300°C'den 800°C'ye normalize edilmiş TGA eğrileri kullanılmıştır.

Karbonat ayrışmasının reaksiyon hızları, farklı sıcaklıklarda orijinal cam yığınının ağırlık kaybı ile belirlenmiştir. Bu farklılıkları açıklamak için, silis tane boyutu ölçeğindeki eriyiklerin yapısını ve harmanların yapısındaki farklılıkları dikkate almamız gerekir. TG eğrisi, 788,64°C ile 875,26°C arasındaki dekompozisyon sıcaklıklarında numune kütlesinde belirgin bir düşüş gösterir.



Şekil 4.34: Kalın taneli kumların TG analizi.

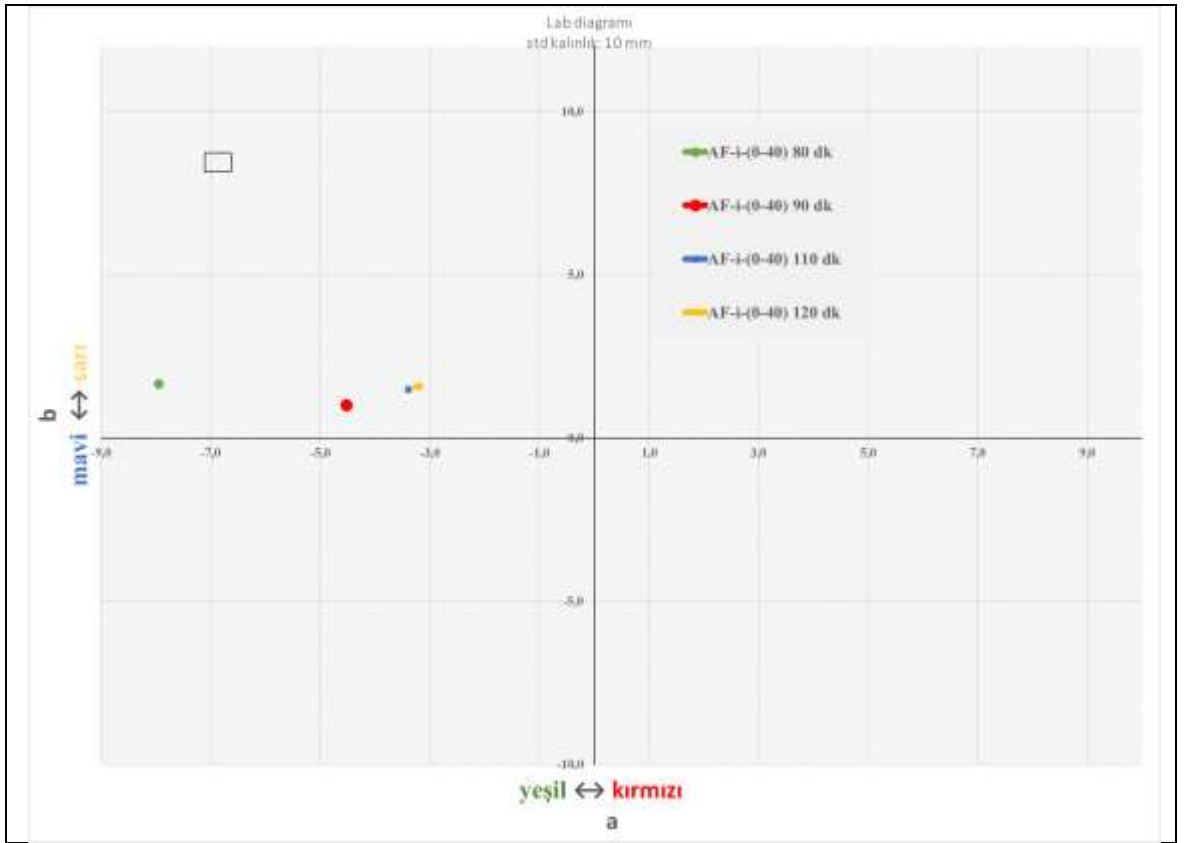
Literatürle tutarlı olarak, daha iri silika varlığında ana CO₂ kaybı, sodyum karbonatın erime noktası olan 837°C'de meydana geldi, bu nedenle bu durumda bunun yalnızca katı hal reaksiyonuyla sınırlı olduğunu düşündürdü. Soda külü ve kalkerin ayrışması, tane boyutuna ve numunelerin karışımına bağlı olarak bazı değişiklikler göstermiştir. Soda ve kireçtaşının devam eden gaz salma reaksiyonları nedeniyle kütle kaybı, ince bir silika yığınının ~1090°C'ye ve kaba bir yığınının ~1160°C'ye kadar devam eder (Şekil 4.35).



Şekil 4.35: AF-i-(0-40) kumu ile AF-k-(5-10) kumu TG analizleri

4.7. UV/VIS Spektral Analiz

UV/Vis spektrofotometre ile renk belirleme analizi yapılmıştır. CIE L*a*b* sisteminde hesaplandıktan sonra Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Camların rengi hakkında bilgi verdiği için a* ve b* değerlerinin sonucu önemlidir. AF-i-(0-40) kumuna ait cam örneğinin yüksek miktarda Fe₂O₃ içeriğinden dolayı renginin yeşilimsi tonda olduğu harmandan arınma zamanı analizinde de görülmüştür. Ancak bu durum renk giderici veya maskeleye ajanları kullanarak kontrol edilebilecek aralık içindedir. Demir oksit oranı en yüksek olan AF-i-(0-40) camı 80, 90, 110 ve 120 dk'lık fırında kalma sürelerinden sonra çıkarılmış ve renk ölçümleri yapılmıştır. Fırında kalma süresi uzadıkça rengin yeşilden renksiz kayma eğiliminde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.36: CIE L*a*b sisteminde AF-i-(0-40) kumu için renk diyagramı.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinin amacı, deneysel çalışmalardan sonra Soda-Kireç-Silika (SLS) camlarının ana bileşeni olan silisin tane boyut dağılımının, ergime kinetiği ve enerji verimliliği açısından spesifikasyonlarını belirlemek ve etkilerinin incelenmesidir. Aynı kum kaynağına ait farklı tane boyut dağılımlarına sahip 11 farklı kum tipinin kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve DTA, BFT ile ergime özellikleri, spektrofotometre ile de optik özellikleri incelenmiştir.

Kum setlerinin kimyasal bileşimleri incelendiğinde, en yüksek SiO₂ içeriği AF-ref iken, en düşük SiO₂ içeriği AF-i-(0-40) kumundadır (sırasıyla %ağ. 98.2 ve 87.2). Yapıdaki düşük silika yüzdesi, diğer oksit içerikli safsızlıkların fazla miktarda mevcut olduğunu gösterir. İri taneli kumların silis içerikleri ile diğer oksit içerikleri arasında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. İnce taneli kumların silis oranları ile diğer oksit oranları arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır.

Cam harmanlarının ergitme sürecini görsel olarak incelemek için, referans kumdan türetilen 11 farklı kumun örneklerini içeren potaların ergime aşamaları incelemesi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu inceleme metodu doğrudan, kalitatif olarak makroskopik değerlendirme imkânı sağladı ve parti reaksiyonlarının, sinterlenmenin ve eritme sırasında büzülmenin karşılaştırılmasına olanak sağladı. Aynı zamanda, cam ürünlerin kalitesiyle yakından ilişkili olan katı kalıntı maddeler, habbeler ve kimyasal homojensizlikler gibi erime kusurlarının değerlendirilmesini de sağladı. Harmandan arınma zamanı analizinde kuvars çözünmesi, cam oluşturan eriyik oluşumuna paraleldir. Daha az silika çözündüğünde, eriyik daha düşük bir viskoziteye sahiptir, bu sayede kabarcıklar daha hızlı hareket edebilir ve böylece kuvars parçacıklarının daha hızlı çözünmesine yardımcı olur. Ayrıca kabarcıkların birikmesi, eriyik yavaş yavaş homojenleşirken köpürmeye neden olur. Kuvars taneleri, eriyik ve kabarcıklar arasındaki bu dinamik etkileşim, sıcaklık geçmişine bağlıdır. AF-ref ve AF-i-(0-20) kumları d₅₀ değerleri karşılaştırıldığında birbiri ile neredeyse aynıdır. Bu durum referans kumunun ince karakterli bir yapıda olduğunu göstermektedir (sırasıyla, d₅₀: 192 µm ve 191 µm). BFT ve DTA-TG deneylerinde de bu iki kumun analiz sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Diğer ince karakterli kumların da harmandan arınma zamanlarına bakıldığında birbirine yakın veya aynı çıktığı görülmüştür. AF-i-(0-40) kumunun içerdiği 5 µm boyutundaki küçük kuvars tanelerinin büyük bir kısmı <800 °C sıcaklıkta çözündüğünden aşırı köpürmeye

neden olmuştur. Çok küçük kuvars parçacıkları büyük miktarlarda birincil köpüğe yol açtığı yüzeyde görülen köpürme ile açıklanabilir. Bunun nedeni, küçük kuvars taneciklerinin büyük tanelerden daha hızlı çözünmesi ve daha büyük tanelerden daha önce yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş silika oluşturmasıdır. Bu da gelişen yığın gazlarını hapseden viskoz cam eriyiklerinin oluşumuna katkıda bulunmuştur. Bu köpükler, daha büyük kuvars taneleri, $\pm 75\mu\text{m}$ boyutunda olan partilerde oluşmamıştır, çünkü bunların büyük kısmı, harman gazları artık gelişmediğinde $>800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda çözünmüştür. AF-i-(0-40) kumundaki küçük tane fraksiyonları gerekli eritme süresini azaltmıştır, ancak geniş bir hammadde tane boyut dağılımı durumunda, daha ince fraksiyon oldukça hızlı bir şekilde çözünür ve sonunda daha büyük fraksiyonların çözünmesini yavaşlatır. AF-k-(5-10) kumu ile yapılan harmandan arınma süresi deneyinde görüldüğü gibi çözünmeyen kuvars taneciği aglomeraları cam yüzeyinin altında birikme eğilimindedir. Bu sonuç ince parçacıkların diğerlerinden daha erken çözünmesi ile açıklanabilir. Laboratuvar ölçekli ergitme deneylerinde kum ince tane spesifikasyonlarının ($-106\text{ }\mu\text{m}$ altı) %40 olacak şekilde genişletilmesinde sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır. Partikül boyutunun reaksiyon hızı üzerindeki etkisi bu nedenle açıktır ve ince partikül boyutu, temas yüzey alanını artırarak ve malzeme taşınması için yol uzunluklarını azaltarak reaksiyonu destekler. Fakat endüstriyel ölçekte toz denilebilecek tane boyutunda kum kullanılması fırın harman besleme noktasından itibaren tozmayı arttırabileceği ve bu durumun reküparatörleri tıkayabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. $+500\text{ }\mu\text{m}$ üzeri kalın tane boyut dağılımına sahip kumların harmandan arınma zamanları incelendiğinde AF-k-(1-10) ve AF-k-(2-10) kumlarının ergime davranışları kabul edilebilir düzeydedir. Fakat AF-k-(3-10), AF-k-(4-10) ve AF-k-(5-10) kumları ile yapılan harmandan arınma zamanı deneylerinde potanın yüzeyine ve ara kesitine bakıldığında çözünmemiş partikül oranının tolere edilemeyecek düzeyde yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak ince tane boyut dağılımına sahip kumların ergime sırasında tozuma ve köpürmeyi arttırması gibi dezavantajları olduğu halde 50 dk sonunda çözünmeyen partikül miktarları tolere edilebilir düzeydedir. Fakat kalın tane boyut dağılımına sahip kumlarda $+500\text{ }\mu\text{m}$ üzeri tane boyut miktarının en fazla %3'te tutulması gerekmektedir. Tüm hammaddelerin tane boyutları birbirine yakın ve küçük ($<190\mu\text{m}$) olduğunda, setler artan oranda harmandan arınma potansiyeli göstermiştir. Hammaddelerin tane boyutları farklı olduğunda, ergiyiğin harmandan arındırılması için gereken süre, ergitme sırasındaki harman aglomerası nedeniyle artmaktadır.

Cam harmanların ergitme sürecinde hammaddeler arasındaki reaksiyonları görmek için DTA analizi yapılmıştır. Cam oluşumunun kompleks reaksiyonları tanımlamak için ikili ve üçlü sistemler ile basitleştirme yapılmıştır. AF-ref kum+soda ikili sisteminde soda külünün ayrışımıyla ötektik ergiyiğin (birincil eriyik) olduğu sıcaklık 845,26 °C iken, kum setleri için en ince karaktere sahip AF-i-(0-40) kumunda 839,64 °C’de meydana gelmiştir. AF-k-(5-10) kumunda ise 849,72 °C’dir. İnce karaktere sahip kum dağılımı kullanıldığında ilk eriyik oluşma sıcaklığının azalma eğiliminde olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. AF-i-(0-0) kum+soda harmanında soda külü ayrışma sıcaklığı 845,63 °C iken kalker ilavesi ile 840,58 °C’ye düşüş olmuştur. Bu deney sonucu kalker ilavesi ile yapıdaki dekompozisyon reaksiyonlarının hızlandığı ve ilk eriyik oluşturma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Yapılan DTA-TG deneylerinde anlamlandırılmayan pikler de çıkmıştır. Bu tür karmaşık sistemlerde termal analizin sonuçlarını bazen açık bir şekilde yorumlamak zordur. TG deneylerine bakıldığında CO₂ emisyonundan kaynaklanan kütle kaybı oranı, Na₂CO₃ tüketiminin tek yolu sodyum silikatlar oluşturmak olduğundan, reaksiyonun ilerleyişinin kaba taneli kumlarda sıcaklıkta düşüş eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır.

UV/Vis spektrofotometre ile renk belirleme analizi yapılmıştır. Kum setleri içinde en yüksek Fe₂O₃ oranına sahip olan AF-i-(0-40) kumu ile hazırlanan camın renk spektrumları incelendiğinde cam içinde istenmeyen yeşil renk verdiği görülmüştür. İnce taneli fraksiyona sahip kumların genel olarak artan Fe₂O₃ değerleri ile yeşil renge kayma eğiliminde oldukları ölçümler ile de kanıtlanmıştır.

Bu çalışmanın büyük bir kısmı, toplu ergime araştırmalarına uygun deney yöntemlerine ayrılmıştır. Fakat çalışmalar laboratuvar ölçekli olarak sınırlı kaldığından daha kapsamlı bir anlayışa ulaşmak için endüstriyel boyutta deneylerin yapılması gerekmektedir. Bu çalışma en yüksek ağırlık miktarına sahip olan silika kumu (%70) üzerinden yapılmıştır. Aynı çalışma anlayışı ile ilerleyen çalışmalarda yine ambalaj camı kompozisyonunda yüksek kullanım oranına sahip dolomit ham maddesi dekrapitasyon özellikleri de göz önüne alınarak yeni bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] CelSian, (2013), "Glass Technology Course" Textbook, The Netherlands.
- [2] Shugar A., Rehren T., (2001) "Formation and composition of glass as a function of firing temperature", Proc. XIX Int. Congr. Glass, Edinburgh, 1–6 July.
- [3] Kham N. G., (2001) Gesche Riesner, Abdelhak Laauoina, Reinhard Conradt, "The influence of sand quality kinetics" International Congress on Glass, 2, 847-848.
- [4] Demirok G., Güldiren D., (2019), "Silika Esaslı Camlar ve Özellikleri" Gebze Teknik Üniversitesi.
- [5] Zanutto E. D., (2017), "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate" Journal of Non-Crystalline Solids, 490-495.
- [6] Lehmann J. C., (2010), "Formulation du verre et produits verriers" Techniques de l'ingénieur Elaboration des formulations, J2296.
- [7] Huang P. Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krashennnikov, A. V., Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J. C., Smet, J., Muller, D. A., Kaiser, U., (2012) "Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene," Nano Lett, 12(2), 1081-1086.
- [8] Shelby, (2005), Introduction to Glass Science and Technology, Cambridge CB4 OWF, UK: The Royal Society of Chemistry.
- [9] Wahl F. M., Grim R.E., Graf R.B., (1961), "Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction" The American Mineralogist, 46.
- [10] Harrell J., Dunn J., Welshimer J., (2006), "Effect of crystal size on dolomite decrepitation in glass furnaces", Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, 47(6), 188-192.
- [11] Liu J., Zhai Y., Wu Y., Zhang J., Shen X., (2017), "Kinetics of roasting potash feldspar in presence of sodium carbonate" Central South University Press and Springer, (1544-1550), 24.
- [12] Örgül S., (2003), "Evaluation of soda ash production parameters from Beypazarı trona ore"
- [13] Cable M., (1984), "Principles of glass melting" Glass Sci. Technol., 2.
- [14] Pye D., Montenero A., Joseph I., (2005), "Properties of Glass-Forming Melts, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [15] Oldfield L., (1958), The Differential Thermal Analysis of Simple Glass Batch reactions", In Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles,, 6-10 octobre.

- [16] O. L. F., (1959), Symposium sur la fusion du verre , 373.
- [17] Grynberg J., Gouillart E., Chopinet M.-H., Toplis M. J., (2015), “Importance of the Atmosphere on The Mechanisms and Kinetics of Reactions between Silica and Solid Sodium Carbonate”, *Int J Appl Glass Sci*.
- [18] Tsujimura T., Tanaka C., Sakamoto O., (2009) “Batch reactions and CO₂ degassing properties of spray dried granules for a Na₂O-CaO-SiO₂ glass”, *Glass Tech. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 50(6), 305-311.
- [19] Kracek F.C, (1929), The System Sodium Oxide-Silica”, *J. Phys. Chem*, 34(7), 1583-1598.
- [21] Nemeč L., Klouček J., (2003), “Modelling of glass refining kinetics part 1. Single bubbles.” *Ceramics-Silikaty*, 81-87.
- [22] Tsujimura T., Tanaka C., Sakamoto O., (2012), “Melting reactions in granulated Na₂O-CaO-SiO₂ glass batch studied by x-ray diffraction and mass spectroscopy” *Glass Technology:European Journal of Glass Science and Technology Part A* , 53(5), 202-210.
- [23] Ten B.Y., (2004), “Calculation of SiO₂ Diffusion Coefficients Based on Kinetic Curves of Silica Grain Dissolution” *Glass and Ceramics* , 61, 111-113.
- [24] Tapasa K., Jitwatcharkomal T., (2012), Thermodynamic calculation of exploited heat used in glass melting furnace” *Procedia engineering*, 32, 969-975.
- [25] Kasa S., Jakubcova P., (2001), “Influence of intensifying means on sand grain dissolution in glass melt”, *International Congress on Glass, Edinburgh, Scotland*.
- [26] Reisman A., Berkenblit M., Chan S.A., (1975), “The use of differential thermal analysis for the examination of glasses” *Journal of Electronic Materials*, 4(4), 721-722.
- [27] Chopinet M.H., Gouillart E., Toplis M., Papin S., (2010) “Influence of limestone grain size on glass homogeneity”, *Glass Technology, Society of Glass Technology*, 51(3), 116-122.
- [28] Arkosiová M., Klouček J, Nimec L., (2007), ”The Role Of Sulfur In Glass Melting Processes”, *21st International Congress On Glass, Strasbourg, France*.
- [29] Hrma P., Marcial J., Swearingen K., Henager S., (2011), “Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 820-828.
- [30] Wilburn C., (1958), *J. Soc. Glass Technol*, 206,42.
- [31] Limpt B., (2002), “Energy efficiency benchmarking of glass furnaces” In *62nd Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*.

- [32] Hrma L., (1986), "Interaction between solid, liquid and gas during glass batch melting", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84, 370-380.
- [33] Guillemet B., (2005), *Le Verre, Science et Technologie*, EDP Sciences.
- [34] Conradt R., (2008), "The industrial glass melting process. In *The SGTE Casebook : Thermodynamics at Work*, Boca Raton, FL: CRC Press.
- [35] Sesigür H., Langfeld R., Lentès F., (2014), "Energy efficiency in melting process" *Making glass better ICG roadmap of glass R&D with a 25 year horizon*, ICG, (67-73).
- [36] Limpt B., (2002), "Energy efficiency benchmarking of glass furnaces,» In *62nd Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 23, 93.
- [37] Richet M., (2005), "Silicate glasses and melts:properties and structure,» *Development in geochemistry* Elsevier, 8.
- [38] Schweiger M. J., Hrma P., Humrickhouse C. J., Marcial, (2010), "Cluster formation of silica particles in glass batches during melting" *J. Non-Cryst. Solids*, 356(25-27), 8-166.
- [39] Hrma P., Marcial J., (2011), "Dissolution retardation of solid silica during glass-batch melting" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(15), 8.
- [40] Beerkens R. G., Muijsenberg H. P., Van der Heijden T., (1994) "Modelling of sand grain dissolution in industrial glass melting tanks", *Glastechnische Berichte*, 67(7), 179-188.
- [41] M. Perrodin, (2011), "Modélisation et simulation numérique du couplage entre hydrodynamique et réactions chimiques dans du verre fondu peuplé en microbulles" Toulouse, INTP.
- [42] Zarzycki J., (1982), "Éléments de technologie verrière", In *Les Verres et l'état vitreux*, Masson, Paris.
- [43] Grynberg M. J., (2015), "Importance of the Atmosphere on The Mechanisms and Kinetics of Reactions between Silica and Solid Sodium Carbonate.,» *Int J Appl Glass Sci.*, 11.
- [44] Gouillar, E., Toplis M. J., Grynberg J., Chopinet M.-H., Sondergard E., Salvo L., Suéry, M. Di Michiel, M., Varoquaux G., (2012) «In Situ Synchrotron Microtomography Reveals Multiple Reaction Pathways During Soda-Lime Glass Synthesis,» *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(5), 1504-1507.
- [45] Taylor T. D., Rowan K. C., (1983), "Melting Reactions of Soda-Lime-Silicate Glasses Containing Sodium Sulfate" *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(12).

- [46] Savard M. E., Speyer R. F., (1993), "Effects of Particle Size on the Fusion of Soda–Lime–Silicate Glass Containing NaCl" *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3), 671-677.
- [47] Sheckler C., Dinger D., (1990), "Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda-Lime-Silica Glass" *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1), 24-30.
- [48] Wentworth C. K., (1922), "A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments" *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392.
- [49] Hrma P., (1985), "Reaction between sodium carbonate and silica sand at $874^{\circ}\text{C} < T < 1022^{\circ}\text{C}$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6), 337-341.
- [50] Jones A. R., Winter R., Florian P., Massiot D., (2005) "Tracing the Reactive Melting of Glass-Forming Silicate Batches by In Situ ^{23}Na NMR" *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(10), 4324–4332.
- [51] Kröger C., Fingas E., (1933), "Die Einwirkung von Quarz und Alkalisilikaten auf Alkalicarbonate" *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 213(1-2), 12-57.
- [52] Howarth J., Maskill W., Turner W., (1933), "The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification", *Journal of the Society of Glass Technology*, 17, 25-50.
- [53] Wilburn F., Thomasson C., (1958) "The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials Part 1. The sodium carbonate–silica system" *J. Soc. Glass Technol.*, 42, 158-175.
- [54] Calas G., Cormier L., Galoisy L., Jollivet, P., (2002), "Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses," *Comptes Rendus Chimie*, 5(12), 831-843.
- [55] Majérus O., Cormier L., Calas G., Beuneu B., (2004), "A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium disilicate glass and melt", *Chemical Geology*, 213(1-3), 89-102.
- [56] Zachariasen W. H., (1932), "The atomic arrangement in glass", *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841-3851.
- [57] Bergeron C., Risbud S., (1984), "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics", Westerville, Ohio: The American Ceramic Society.
- [58] Morey G. W., Bowen N.L., (1925), "J. Soc. Glass Technology", 9, 232-233.
- [59] Bieler B.H., Bunting A.J., (1984), "Batch-free time vs crucible volume and soda type in glassmelting", *Am Ceram Soc Bull*, 11(1405), 63.
- [60] USGS, (1999), "Soda Ash, Sodium Bicarbonate and Sodium Sulfate" *Mineral Yearbook*, U.S., Geological Survey, 837-852.

- [61] Woelffel W., (2015), “Réactivité effective des mélanges vitrifiables granulaires” Université Pierre-et-Marie Curie.
- [62] Potts J. C., Brookover G., Burch O. G., “Melting Rate of Soda-Lime Glasses as Influenced by Grain Sizes of Raw Materials and Additions of Culletts”, *Journal of The American Ceramic Society*, 255(231).
- [63] B. R., (2004), “Modular melting-industrial glass melting process requirements Part 2”, *Am Ceram Soc Bull.*, 85(8), 83.
- [64] Mukerji J., Nandi A.K., Sharma K.D., (1980), “Reaction in container glass batch”, *Am Ceram Soc Bull*, 790(3), 59.
- [65] Manring W.H., Bauer W.C., (1964), “Influence of batch preparation process on the melting and fining of glass” *Glas Ind.*, 354(7), 45.
- [66] Hong K.S, Speyer R.F, (1993) “Thermal analysis of reactions in soda-lime silicate glass batches containing melting accelerants: i, one- and two-component systems,» *J Am Ceram Soc*, 598(604), 76.
- [67] Meechoowas E., Tapasa K., Naknikham U., Jitwatcharakomol T., (2013), “Increasing Alumina To Impove Glass Properties By Batch Modification, “*Suranaree Journal Of Science And Technology*.
- [68] Hrma P., Schweiger M., Humrickhouse C., Moody A., (2010), “Effect of glass-batch makeup on the melting process”*Ceramics – Silikáty*, 3(54), 193-211.
- [69] Mirhadi B., Mehdikhani- B., (2011), “Effect of Batch Melting Temperature and Raw Material on Iron Redox State in Sodium Silicate Glasses” *Journal of the Korean Ceramic Society*, 48(2), 117-120.
- [70] Donald S.D., Swink A.M., Schreiber H.B., (2006), “High-iron Ferric Glass”, *J. Non-Crystalline Solids*, 352(539-43), 6-7.
- [71] Kukadapu K.R., Smith L., (2003), “Moossbauer and Optical Spectroscopic Study of Temperature and Redox Effects On Iron Local Environments in a Fe-doped (0.5 mol%Fe₂O₃) 18Na₂O–72SiO₂ Glass,» *J. Non-Crystalline Solids*, 301(18), 317.
- [72] Weyl W., (1959), “Coloured Glasses”, London: Dawson’s of Pall Mall.

ÖZGEÇMİŞ

2008 yılında Edremit Anadolu Lisesi'nden mezun olmuştur. 2014 yılında Trakya Üniversitesi Kimya bölümünde lisans eğitimini tamamlamıştır. 2015-2017 yılları arasında Kar Porselen/BONNA şirketinde Uzman Mühendis olarak çalışmıştır. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Cam Bilimi ve Teknolojisi programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır ve aynı yıl ŞİŞECAM A.Ş. tarafından başarı bursu almaya hak kazanmıştır. 2019 yılında Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi'nde Uzun Dönem Proje stajyeri olarak staj eğitimini tamamlamıştır. 07.11.2019 tarihinden bu yana Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi'ne bağlı olan Yenişehir Bölge Laboratuvar'ında Yardımcı Araştırmacı olarak çalışmaktadır.

EKLER

Dolomitin tane boyut dağılımı

Elek aralığı (μm)	Dolomit	
	%Ayrımsal	% Toplamlı
1180	17.6	17.6
850	15.7	33.3
500	16.5	49.8
300	9.9	59.7
150	9.3	69.1
125	2.3	71.4
106	1.6	73.1
075	4.1	77.2
Elek altı	23.0	100.0

Kalker tane boyut dağılımı

Elek aralığı (μm)	Kalker	
	%Ayrımsal	% Toplamlı
1180	15.9	15.9
850	16.7	32.6
500	19.6	52.2
300	12.8	65.0
150	12.0	77.0
106	10.3	87.4
75	6.5	93.8
Elek altı	6.2	100.0

Feldspat tane boyut dağılımı

Elek aralığı (μm)	Feldspat	
	%Ayrımsal	% Toplamlı
500	0.2	0.2
300	13.9	14.1
150	47.7	61.8
106	19.7	81.5
75	11.6	93.2
Elek altı	6.8	100.0