T.C.

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM ÜRETİMİNDE KULLANILAN TOPRAK ALKALİ OKSİT MİKTARININ DEĞİŞTİRİLEREK KRİSTALLENME SICAKLIĞININ OPTİMİZE EDİLMESİ

TAYGUN AKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

CAM BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ PROGRAMI

GEBZE

2021

T.C

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM ÜRETİMİNDE KULLANILAN TOPRAK ALKALİ OKSİT MİKTARININ DEĞİŞTİRİLEREK KRİSTALLENME SICAKLIĞININ OPTİMİZE EDİLMESİ

TAYGUN AKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

CAM BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ PROGRAMI

DANIŞMANI

PROF. DR. ERDEM ATAR

GEBZE

2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

OPTIMIZING THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE BY CHANGING THE AMOUNT OF EARTH ALKALI OXIDE USED IN GLASS PRODUCTION

TAYGUN AKAR

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY PROGRAM

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. ERDEM ATAR

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/06/2021 tarih ve 2021/28 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Taygun AKAR' 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. Erdem ATAR

ÜYE : Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Işıl KUTBAY

ONAY

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

ÖZET

Cam üretiminde enerji tasarrufu sağlamak amacıyla yeni kompozisyonlar geliştirilmek istendiğinde; yeni kompozisyonun mevcut ticari kompozisyona kıyasla daha düşük operasyon sıcaklıklarına sahip olması, daha az enerji ihtiyacı gerektirmesi ve kristallenmeye karşı dirençli olması gerekmektedir. Bu nedenle cam kompozisyonu içeriğinde bulunan oksitler incelenmeli ve belirtilen parametreler üzerindeki etkileri belirlenmelidir.

Bu tez çalışması kapsamında, eriyik camın uzun süreler yüksek sıcaklıkta bekletilmesini gerektiren ve bu nedenle kristal oluşumu (devitrifikasyon) ile karşılaşılma ihtimalinin her zaman olduğu düzcam üretimi için en düşük kristallenme sıcaklığına sahip cam kompozisyonun belirlenmesi hedeflenmiştir. Birbirini takip eden üç grup çalışmasının ilk aşamasında cam numunelerine ait kristallenme sıcaklığı ölçüm işlemleri gerçekleştirilmiş ve farklı ∑CaO+MgO miktarı (ağ. % 11, 12, 13 ve 14) içeren seriler içerisinde en düşük kristallenme sıcaklığının ölçüldüğü CaO/MgO oranı (1.95) belirlenmiştir. İkinci aşamada belirlenen cam numuneleri içerisinde oluşan kristallere ait fazlarının belirlenmesi amacıyla öncelikle optik mikroskop ile makro görüntüleme işlemi sonrasında da taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikro yapı görüntülemeleri gerçekleştirilmiştir. Devamında enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile kimyasal içerikleri belirlenen kristalin yapıların faz tanımlaması üçlü faz diyagramları kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, ∑CaO+MgO miktarının 13 ve CaO/MgO oranının 1.95 olduğu cam kompozisyonu; kristallenme sıcaklığı, yüksek sıcaklık viskozite log η:2 değerindeki ve içeriğinde oluşan kristalin çözünmesi için gerekli sıcaklık açısından karşılaştırıldığında ön plana çıktığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Soda Kireç Silika (SKS), Düz Cam, Toprak Alkali Oksitler, Kristallenme Sıcaklığı, Devitrifikasyon.

SUMMARY

If it is desired to develop new compositions for energy saving in glass production; the new composition should have lower operating temperatures, require less energy, and be crystallization resistant compared to the existing commercial composition. For this reason, the oxides in the glass composition should be studied and their effects on the specified parameters determined.

The aim of this work is to determine the glass composition with the lowest crystallization temperature for the production of flat glass, where the molten glass must be kept at a high temperature for a long time and therefore there is always the possibility of crystal formation (devitrification). In the first stage of three consecutive group studies, the crystallization temperature measurements of the glass samples were carried out and the CaO/MgO ratio (1.95 wt%) in which the lowest crystallization temperature was measured among the series containing different amounts of ∑CaO+MgO (11, 12, 13 and 14 wt%) was determined. In the second step, in order to determine the phases of the crystals formed in the glass samples, first of all, microstructure imaging was performed using an optical microscope for macro images, and then scanning electron microscope for micro images (SEM). Subsequently, phase identification of crystalline structures whose chemical contents were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) was done using ternary phase diagrams. When the results are evaluated, the glass composition in which ∑CaO+MgO amount is 13 and the CaO/MgO ratio is 1.95; crystallization temperature, high temperature viscosity log η:2 and the content of the crystal is determined to stand out in terms of the temperature required for dissolving.

Key Words: Soda lime silica glasses, Flat glass, Earth Alkaline Oxides, Liquidus Temperature, Devitrification.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Erdem ATAR'a,

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana daima yol gösteren ve yardımcı olan Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi'nin yardımsever ve donanımlı çalışanlarına, uzun dönem proje stajyeri olarak işe başladığım ve devamında yardımcı araştırmacı olarak devam ettiğim Cam Özellikleri Müdürlüğünün kıymetli çalışanları Dadal ARIBURNU, Türkay YILDIZ, Merve AKDEMİR, Duygu GÜLDİREN, Oktay AYDIN ve eski müdürümüz Fehiman AKMAZ'a, kardeş grubumuz olan Ergitme Kinetiği Müdürlüğünün kıymetli çalışanları Ahmet YILMAZ, Semih BİNAY, müdürü Banu ARSLAN ve eski müdür Mustafa ORAN'a, karakterizasyon çalışmalarını birlikte gerçekleştirdiğim Malzeme Analiz ve Karakterizasyon grubunun kıymetli çalışanı Pelin AKKAYA'a, Yüksek lisans eğitimim sırasında tanışma ve çalışma fırsatı bulduğum, görüş ve düşüncelerine saygı duyduğum sevgili iş arkadaşım Ecem AKIRMAK'a,

Lisans eğitimimde tanıştığım ve tanıdığım süre boyunca desteklerini hep hissettiğim, dramalarıyla hayatımı renklendiren sevgili arkadaşlarım Merve ALKUR ve Eren ÖZMEN'e

Bugüne kadar her türlü maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan, çocukları olduğum için kendimi her zaman şanslı hissettiğim sevgili annem Yıldız AKAR ve babam Cemil AKAR'a ve biricik kardeşim Ceyhun AKAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2.TEORİK İNCELEMELER	4
2.1. Cam Tanımı ve Camsı Dönüşüm	4
2.2. Cam Yapısı	8
2.3. Cam Oluşum Prensibi	11
2.3.1. Tammann Cam Oluşum Teorisi	14
2.3.2. Goldschimitdh Cam Oluşum Teorisi	14
2.3.3. Zachariesen Cam Oluşum Teorisi	15
2.3.4. Sun'ın Cam Oluşum Teorisi	16
2.4. Cam Oluşumunun Kinetik Teorisi	16
2.4.1. Çekirdek Oluşum Hızı	16
2.4.2. Kristal Büyüme Hızı	18
2.4.3. Kristallenme Sıcaklığı	20
2.5. Bileşim ve Özelliklerine Göre Silika Esaslı Camlar	23
2.5.1. Soda Kireç Silika Camlar	24
2.6. Ticari Soda Kireç Silika Düzcam Üretim Yöntemleri	26
2.6.1. Yüzdürme (Float) Yöntemi ile Düzcam Üretimi ve Temel Esasları	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1. Giriş	32

3.2. Numune Hazırlama 33
3.2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cam Kompozisyonlarının Tasarlanması 33
3.2.2. Harman Tartımları 34
3.2.3. Düzcam Numunelerin Elde Edilmesi 36
3.2.4. Cam Kompozisyonlarının Kristallenme Sıcaklıklarının Ölçülmesi 37
3.2.5. Kristallenme Sıcaklıklarının Belirlenmesinde Optik Mikroskop İncelemeleri 40
3.3. Yüksek Sıcaklık Viskozite Log :2'ye Göre Camın Ergime Sıcaklıklarının Belirlenmesi 41
3.4. Kristalin Formların Belirlenmesine Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar 42

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME 43
4.1. Cam Kompozisyonlarına Ait Kristallenme Sıcaklıkları Ölçüm Sonuçları 43
47
4.2. Yüksek Sıcaklık Viskozite (Log :2) Ölçüm Sonuçları 48
4.3. Devitrifikasyon Hatasına Yol Açan Kristal Fazların Belirlenmesi
5.GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER 54

KAYNAKLAR 57
ÖZGEÇMİŞ 60
EKLER 61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
a_0	:	Atomlar arası uzaklık
V	:	Atomların titreşim frekansı
A^o	:	Angström (10^{-10} m)
T_g	:	Camsı dönüşüm sıcaklığı
T_f	:	Erime sıcaklığı
Kcal	:	Kalori
U	:	Kristal büyüme hızı
r_c	:	Kritik yarıçap değeri
T_{liq}	:	Kristallenme sıcaklığı
m	:	Metre
$\prod$	:	Pi sayısı
sn	:	Saniye
cm	:	Santimetre
ΔG	:	Serbest enerjideki değişim
T	:	Sıcaklık (^oC)
W*	:	Sistemdeki net serbest enerji değişimi
η	:	Viskozite
r	:	Yarıçap değeri
EDS	:	Enerji dağılımlı spektrum
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
UV	:	Morötesi ışınlar

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	a) Kristal SiO2, b) Amorf SiO2.	4
2.2:	Kristalin ve amorf yapılı malzemelere ait X-ışınları difraksiyon paternleri (XRD).	5
2.3:	Camsılaşma özelliği gösteren amorf ve kristalin malzemelere ait sıcaklık entropi ilişkisi.	6
2.4:	Silisyum-oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü.	9
2.5:	Köprü kuran oksijen bağları şematik gösterimi.	10
2.6:	Köprü kurmayan oksijen bağları şematik gösterimi.	10
2.7:	Silikat camlar içerisinde Na ve Ca iyonların yerleşimi.	11
2.8:	Silikat camlar içerisinde Al^{+3} iyonunun bağlanma davranışının şematize gösterimi.	12
2.9:	Cam oluşum teorileri ve temel içerikleri.	14
2.10:	Çekirdeklenme sırasındaki toplam enerji değişimi.	19
2.11:	Çekirdek ve Kristal Büyüme Hızının sıcaklık ile değişimi	21
2.12:	Camlarda görülen faz dönüşümleri.	22
2.13:	SiO2-Na2O-CaO üçlü sistemine ait faz diyagramı.	23
2.14:	Silika'ya ait kristalin formları (polimorfları); Kuvarz (sol), Tridimit (orta), Kristobalit (sağ).	25
2.15:	Düz cam üretim fırını, Eritme ve Dinlendirme tankları.	30
2.16:	Spout ve kalay banyosu şematik gösterimi.	31
3.1:	Cam numunelerin elde edilmesinde uygulanan üretim yöntemine ait akış şeması.	39
3.2:	Platin potalara ait şematik gösterim.	40
3.3:	Gradyanlı sıcaklık fırını şematik gösterimi.	41
3.4:	Gradyanlı tüp fırın içerisindeki sıcaklık dağılımı.	41
3.5:	Gradyanlı tüp fırına ait görsel.	42

4.1: ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz camların, toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranına bağlı olarak kristallenme sıcaklıklarındaki değişim. 46

4.2: ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz camların, toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranı 1.95 olan kompozisyonarına ait viskozite log η: 2'ye karşılık gelen sıcaklık değerleri. 50

4.3: ∑CaO+MgO=11, b) ∑CaO+MgO=12, c) ∑CaO+MgO=13 ve d) ∑CaO+MgO=14 serilere ait optik mikroskop görüntüleri (500 µm büyütme oranı). 53

4.4: a) ∑CaO+MgO=11, b) ∑CaO+MgO=12, c) ∑CaO+MgO=13 ve d) ∑CaO+MgO=14 serilere ait SEM görüntüleri (100 µm, x250 büyütme oranı). 53

4.5: SiO_2-Na_2O-CaO üçlü faz diyagramı. 55

4.6: SiO_2-MgO-CaO üçlü faz diyagramı. 56

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Cam oluşumunda kullanılan bazı inorganik bileşimler.	8
2.2:	Başlıca cam ağ yapısını oluşturan bileşiklere ait yarıçap oranları	16
2.3:	Kristal bileşiklerinin özellikleri.	24
2.4:	EN 572 - 1 standardı içerisinde belirtilen soda kireç silika cam kompozisyon aralıkları.	27
2.5:	Şişecam ve farklı firmalara ait soda kireç silika renksiz düz cam kompozisyonları.	32
3.1:	Tasarlanan cam kompozisyonu içerisinde yer alan toprak alkali oksitlerin ağ. % bulunma oranları.	36
3.2:	Hammaddelere ait kimyasal analiz (XRF) sonuçları.	37
3.3:	∑CaO+MgO=13 ve CaO/MgO=2 olan kompozisyona ait hedef cam kompozisyonu ve harman tartımları.	38
4.1:	CaO/MgO oranı 1.95 olan ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz cam kompozisyonlarında yer alan SiO_2, CaO ve MgO miktarları ve yeniden kristallenme sıcaklıkları.	47
4.2:	CaO/MgO oranı 1.95 olan ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz camlarda oluşan kristalin yapıların EDS analiz sonuçları.	54

1. GİRİŞ

Cam üretimi yüksek enerji kullanımını gerektiren aşamalar içermektedir. Kullanılan enerjinin yaklaşık %70-80'i harmanın ergitilmesi ve kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi için kullanılmaktadır [1], [2]. Erime ve afinasyon işlemleri için gerekli enerji miktarı camın kimyasal kompozisyonu ile yakından ilişkilidir [1], [3], [4]. Bu sebepten ötürü günümüzde enerji tüketimini azaltan kompozisyonların tasarlanması ve geliştirilmesi önem kazanmaktadır [2]. Ancak, yeni bir kompozisyon tasarlanmak istenildiğinde, kompozisyonun cam üretimi için önemli parametreler üzerindeki etkisi iyi bilinmelidir. Bunlar; kristallenme sıcaklığı, viskozite, tavlama ve yumuşama sıcaklığı gibi cam üretim sürecinin bütününü etkileyen önemli parametrelerdir [5], [6]. Kristallenme sıcaklığı cam üretiminde ve düşük enerji tüketimi amaçlanan kompozisyon tasarımlarda oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Yeni kompozisyon tasarımının kristalleşmeye karşı dirençli olması, düşük operasyon sıcaklıklarına sahip olması ve mevcut ticari kompozisyonlara kıyasla daha az enerji ile üretilmesi gerekmektedir [5].

Soda kireç silika camları tüm cam sistemleri içerisinde en çok üretilen camlardır. Çünkü düşük maliyetli soda (Na_2O), kireç ($CaCO_3$) ve kum (SiO_2) hammaddelerinin bir araya getirilerek yaklaşık 1400-1500 °C'de eritilmesi ile yüksek hızlarda ve düşük maliyetlerde ürün elde etmek mümkündür [1]. Soda kireç camlarının iskelet yapısını oluşturan, cam yapıcı ana oksit (ağ yapıcı oksit) SiO_2'dir. Ağ yapıcılar, oksijen iyonları ile beraber polihedral ağ yapısı oluşturma özelliğine sahiptirler [7]. Soda kireç silika camları temel alındığında camın ağ yapısını merkezinde silisyum (Si^{+4}) iyonu bulunan ve çevresinde kovalent bağlar ile bağlı oksijen iyonlarının yer aldığı tetrahedral birim hücreler oluşturmaktadır. Silisyum iyonunu çevreleyen oksijen iyonları, birim tetrahedral yapının elektriksel yükünü nötralize etmek amacıyla yapı içerisindeki diğer iyonlarla veya tetrahedral birimler arasında çeşitli bağlar kurmaktadır. İki tetrahedral birim hücreyi birbirine bağlayan oksijen iyonlarına köprü kuran oksijen iyonları ve bu bağlarada köprü kuran oksijen bağları denmektedir [1], [4], [8], [9], [10]. Tetrahedral hücreleri arasında oluşan bağlar, kimyasal dayanımı yüksek sıkı bir yapı oluşturur. Bu yapının erime sıcaklığı oldukça yüksektir. Ticari olarak ekonomik cam üretimini mümkün kılabilmek amacıyla cam kompozisyonuna ağ yapıyı düzenleyici alkali oksitler ilave edilmektedir. Alkali oksitler (Na_2O ve K_2O), oksijen ile iyonik bağ

yaparak camın ağ yapısındaki mevcut köprü kuran oksijen bağlarını yıkarlar. Bu sayede erime sıcaklıkları düşürülür [3]. Erime sıcaklığındaki düşüşün yanında camın kimyasal dayanımınında azalmaya neden olurlar. Ekonomik olarak üretilebilir ve kimyasal etkilere dayanıklı cam üretimini mümkün kılabilmek amacıyla yapıya CaO ilavesi yapılır. Ancak belirli miktarın üzerinde CaO kullanımı cam üretimi açısından önemli bir parametre olan kristallenme sıcaklığını yükseltmektedir [1], [9], [11]. Bu durum özellikle düz cam üretimi gibi eriyik camın yüksek sıcaklıklarda uzun süreler bekletilmesini gerektiren uygulamalarda önemli bir sorun haline gelmektedir. Kristallenme sıcaklığındaki artışı önlemek için yapıya bir miktar MgO eklenmektedir [5], [12]. Magnezyum oksit (MgO) ağ yapıyı düzenleyici oksitler ve ara oksitler arasında yer almaktadır. Mg-O bağlarının Ca-O bağları ile kıyaslandığında daha kovalent karakterde olduğu bilinmektedir [2]. Daha düşük atomik çapa sahip olması nedeniyle oksijen üzerinde polarizasyon etkisine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde kristallenme sıcaklığını azaltıcı etki gösterir.

Günümüzde düz cam, ergimiş camın yüksek sıcaklıktaki kalay eriyiğinin üzerine dökülerek kaydırılması ile cam şerit olarak elde edilmektedir (Float Yöntemi) [4]. Düz cam üretim fırını, eritme ve dinlendirme tankı olmak üzere iki ana bölümden oluşur. Ergime ve afinasyon işlemleri aynı tank içerisinde yaklaşık 1450°C'de gerçekleşir. Bu aşamada eriyik cam, içerisindeki gazlardan arındırılmış ve istenilen homojenite elde edilmiş olarak fırının dinlendirme havuzu bölgesine alınır. Eritme tankı içerisinden yüksek sıcaklıklarda çıkan ergiyik cam sıvısı, şekillendirme işlemi için uygun sıcaklık değerlerine getirilmelidir. Çünkü yüksek sıcaklıkta şekillendirilen cam şeklini koruyamayacak, istenilen kalınlıklarda ve şekilde düzcam eldesi mümkün olmayacaktır. Bu nedenle eritme tankından yüksek sıcaklıklarda gelen cam sıvısı, dinlendirme tankında homojen bir sıcaklık değerine ulaşması sağlanmalıdır. Dinlendirme havuzu (Forehearth) sıcaklığı cam eriyiği içerisinde kristal oluşumuna engel olacak bir sıcaklıkta yani kristallenme sıcaklığı üzerinde tutulmalı ve şekillendirme işlemi öncesinde termal homojenitenin sağlanması için belirli bir süre bekletilmelidir.

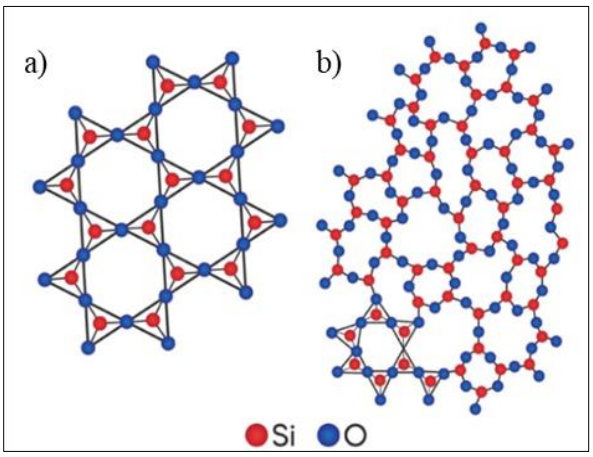
Yukarıda verilmeye çalışılan literatür bilgisi doğrultusunda bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında soda kireç düz camların üretiminde kristallenme sıcaklığının etkilenerek, cam üretiminde enerji tasarrufu sağlamaya yönelik olarak düz cam kompozisyon tasarımında en uygun toplam toprak alkali oksitlerin (MgO ve CaO)

miktarlarının ve CaO/MgO oranlarının deneysel olarak belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılması planlanmaktadır. Cam kompozisyonundaki toplam alkali oksit miktarlarında yapılacak değişikliklerin kristallenme sıcaklığı üzerindeki etkisi; ASTM C829-81 gradyanlı fırın [5], standardında verilen prosedürlere uygun olarak belirlenecektir. Farklı kompozisyonlardan elde edilen cam numuneleri içerisindeki kristalin fazların görüntülenmesi öncelikle optik mikroskop ve ardından taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilecek ve kristalin yapıların kimyasal içerikleri enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) analiz yöntemi kullanılarak karakterize edilecektir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Cam Tanımı ve Camsı Dönüşüm

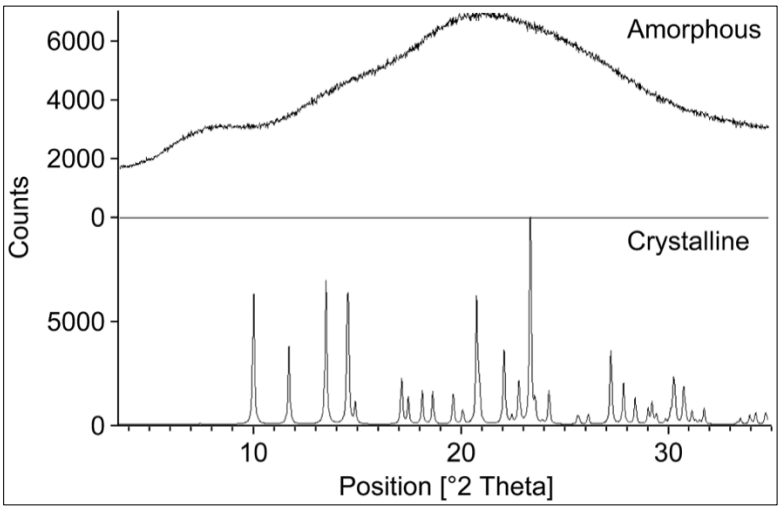
Cam, farklı kompozisyonlardaki limitsiz sayıda malzemenin eriyik halinden katı haline kristallenme olmadan soğutulan ve camsı dönüşüm gösteren formuna verilen genel bir isimdir [13], [14]. Bugüne kadar yapılan tanımlamaların birçoğu genellikle camın fiziksel özellikleri ve üretim yöntemleri esas alınarak yapılmıştır. Günümüzde hala geçerliliğini koruyan ve en genel kabul almış cam tanımı Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (ASTM) tarafından yapılmış ve "Cam, ergimiş durumdan katı hale kristallenme olmadan soğuyabilen inorganik ergime ürünü." olarak belirtilmiştir [15]. Bir malzeme olarak camın daha iyi anlaşılabilmesi için kristalin ve amorf malzemelere ait yapısal farklılıkların iyi bilinmesi gerekmektedir. Şekil 2.1'de [7] silisyum dioksit'e ait kristalin ve amorf formunun görseli verilmiştir.



Şekil 2.1: a) Kristal SiO_2, b) Amorf SiO_2 .

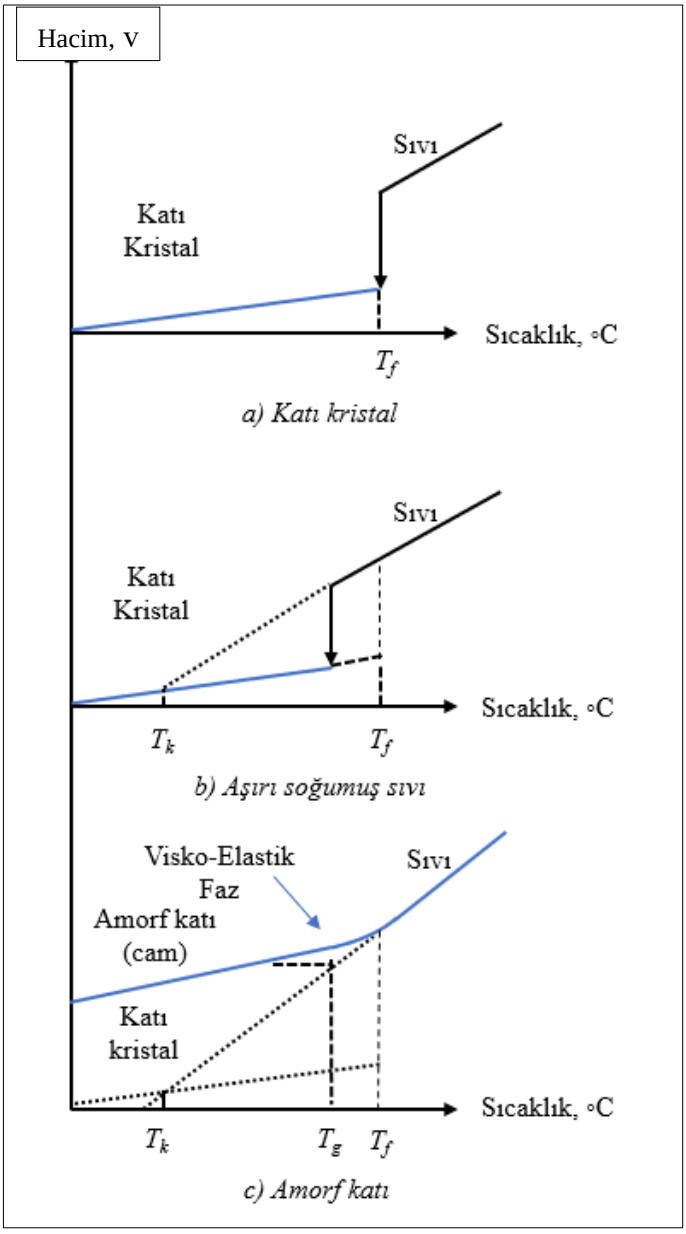
Kristal yapılar üç boyutlu düzlemde periyodik tekrar gösteren bir yapıdan oluşmaktadır. Amorf yapılar ise üç boyutlu düzlemde serbest bir dağılıma sahip olup, periyodik olarak tekrar eden yapılar içermemektedir [16]. Kristalin ve amorf yapılar arasındaki bu farklılıklar X ışınları saçılımı ile açıklanabilmektedir. Atomların periyodik olarak tekrar ettiği bir yapıda latis yüzeylerine X ışını gönderildiğinde, X ışınları belirli bir yönde saçılım göstermektedir. Tek tip kırılma açısı ile aynı yönde

saçılım gösteren ışınlar, dedektörler tarafından yüksek yoğunlukta algılanmaktadır ve grafik üzerinde pik şeklinde görülmektedir. Ancak periyodik tekrar içermeyen amorf malzemelerde, yüzeye gönderilen X ışınları serbest dağılıma sahip atomlar tarafından birçok farklı yönde saçılmaktadır ve bu sebepten ötürü dedektör tarafından çok düşük yoğunluklarda algılanmaktadırlar. Bu durum amorf malzemelerin, kristalin malzemelerden farklı olarak grafik üzerinde tek ve belirgin bir pik yerine geniş bir eğri oluşturmalarına sebep olmaktadır [17]. Şekil 2.2'de [18] kristalin ve amorf yapılı malzemelere ait X ışını kırınım yöntemiyle (XRD) elde edilen paternleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Kristalin ve amorf yapılı malzemelere ait X-ışınları difraksiyon paternleri (XRD).

Bir malzemenin camsı faz oluşturabilmesi için, malzemenin camsı dönüşüm özelliği göstermesi gerekmektedir. Camsı dönüşüm olgusu literatürde genellikle malzemenin sıcaklık değişimine paralel olarak spesifik hacminde meydana gelen değişikliklerin gözlendiği grafikler üzerinde açıklanmaktadır. Şekil 3'te verilen grafik herhangi bir malzemeye ait spesifik hacim – sıcaklık değişimini göstermektedir. Verilen grafikte herhangi bir malzemenin sıvı fazını temsil eden alan, o malzemeye ait erime sıcaklığının (T_f) çok üzerinde bir sıcak değerinde belirli bir sıvı hacmini temsil etmektedir. Söz konusu sıvı faz soğutulduğunda, eriyik içerisindeki atomik yapılar yavaşça değişime uğramaktadır ve tutulduğu sıcaklığa özgü bir karakterde davranış sergilemektedir [15]. Şekil 2.3'te [1] verilen grafik, camlaşma özelliği gösteren bir sıvının, soğutulduğunda sıcaklığa bağlı olarak spesifik (özgül) hacminde meydana gelen değişmeyi göstermektedir.



Şekil 2.3: Camsılaşma özelliği gösteren amorf ve kristalin malzemelere ait sıcaklık entropi ilişkisi.

Kristalin malzemelerde (a) erime sıcaklıklarının altındaki bir sıcaklığa soğutma işlemi uygulandığında eriyik içerisindeki atomlar periyodik olarak birbirini tekrar eden düzenli yapılar oluşturmaktadır ve bu olay neticesinde hacminde azalma gözlenmektedir.

Sıvı fazın, kristal oluşumuna imkan tanımayacak soğutma hızıyla erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklık değerine soğutulmasıyla oluşan yeni yapıya "aşırı soğutulmuş sıvı" (b) denilmektedir. Aşırı soğutulmuş sıvı içerisinde ki yapısal

düzenlenmeler soğutma işlemi boyunca devam etmekte ancak hacminde ani bir düşüş gözlenmemektedir. Devam eden soğutma uygulaması aşırı soğutulmuş sıvı fazın viskozitesinde artışa neden olacaktır ve bu durum, yapı içerisindeki atomların mobilitesinin azalmasına neden olurken, atomların denge konumuna ulaşmaları için gerekli sürede gecikmeye neden olacaktır. Bu gecikmeden ötürü belirli bir sıcaklık aralığında aşırı soğutulmuş sıvı faz son halini almaktadır ve sıcaklıktan bağımsız "camsı faz" oluşmaktadır. Malzemenin visko-elastik yapısının elastik yapıya tamamen dönüştüğü sıcaklık aralığına camsı dönüşüm sıcaklığı denir ve Tg ile gösterilir. Camsı dönüşümün gerçekleştiği belirgin bir sıcaklık aralığı yoktur. Kurgusal (fictive sıcaklık) olarak da isimlendirilen camsı dönüşüm sıcaklığı kinetik bir faktör olarak soğutma hızı ile bağıntılıdır ve hızlı ve yavaş soğutma işlemine göre değişmektedir. Hızla soğutulan cam sistemlerinde camsı dönüşüm sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, yavaş soğutma işlemi uygulanan sıvılarda daha düşük camsı dönüşüm sıcaklığı elde edilmektedir [15].

Bu aşamada atomlar soğutma işleminin hızla yapılması nedeniyle latis konumlarına geçmeleri için gerekli süreyi sağlayamaz ve amorf yapıyı oluştururlar. Bu nedenden ötürü cam malzemeler çoğunlukla amorf katı yerine aşırı soğutulmuş sıvılar olarak tanımlanmaktadırlar [16].

Kristalin malzemeler düzenli atomik dağılım gösterdikleri için yapıyı bir arada tutan molekülerler arası kuvvetler homojen dağılım göstermektedir. Bu nedenle yapıya belirli bir termal enerji verildiğinde moleküller arası bağları kırmak mümkündür. Ancak amorf malzemeler düzensiz atomik yapı göstermelerinden ötürü moleküller arası mesafe malzeme boyunca değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla amorf yapıyı bir arada tutan moleküler kuvvetler malzeme boyunca homojenlik göstermemektedir ve moleküller arası bağların kırılabilmesi için gerekli termal enerji belirgin değildir. Bu nedenle amorf malzemeler belirli bir sıcaklık değerinde erimek yerine geniş bir sıcaklık aralığında yumuşama özelliği göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında veya altında ki sıcaklıklarda bekletildiklerinde amorf yapıyı oluşturan moleküller düzenli bir dağılım göstererek kristal oluşturma eğilimi gösterirler [19].

2.2. Cam Yapısı

Cam malzemeler inorganik ve organik yapılı polimer malzemelerden oluşmaktadır. Organik camlar ısıya dayanıklı polimer malzemelerdir ve polisterine, polikarbonat vb. polimerlerden elde edilirler. Ticari olarak üretilen birçok cam ve ileri teknolojik camlar inorganik camlardır [1], [9]. Cam oluşumunda kullanılan inorganik bileşikler Tablo 2.1'de [1] verilmiştir.

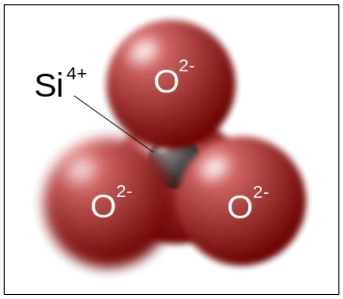
Tablo 2.1: Cam oluşumunda kullanılan bazı inorganik bileşimler.

Kalkojeniler	S, Se, Bi, Ge
Oksitler	
• Ağ Yapıyı Oluşturan Oksitler	B_2O_3, SiO_2, P_2O_5, GeO_2
• Ağ yapıyı Düzenleyen Oksitler	Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO, MgO
• Ara Oksitler	BeO, Al_2O_3, TiO_2, Zr_2O_3, Sn_2O_3, PbO
Halojenler	BeF, ZnCl
Selenitler	Tl, Sn, Pb, Si, P, Bi, As, Sb
Tellüritler	Tl, Sn, Pb, B, As, Sb, Ge
Karbonatlar	K, Mg

Günlük hayatta sıklıkla kullanılan ticari camlar oksit esaslı inorganik camlardır. Oksit camlar genel olarak üç ana başlık altında incelenmektedir. Cam yapısının ana ağ yapısını oluşturan, soğutulduklarında camsı yapı oluşumuna izin veren oksitler, ağ yapıyı oluşturan oksitler olarak isimlendirilmiştir. Ağ yapıyı oluşturma özelliği göstermeyen ancak ağ yapıya istenilen özelliklerin elde edilebilmesi amacıyla ilave edilen oksitler, ağ yapıyı düzenleyici oksitler olarak isimlendirilmektedir. Temel ağ yapısını oluşturmayan ancak ağ yapıyı oluşturan oksitlerin oluşturdukları sisteme dahil olan oksitlere ise ara oksitler denmektedir [1], [8], [9], [17].

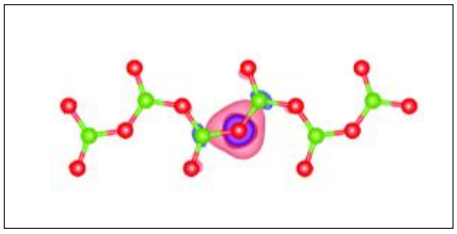
Ağ yapıcı oksit olarak SiO_2 'in kullanıldığı camlara silikat camları denmektedir. Silikat camlar merkezinde Si^{+4} katyonu ve onu çevreleyen dört adet O^{-2} iyonundan oluşan bir tetrahedral ve tetrahedral birimlerin arasında köprü kuran oksijenlerin olduğu üç boyutlu bir yapıya sahiptir [1], [10], [11]. Tek bir tetrahedral $(SiO_4)^{4-}$

iyonunu sembolize eder. Şekil 2.4'te [20] birim tetrahedral yapıya ait görsel verilmiştir.



Şekil 2.4: Silisyum-oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü.

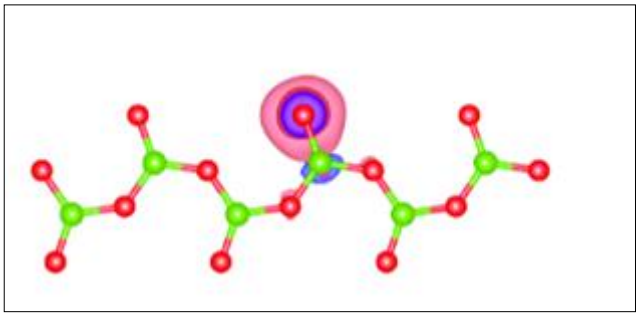
$(SiO_4)^{4-}$ tetrahedronu yapısında bulunan oksijen iyonlarının başka bir tetrahedron yapısındaki oksijen ile birleşmesi sonucunda camın ağ yapısı oluşur [1], [8], [9]. İki tetrahedron arasında köprü oluşturan oksijen iyonlarına köprü kuran oksijenler denir. Şekil 2.5'de [7] köprü kuran oksijen bağlarına ait görsel verilmiştir. Birim tetrahedron, merkezinde +4 yüklü katyon ve onu çevreleyen -8 yüklü oksijen iyonu sebebiyle elektrostatik olarak negatiftir. Tetrahedron birim hücreleri köprü kuran oksijen bağları sayesinde oksijen iyonlarını paylaşarak elektrostatik açıdan denge durumuna ulaşmaktadır. Bu durum yapının çeşitli etkilere karşı dayanıklılığını arttırmaktadır.



Şekil 2.5: Köprü kuran oksijen bağları şematik gösterimi.

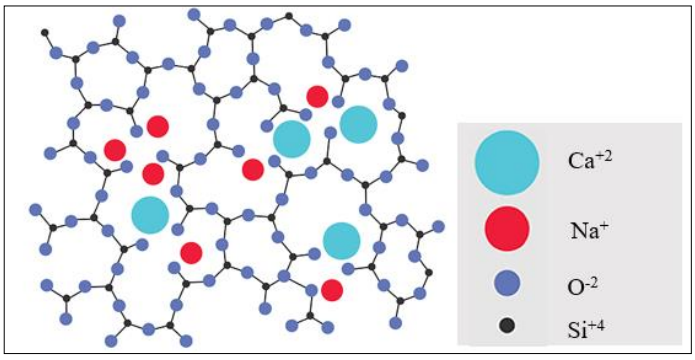
Ancak yüksek miktarlarda köprü kuran oksijen bağlarının mevcudiyeti, güçlü kovalent bağlara sahip tetrahedron birimlerini ergitmek için gereken enerji tüketimini arttırmaktadır. Camın ekonomik olarak üretilmesini mümkün kılmak ve istenilen özellikleri sağlayabilmek amacıyla cam yapısına ağ yapıyı düzenleyici oksitler ilave edilmektedir [15]. Ağ yapıyı düzenleyici oksitler; alkali (Li_2O, Na_2O ve K_2O) ve toprak alkali oksitler (CaO ve MgO)'dir.

Amorf bir malzeme olan cam yapısı içerisindeki Si-O ile O-O bağları arasındaki mesafeler farklılık göstermektedir. Bu durum sonucunda yapı içerisinde farklı simetriler oluşur ve atomlar arasındaki uzaklıklar değişkenlik gösterir. Ağ yapıyı düzenlemek amacıyla yapıya ilave edilen alkali ve toprak alkali oksitler, atomlar arası düzensiz mesafeler nedeniyle oluşan boşluklara yerleşir [21], [22]. Bu esnada tetrahedral üniteleri birbirleri ile bağlayan köprü kuran oksijen bağları yıkılır. Şekil 2.6'da köprü kurmayan oksijen bağlarının şematik gösterimi verilmiştir [7].



Şekil 2.6: Köprü kurmayan oksijen bağları şematik gösterimi.

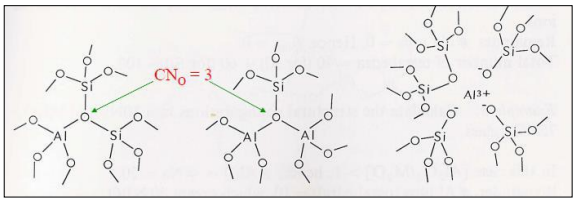
Yeni oluşan bağlar iyonik karakterli ve zayıf bağlardır. Bu sayede cam yapısı zayıflar ve daha düşük sıcaklıklarda silikat camların üretimine olanak sağlanır [1], [9]. Son durumda yapı içerisine ilave edilen ağ yapıyı düzenleyici oksitlerin yapı içerisindeki dağılımları Şekil 2.7'de paylaşılan görselde gösterilmektedir [7].



Şekil 2.7: Silikat camlar içerisinde Na ve Ca iyonların yerleşimi.

Silikat camlarında ara oksit olarak periyodik tablonun 3A grubu oksitleri (Al_2O_3) kullanılır. Ara oksit olarak kullanılan Al_2O_3; iyon çapının küçük olması ve

hem kovalent (asidik) hem iyonik (bazik) bağ oluşturması nedeniyle ağ yapısını destekleyici bir etki göstermektedir. Amfoter oksit (asit ve baz ile reaksiyona girebilen oksit) olan Al_2O_3, $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedronuna benzer özellikte $(Al_2O_3)^{5-}$ oluşturma eğilimindedir ve bu nedenle SiO_2'ye benzer özellikler göstermektedir [11], [12]. Ara oksit olarak kullanılan Al_2O_3 'ın cam sistemi içerisindeki bağlanma davranışı Şekil 2.8'de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.8: Silikat camlar içerisinde Al^{+3} iyonunun bağlanma davranışının şematize gösterimi.

2.3. Cam Oluşum Prensipleri

Ergime sıcaklığında ki bir sisteme ilave termal enerji verildiğinde, sistemin sıcaklığı değişmez ve verilen enerji atomların latis konumlarından hareket etmesi için kullanılmaktadır. Sistemin iç enerjisinde meydana gelen bu artış füzyon ısısı veya ergime için gerekli ısı olarak bilinmektedir. Ergime sonucu oluşan sıvı fazın soğutulması durumunda bu aşamaların tam tersi gerçekleşmektedir [6].

Katı kristalin yapıların, belli bir sıcaklık değerinde (ergime sıcaklığı, T_m) artan termal enerji ve atomik titreşimler nedeniyle mevcut latis yapısı değişmektedir. Bu değişim kristale ait latis yapısının yok olması ve mevcut şeklini kaybederek sıvı fazına geçmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Erime sıcaklığında elementleri bulundukları latis konumlarından hareket ettirecek ilave enerji verilmedikçe sistemin denge konumunda olduğu kabul edilmektedir. Denge konumunda kristal yapılar büyümemekte veya tamamen ergimemektedir [15].

Kristalin olmayan (vitrus, camsı veya amorf) katıların soğutulması esnasında yukarıda belirtilen aşamalardan farklı bir süreç işlemektedir. Örneğin silika camlar, soğutma işlemi sırasında viskozitenin hızla yükselmesi nedeniyle üç boyutlu serbest bir ağ yapısı oluşturma eğilimindedir. Artan viskozite etkisiyle atomların mobilitesi

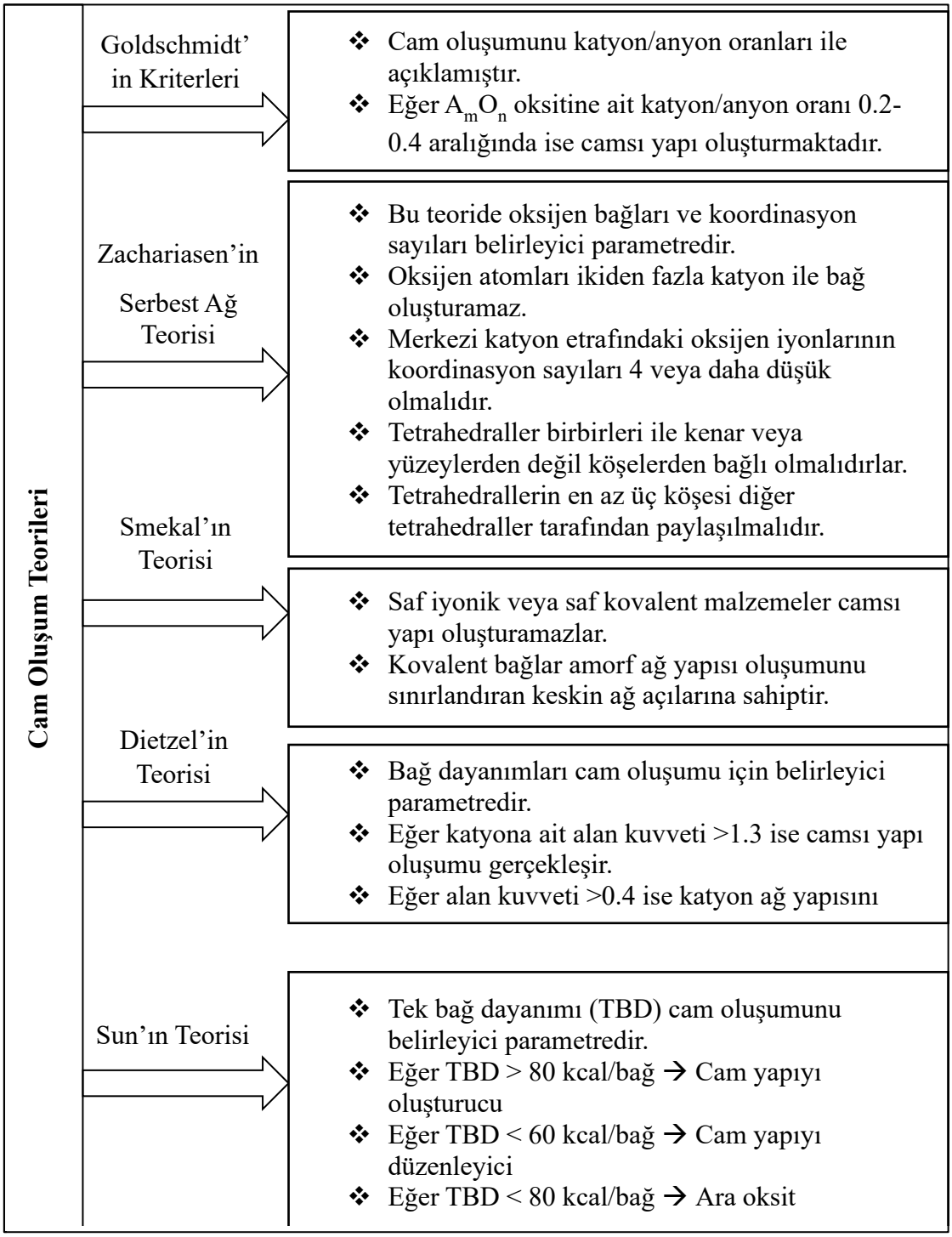
azalmakta ve bu nedenle atomların latis konumlarına yerleşmeleri için gerekli süre sağlanmamaktadır. Bu sebeplerden ötürü cam oluşumu kritik olarak soğutma oranları ile ilişkilendirilmektedir.

Camsı yapıların oluşumunu açıklamak amacıyla yapısal ve kinetik teoriler geliştirilmiştir. Yapısal teoriler, camsı yapıyı oluşturan elementlerin özelliklerini belirtmekte ve kinetik teori ise cam oluşumu için gerekli soğutma oranlarını açıklamaktadır. Cam oluşumunu açıklamaya yönelik farklı zamanlarda çeşitli teoriler ortaya atmıştır. Bu teoriler içerisinde en gerçekçi olan ve günümüzde hala kabul gören teori Zachariesen'e ait "Serbest bağlanma teorisi" 'dir.

Oksit esaslı camların cam oluşturma eğilimleri için önerilen teoriler,

- Tamman Teorisi
- Goldschmit Teorisi
- Zachariassen Teorisi
- Smekal'ın Teorisi,
- Sun Teorisi şeklindedir.

Cam oluşum kinetiğinin açıklandığı çeşitli teoriler Şekil 2.9'da verilen görsel içerisinde özetlenmiştir [38].



Şekil 2.9. Cam oluşum teorileri.

2.3.1. Tammann Teorisi

Eriyik bir malzemenin kristallenme eğilimi üzerine gerçekleştirilen ilk araştırmalar ve ortaya atılan teoriler Tammann tarafından yapılmıştır. Yaptığı gözlemler sonucunda ergime sıcaklığında kısmen daha yüksek viskoziteye sahip malzemelerin kristal oluşturma eğilimlerinin daha düşük olduğunu belirtmiştir [1], [10]. Malzemelerin ergime sıcaklıklarındaki viskozite değerlerinin aşağıda belirtilen iki parametre üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Bu parametreler,

- Birim zamanda oluşan çekirdek sayısı
- Çekirdeklerin lineer büyüme hızları(cm/s^{-1})'dir [8].

Bu iki parametre de soğuma hızına bağlıdır.

2.3.2. Goldschmit Teorisi

Cam yapısını açıklamaya yönelik en basit yaklaşımı Goldschmit yapmıştır. Goldschmit kristal bir yapı içeriğindeki iyon boyutlarının önemli bir rol oynadığını belirtmiştir. Bir oksit yapısı içerisindeki katyon boyutunun anyon boyutuna oranının (r_k:r_a) 0.2-0.4 aralığında olduğu durumlarda camsı yapının oluşturduğunu ortaya koymuştur [9]. Bu koşulun SiO_2, B_2O_3 ve P_2O_5 için uygulanabilir olduğu görülmüştür [10]. Goldschmit'in teorisi doğrultusunda başlıca cam yapısını oluşturan bileşiklere ait bilgilendirmeler Tablo 2.2'de verilmiştir [15].

Tablo 2.2: Başlıca cam ağ yapısını oluşturan bileşiklere ait yarıçap oranları.

Bileşik	Yarıçap oranları (r_k:r_a)
SiO_2	r_{Si}:r_O = 0.39 A° : 1.4 A° ≈ 0.28
B_2O_3	r_B:r_O = 0.20 A° : 1.4 A° ≈ 0.15
P_2O_5	r_P:r_O = 0.34 A° : 1.4 A° ≈ 0.25
GeO_2	r_{Ge}:r_O = 0.44 A° : 1.4 A° ≈ 0.31
BeF_2	r_{Be}:r_F = 0.34 A° : 1.36 A° ≈ 0.25

*1 A° = 10^{-8} cm

2.3.3. Zachariesen Teorisi

Zachariesen ortaya attığı hipotez ile cam yapısı içerisindeki atomların birbirlerine kristalin yapılardakine benzer kuvvetlerin etkisi ile bağlandığı varsayılmıştır. Kristalin yapıların aksine, cam içerisindeki atomlar üç boyutlu ağ yapısı içerisine genişlemiş bir şekilde dağılmıştır [1], [12]. Bu nedenle x-ışını kırınımı analizi ile elde edilen sonuçlarda yapının kristal yapılardan farklı olarak asimetri gösterdiği görülmektedir. Kristal terminolojisi kullanıldığında, camın ağ yapısı çok sayıda atom içeren çok büyük birim hücreler ile karakterize edilmektedir [23].

Zachariesen hipotezinde bir yapının cam oluşturabilmesi için dört parametre ortaya koymuştur.

i) Oksijen atomları ikiden fazla katyon ile bağ oluşturamaz.

ii) Merkezi katyon etrafındaki oksijen iyonlarının koordinasyon sayıları 4 veya daha düşük olmalıdır.

iii) Tetrahedraller birbirleri ile kenar veya yüzeylerden değil köşelerden bağlı olmalıdırlar.

iv) Tetrahedrallerin en az üç köşesi diğer tetrahedraller tarafından paylaşılmalıdır [12], [14].

2.3.4. Sun Teorisi

Sun'ın teorisine göre bağ dayanımları cam oluşumunu açıklamak için yeterli kriter olarak görülmüştür. Bu teori, eriyik içerisindeki güçlü bağların varlığı sayesinde soğuma süresince atomların yeniden organize olarak kristalin yapıyı oluşturmasına imkan tanımadığını ve böylelikle camsı yapıları oluştuğunu belirtmiştir [1], [12].

- Tek bağ dayanımı (TBD) cam oluşumunu belirleyici parametredir.
- Eğer TBD > 80 kcal/bağ → Cam yapıyı oluşturucu
- Eğer TBD < 60 kcal/bağ → Cam yapıyı düzenleyici
- Eğer TBD < 80 kcal/bağ → Ara oksit

2.4. Cam Oluşumunun Kinetik Teorisi

Bir çok malzemenin sıvı fazı soğultulduğunda kristal faz oluşturduğu bilinmektedir. Camsı fazın oluşabilmesi için yüksek soğutma hızına ihtiyaç duyulmaktadır. Cam oluşumunun kinetiğini açıklamak amacıyla camsı faza geçiş için gerekli soğutma oranı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda herhangi bir sıvı fazın, yapı içerisinde kristal oluşumuna engel olacak uygun soğutma hızlarında soğutulduklarında camsı form alabildiği görülmüştür.

Kristal oluşumunun ilk aşaması için sıvı faz içerisinde belirli yoğunlukta çekirdek oluşumuna ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci aşamada ise mevcut çekirdeklerden kristallerin büyümesi gerçekleşmektedir.

2.4.1. Çekirdek Oluşum Hızı

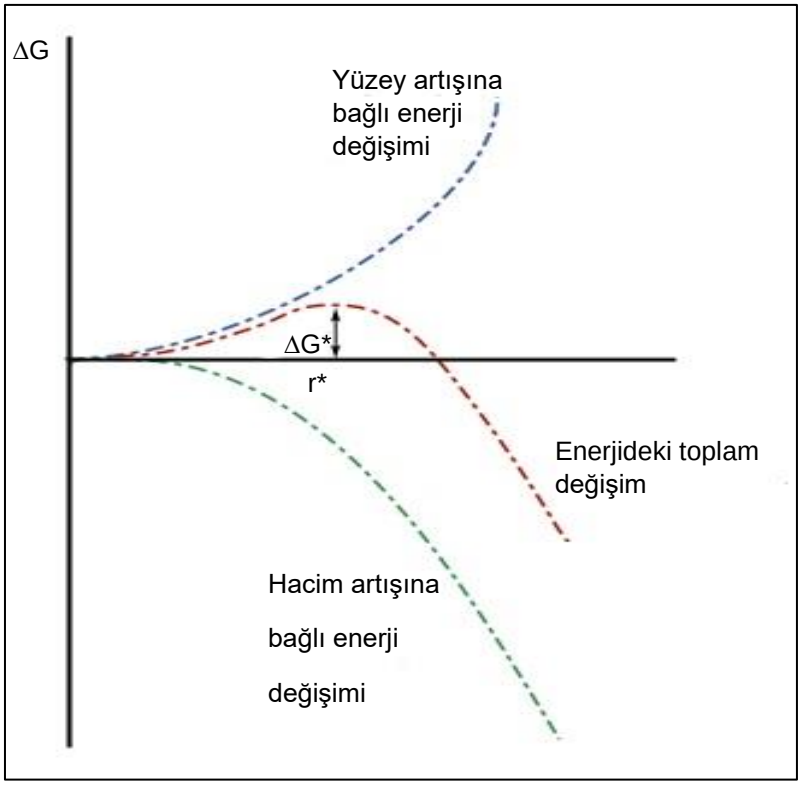
Bir kristalin oluşumu için gerekli ilk adım çekirdek oluşumudur. Tıpkı kristalin yapılarda olduğu gibi çekirdek yapısında da atomların periyodik olarak tekrar ettiği düzenli bir yapı görülür. Ancak kristalin yapılardan farklı olarak, çekirdek yapısında atomlar belirgin bir düzlem üzerinde büyüme göstermezler. Çekirdek, bir sistemin termal enerjisi etkisiyle titreşen atomlarından oluşur. Çekirdek oluşumu için gerekli iki koşul vardır [24].

i) Kinetik Bariyer

ii) Termodinamik Bariyer

Kinetik bariyer, sıvı içerisindeki bir atomun çekirdek yüzeyine doğru hareket etmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. Gerekli aktivasyon enerjisine ulaşan atomlar sıvı içerisinde hareket etmesine engel olan bağları kopararak çekirdek yüzeyinde düzenli bir atomik dizilim oluşturmaya başlarlar. Bu aşamada sistemin net serbest enerjisinde değişiklik olacaktır. Termodinamik bariyer, W*, çekirdek oluşumu sonrasında sistemde meydana gelen net serbest enerji değişimini sembolize etmektedir. Çekirdek oluşumu esnasında sistemin serbest enerjisine etki eden iki önemli faktör bulunmaktadır. Bunlar sırası ile birim sıvı hacminin birim kristal oluşturması için gerekli serbest enerji miktarı (ΔGx) ve birim alanda oluşan ara yüzeylerin yüzey enerjisidir (σ). Bu durumda kristal oluşumu sonrası sistemin net enerji değişimi W* Eşitlik (2.1)'de gösterilmiştir [1].

$$W = (4/3)\pi r^3 \Delta Gx + 4\pi r^2 \sigma \qquad (2.1)$$



Şekil 2.10: Çekirdeklenme sırasındaki toplam enerji değişimi.

Şekil 2.10'da çekirdeklenme oluşumu sırasında sistemdeki toplam enerjinin çekirdek yarıçapına bağlı olarak değişimi gösterilmektedir [1]. Çekirdek yarıçapının düşük olduğu durumlarda sistemin toplam enerji değişimi üzerinde yüzey enerjisi belirleyici rol oynamaktadır ve bu nedenle çekirdek kritik bir yarıçap (r*) değerine ulaşana kadar toplam enerji değişiminde artış gözlenecektir. Kritik yarıçap değeri Eşitlik (2.2)'de belirtildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$dW/dr = 4\pi r^2 \Delta Gx + 8\pi r\sigma = 0 \quad (2.2)$$

$$r^* = -2\sigma / \Delta Gx \quad (2.3)$$

2.4.2. Kristal Büyüme Hızı

Çekirdek kritik yarıçap değerine ulaştığında atomlar çekirdeklerin oluşturdukları atomik düzlemler boyunca sıralanır ve kristal büyümesi gerçekleşir. Kristal oluşum hızı sıvı faz içerisinde bulunan atomların kristal ara yüzeyine hareket etme hızları ile bağıntılıdır.

$$U = a_0 v \exp(-\Delta E/kT)[1-\exp(\Delta G/kT)] \quad (2.4)$$

U = Kristal büyüme hızı

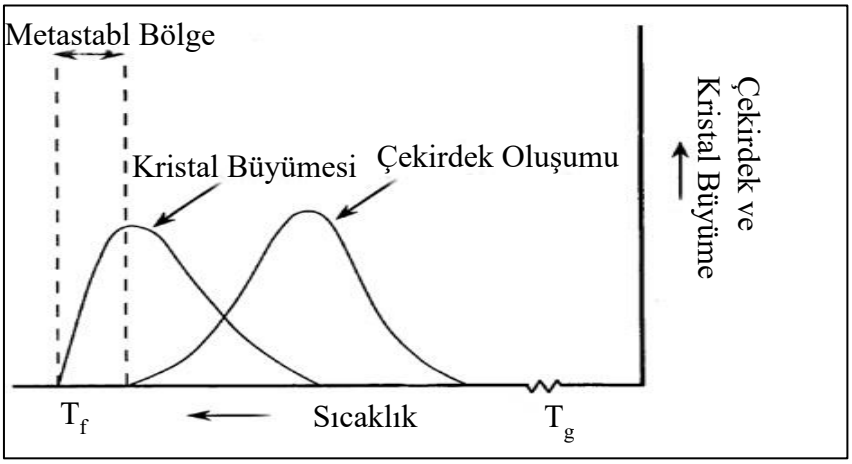
a_0= atomlar arası uzaklık

v = titreşim frekansı

ΔE ve ΔG = Kinetik ve termodinamik bariyer.

Kristal büyümesi için gerekli olan koşullar incelendiğinde çekirdek oluşumu için gerekli koşullar ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ancak kristal büyümesi ile çekirdeklenme arasındaki en önemli fark, kristal büyümesi için metastabl (kararsız) bölge faktörünün olmamasıdır. Çünkü ergime sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta eğer çekirdek mevcutsa kristal büyümesi gözlenecektir. Eğer viskozite düşükse kristal büyümesi hızlı olacaktır ve belirleyici olan faktör termodinamik

değerlerdir. Azalan sıcaklık ile beraber viskozitenin hızlı bir artış gösterdiği durumda ise kristal büyümesi yavaşlayacaktır. Kristal büyüme hızı sıcaklık grafiği (Şekil 2.11) incelendiği durumda düşük sıcaklıklarda kristal büyümesinin azaldığı görülmektedir [3], [7].



Şekil 2.11: Çekirdek ve Kristal Büyüme Hızının sıcaklık ile değişimi.

2.4.3. Kristallenme Sıcaklığı

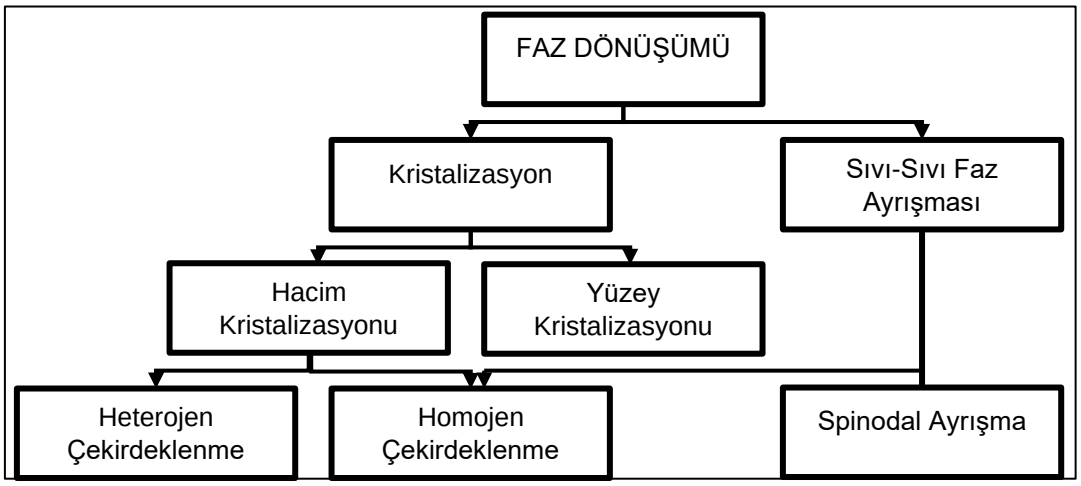
Bir malzemeye ait eriyik içeriğinde, sıvı ve kristalin fazların termodinamik açıdan dengede bulundukları maksimum sıcaklık değerine kristallenme sıcaklığı (sıvılaşma sıcaklığı, likidüs sıcaklığı, T_{liq}) adı verilmektedir [6]. Bu sıcaklık değerinin üzerinde malzeme tamamen sıvı fazındadır. Cam, kristallenme sıcaklığı ile dönüşüm sıcaklığı (T_g) arasında aşırı soğumuş sıvı durumundadır. Aşırı soğutulmuş sıvının belirtilen sıcaklık aralığında yeterli süre bekletildiği durumda, yapı içerisindeki atomlar latis konumlarına yerleşebilmeleri için gerekli termal ve kinetik faktörleri sağladıklarından kristal oluşumu gözlenmektedir. Ancak cam üretimi sırasında kristal oluşumunun görülmemesi, yapısını oluşturan elementlerin ve ergimiş sıvının kristallenme hızının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Genel olarak cam üretiminde kristallenme ihtimali her zaman mevcuttur. Kristallenme (devitrifikasyon), düzcam ve boru üretiminde sıkça karşılaşılan, camın kalitesini bozan, makine verimlerini düşüren ve bu nedenlerden ötürü istenmeyen bir durumdur. Presle veya üfleme yöntemi ile şekillendirilmenin yapıldığı üretim

hatlarında şekillendirilmek üzere alınan sıvı cam damlasının kalıba temas etmesi ve aniden soğuması nedeniyle kristallenme görülmez. Ancak düz cam üretim fırınlarında kristallenme oluşumu ile karşılaşma ihtimali vardır. Bu nedenle üretilen her cam türüne ilişkin kristallenme sıcaklıklarının bilinmesi önem arz etmektedir.

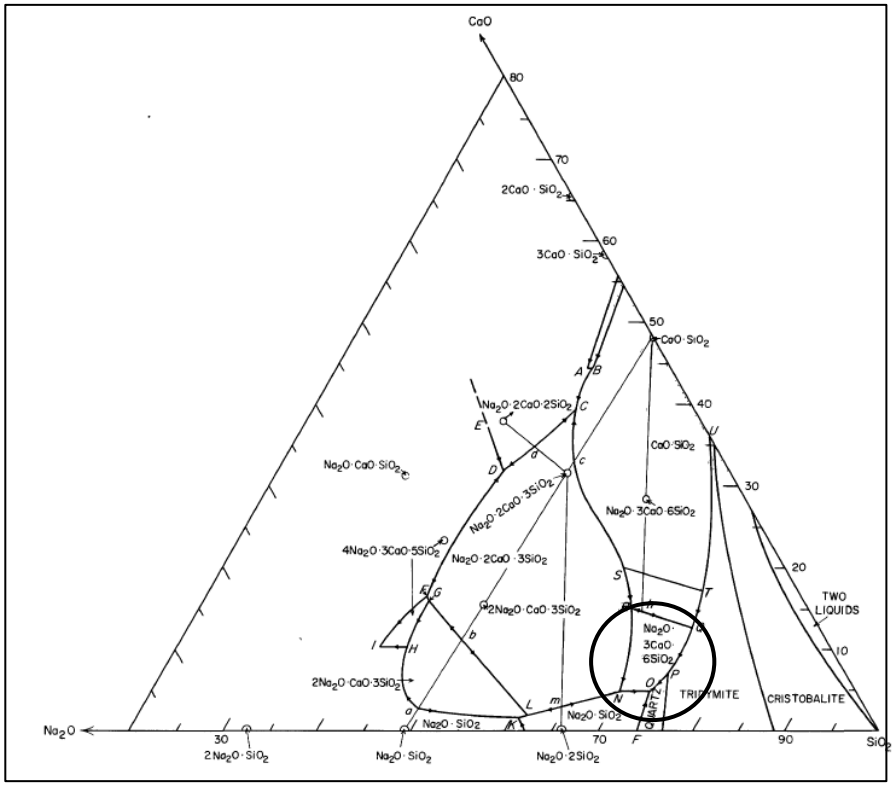
Devitrifikasyon, kompozisyon ile yakından ilişkili bir durumdur [3]. Kristal büyüme hızı, kompozisyondaki minor değişiklikler ile birlikte önemli değişikliklere uğramaktadır. Kompozisyona bağlı olarak kristallenme sıcaklığında meydana gelen değişikliği ön görebilmek amacıyla en sık başvurulan yöntem, faz diyagramlarıdır [3].

Homojen bir malzeme olarak görünen camsı malzemeler; saf kristal veya sıvı çözeltisi ile mikro yapısal ölçekte karşılaştırıldıklarında homojen olmadıkları görülmektedir. Cam yapısı içerisinde homojen olmayan yapıların oluşumunda iki temel süreç etkili olmaktadır. Belirgin kristalin fazların, aşırı soğutulmuş eriyik sıvı kütlesi içerisinde çekirdeklendiği ve kristallerin büyüdüğü devitrifikasyon olgusu bu süreçlerden birisini oluşturmaktadır. Homojen bir cam elde edilmesi için; cam kompozisyonu içeriğindeki oksitlere ait fazların dengede olduğu sınırlar iyi bilinmelidir. Bu durum çok bileşenli bazı cam türleri için (örn. Soda kireç silikat cam sistemleri) için fazlası ile hassas ve kompozisyon içeriğiyle yakından ilişkili bir durumdur. Şekil 2.12' de camsı sistemlerde görülen başlıca faz ayrışmaları şablon halinde verilmiştir [39].



Şekil 2.12: Camlarda görülen faz dönüşümleri.

Faz denge diyagramları, iki veya daha çok bileşik içeren karışımların erime ve kristallenme süreçlerini referans alarak kompozisyon ve sıcaklık arasındaki bağlantıyı temsil etmektedir. Soda kireç silikat cam yapısını, yapının temel özelliklerini belirleyen SiO2, Na2O ve CaO oksitleri oluşturmaktadır. Şekil 2.13'de SiO2-Na2O-CaO cam sistemine ait üçlü faz diyagramı verilmektedir [45].



Şekil 2.13: SiO2-Na2O-CaO üçlü sistemine ait faz diyagramı.

Çoklu cam sistemleri içerisinde oluşan fazlara ait denge sınırlarının belirlenmesi, ikili veya üçlü faz sistemleri ile karşılaştırıldığında daha zordur. Bu konuda daha detaylı bilgiler elde edebilmek ve cam kompozisyonu içerisinde kullanılan oksitlerin faz sınırı özelinde etkisini inceleyebilmek amacıyla kısmi çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Dörtlü faz diyagramları özelinde yapılan bu çalışmalarda soda kireç silika (Na_2O-CaO-SiO_2) cam sistemleri içerisinde Al_2O_3, MgO ve B_2O_3 özelinde yürütülmüştür. Soda kireç silika cam üretiminde kireç taşının ($CaCO_3$) kullanımı nedeniyle dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) kullanımı da özel bir öneme sahiptir. Çünkü dolomit hammaddesi %54.35 $CaCO_3$ ve %45.65 $MgCO_3$ bileşiklerinden oluşmaktadır [17].

Şekil 2.5'te paylaşılan faz diyagramı içerisinde siyah çember ile gösterilen ve devitrit ($Na_2O.3CaO.6SiO_2$) kristal bileşiğinin oluştuğu alan, cam teknolojisi açısından önem arz etmektedir. Cam ambalaj üretiminde sıklıkla karşılaşılan birincil kristalin formu, devitrit kristalleri oluşturmaktadır. Düz cam üretiminde karşılaşılan kristalin formları ise cam kompozisyonundaki değişikliklere bağlı olarak farklılaşabilmektedir. Başlıca karşılaşılan kristalin formu SiO_2'ye ait tridimit veya kristobalit kristalin formlarıdır. Ancak kompozisyon içerisinde değişen Na2O, CaO, Al2O3 ve MgO miktarına göre sırası ile devitrit ($Na_2O.3CaO.6SiO_2$), volastonit ($CaSiO_3$) veya diyopsit ($MgCaSi_2O_6$) kristali oluşumları da gözlenmektedir (Tablo 2.3) [3].

Tablo 2.3: Kristal bileşiklerinin özellikleri.

Bileşik	Erime reaksiyonu (r) yada Dönüşüm (i) sıcaklığı, ºC	Kristal Yapıları
Tridimit - SiO_2	1470 i	Levha, dentritik
Kristobalit - SiO_2	1713 i	Levha, dentritik
Devitrit - $Na_2O.3CaO.6SiO_2$	1060 r	Prizma şeklinde
Vollastonit - $CaSiO_3$	1540 i	Hegzogonal
Diyopsit - $MgCaSi_2O_6$	1391 i	Düzensiz levha, prizma

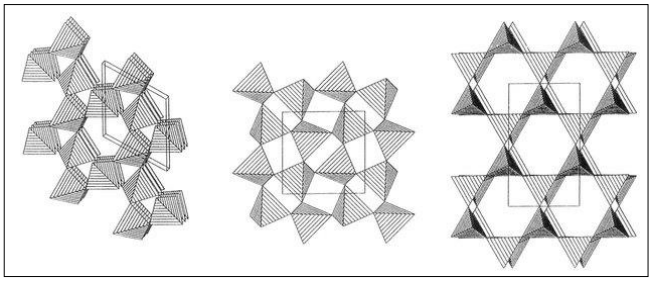
2.5. Bileşim ve Özelliklerine Göre Silika Esaslı Camlar

Ağ yapıcı oksit olarak SiO_2'nin kullanıldığı cam sistemleri silikat camlar olarak isimlendirilmektedir. Silikat camlar, SiO_2 oksitinin yüksek ergime sıcaklığına (1700°C) sahip olması nedeniyle ticari olarak üretimi çok sınırlı bir cam türüdür. Ancak yüksek refrakter özelliği, yüksek kimyasal dayanıklılığı (özellikle asitler), çok düşük elektriksel iletkenlik özelliği göstermesi, çok düşük termal genleşme katsayısı ve iyi UV geçirgenlik gibi özellikleri nedeniyle özel uygulamalar için tercih edilen bir cam türüdür. Bu alanlar başlıca; astronomi ve uzay sistemlerinde kullanılan aynalar, optik fiberler, yüksek saflıkta silikon eritişi için kullanılan potalar ve yüksek verimli lambaların yapımında kullanılmaktadır [1].

2.5.1. Soda Kireç Silika Camlar

Soda-kireç-silika (SLS) cam olarak da adlandırılan soda-kireç camı, adını içeriğinde yüksek miktarda bulunan kum, soda ve kireçten almıştır. Başlıca kullanım alanları cam ambalaj, cam ev eşyası ve düz cam olan soda kireç camları tüm dünyada üretilen camlar içerisinde yaklaşık %95'lık bir paya sahiptir [18]. Bu denli çok kullanılmasının sebebi ise hammaddelerinin doğada bol miktarda bulunması ve bu nedenle ucuz olması, kimyasal olarak stabil olması ve makul derecelerde sertlik ve dayanım göstermesi olarak ifade edilebilir. Ayrıca sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir bir malzeme olması sebebiyle de tercih edilmektedir.

Geleneksel bir soda kireç camının yaklaşık %70-75 'lik bir kısmı silisyum dioksit (SiO_2)'den yani silikadan oluşmaktadır. Silika 1710°C üzerindeki sıcaklıklarda akışkanlığı çok düşük sıvı özelliği göstermektedir ve yavaş soğutma hızlarında soğutulduklarında kristalleşerek tridimit veya kristobalit kristallerini oluşturur (Şekil 2.14) [2], [4].



Şekil 2.14: Silika'ya ait kristalin formları (polimorfları); Kuvarz (sol), Tridimit (orta), Kristobalit (sağ).

Silika merkezinde silisyum iyonu ve onu çevreleyen dört adet oksijen iyonunun bulunduğu bir tetrahedral yapı oluşturmaktadır. Bu tetrahedral yapılar köşelerinde bulunan oksijen iyonlarını diğer tetrahedral üniteler ile ortak kullanırlar. Ortak kullanılan oksijen iyonlarına köprü kuran oksijenler denmektedir ve köprü kuran oksijenler sayesinde yapı elektrostatik açıdan denge konumunda olmaktadır.

Periyodik tablonun 1A grubunu oluşturan Li, Na, K, Rb, Cs elementlerinin ortak özelliği son yörüngelerinde tek bir elektron bulundurması ve bu elektronu kolaylıkla paylaşarak iyonik bağ kurmalarıdır. Bu özelliklere sahip metal oksit elementleri silika

ağ yapısı içerisine girdiklerinde ağ yapının sürekliliğini bozarlar. Tetrahedral ünitelerinin ortak kullandıkları köprü kuran oksijen bağlarını yıkarak köprü kurmayan oksijen bağlarının oluşmasına neden olurlar. Bu duruma bağlı olarak camın bir takım fiziksel ve kimyasal özellikleri de etkilenir. İyon çapı diğer alkali oksitlere kıyasla daha düşük olan Li kuvvetli bir çekim alanına sahiptir [4]. Yapı içerisinde elektrostatik yük dengesizliğine sebep olan köprü kurmayan oksijenler ile kuvvetlice bağlanarak camın kimyasal dayanıklılığını arttırmaktadır. Ancak küçük iyon çapına sahip olmasından ötürü ağ yapı içerisinde ki boşlukların artmasına ve camın yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Lityuma kıyasla daha büyük iyon çapına sahip olan Na elementi daha az çekim kuvvetine sahiptir. Köprü kurmayan oksijen bağları ile zayıf iyonik karakterli bağlar oluşturdukları için bu bağların yıkılması kolaydır. Bu durum camın kimyasal dayanıklılığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Periyodik tabloda 2A grubunda yer alan toprak alkali metaller son yörüngelerinde bulunan iki elektronu vererek iki iyonik bağ yapabilmektedirler. Toprak alkali oksitler de alkali oksitlere benzer bir etki göstererek ağ yapıda sürekliliği bozmaktadır. +2 yüklü katyon oldukları için köprü kurmayan oksijenler ile kurdukları bağ alkali oksitlere göre daha kuvvetlidir. Silika cam yapısında en sık kullanılan toprak alkali metal oksit MgO ve CaO ‘dur. Ca’un iyon çapının Na ile benzer olması ve iki değerlikli olması nedeniyle ağ yapıya daha sıkı tutunmasına sebep olur. Bu özelliği sayesinde cam yapının kimyasal dayanımının artmasına neden olurken, yüksek sıcaklıkta viskoziteyi düşürücü etki göstererek kristal oluşturma eğilimini arttırır. Diğer yandan Mg diğer toprak alkali oksitlerden farklı olarak cam yapısı ile kovalent karaktere benzer bir bağ kurar. İyon çapının düşük olması nedeniyle oksijen üzerinde polarizasyon etkisi vardır [4].

Periyodik tablonun 3A grubunda yer alan Al elementi cam yapısı için büyük önem taşımaktadır. Cam yapısı içerisinde ağ yapıyı oluşturan silikaya benzer bir bağ oluşturur. Düşük iyon çapı ve üç katyon iyonu etkisi ile cam yapısı içerisinde çok kuvvetli bağlar oluşturur. Bu durum ağ yapının kimyasal etkilere karşı daha dayanıklı olmasını sağlamaktadır.

Soda kireç cam içeriğinde bulunan oksitler ve oksitlerin yapı içerisinde gösterdiği etkiler cam yapısı içerisinde bulunma miktarları ile yakından ilgilidir. Oksitlerin yapı içerisinde bulunma miktarları (ağırlıkça %) nihai cam ürününe bağlı

olarak (şekillendirme işlemindeki farklılıklara bağlı olarak) değişiklik göstermekle beraber, genel bir kompozisyon aralığı verilmek istendiğinde EN 572-1 standardı esas alınmaktadır. Bu standard, temel cam mamullerinin tanımlanması ve sınıflandırılmasını, kimyasal bileşimlerini, temel fiziksel ve mekanik özelliklerini ve genel kalite kriterlerini kapsar. Tablo 2.4'te soda kireç camlarına ait kompoziyon aralıkları verilmiştir [40].

Tablo 2.4: EN 572 - 1 standardı içerisinde belirtilen soda kireç silika cam kompozisyon aralıkları.

Oksit İsmi	Oksit Formülü	Ağırlıkça % kullanılma miktarı
Silisyum dioksit	SiO_2	69 - 74
Kalsiyum oksit	CaO	5 - 12
Sodyum dioksit	Na_2O	12 - 16
Magnezyum dioksit	MgO	0 - 6
Alüminyum oksit	Al_2O_3	0 - 3

2.6. Ticari Soda Kireç Düzcam Üretim yöntemleri

Düz cam üretimi zaman içerisinde uzun soluklu deneyimler ve uygulamalar sonucunda geliştirilmiş, çeşitli teknikler ile mükemmelleştirilmiş bir yöntem olmanın yanı sıra cam teknolojisinde gerçekleştirilen ilerlemenin de birebir göstergesi konumundadır. İlk düz cam üretiminin "Crown prosesi" adı verilen yöntem ile 14. yy dolaylarında Fransa'nın Normandiya kentinde üretildiği bilinmektedir. Bu şekillendirme yönteminde cam ustası eriyik camı üfleme çubuğu üzerine almakta, belirli bir büyüklük ve genişliğe ulaşıncaya kadar üflediği cam balonun, hızla döndürülerek merkez kaç kuvveti etkisiyle çubuk çevresine yayılması ve daire şeklinde düz cam elde edilmesi şeklinde üretilmektedir. Bu yöntem cam ustasının becerilerine göre yaklaşık 1-2 m aralığında değişen çaplarda cam numuneleri elde edilebilmektedir. Ancak elde edilen camların, merkezi ve merkezden uzak noktaları arasındaki kalınlık ve optik kalite farkından ötürü yüksek kalitede cam elde edilmesi pek mümkün değildir. Ayrıca cam ustaları tarafından gün içerisinde

şekillendirilebilecek cam miktarı düzineler ile sayılı olduğu için, düzcam maliyetli bir ürün olmuştur.

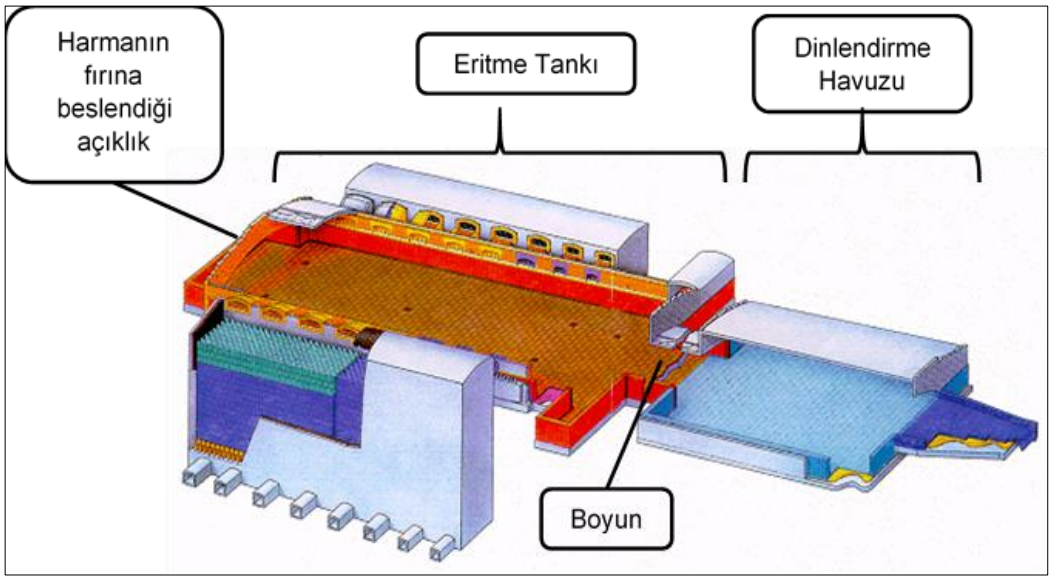
Düzcam üretiminin mekanikleştirilmesi ilk olarak 19. yy'ın başlarına denk gelmektedir. Amerikan "Windows Glass Company" şirketinin, mekanik yöntemler ile üfleme ve çevrim işlemlerini uygulayabilmesi ile büyük düzcamların üretilebildiği görülmüş ve bu sayede düzcam üretimi büyük aşama kaydetmiştir. Ancak bu şekillendirme yöntemi ile elde edilen düzcamlar kalite ve dayanım açısından istenilen seviyelerde değildir.

19. yy sonlarında Pilkington Brothers (Haldimann et al., 2008) tarafından uygulamaya konulan yüzdürme yöntemi, günümüzde hemen hemen tüm düz cam üretiminde kullanılan yöntemdir. Bu yöntem ergimiş camın yüksek sıcaklıktaki kalay eriyiğinin üzerine dökülerek ve eriyik kalay üzerinden kaydırarak cam şeritler olarak elde edilmesi esasına dayanmaktadır [19], [20],[21]. Camın, rulo vb. katı bir malzeme ile teması sonucu yüzeyinde meydana gelen kalite bozuklukları, ergimiş camın eriyik kalay üzerinde kaydırılarak elde edilmesiyle giderildiği ve bu sayede daha yüksek kalitede cam üretimini mümkün kıldığı görülmüştür.

2.6.1. Yüzdürme (Float) Yöntemi İle Düzcam Üretimi ve Temel Esasları

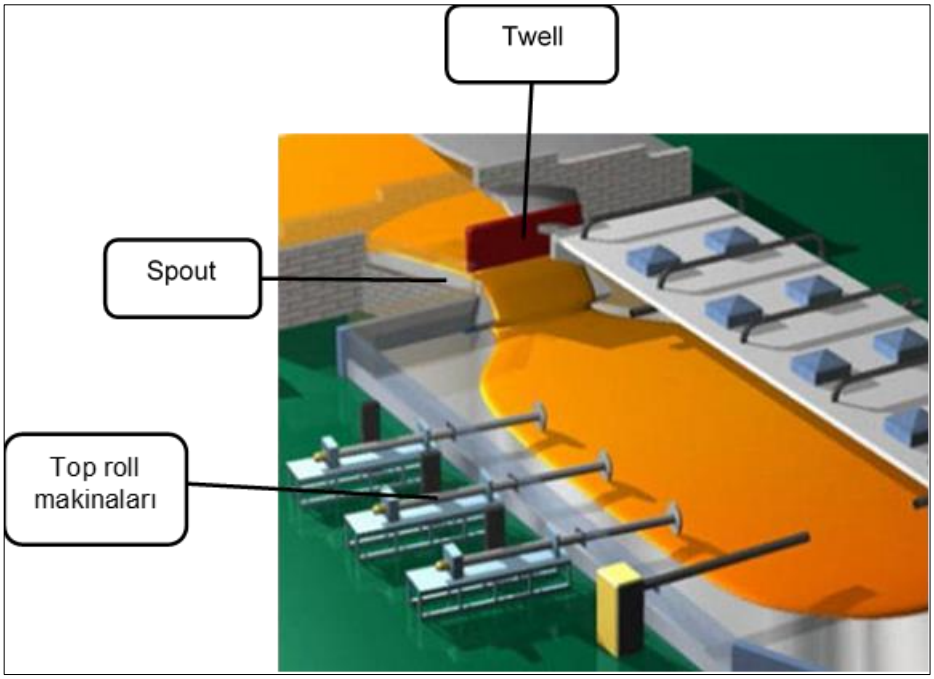
Yüzdürme yöntemi ile üretilen düzcam fırınları genellikle yüksek kapasiteli (250-1000 ton) fırınlardır. Bu fırınlar ergitme ve dinlendirme tankları olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 2.15). Söz konusu iki bölüm boyun adı verilen dar bir kanal yardımıyla birbirinden ayrılmaktadır. Yüksek kapasiteli ergitme tankı içerisinde tüm harmanın eritilmesi ve eriyik cam sıvısı içerisindeki gaz kapanımlarından arındırılması için yüksek sıcaklık değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yaklaşık 1450°C'de ergimiş cam sıvısının şekillendirme aşaması öncesinde homojen bir sıcaklık değerine soğutulması gerekmektedir. Eriyik cam sıvısını şekillendirme öncesi istenilen sıcaklık değerine homojen bir şekilde düşürmek ve daha büyük fırın tasarımlarından kaçınmak amacıyla boyun bölgesi eklenmiştir [2]. Bu nedenle düz cam fırınlarının boyun bölgesinde cam eriği içerisinde belirli bir derinliğe kadar daldırılmış ve su ile soğutulan engeller bulunmaktadır. Boyun bölgesinin her iki tarafından cama daldırılan boyun soğutucular, eritme tankından gelen camın

sıcaklığını düşürmektedir ve camın ısıl homojenizasyonunu sağlamaktadır. Camın şekillendirme işlemi öncesinde istenilen sıcaklık değerine iyi şartlandırılması, gerekli ısıl profilin elde edebilmesi ve eritme tankı ile dinlendirme havuzu arasındaki farklı atmosferik koşulların oluşturulması amacıyla boyun bölgesi için özel refrakterler ve farklı bir tasarım gerçekleştirilmiştir [2].



Şekil 2.15: Düz cam üretim fırını, Eritme ve Dinlendirme tankları.

Dinlendirme havuzu içerisinde yeterince şartlanan cama belirli bir miktarda hava üflenerek şekillendirme sıcaklıklarına tam olarak ulaşması sağlanmaktadır. Şekillendirme işlemi için ideal sıcaklık değerine ulaşan ergimiş cam "spout" adı verilen bir yalak ve üzerinden akacak sıvının debisini ayarlamak amacıyla yerleştirilen "tweel" adı verilen seramik bloklar içerisinden akıtılarak kalay havuzu bölümüne alınmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: Spout ve kalay banyosu şematik gösterimi.

Kalay havuzu, yaklaşık olarak 50-60 m uzunluk, 7 – 8 m en ve 0.5 m derinliğe sahip metal bir kaptır. Bu işlem için kalay metalinin kullanılıyor olması, camın şekillendirme işleminin yapıldığı sıcaklık aralığında (1000-600°C) kalayın sıvı halde bulunması, kalayın yüzey gerilimi ve düşük kalay buhar basıncıdır [22], [23]. Spout adı verilen açıklıktan eriyik kalay üzerine dökülen camın işlem sıcaklığı yaklaşık 1100°C'dir [22]. Kalay üzerindeki ergimiş cam, banyonun eni boyunca yayılmaktadır. Banyo girişinde bulunan soğutucular vasıtasıyla cam çalışma sıcaklığına soğutulmaktadır. Ergimiş camın çalışma sıcaklığına ulaştığı bölümde cam, top roll adı verilen merdaneler yardımı ile şekillendirilmektedir. Top roll makinaları, su soğutmalı bir boru ucuna takılı ve cama hafifçe batması için dişlilerden oluşan bir tekerlek şeklindedir. Eriyik kalay üzerinde doğal yayılımına ulaşan ergiyik cam sağ ve sol köşelerinden top roll'ler yardımıyla büzülerek veya genişletilerek kalınlık ayarlaması gerçekleştirilmektedir. Böylelikle kalay havuzu içerisine akıtılan sıvı cam şekillendirilmiş ve tavlama işlemi için uygun sıcaklık değerlerine getirilmek amacıyla kademeli olarak soğutulmaktadır. [2]

Soda kireç silika düzcamların üretimi ve şekillendirmesi, cam ambalaj ve cam ev eşyası üretimi ve şekillendirmesinden farklı süreçleri içermektedir. Camın istenilen kalınlıkta ve düz olarak elde edilmesi amacıyla eriyik camın eriyik kalay yüzeyine

akıtılarak, yayılmasını ve neticesinde doğal kalınlığına ulaşarak düzcam şeklinde elde edilmesini gerektirmektedir. Camın düz bir şekilde elde edilebilmesi için yüksek sıcaklıklarda uzun süreler bekletilmesi gerekmektedir. Bu durum cam oluşum kinetiği dikkate alınarak incelendiğinde kristallenme riskini beraberinde getirdiği için düz cam kompozisyonu belirlenirken kristallenme sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı üzerinde etkisi olduğu bilinen koşullar dikkate alınmalıdır. Camın kompozisyonu kristal oluşumunu belirleyici önemli bir etmendir. Kompozisyon içeriğinde bulunan ve kristallenme sıcaklığını etkilediği bilinen oksitlerin kullanım miktarları dikkatlice belirlenmeli ve üretim söz konusu parametreler temel alınarak uygulanmalıdır. Tablo 2.5'de farklı firmalar tarafından ve Şişecam tarafından üretimi gerçekleştirilen düzcamlara ait kompozisyon içerikleri verilmektedir [26].

Tablo 2.5: Şişecam ve farklı firmalara ait soda kireç silika renksiz düz cam kompozisyonları.

Oksitler	Renksiz Cam -1-	Renksiz Cam -2-	Renksiz Cam -3-	Ekstra Renksiz -1-	Şişecam Renksiz Düzcam
SiO_2	72.60	72.47	71.80	72.70	71.00
Na_2O	13.90	13.41	13.60	13.00	13.50
CaO	8.40	8.81	8.78	8.80	8.90
MgO	3.90	4.19	3.76	4.30	4.50
Al_2O_3	1.10	0.66	1.01	0.60	0.80
K_2O	0.06	0.06	0.60	0.40	0.10
SO_3	0.20	0.29	0.26	0.20	0.20
∑CaO+MgO	12.3	13.00	12.54	13.10	12.50
CaO/MgO	2.15	2.10	2.34	2.04	1.90

Düzcam üretimi için alternatif kompozisyon oluşturulmak istenildiğinde cam kompozisyonuna ait kristallenme sıcaklığına ilave olarak viskozite-sıcaklık ilişkisi de göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir. Camın üretim ve işlenme süreçleri için belirli noktalarda göstermiş olduğu viskozite değerleri referans alınarak belirlenir. Cam üretiminde referans alınan başlıca karakteristik viskozite değerleri maddeler halinde verilmiştir.

- Erime Noktası: log η: 2 viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıktır.
- Çalışma Noktası: log η: 4 viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıktır.
- Yumuşama Noktası: log η: 7.65 viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıktır.
- Tavlama Noktası: log η: 13 viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıktır.
- Gerilme Noktası: log η: 14.5 viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıktır [1].

Cam viskozitesini en çok etkileyen parametreler, cam kompozsiyonu ve sıcaklıktır. Kompozisyonda meydana gelen değişimler viskoziteyi etkileyerek cam fırınlarındaki ergitme, homojenizasyon ve şekillendirme koşullarını değiştirmektedir. Çalışma noktası olarak referans verilen sıcaklık değeri kristallenme sıcaklığı değerinin üzerinde olmalıdır. Çalışma sıcaklığı ile kristallenme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar fazla ise camın şekillendirilmesi aşamasında kristal oluşumu ile karşılaşma ihtimali o kadar az olmaktadır [26]. Bir eriyik sıvının camsılaşma kabiliyeti kristallenme sıcaklığına karşılık gelen viskozite değeri veya sıvılaşma viskozitesi ile ilişkilidir [26]. Düşük kristallenme sıcaklığına sahip cam kompozisyonları genellikle kristallenme sıcaklık değerinde yüksek viskoziteye sahiptir [26]. Bu durum neticesinde atomların latis konumlarına yerleşmesi ve kristal oluşturması için gerekli kinetik engel artmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Bu tez çalışması kapsamında Şişecam Düzcam Grubu tarafından üretimi gerçekleştirilen soda kireç silikat düzcamın mevcut kompozisyonuna alternatif bir kompozisyon geliştirmektir. Alternatif kompozisyonun, optimum kristallenme sıcaklığına sahip olması, ergime sıcaklığının mevcut kompozisyon ile benzer veya daha düşük olması ayrıca düzcam üretim verimlerini etkilemeyecek özellikte olması amaçlanmaktadır. Bu amaçlarla, kristallenme sıcaklığı üzerinde etkili olduğu bilinen toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO) farklı miktarlarda ve oranlarda kullanıldığı kompozisyonlar tasarlanmıştır. Tasarlanan cam kompozisyonları belirli bir sıcaklık gradyanı altında ısıl işleme tabi tutularak, kristallenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında, elde edilen kristal yapıların makro ve mikro görüntülemeleri incelenmiş olup, deneysel çalışmaların uygulanış sırası aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- BS 952 [25] standardı içerisinde belirtilen düzcam kompozisyon sınırlandırmaları göz önünde bulundurularak kompozisyon tasarımlarının gerçekleştirilmesi,
- Tasarlanan cam kompozisyonlarının ergitilerek elde edilmesi,
- ASTM C829-81 standart yöntemi kullanılarak, cam numunelerinin uzunluğu boyunca farklı sıcaklık zonlarında ısıl işleme tabi tutulması, kristallenme sıcaklıklarının ölçülmesi ve sonuçlarının karşılaştırılması,
- Isıl işlem sonrası ilk kristal oluşumunun gözlendiği bölgenin belirlenerek, bu kristal yapıların makro ve mikro görüntülemelerinin gerçekleştirilmesi, kimyasal içeriklerinin analizlenmesi ve kristalin fazların tanımlanması.

3.2. Numune Hazırlama

3.2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cam Kompozisyonlarının Tasarlanması

Düz cam üretim ve şekillendirme prosesindeki farklılıklar sıklıkla kristallenme hatasına sebep olmaktadır ve bu nedenle deneysel çalışmaların düz cam kompozisyonu temel alınarak yapılmasına karar verilmiştir. Teorik incelemeler içerisinde literatür bilgisi verilen EN 572-1 standardı, soda kireç cam kompozisyonu içeriğinde kullanılan oksit miktarlarını geniş bir aralık olarak vermektedir. Bu tez çalışması kapsamında düzcam kompozisyon tasarımı BS 952 standardı birinci ve ikinci bölümlerinde belirtilen soda kireç silika düz camlarına ait detaylı sınırlamalar temel alınarak belirlenmiştir. Bu sınırlandırmalar camın kullanımı süresince kalitesinin bozulmaması ve kararlı bir yapıda olması amacıyla belirlenmiştir. Düz cam için söz konusu aralıklar;

- Silisyum dioksit (SiO_2) ve Alüminyum oksit (Al_2O_3) toplamının ağ. % 71 den az olmaması,
- Alkali miktarının (Na_2O ve K_2O) ağ. % 15'ten fazla olmaması ve,
- Toprak alkali miktarının (CaO ve MgO) ağ. % 10'dan az olmaması şeklindedir.

Düz cam kompozisyonu içerisinde kullanılan toprak alkali oksitler yapının kimyasal etkilere karşı direncini arttırırken, belirli miktarın üzerinde kullanılması durumunda kristal oluşum eğilimini arttırmaktadır. Bu durumda deneysel çalışmalarda kullanılacak kompozisyonların toprak alkali oksit (∑CaO+MgO) miktarının % 10 üzerinde olması esas alınmıştır.

Bu bilgilendirmeler doğrultusunda ∑CaO+MgO miktarı farklı dört seri oluşturulmuş ve sırası ile ağ. %; 11, 12, 13 ve 14 olarak belirlenmiştir. ∑CaO+MgO miktarı ağ. % 11 olan birinci seri, ağ. %12 olan ikinci seri, ağ. %13 olan üçüncü ve ağ. %14 olan dördüncü seri olarak isimlendirilmiştir. Seriler içerisinde farklı CaO/MgO oranının kristallenme sıcaklığı üzerine olan etkisini inceleyebilmek amacıyla beş farklı oran belirlenmiştir. Bu oranlar sırası ile 1.65, 1.8, 1.95, 2.2 ve 2.4 olarak seçilmiştir. Belirtilen bilgiler doğrultusunda toplam 20 adet kompozisyon tasarlanmıştır. Tasarlanan kompozisyonlara ait genel kompozisyon aralıkları (ağ. %): 70.79-73.79

SiO_2, 0.85 Al_2O_3, 13.9 Na_2O, 6.86 – 9.89 CaO, 3.23 – 5.26 MgO, 0.12 K_2O ve 0.20 SO_3 şeklindedir. Silisyum dioksit, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit haricinde camsı yapıda bulunan diğer tüm oksitlerin miktarları sabit tutulmuş ve toplam toprak alkali oksit miktarındaki artış, SiO_2 miktarı azaltılarak dengelenmiştir. Böylelikle cam kompozisyonunda bulunan ∑CaO+MgO miktarının ve toprak alkali oksit oranının (CaO/MgO) kristallenme sıcaklığı üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Tasarlanan kompozisyonlara ait bilgiler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tasarlanan cam kompozisyonu içerisinde yer alan toprak alkali oksitlerin ağ. % bulunma oranları.

Toprak alkali oksit oranı (CaO/MgO)	∑CaO+MgO miktarı (ağ. %)							
	11		12		13		14	
	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO
1.65	6.86	4.14	7.49	4.51	8.11	4.89	8.74	5.26
1.80	7.08	3.92	7.71	4.29	8.36	4.64	9.00	5.00
1.95	7.28	3.72	7.93	4.07	8.60	4.40	9.25	4.75
2.20	7.57	3.43	8.25	3.75	8.94	4.06	9.63	4.37
2.40	7.77	3.23	8.47	3.53	9.18	3.82	9.89	4.11

3.2.2. Harman Tartımları

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere oluşturulan düz cam kompozisyonları için Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. - Şişecam Düzcam Ankara Fabrikası düzcam üretiminde kullanılan endüstriyel hammaddeler kullanılmış olup, söz konusu hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarına ait X-ışını floresans spektrometresi analiz (XRF) sonuçları Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2: Hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları.

Oksitler	Ağ. %					
	Kum	Feldspat	Kalker	Dolomit	Soda	S. Sülfat
SiO_2	98.880	68.450	0.110	0.310	-	-
Al_2O_3	0.470	18.800	0.050	0.120	-	-
Fe_2O_3	0.073	0.047	0.038	0.096	-	-
TiO_2	0.092	0.300	-	-	-	-
CaO	0.030	0.860	54.700	32.700	-	-
MgO	0.030	0.060	0.660	19.400	-	-
Na_2O	0.020	10.600	-	-	58.270	43.420
K_2O	0.140	0.250	-	-	-	-
SO_3	-	-	-	-	-	56.090
P_2O_5	-	0.250	-	-	-	-

Tablo 3.3'te verilen harman reçetesi, ∑CaO+MgO miktarı 13 ve CaO/MgO oranı 1.95 olan Seri 3' e ait olup 100 gram cam numunesi içerisinde elde edilmesi hedeflenen oksit miktarlarını göstermektedir. Tablo 3.2'te verilen hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları kullanılarak, harman reçetesi hesaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tartım hesaplamasında hammaddelerin içeriğindeki ilgili oksitlerin bulunma yüzdeleri dikkate alınarak (Örneğin; Kum içerisinde %98.88 SiO_2 içermektedir. 100 g cam içerisinde ağırlıkça %71.79 SiO_2 elde etmek için tartılması gereken kum miktarı, ilgili oksitin hammadde içerisinde bulunma yüzdesi ile çarpılarak hesaplanmaktadır) Microsoft Office Excel formülü oluşturulup harman karışımları belirlenmiş ve tartım (Mettler Toledo analitik ME54E hassas terazi) işlemleri sonrasında harman karışımları oluşturulmuştur. Daha sonra harman reçetelerine göre hazırlanan harman karışımlarının homojen bir dağılım göstermesi için tekrarlı karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

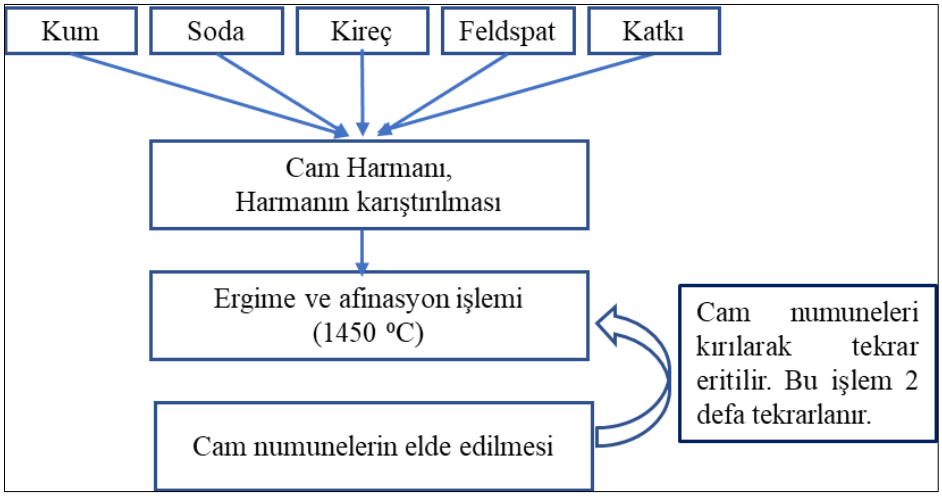
Tablo 3.3: ∑CaO+MgO miktarı 13 ve CaO/MgO oranı 1.95 olan kompozisyona ait hedef cam kompozisyonu ve harman tartımları.

Cam		**Harman**	
Oksitler	Ağ. %	Hammaddeler	Ağ. %
SiO_2	71.790	Kum	70.740
Al_2O_3	0.850	Feldspat	2.580
Fe_2O_3	0.076	Kalker	2.200
TiO_2	0.073	Dolomit	22.500
CaO	8.600	Soda	23.130
MgO	4.400	Sülfat	0.331
Na_2O	13.900		
K_2O	0.110		
SO_3	0.190		
P_2O_3	0.010		
Toplam	100.000	Toplam	121.481

3.2.3. Düz Cam Numunelerin Eldesi

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere tasarlanan cam harmanlarının erğitilmesi ile düz cam numunelerinin elde edilmesine ait akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir. Cam harmanlarının ergitilmesi işleminde Nabertherm HT 16/17 marka konveksiyonel ısıtma prensibi ile çalışan elektrikli fırın kullanılmıştır. Ergitme işlemlerinde hazırlanan cam harmaları platin potalar içerisine yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Saf platin potalar içerisine yerleştirilen harmanlar, ergitme işlemi için önceden 1450°C'ye ısıtılmış fırın içerisine yerleştirilerek 3 saat tutulmuştur. Erğitme işlemlerinde kullanılan sıcaklık ve süre, harmandaki tüm hammaddelerin eriyik içerisinde çözünmesine, oluşan habbelerin (gaz kapanımlarından) giderilmesine ve homojen bir karışım oluşturulmasına yönelik belirlenmiştir. Bununla birlikte endüstriyel fırınlarda var olan sürekli cam akışı ve konveksiyonel akımlar, laboratuvar ölçeğinde kullanılan deneysel potalar içerisinde gerçekleşemediğinden yüksek homojenlikte cam eldesi için erğitme işlemi her bir cam harmanı için iki kez tekrarlanmıştır. İlk ergitme işleminden sonra fırından çıkartılarak oda sıcaklığına soğutulan cam numuneleri çekiç yardımıyla küçük parçalara ayrılmış ve yeniden

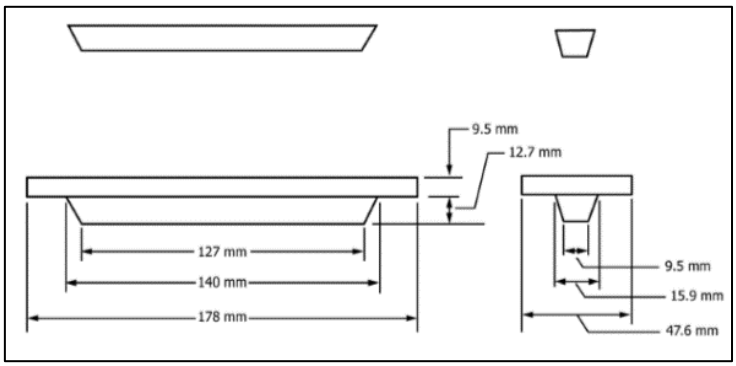
eritilmek (ikinci kez) üzere saf platin potalar içerisine tekrar yerleştirilmiş ve aynı sıcaklıkta (1450°C) 1 saat süre ile erğitme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1: Cam numunelerin elde edilmesinde uygulanan üretim yöntemine ait akış şeması.

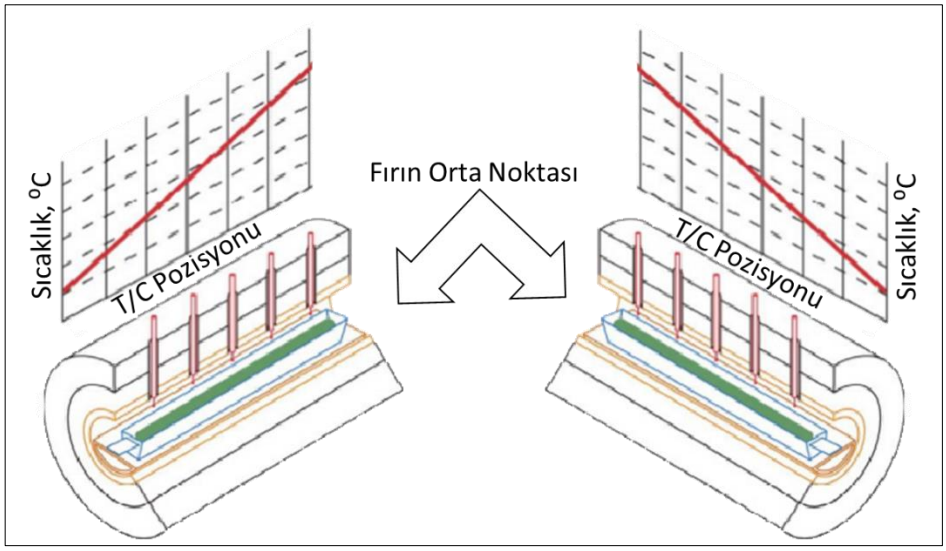
3.2.4. Cam Kompozisyonlarının Kristallenme Sıcaklıklarının Ölçülmesi

Ergitme işlemleri sonrasında elde edilen düz camların kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesinde ASTM C829-81 standardında verilen prosedür uygulanmıştır. Bu standart, kristallenme sıcaklığının gradyanlı sıcaklık fırını kullanılarak ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Ölçüm işlemleri öncesinde cam numuneleri çekiç yardımıyla eş büyüklüklerde cam kırıkları elde edilecek şekilde kırılmıştır. Kırma işlemi ardından eleme işlemi gerçekleştirilerek elek no:12 (1.80 mm) üzerinde kalan cam kırıkları platin kayıklar içerisine yerleştirilmiştir. Cam kırıkları platin kayıkların şeklini alması amacıyla 1450°C'de 1 saat bekletilerek tekrar ergitilmiştir. Söz konusu platin kayıklara ait şematik gösterim Şekil 3.2'te verilmiştir.

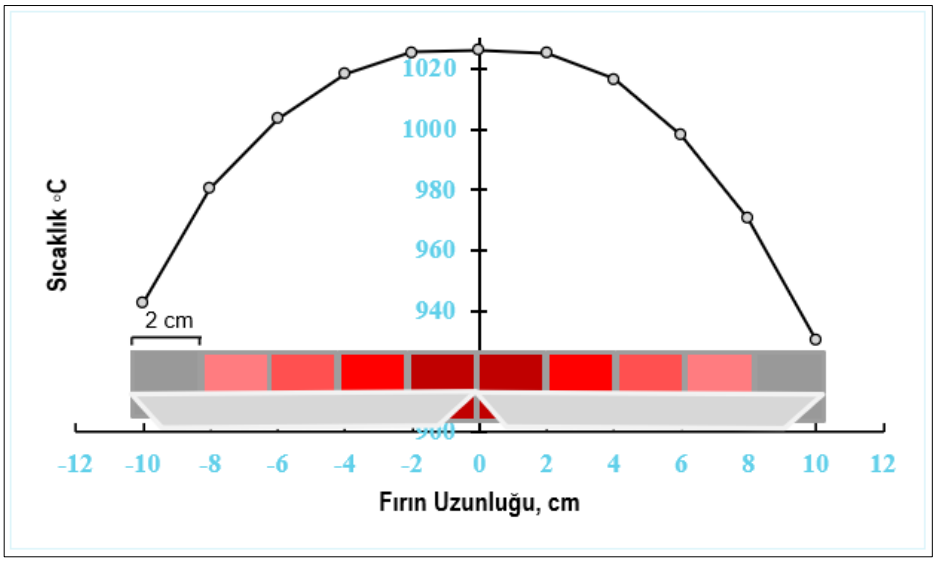


Şekil 3.2: Platin potaların şematik gösterimi.

Gradyanlı sıcaklık fırınları (Şekil 3.3), fırın ortasında yer alan ve her iki yönde de açıklığı bulunan silindir şeklinde boşluk içermektedir. İki adet platin kayık, söz konusu açıklıklar içerisinden fırının orta noktasında yerleştirilmiş ve birbirlerine 1'er cm uzaklıkta olacak şekilde konumlandırılmıştır. Tüp fırın, cam kompozisyonlarına ait teorik kristallenme sıcaklık değerinin 30 ºC üzerinde bir sıcaklık değerine set edilmiştir. Fırın set sıcaklığının belirlenmesi amacıyla Şişecam'da kullanılmakta olan modelleme programından yararlanılmış ve kompozisyonlara ait teorik kristallenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu değerler, ∑CaO+MgO miktarları ağ.% 11, 12, 13 ve 14 olan seriler için sırasıyla (1050°C, 1050°C, 1060°C ve 1060°C) olarak hesaplanmıştır. Fırın içerisindeki sıcaklık gradyanının belirlenmesi amacıyla R tipi termokopl kullanılarak ölçümler alınmıştır. Fırın içi sıcaklık gradyanının belirlenmesi için fırının orta noktası başlangıç noktası olarak belirlenmiş ve sıcaklık ölçümleri orta noktadan başlanarak fırının her iki yönde yer alan açıklıklarına doğru devam ettirilmiştir. Gradyanlı fırın içerisinde sıcaklık dağılımının gösteren grafik Şekil 3.4'de verilmiştir [47].



Şekil 3.3: Gradyanlı sıcaklık fırınının şematik gösterimi.



Şekil 3.4: Gradyanlı tüp fırın içerisindeki sıcaklık dağılımı.

Gradyanlı fırın içerisine yerleştirilen platin kayıklar uzunluğu boyunca, kristallanme sıcaklığı üzerindeki ve altındaki çeşitli sıcaklık değerlerinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Camsı ve kristalin fazların dengeye ulaşabilmeleri için ısıl işlem uygulamasının yeterli sürelerde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Birçok cam sistemi için bu süre yirmi dört saat olarak belirtilmiştir [5]. Bu nedenle deneysel çalışma boyunca tüm numunelere yirmi dört saat boyunca ısıl işlem uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan gradyanlı tüp fırınına ait görsel Şekil 3.5'de verilmiştir.

Şekil 3.5: Gradyanlı tüp fırına ait görsel.

Yirmi dört saat ısıl işlem uygulaması sonunda, platin kayıklar fırın içerisinden çıkartılmış ve oda koşullarında soğutulmaya bırakılmıştır. Platin kayık ve cam numunelerinin farklı oranlarda ısıl genleşme katsayılarına sahip olmaları nedeniyle soğutma işlemi sırasında cam numuneler kırılmadan platin kayık içerisinden ayrılmıştır. Cam numuneler platin kayıklar içerisinden çıkarılmadan önce fırın orta noktasına bakan köşesi sıcak yüzey ve açıklığa bakan köşesi ise soğuk yüzey olarak işaretlenmiştir.

3.2.5. Kristallenme Sıcaklıklarının Belirlenmesinde Optik Mikroskop İncelemeleri

Cam numuneler içerisinde oluşan kristalin yapıların gözlemlenebilmesi ve kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop incelemeleri öncesinde cam numunelerin platin kayık ile temas eden iç yüzeylerine yüzey aşındırma ve ardından yüzey parlatma işlemleri uygulanmıştır. Etkili parlatma işlemi için yüzeyi keçe ile kaplanmış döner tabla kullanılmıştır ve numune yüzeyinde ayna görünümü elde edebilmek amacıyla Ce_2O solüsyonu kullanılmıştır. Cam numunelerin üst yüzeyinde oluşan kristallenme ve/veya kompozisyonel farklılaşmalar, kristal yapıların net gözlenmesinde engel teşkil edeceği için numunelerin platin kayık ile temas eden yüzeyleri optik mikroskop incelemelerine tabi tutulmuştur [5].

İncelenen cam numunelerde oluşan kristal yapılar, nikol prisması kullanılan optik mikroskop yardımı ile belirlenmiştir. Nikol prisması düzlemsel polarize ışığın elde edilebilmesi ve analiz edilebilmesi amacıyla kullanılan ve kalsit kristalinden elde edilen bir polarizatördür. Bu özellikleri sayesinde cam numunesinin alt ve üst yüzeylerinin görüntülenmesine ek olarak kalınlığı boyunca da net bir görüntüleme yapılmasına olanak sağlamaktadır. Optik mikroskop incelemeleri cam numunelerin önceden belirlenmiş sıcak yüzeylerinden başlanarak soğuk yüzeylerine doğru devam ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Cam numunesi içerisinde ilk kristallerin oluşmaya başladığı yüzey işaretlenmiş ve fırın orta noktasına olan uzaklığı (cm) belirlenmiştir. İlk kristalin oluştuğu nokta ile fırın orta noktası arasındaki uzaklık (cm) değeri, sıcaklık gradyanı göz önünde bulundurularak değerlendirilmiş ve kristallenme sıcaklığı belirlenmiştir.

3.3. Yüksek Sıcaklık Viskozite Log :2'e Göre Camın Ergime Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Viskozite log η: 2 değerine karşılık gelen sıcaklıkların (harmanın tümüyle ergidiği sıcaklık değeri) belirlenmesinde T. Lakatos, L.G. Johansson and B. Simmingsköld tarafından gerçekleştirilmiş deneysel çalışma verilerinin temel alındığı ve Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi işbirliği ile geliştirilen bilgisayar tabanlı bir modelleme (Ticari ismi "Glass Composition Optimizer™") kullanılmıştır. Model, camın kimyasal kompozisyonu ve sıcaklık parametrelerini kullanarak mevcut fiziksel özelliklerin optimizasyonu, doğrulama veya yeni cam terkiplerinin tasarımı için hızlı ve güvenilir bir yöntem sunmaktadır.

Fiziksel özelliklerin hesaplanması için, cam kompozisyonu içeriğinde bulunan oksitlerin ağ. % kullanım miktarları model içerisinde yer alan ilgili alanlara girilir ve çalıştır komutu ile işlem tamamlanır. Bu hesaplama sonucunda, Bölüm 2.6.1'de belirtilen viskozite değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri elde edilmektedir.

3.4. Kristalin Formların Belirlenmesine Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar

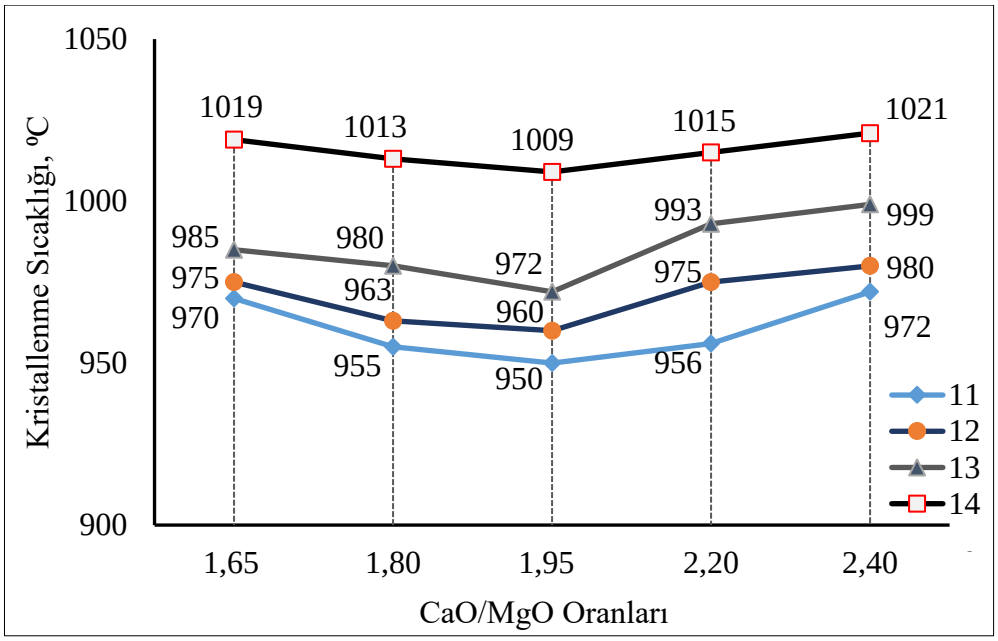
Kristallenme sıcaklığı ölçümü için uygulanan ısıl işlem süresince, yapı içerisindeki atomlar latis konumlarında konumlanabilmek için gerekli süre ve sıcaklık değerlerini sağladıklarından kristaller oluşmaktadır ve elde edilen bu kristalin yapılar, düzcam üretim sürecinde karşılaşılan devitrifikasyon kristallerini referans etmektedir. Bu bağlamda, farklılaşan kompozisyona bağlı olarak düzcam numuneleri içeriğinde oluşan kristal yapılara ait formların belirlenmesi önem arz etmektedir.

Cam kompozisyonu özelinde gerçekleştirilen değişikliklerin, kristalin formlar üzerine olan etkilerini gözlemleyebilmek amacıyla sırasıyla görüntüleme ve analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Görüntüleme işlemi öncelikle, optik mikroskop aracılığı ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen makroyapı görüntülemeleri ile oluşan kristal yapıların fiziksel özellikleri açısından (boyut, opallik/şeffaflık, karakteristik görünüm (iğnemsi yapı, dentritik yapı vs.)) incelemesi gerçekleştirilmiş ve devamında SEM mikroskopu aracılığı ile mikroyapısal incelemesi gerçekleştirilerek kristalin yapılar arasındaki belirgin farklılıklar (boyut, düzlemsellik, kristal geometrisi vs.) ortaya konmuştur. Cam numuneler üzerinde yapılan SEM incelemeleri esnasında camların içyapısında oluşan kristalin yapılardan noktasal EDS analizleri gerçekleştirilmiş olup EDS analiz sonuçları ve üçlü faz diyagramları kullanılarak kristalin yapılara ait fazlar belirlenmiştir.

4. Deneysel Sonuçlar ve İrdeleme

4.1. Cam Kompozisyonlarına Ait Kristallenme Sıcaklıkları Ölçüm Sonuçları

Deneysel çalışmalarda incelenen serilere ait kristallenme sıcaklıklarının toprak alkali oksit oranına (CaO/MgO) bağlı olarak değişimini gösteren grafikler toplu olarak Şekil 4.1'te verilmiştir. Genel olarak incelenen serilerde ∑CaO+MgO miktarındaki artışa bağlı olarak yeniden kristallenme sıcaklıklarında artışın yanı sıra incelenen serilerin kendi içlerinde belirli bir toprak alkali oksit oranına (CaO/MgO = 1.95) kadar yeniden kristallenme sıcaklıklarında azalma belirlenirken bu oranın üzerine çıkıldığında yeniden kristallenme sıcaklıklarının artma eğiliminde (yani doğrusal olmayan bir davranış sergiledikleri) olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1'de de görülebileceği gibi incelenen seriler için en düşük kristallenme sıcaklığının belirlendiği kompozisyonlar, toprak alkali oksit oranının (CaO/MgO) 1.95 olduğu kompozisyonlar olup kompozisyonlarda yer alan temel oksitlerin (SiO_2, CaO ve MgO) miktarları ve yeniden kristallenme sıcaklıkları Tablo 4.1' de verilmiştir. İncelenen seriler içerdikleri ∑CaO+MgO miktarına göre değerlendirildiğinde ∑CaO+MgO miktarı 11 olan cam kompozisyonu en düşük kristallenme sıcaklığına (950°C) sahip iken ∑CaO+MgO miktarı 14 olan cam kompozisyonunun en yüksek kristallenme sıcaklığına (1009°C) sahip olduğu belirlenmiştir. ∑CaO+MgO miktarı 12 ve 13 olan serileri ait kristallenme sıcaklıkları ise sırası ile 960°C ve 972°C olarak elde edilmiştir. Bu durum incelenen seriler açısından (CaO/MgO oranın 1.95 olduğu koşulda) cam kompozisyonunda artan ∑CaO+MgO miktarının yeniden kristallenme sıcaklığını artırıcı yönde etki yaptığını göstermiştir.



Şekil 4.1: ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz camların, toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranına bağlı olarak kristallenme sıcaklıklarındaki değişim.

Bu Yüksek lisans tez çalışması kapsamında incelenen serilere (∑CaO+MgO miktarına) ve toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranına bağlı olarak elde edilen kristallenme sıcaklıkları sonuçları, Bölüm 2'de Teorik incelemeler başlığı altında verilen cam kompozisyonu içerisinde bulunan oksitler ve oksitlerin eriyik yapısına olan etkileri hususunda bilgiler dikkate alındığında silika esaslı camların kompozisyonunda yer alan toplam toprak alkali oksit miktarının ve buna bağlı olarak toprak alkali oksit oranın cam kristallenme sıcaklığı üzerinde önemli fakat doğrusal olmayan bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak silika esaslı camların kompozisyonun temel bileşeni olan ve cam ağ yapısını oluşturan SiO_2'nin; camın viskozite, ergime ve şekillendirme sıcaklıkları üzerinde belirleyici etkiye sahip olduğu bilinmekle birlikte silika esaslı cam kompozisyonuna katılan toprak alkali oksitlerin (örneğin CaO ve MgO gibi) miktar ve oranlarının camın ergime ve kristallenme gibi özellikleri üzerinde etkileri olduğu belirtilmiştir. Özellikle silika esaslı cam kompoziyonu içerisinde yer alan CaO miktarının camın kristallenme eğilimi (devitrifikasyon) ve kristallenme sıcaklığı üzerinde belirleyici ve genel olarak ta artırıcı bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir [11]. Cam kompozisyonunda yer alan MgO ise cama CaO gibi etki etki yapmakla birlikte camın kristallenme eğilimi (devitrifikasyon) artırma etkisi olmadığı belirtilmektedir. Bu nedenle silika esaslı cam kompozisyonunda bulunan CaO içeriği nedeniyle cam kristallenme sıcaklığındaki

artışın, belirli miktarlarda düşürebilmek ve camın kristallenme eğilimini (likidüs sıcaklığını) azaltmak amacıyla cam yapısına bir miktar MgO ilavesi yapılmaktadır.

Tablo 4.1: CaO/MgO oranı 1.95 olan ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz cam kompozisyonlarında yer alan SiO_2, CaO ve MgO miktarları ve yeniden kristallenme sıcaklıkları.

Temel oksitler ve Kristallenme sıcaklıkları	ag.% ∑CaO+MgO			
	11	12	13	14
SiO_2 (ağ. %)	73.80	72.80	71.80	70.80
CaO (ağ. %)	7.28	7.93	8.6	9.25
MgO (ağ. %)	3.92	4.07	4.4	4.75
SiO_2/CaO oranı	10.14	9.18	8.35	7.65
Kristallenme Sıcaklığı	950 ºC	960 ºC	972 ºC	1009 ºC

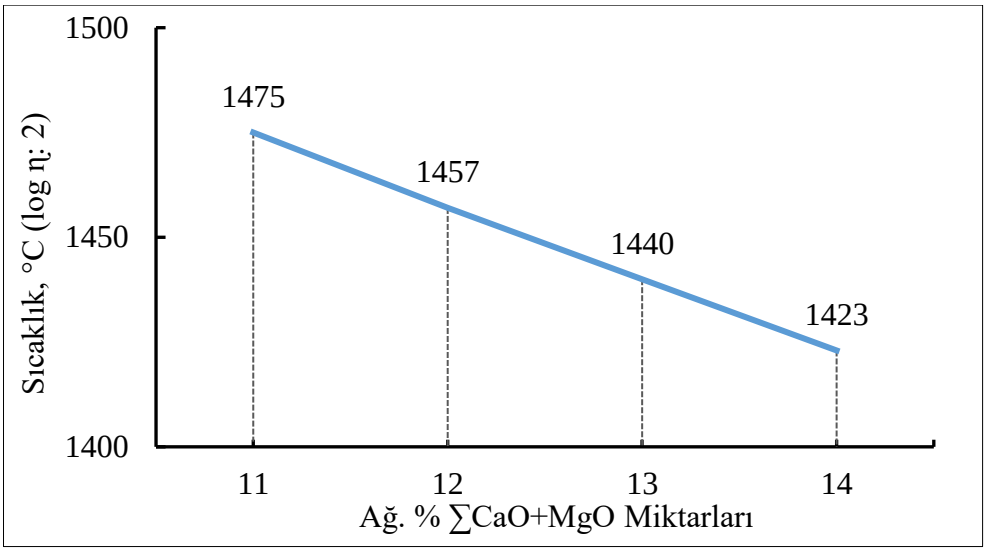
Genel olarak MgO'in kristallenme sıcaklığı üzerinde azaltıcı etki gösterebilmesi için cam kompozisyonuna ağ.% 2 ila 5 oranında katıldığı rapor edilmiştir [2]. Silika esaslı cam kompozisyonunda yer alan Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 temel oksitler dikkate alındığında ve Na_2O miktarının (veya cam kompozisyonundaki oranın) sabit tutulduğu koşullarda, cam kompozisyonuna CaO yerine MgO'in katılması ve/veya CaO ile birlikte MgO ilavesinin bu üçlü ve dörtlü sistemlerin likidüs (kristallenme) sıcaklığını, ilave edilen MgO miktarına bağlı olarak belirli düzeyde düşürdüğü (~ 200 ºC), daha yüksek miktarlarda yapılan MgO ilavesinin ise söz konusu üçlü ve dörtlü sistemlerin likidüs (kristallenme) sıcaklığının tekrar arttığı rapor edilmiştir [46]. Owen Illinois araştırma laboratuvarında gerçekleştirilen deneysel bir çalışmada, ağ. % 16 Na_2O, %10 CaO ve %74 SiO_2 temel cam kompozisyonu içerisine kademeli olarak ağ.% 2 MgO ilavesi yapılmış ve kristallenme sıcaklıkları üzerine etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, yaklaşık ağ.% 7'e kadar gerçekleştirilen MgO ilavesi ile kristallenme sıcaklıklarının düştüğü ve en düşük kristallenme sıcaklığının ağ. %8 oranında kullanımda elde edildiği belirlenmiştir. Ancak ağ. %9 ve üzeri ilave edildiği durumda kristallenme sıcaklıklarının yeniden

arttığı gözlenmiştir [25]. Aynı çalışma, ağ. % 14 Na_2O, %12 CaO ve %74 SiO2 temel cam kompozisyonu içerisinde kademeli olarak %2 MgO ilave edilerek gerçekleştirilmiş ve kristallenme sıcaklıkları üzerine etkileri incelenmiştir. Cam kompozisyonu içerisinde CaO yerine ağ. %4.4 MgO ilavesine kadar kristallenme sıcaklıklarının düştüğü ve bu oranın üzerinde MgO ilave edildiği durumlarda kristallenme sıcaklıklarının yeniden artış gösterdiği belirtilmiştir [25]. Wallenberger ve Smrček'in [11] gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada ise ∑CaO+MgO miktarı ağ.% 12.79 değerinde sabit tutulmuş ve farklı toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranlarının (2.37 ile 4.84 arasında değişmektedir) kristallenme sıcaklığı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar tarafından verilen sonuçlara göre cam kompozisyonlarının içerdikleri toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranına bağlı olarak kristallenme sıcaklıklarında bir miktar azalma olduğu belirtilirken CaO miktarının giderek arttığı ve MgO miktarı giderek azaldığı daha yüksek toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranlarında incelenen camların kristallenme sıcaklıklarında artış olduğu belirtilmiştir. Başka bir çalışmada ise ağ. %71.80-63.30 SiO_2, 8.80-17.30 CaO, %1 Al_2O_3, %3.80 MgO, %13.6 Na_2O içeren genel cam kompozisyonu üzerinde SiO_2 miktarının kademeli olarak azaltılmış ve CaO miktarı arttırılmıştır. Bu durum neticesinde ağ. %1 CaO miktarındaki artış (azalan SiO_2/CaO oranı ile birlikte) neticesinde kristallenme sıcaklığı değeri ortalama 22 ºC artış gösterdiği belirtilmiştir [11].

Yukarıda verilen açıklamalar doğrultusunda, bu Yüksek lisans tez çalışması kapsamında incelenen serilere (sırası ile ∑CaO+MgO miktarı, 11,12,13 ve 14) ve toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranına (sırası ile 1.60, 1.80, 1.95, 2.20 ve 2.40) bağlı olarak elde edilen kristallenme sıcaklık değişimleri literatürle büyük bir uyumluluk göstermektedir. İncelenen seriler için cam kompozisyonundaki artan CaO miktarına ve azalan MgO miktarına (aynı zamanda CaO/MgO oranına) bağlı olarak kristallenme sıcaklıklarında azalma ve daha sonra artma meydana gelmiştir. Diğer yandan incelenen seriler için, en düşük kristallenme sıcaklıklarının belirlendiği ve toprak alkali oksit oranının (CaO/MgO) 1.95 olduğu kompozisyonlar (Tablo 4.1) dikkate alındığında, CaO miktarınındaki artışın yanı sıra ∑CaO+MgO miktarındaki artışı dengelemek için cam kompozisyonunda yer alan SiO_2 miktarının azaltılmasının (azalan SiO_2/CaO oranı) incelenen serilere ait en düşük kristallenme sıcaklıklarında (Tablo 4.1) artan ∑CaO+MgO miktarı ile artışa neden olduğu düşünülmüştür.

4.2. Yüksek Sıcaklık Vizkozite (log η:2) Ölçüm Sonuçları

Bu tez çalışması kapsamında Düzcam üretimi için alternatif kompozisyon oluşturulmaya yönelik olarak incelenen serilere ait en düşük kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesinin yanı sıra Bölüm 2.6.1' de detaylı olarak verildiği üzere Düzcam üretim prosesinde önemli bir parametre olan viskozite-sıcaklık ilişkisinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Toprak alkali oranı (CaO/MgO) 1.95 olan tüm seriler (∑CaO+MgO miktarı, 11,12,13 ve 14) için log η: 2 viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıkların (ergime sıcaklıkları) belirlenmesinde T. Lakatos, L.-G. Johansson and B. Simmingsköld tarafından gerçekleştirilmiş deneysel çalışma verilerinin temel alındığı ve Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi işbirliği ile geliştirilen bilgisayar tabanlı bir modelleme kullanılmıştır. Söz konusu modelleme çalışmaları ile elde edilen ergime sıcaklıkları, ∑CaO+MgO miktarına bağlı olarak Şekil 4.2' de verilmiştir. Yüksek sıcaklık viskozite (log η:2) ölçüm sonuçları, incelenen serilerin ∑CaO+MgO miktarlarına göre genel olarak değerlendirildiğinde, toplam toprak alkali oksit miktarında ki artışa paralel olarak kristallenme sıcaklıklarında belirlenen artışın aksine, viskozite (log η:2) değerine karşılık gelen sıcaklık değerlerinin azaldığı görülmüştür. ∑CaO+MgO miktarı 11 olan cam kompozisyonun viskozite (log η:2) değerine karşılık gelen sıcaklık değeri 1475 ^{o}C olarak hesaplanırken ∑CaO+MgO miktarı 14 olan cam pozisyonu için sıcaklık değeri 1423 ^{o}C olarak belirlenmiştir. ∑CaO+MgO miktarları 12 ve 13 olan cam kopozisyonlarının log η:2 değerine karşılık gelen sıcaklık değerleri sırası ile 1457 ^{o}C ve 1440 ^{o}C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2: ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz camların, toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranı 1.95 olan kompozisyonarına ait viskozite log η: 2'ye karşılık gelen sıcaklık değerleri.

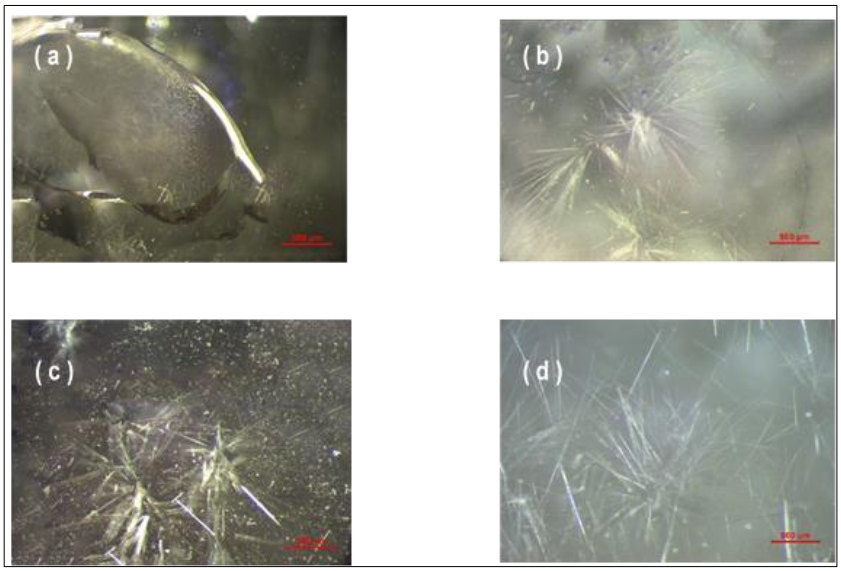
Vizkozite (log η:2) değerine karşılık gelen sıcaklık değerlerinin doğrusal bir şekilde azalması, incelenen serilerde miktarsal/oransal açıdan farklılıklar gösteren temel oksitlerden (Tablo 4.1) kaynaklandığı düşünülmüştür. Genel olarak camlaşma eğilimi yüksek olan malzemelerin ergime sıcaklıkları civarındaki vizkozitelerinin yüksek olması yapılarındaki kovalent bağ yüzdesinin yüksek oluşu ile doğru orantılı olup camın ana ağ yapısını oluşturan güçlü kovalent karakterli Si-O-Si (köprü kuran oksijen bağları) oranına/miktarına bağımlılık göstermektedir. Buda cam kompozisyonu içerisinde bulunan toplam ağ. %SiO_2 miktarı tarafından belirlenmektedir. Köprü kuran oksijen bağ oranı veya miktarı üzerinde belirleyici bir etkiye sahip diğer bir faktör ise cam kompozisyonu içerisindeki ağ yapıyı düzenleyici oksitlerin (Na_2O, CaO ve MgO gibi) toplam miktarı olarak belirtilmektedir. Ağ yapıyı düzenleyici Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların ağ yapı içerisine girdiklerinde Si-O-Si arasındaki güçlü kovalent bağları kopararak, daha zayıf iyonik karakterli bağların (köprü kurmayan oksijen bağları) oluşmasına neden olmalarıdır. Cam kompozisyonuna bağlı olarak yukarıda verilmeye çalışılan faktörlerin ayrı ayrı ve/veya birlikte etkileri sonucunda cam içyapısındaki bağlarının dayanımları zayıflamakta ve cam sisteminin vizkozite değerinin azalmasına veya bir başka ifade ile belirli bir vizkozite değerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasına yol açmaktadır. Bu açıklamalar doğrultusunda vizkozite (log η:2) değerine karşılık gelen sıcaklık değerlerindeki azalmanın (Şekil 4.6), incelenen seriler

açısından cam kompozisyonundaki ∑CaO+MgO miktarındaki artışla birlikte SiO_2 miktarındaki azalmadan (Tablo 4.1) kaynaklandığı belirlenmiştir.

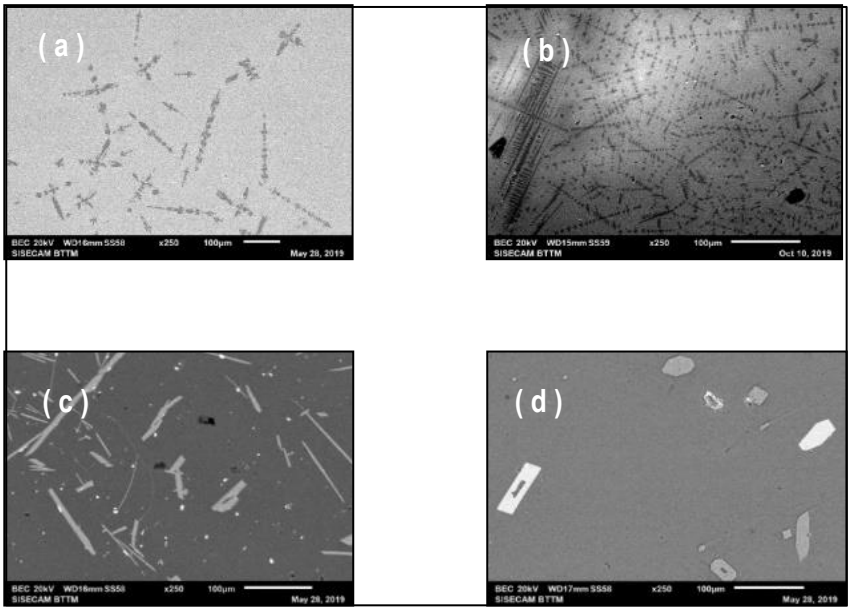
4.3. Devitrifikasyon Hatasına Yol Açan Kristal Fazların Belirlenmesi

Düzcam üretiminde kristallenme (devitrifikasyon) hatası ile karşılaşılması durumunda fırın sıcaklıkları arttırılarak oluşan kristallerin eriyik sıvı içerisinde yeniden çözündürülmesi işlemi düzcam üretim verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olup çözündürme sıcaklıklarının yüksek oluşu cam üretim maliyetini artırıcı bir faktör olarak belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında düz cam üretimi için alternatif kompozisyon belirlenmesi amacı ile incelenen serilerde oluşan kristal yapılarının ve eriyik içerisinde yeniden çözünmesi için gerekli çözünme sıcaklıklarının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda incelenen serilerde optik ve taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemelerinin yanı sıra enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

İncelenen her bir seride CaO/MgO oranı 1.95 olan ve en düşük kristallenme sıcaklığına sahip cam numuneleri içerisinde ilk kristalin oluştuğu bölgelerden alınan optik mikroskop ve SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Genel olarak incelenen serilerde oluşan kristal yapıların boyutları ve şekilleri açısından bir birinden farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerde oluşan kristallerin görünüm (dendiritik morfoloji gibi) ve boyutları bir birine benzemekle birlikte ∑CaO+MgO miktarı 12 olan seride oluşan kristallerin yoğunluğunun, ∑CaO+MgO miktarı 11 olan seriye göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekiller 4.7 ve 4.8 a ve b). ∑CaO+MgO miktarları 13 ve 14 olan seriler ise oluşan kristallerin görünümleri (şekilleri) ve boyutları (Şekiller 4.7 ve 4.8 c ve d) açısından ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerden tamamen farklı olduğu görülmüştür. ∑CaO+MgO miktarı 13 olan seride oluşan kristallerin genel olarak daha ince uzun (en-boy oranı oldukça yüksek iğnesel formda) bir şekle sahip olduğu görülürken, ∑CaO+MgO miktarı 14 olan seriye ait kristalin yapıların oldukça iri, düzensiz şekilli ve seyrek oldukları görülmüştür.



Şekil 4.3: a) ∑CaO+MgO=11, b) ∑CaO+MgO=12, c) ∑CaO+MgO=13 ve d) ∑CaO+MgO=14 serilere ait optik mikroskop görüntüleri (500 µm büyütme oranı).



Şekil 4.4: a) ∑CaO+MgO=11, b) ∑CaO+MgO=12, c) ∑CaO+MgO=13 ve d) ∑CaO+MgO=14 serilere ait SEM görüntüleri (100 µm, x250 büyütme oranı).

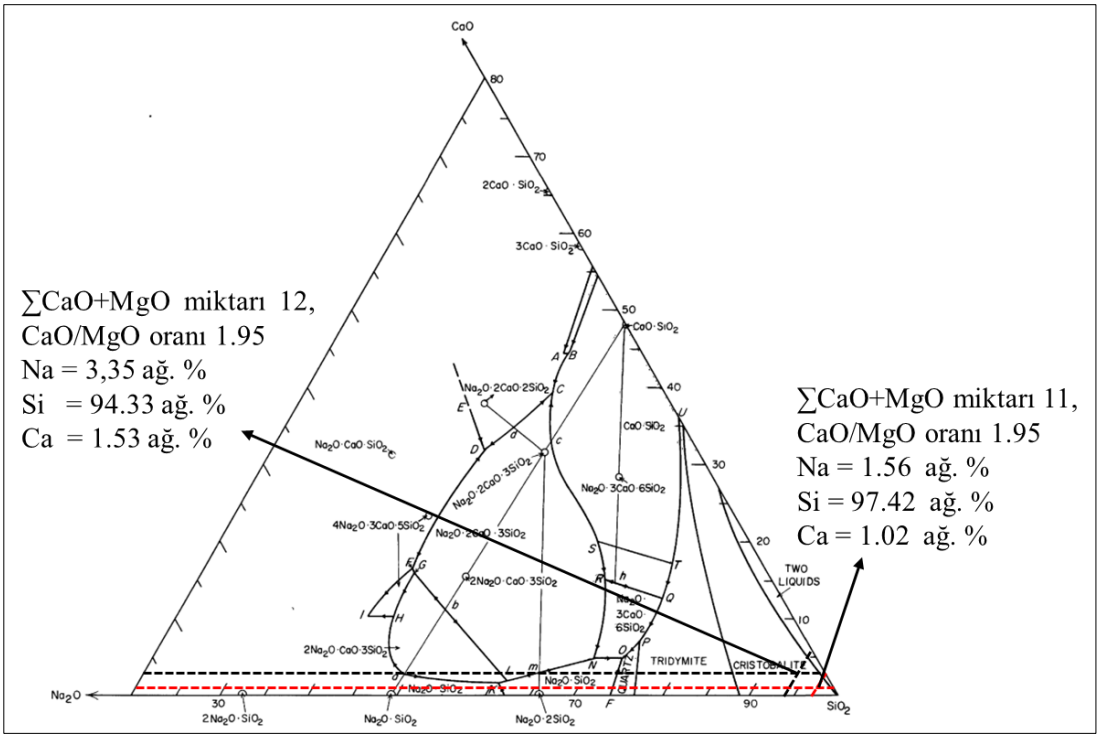
İncelenen serilere ait cam numuneler üzerinde yapılan SEM incelemeleri esnasında camların içyapısında oluşan kristalin yapılardan noktasal EDS analizleri gerçekleştirilmiş olup EDS analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmiştir. ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerde oluşan kristalin yapıların elementel kimyasal analizlerinden de görüleceği gibi Si zengin olup düşük miktarlarda Na ve Ca

içeriklerine sahip olduğu belirlenmiş olup Mg içeriği okunamamıştır. Bununla birlikte ∑CaO+MgO miktarı 12 olan serinin Na ve Ca içerikleri bir miktar daha yüksek bulunmuştur. ∑CaO+MgO miktarı 13 ve 14 olan serilerde genel olarak oluşan kristalin yapıların Si içerikleri yaklaşık olarak aynı seviye iken değişen miktarlarda Ca ve Mg içerdikleri belirlenmiş olup ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerin aksine, kristalin yapılardan Na elementi okunamamıştır. ∑CaO+MgO miktarı 13 olan serinin Ca içeriği, ∑CaO+MgO 14 olan serinin Ca içeriğinin hemen hemen yarısı kadar iken Mg içeriğinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.2: CaO/MgO oranı 1.95 olan ∑CaO+MgO miktarı 11 ile 14 arasında değişen düz camlarda oluşan kristalin yapıların EDS analiz sonuçları.

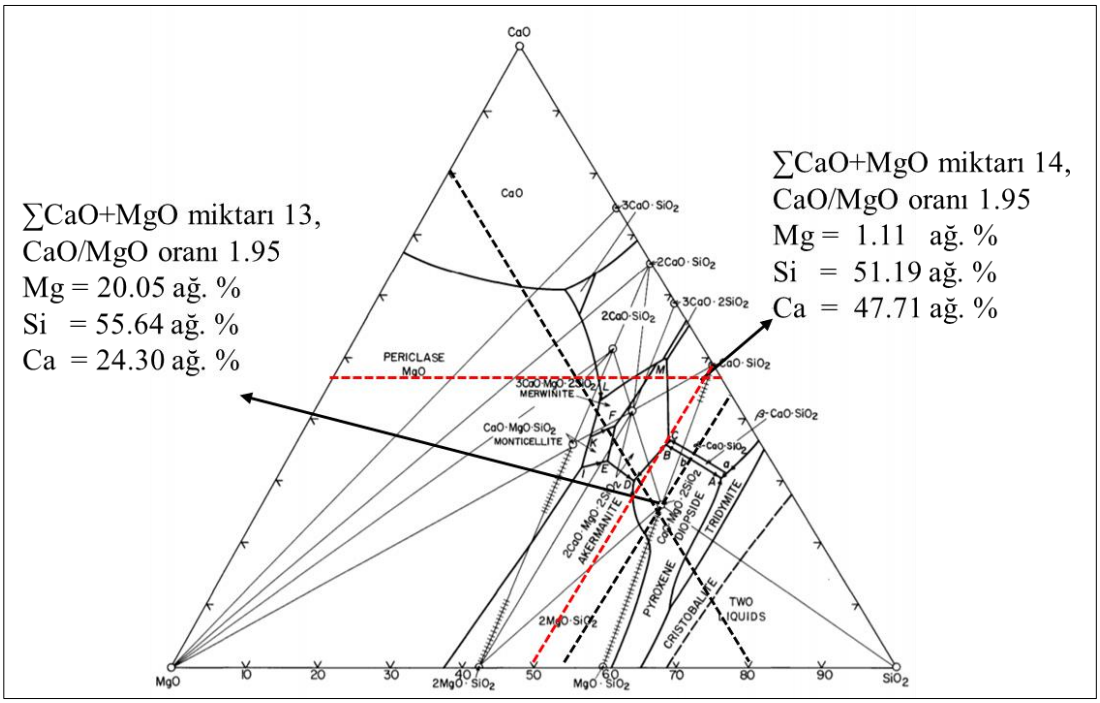
	element (ağ.%)			
∑CaO+MgO miktarı	Si	Na	Ca	Mg
11	97.42	1.56	1.02	--
12	94.33	3.35	1.53	--
13	55.64	--	24.30	20.05
14	51.19	--	47.71	1.11

İncelenen serilere ait kompozisyonların içerdikleri SiO_2, CaO ve MgO dışında ki oksitlerin ve miktarlarının sabit olmasının yanı sıra aynı düz cam eldesine kadar geçen işlem adımlarının aynı olmasını dikkate alındığında cam numunelerinde oluşan kristalin yapıların hangi faz veya fazlardan oluştuğunun belirlenmesinde Tablo 4.2'de verilen elementel kimyasal analiz sonuçları esas alınarak ilgili üçlü faz diyagramlarından faydalanılmıştır. Bu kapsamda ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerde oluşan kristalin yapıların, Mg içeriği okunamadığından, hangi fazlardan oluştuğunun belirlenmesinde Şekil 4.5'te verilen SiO_2-Na_2O-CaO üçlü faz diaygramı kullanılmış olup elde edilen kimyasal analiz sonuçları söz konusu üçlü denge diyagramına yerleştirildiğinde oluşan kristalin yapıların kristobalit (SiO_2 polimorfu) olduğu belirlenmiştir [45]. Bu durum ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerde oluşan kristalin yapıların çekirdeklenme ve büyüme kademelerinin benzer olduğunu göstermesinin yanı sıra görünüm ve boyutları açısından benzer bir morfolojiye sahip olmasını da açıklar mahiyettedir.



Şekil 4.5: SiO2-Na2O-CaO üçlü faz diyagramı.

∑CaO+MgO miktarı 13 ve 14 olan seriler içerisinde oluşan kristalin yapılarda Na içeriği belirlenemediğinde söz konusu serilerde oluşan kristalin yapıların hangi faz ve/veya fazlara ait olduğunun belirlenmesinde Şekil 4.6' da verilen SiO_2-CaO-MgO üçlü faz diyagramından faydalanılmıştır [45]. Tablo 4.2' de verilen kimyasal analiz sonuçları söz konusu üçlü faz diyagramı üzerinde konumlandırıldığında ∑CaO+MgO miktarı 13 olan seride oluşan kristalin fazın diyopsit ($MgCaSi_2O_6$) , ∑CaO+MgO miktarı 14 olan seride oluşan kristalin fazın vollastonit ($CaSiO_3$) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6: SiO_2-MgO-CaO üçlü faz diyagramı.

İncelenen serilerde oluşan ve üçlü faz diyagramları yardımı ile belirlenen kristal fazlar dikkate alındığında, ∑CaO+MgO miktarı 11 ve 12 olan serilerde oluşan SiO_2'nin polimorfu olan kristobalit fazının oldukça yüksek dönüşüm (çözünme) sıcaklığına (1728 ºC) sahip olduğu belirlenirken ∑CaO+MgO miktarı 13 olan seride oluşan diyopsit fazının en düşük dönüşüm sıcaklığına (1391 ºC) sahip olduğu görülmüştür. ∑CaO+MgO miktarı 14 olan seride oluşan vollastonit fazının dönüşüm sıcaklığının ise 1540 ºC olduğu belirlenmiştir. Dönüşüm sıcaklığı, düzcam üretimi esnasında cam yapısında kristal oluşumunu (devitrifikasyon hatası) ile karşılaşılması durumunda oluşan kristal fazın tekrar eriyik içerinde çözündürülmesi için ulaşılması gereken sıcaklığı gösterdiğinden, bu sıcaklığın yüksek olması düzcam üretim verimliliği (enerji ve süre maliyetleri dikkate alındığında) üzerinde oldukça olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu kapsamda CaO/MgO aranı 1.95 olan seriler içerisinde, ∑CaO+MgO miktarı 13 olan seride belirlenen diyopsit fazının en düşük dönüşüm sıcaklığına (1391 ºC) sahip olması, incelenen diğer kompozisyonlara göre düzcam üretim verimliliği açısından ön plana çıktığı görülmüştür.

5. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Bu Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında, soda kireç silika düzcam kompozisyonu içerisinde yer alan ve kristallenme sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu bilinen toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO) miktarları (ağ. % 11, 12, 13 ve 14) ve oranları (1.60, 1.80, 1.95, 2.20 ve 2.40) sistematik olarak değiştirilerek en uygun (optimum) kristallenme sıcaklığına sahip soda kireç silika düzcam kompozisyonunun geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Optimum kristallenme sıcaklığı belirlenme çalışmalarının yanı sıra incelenen kompozisyonlara ait viskozite log η:2 değerine karşılık gelen ergime sıcaklık değerlerinin belirlenmesine yönelik analizler ve devitrifikasyon hatası olarak bilinen kristal fazların ve çözündürme sıcaklıklarının belirlenmesine yönelik çalışmalar da gerçekleştirilmiş olup elde edilen genel sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- İncelenen genel cam kompozisyonunda toplam alkali oksit miktarının (Cao+MgO) ağ.% 11 den ağ.%14' e doğru artmasına paralel olarak kristallenme sıcaklıklarının da arttığı belirlenmiş olup en düşük kristallenme sıcaklığını toplam alkali oksit miktarı 11 olan kompozisyon gösterirken en yüksek kristallenme sıcaklığını toplam alkali oksit miktarı 14 olan kompozisyon göstermiştir. Toplam alkali oksit miktarından bağımsız olarak incelenen kompozisyonların kristallenme sıcaklıkları, toprak alkali oksit oranına (CaO/MgO) bağlı olarak doğrusal olmayan kristallenme sıcaklık davranışı sergiledikleri belirlenmiştir. Toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranının 1.60' dan 1.95' e artması ile kristallenme sıcaklıkları azalırken, toprak alkali oksit oranının daha yüksek değerlere çıkmasıyla (1.95' den 2.40' a) kristallenme sıcaklıklarının tekrar artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Toplam alkali oksit miktarına bağlı olarak en düşük kristallenme sıcaklıkları, CaO/MgO oranı 1.95 olan kompozisyonlarda elde edilmiştir. Bu durumun silika esaslı cam kompoziyonu içerisinde yer alan CaO miktarındaki artışın, genel olarak camın kristallenme sıcaklığını artırıcı bir etki yapmasının yanı sıra belirli miktarda veya oranda yapılan MgO ilavesinin incelenen söz konusu cam kompozisyonlarının (CaO/MgO oranı 1.95 olan) kristallenme eğilimini (likidüs sıcaklığını) azaltmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında incelenen kompozisyonların, bu oranın (CaO/MgO oranı 1.95) altında ve üstündeki değerlerde kristallenme sıcaklıklarının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

- Toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranı 1.95 olan farklı toplam toprak alkali oksit miktarına sahip kompozisyonların camın erime sıcaklığını gösteren viskozite log η:2 değerine karşılık gelen sıcaklık değerlerinin, incelenen kompozisyonların içerdiği toplam alkali oksit miktarındaki artışa bağlı olarak doğrusal bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. En düşük sıcaklık değerini toplam toprak alkali oksit miktarı 14 olan kompozisyon gösterirken en yüksek sıcaklık değerini toplam toprak alkali oksit miktarı 11 olan kompozisyon göstermiştir. İncelenen kompozisyonlarda toprak alkali oksit (CaO ve MgO) miktarının artması ile ağ yapıyı düzenleyici Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların çok daha fazla miktarda cam ağ yapısına girerek Si-O-Si arasındaki güçlü kovalent bağları koparıp daha zayıf iyonik karakterli bağların (köprü kurmayan oksijen bağları) oluşmasına yol açmıştır. Buna ilave olarak incelenen cam kompozisyonlarındaki toprak alkali oksit miktarındaki artışı dengelemek için kompozisyonlarda yer alan SiO_2 miktarındaki azalmanın da viskozite log η:2 değerine karşılık gelen sıcaklık değerlerinin de azalmaya katkı yaptığı belirlenmiştir.
- Toprak alkali oksit (CaO/MgO) oranı 1.95 olan farklı toplam toprak alkali oksit miktarına sahip cam numunelerde oluşan kristal fazların belirlenmesine yönelik çalışmaların sonucuna göre toplam alkali oksit oranı 11 ve 12 olan cam numunelerde oluşan kristalin fazın kristobalit (SiO_2'nin polimorfu) olduğu belirlenirken toplam alkali oksit oranı 13 ve 14 olan cam numunelerde oluşan kristal fazlarının sırası ile diyopsit ($MgCaSi_2O_6$) ve vollastonit ($CaSiO_3$) oldukları ilgili üç faz diyagramlarından faydalanılarak belirlenmiştir. Cam yapısında oluşan kristobalit fazının tekrar eriyik içerisinde çözünme (dönüşüm) sıcaklığı 1728°C iken vollastonit ve diyopsit fazlarının dönüşüm sıcaklıkları sırası ile 1540°C ve 1391°C olarak belirlenmiştir.
- Bu Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ve analizlerin sonuçları ile birlikte ticari olarak üretimi yapılan düz cam kompozisyonlarından istenilen gereksinimlerde (ergime sıcaklık değeri 1450ºC'yi geçmeyen, mümkün olan en düşük kristallenme sıcaklığına sahip ve içeriğinde oluşan kristalin yapıların düzcam üretim verimlerini etkilemeyeceği yani düşük dönüşüm sıcaklıklarına sahip olması gibi) dikkate alındığında CaO/MgO oranı 1.95 olan farklı toplam alkali oksit miktarına bağlı olarak incelenen düz cam kompozisyonları içerisinde toplam toprak alkali oksit (CaO+MgO) miktarı 13 olan

cam kompozisyonunun (kristallenme sıcaklığı 972°C, camın erime sıcaklığını gösteren viskozite log η:2 değerine karşılık gelen sıcaklık değeri 1440°C ve cam yapısında oluşan diyopsit ($MgCaSi_2O_6$) fazının dönüşüm sıcaklığının 1391°C olması ön plana çıktığı belirlenmiş olup düz cam üretimi için alternatif düzcam kompozsiyonu olarak Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş' ine önerilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Varshneya A. K., (2006), "Fundamentals of inorganic glasses", 2nd Edition, New York State College of Ceramics: ACADEMIC PRESS, INC.

[2] Volf M. B., (1984), "Chemical approach to glass", Elsevier.

[3] Morey G. W., (1938), "The properties of glass", New York, U.S.A.: Reinhold Publishing Corporation.

[4] Khatib J., (2016), Sustainability of Construction Materials, 2nd Edition, Elsevier.

[5] ASTM, (2015), "Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by the Gradient Furnace Method", American society testing and materials.

[6] Brill R. H., (1962), "A Note On The Scientist's Definition Of Glass," The Journal of Glass Studies ,127-138.

[7] Şişecam (1993), "Cam Teknolojisine Giriş Eğitim Notları", Şişecam Eğitim Müdürlüğü, İstanbul.

[8] Vogel W., (1985),"Glass Chemistry", 1st Edition, The American Ceramic Society.

[9] Web 1, https://www.ustverre.fr/site/images/Site/Cargese_2017/Cormier_1.pdf, (Erişim tarihi: 14/06/2020).

[10] Vogel W., (1994), "Classical Theories of Glass Structure", Springer, Berlin, Heidelberg.

[11] Frederick A. S., Wallenberger T., (2010), "The Liquidus Temperature; Its critical Role in Glass Manufacturing," International Journal of Applied Glass Science, 151-163.

[12] Laurent O., Mantisi B., Micoulaut M., (2014), "Structure and Topology of Soda-Lime Silicate Glasses: Implications for Window Glass," The Journal of Physical Chemistry, 12750-12762.

[13] Myerson A. S., Erdemir D., Lee A. Y., (2019), "Handbook of Industrial Crystallization", Cambridge University Press.

[14] ASTM, (2005), "Standard Terminology of Glass and Glass Products," American society testing and materials.

[15] Shelby J. E., (2015), "Introduction to Glass Science and Technology", Royal Society of Chemistry.

[16] Zanotto E. D., Mauro J. C., (2017), "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate," Journal of Non-Crystalline Solids.

[17] Bourhis E. L., (2008), “Glass Mechanics and Techology,” WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.

[18] Web 2, (2020), https://www.pilkington.com/en/global/about/education/sir-alastair-pilkington, (Erişim tarihi: 09/02/2021).

[19] Zanotto D. E., Maurob J. C., (2017), “The Glassy State of Matter: Its Definition and Ultimate Fate”, Elsevier.

[20] Web 3, (2013), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silicate_tetrahedron.svg, (Erişim tarihi: 16/05/2021).

[21] Pedone A., Malavasi G., Menziani C. M., Segre U., Cormack A. N., (2008), “Role of Magnesium in Soda-Lime Glasses: Insight into Structural, Transport, and MechanicalProperties through Computer Simulations,” J. Phys. Chem. C, 11034-11041.

[22] Schmelzer J. W. P., Fokin V. M., Abyzov A. S., (2016), “Crystallization of Glass: What We Know, What We Need to Know,” International Journal of Applied Glass Science, 253-261.

[23] Zachariasen W. H., (1932), “The Atomic Arrengement in Glass,” Journal of the American Chemical Society, 3841-3851.

[24] Brill R. H., (1962), “A NOTE ON THE SCİENTIST'S DEFINITION OF GLASS,” The Journal Of Glass Studies, 127-138.

[25] Owens-Illinois Glass Company General Research Laboratory (1944), “Effect of Substituting MgO for CaO on Properties of Typical Soda-Lime Glasses”, The Journal of American Ceramic Society , 221-225.

[26] Veit U., Rüssel C., (2017), “Viscosity and liquidus temperature of quaternary glasses close to an eutectic composition in the CaO-MgO-Al2O3-SiO2 system,” Journal of Materials Science, 8280-8290.

[27] Kozmidis-Petrovic A.F., Sestak J., (2011), “Forty years of the Hruby´ glass-forming coefficient via DTA,” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 997-1004.

[28] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, (2003), “Seramik ve Cam Teknolojisi, Cam Türleri ve Camı Oluşturan Oksitler,” T.C. Milli Eğitim Bakanlığı , Ankara.

[29] Persson R., (1969), “Flat Glass Technology”, New York: Butterworth & Co.

[30] Hrma P., Smith D. E., Matyas J., Yeager J. D., Jones J. V., Boulos E. N., (2006), “Effect of float glass composition on liquidus temperature and devitrification behaviour,” European Journal of Glass Science and Technology, 64-76.

[31] Mehrer H., Imre A. W., Tanguep-Nijokep E., (2008), "Diffusion and Ionic Conduction in Oxide Glasses", Journal of Physics: Conference Series.

[32] Worrell E., Galitsky C., Masanet E., Graus W., (2008), "Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities," Berkeley, California.

[33] Meechoowas E., Tapasa K., Jitwatcharakomol T., (2013), "Alternative Soda-lime Glass Batch to Reduce Energy Consumption," Key Engineering Materials, 24-30.

[34] Web 4, https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProces/Readings/05_Edge%20Flat%20Glass.pdf, (Erişim tarihi: 10/01/2021).

[35] Web 5, MTA, https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/dolomit, (Erişim-tarihi: 25/02/2021).

[36] Web 6, https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/136890/mod_resource/content/0/4.%20Hafta.pdf , (Erişim tarihi: 03/03/2021).

[38] Glass for Europe, (2006), "The status of Flat Soda Lime Silicate Glass and its raw materials under REACH," Glass For Europe, Brussels.

[39] BSI, (1995), "Glass For Glazing Classification (British Standard)," British Standards Institution [BSI].

[40] BSI, (2012), "Glass in building - Basic soda lime silicate glass products Part 2: Float glass," British Standards Institution (BSI).

[41] Kaur G., (2017), "The Potential of Glasses/Ceramics as Bioactive Materials", Switzerland: Springer International Publishing.

[42] Akın İ., (2005), "Potasyum Mikası ve Florapatit İçeren Cam Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özellikleri Üzerine Değişen Oranlarda Çekirdeklenme Katalisti (TiO2) İlavesinin Etkisinin İncelenmesi ve Biyoaktivite Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[43] ISO 16293-1, (2018), "Glass in building-Basic soda lime silicate glass products-Part 1: Definitions and general physical and mechanical properties", International Organization for Standardization.

[44] Callister W. D., Rethwisch D. D., (2015), "Malzeme Bilimi ve Mühendisliği", 9th Edition, John Wiley & Sons.

[45] Morey W. George, (1964), "Data of Geochemistry" United States Government Printing Office, Washington.

[46] Morey W. George, (1944), "EFFECT OF SUBSTITUTING MgO FOR CaO ON PROPERTIES OF TYPICAL SODA-LIME GLASSES," The Journal Of The American Ceramic Society, 221-225.

[47] Web 7,https://www.carbolite-gero.com/products/tubefurnacerange/gradienttube-furnaces/tag-range/, (Erişim tarihi: 03/03/2021).

ÖZGEÇMİŞ

2016 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamlamıştır. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Cam Bilimi ve Teknolojisi programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 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'nde Yardımcı Araştırmacı olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Akar T., Yıldız T., Atar E., "Soda Kireç Silika Düzcam Üretiminde Kullanılan Toprak Alkali Oksit Miktarının Değiştirilerek Kristallenme Sıcaklığının Optimize Edilmesi", 5. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 24-25 Nisan 2021, Online.