İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAL RENKLİ CAMIN FARKLI KATKILAR KULLANILARAK RENKSİZLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bilgen AKTAŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAL RENKLİ CAMIN FARKLI KATKILAR KULLANILARAK RENKSİZLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bilgen AKTAŞ
(506171007)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Melek Mümine EROL TAYGUN

ARALIK 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506171007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Bilgen AKTAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "BAL RENKLİ CAMIN FARKLI KATKILAR KULLANILARAK RENKSİZLEŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Melek Mümine EROL TAYGUN** ……..
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ .....
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 16 Kasım 2018
Savunma Tarihi : 14 Aralık 2018

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımda desteğini esirgemeyen, değerli bilgi birikimini paylaşan, içten davranışlarıyla her koşulda yol gösterici olan, örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Melek Mümine EROL TAYGUN'a,

Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi'nde çalışmalarımı gerçekleştirme imkanı veren, deneyimini özveri ile paylaşan, çalışmalarımın planlanması ve uygulanmasında sonsuz desteği olan değerli Fehiman AKMAZ'a,

Tüm çalışmalarımda benimle birlikte her aşamayı özenle takip eden, fikirleriyle aydınlatan, her konuyu çekinmeden sorabildiğim, iş disiplinlerini gözlemleyebildiğimden dolayı kendimi çok şanslı hissettiğim, emekleri büyük olan değerli Dr. Duygu GÜLDİREN ve değerli Merve AKDEMİR KUTLUĞ'a,

Deneysel çalışmalarımda büyük yardımları olan Dadal ARIBURNU'na, Türkay YILDIZ'a, Cevher TOL'e, Semih BİNAY'a, Ahmet YILMAZ'a, Oktay AYDIN'a, Pelin AKKAYA'ya, Necla BAKMAZ'a,

Tüm literatür taramamda yardımlarını ve deneyimlerini esirgemeyen Selin BİLGİN'e,

Şişecam'daki çalışma sürecimde tanıştığım, projem süresince sorduklarıma çözümler arayan, hepsi birbirinden değerli arkadaşlarım Ceren OCAK'a, Bengü GÜLDALI'na, Ateş GÖSTERİŞLİOĞLU'na, Gülcan TERZİ'ye, Nahide ÖZBEN'e, Ece KURT'a, Can TANER'e,

Danıştığım her konuyu sabırla dinleyen, yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca pek çok şeyi paylaştığım güzel dostum Serap DEMİRDELEN'e,

Hayatımın her noktasında desteğini hissettiğim, fikirlerime güç veren çok değerli Mustafa Okay MAKTAV'a,

Her zaman kararlarıma saygı ve sevgi ile yaklaşan sevgili aileme,

Teşekkürlerimle…

Aralık 2018 Bilgen AKTAŞ

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. CAMIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ **3**
2.1 Cam Nedir? 3
2.2 Camın Tarihi 3
2.3 Camın Kullanım Alanları 5
2.4 Cam Oluşum Koşulları ve Süreci 5
2.4.1 Camı oluşturan hammaddeler 5
2.4.1.1 Ağ yapıcı oksit kaynağı hammaddeler 6
2.4.1.2 Ağ yapı düzenleyici oksit kaynağı hammaddeler 7
2.4.1.3 Ara oksit kaynağı hammaddeler 8
2.4.1.4 Diğer hammaddeler 9
2.4.1.5 Yardımcı hammaddeler 10
2.4.2 Cam oluşum teorileri 10
2.4.2.1 Yapısal teoriler 10
2.4.2.2 Kinetik teori 12
2.5 Cam Üretiminde Ana Aşamalar 13
2.5.1 Ergime 13
2.5.2 Afinasyon 13
2.5.3 Homojenizasyon 14
2.6 Cam Çeşitleri 14
2.6.1 Soda-Kireç-Silis camı 14
2.6.2 Borosilikat camı 15
2.6.3 Kurşunlu cam 15
2.7 Camda Renklendirme ve Renksizleştirme 15
2.7.1 Işığın tanımı 15
2.7.2 Işığın özellikleri 16
2.7.2.1 Işığın kırılması 16
2.7.2.2 Işığın yayılması (Dispersiyon) 17
2.7.2.3 Işığın absorpsiyonu 17
2.7.2.4 Işığın geçirgenliği ve yansıması 17
2.7.2.5 Işığın saçılması 17
2.7.3 Rengin tanımı 18
2.7.4 Rengin ölçülmesi 18
2.7.5 Camın renklendirilmesi 20
2.7.6 Cama renk veren iyonlar ve özellikleri 21

2.7.7 Cama renk veren oksitler 21
2.7.7.1 Demir oksit 21
2.7.2.2 Krom oksit 22
2.7.2.3 Kobalt oksit 22
2.7.2.4 Bakır oksit 22
2.7.2.5 Manganez oksit 22
2.7.7 Renksizleştirme 22
2.8 Bal Rengi Kromoforu Oluşumu ve Bal Renkli Camın Renksizleştirilmesi ile İlgili Literatürde Yapılmış Çalışmalar 22
3. DENEYSEL ÇALIŞMA 25
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Maddeler 25
3.2 Cam Üretimi 25
3.3 Karakterizasyon İşlemleri 26
3.3.1 UV-Visible spektrofotometre analizi 26
3.3.2 X-ışını floresans (XRF) spektrofotometre analizi 26
3.3.3 X-ışını difraktometresi (XRD) analizi 27
3.3.4 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi 27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI 29
4.1 Çinko Oksit Kullanımı 29
4.1.1 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 29
4.1.2 Çinko oksit katkılı cam numunelerinin optik incelemesi 29
4.1.2.1 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 30
4.1.2.2 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 31
4.2 Sodyum Nitrat Kullanımı 31
4.2.1 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 31
4.2.2 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 32
4.2.2.1 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 32
4.2.2.2 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 33
4.3 Bakır Oksit Kullanımı 34
4.3.1 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 34
4.3.2 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 34
4.3.2.1 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 35
4.3.2.2 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 35
4.4 Manganez Oksit Kullanımı 37
4.4.1 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 37
4.4.2 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 38
4.4.2.1 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 38
4.4.2.2 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 40
4.5 Kalay Oksit Kullanımı 41
4.5.1 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 41
4.5.2 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 41
4.5.2.1 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 42
4.5.2.2 Kalay oksit katkılı cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 43
4.6 Çinko Oksit ve Manganez Oksidin Birlikte Kullanımı 43

4.6.1 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 43
4.6.2 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 44
4.6.2.1 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi..... 44
4.6.2.2 Çinko oksit ve manganez oksit katkılı cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 45
4.7 Çinko Oksit ve Kalay Oksidin Birlikte Kullanımı 45
4.7.1 Çinko oksit ve kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 45
4.7.2 Çinko oksit ve kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 46
4.7.2.1 Çinko oksit ve kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 46
4.7.2.2 Çinko oksit ve kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 47
4.8 Dolomit Kullanımı 47
4.8.1 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi 47
4.8.2 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi 48
4.8.2.1 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi 48
4.8.2.2 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi 49
4.9 Seçilen Katkılı Cam Numunelerinin Kimyasal Bileşim Analizi (XRF), Faz Analizi (XRD), Enerji Aralığı (XPS) İncelemesi 49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER **53**
5.1 Sonuçlar 53
5.2 Öneriler 54
KAYNAKLAR **55**
ÖZGEÇMİŞ **57**

KISALTMALAR

ASTM : Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
BDB : Başat Dalga Boyu
CIE : Uluslararası Renk Komisyonu
Ç.A. : Çalışma Arkadaşları
eV : Elektrovolt
M.Ö. : Milattan Önce
XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD : X-ışını Kırınımı Yöntemi
XRF : X-ışını Floresans Spektroskopi Yöntemi
UV-Vis : Ultraviyole Görünür Bölge

SEMBOLLER

A	**:** Cisim Tarafından Absorplanan Işık
B	**:** Malzeme Sabiti
c	**:** Renklendirici Derişimi
d	**:** Cam Kalınlığı
I	**:** Çekirdeklenme Oranı
L	**:** Cismin Açık veya Koyu Renkli Olması
P	**:** Geçen Işığın Yoğunluğu
$\mathbf{P_0}$	**:** Gelen Işığın Yoğunluğu
R	**:** Gaz Sabiti
S	**:** Saçılma Oranı
T	**:** Cisimden Doğrudan Geçen Işık
$\mathbf{T_i}$	**:** Camın Geçirgenliği
$\mathbf{T_L}$	**:** Ergime Sıcaklığı
$\mathbf{\Delta T}$	**:** Soğutma
Y	**:** Cisimden Yansıyan Işın
$\boldsymbol{\eta}$	**:** Viskozite
$\boldsymbol{\alpha}$	**:** Renklendirici Absorpsiyon Katsayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Cam kompozisyonu bileşenleri **6**
Çizelge 2.2: Dalgaboyu aralıklarına karşılık gelen renkler **18**
Çizelge 2.3: Algılanan ışık ve kompozisyonu **20**
Çizelge 2.4: Cama Renk Veren İyonlar..... **21**
Çizelge 3.1: Katkılara göre kullanılan besleme oranları **25**
Çizelge 4.1: Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri. **30**
Çizelge 4.2: Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri. **32**
Çizelge 4.3: Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri. **35**
Çizelge 4.4: Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri. .. **38**
Çizelge 4.5: Kalay oksit katkılı cam numunelerinin renk parametreleri..... **42**
Çizelge 4.6: ZnO-MnO_2 katkılı cam numunelerine ait renk parametreleri. **44**
Çizelge 4.7: ZnO-SnO_2 katkılı cam numunelerine ait renk parametreleri. **46**
Çizelge 4.8: Dolomit katkılı cam numunelerine ait renk parametreleri **48**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Spesifik hacim sıcaklık grafiği. **5**
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum. **16**
Şekil 2.3: Işığın kırılmasının şematik gösterimi.. ..... **16**
Şekil 2.4: CIE Renk Diyagramı.. ..... **19**
Şekil 2.5: L.a.b. koordinatı. **20**
Şekil 3.1: Perkin Elmer Lambda 950 UV-Visible Spektrofotometre.. ..... **26**
Şekil 4.1: Çinko oksit ilave edilen cam numuneleri... ..... **29**
Şekil 4.2: Çinko oksit ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.. ..... **30**
Şekil 4.3: Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları... ..... **31**
Şekil 4.4: Sodyum nitrat ilave edilen cam numuneleri..... ..... **31**
Şekil 4.5: Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar **33**
Şekil 4.6: Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları... ..... **33**
Şekil 4.7: Bakır oksit ilave edilen cam numuneleri..... ..... **34**
Şekil 4.8: Bakır oksit ilavesiyle renkte açılma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar..... **35**
Şekil 4.9: Bakır oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar..... **36**
Şekil 4.10: Bakır oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları. **36**
Şekil 4.11: Bakır oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.. ..... **37**
Şekil 4.12: Manganez oksit ilave edilen cam numuneler..... ..... **37**
Şekil 4.13: Manganez oksit ilavesiyle renkte açılma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar..... **39**
Şekil 4.14: Manganez oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar..... **39**
Şekil 4.15: Manganez oksit ilavesiyle renkte açılma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları..... ..... **40**
Şekil 4.16: Manganez oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları..... ..... **40**
Şekil 4.17: Kalay oksit ilave edilen cam numuneleri..... ..... **41**
Şekil 4.18: Kalay oksit ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar..... ..... **42**
Şekil 4.19: Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları..... ..... **43**
Şekil 4.20: ZnO-MnO_2 ilave edilen cam numuneleri..... ..... **43**
Şekil 4.21: ZnO-MnO_2 ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar..... ..... **44**
Şekil 4.22: ZnO-MnO_2 ilaveli cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları..... ..... **45**
Şekil 4.23: ZnO-SnO_2 ilaveli cam numuneleri..... ..... **45**
Şekil 4.24: ZnO-SnO_2 ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar..... **46**

Şekil 4.25: ZnO-SnO_2 ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları..... ..... **47**
Şekil 4.26: Dolomit ilave edilen cam numuneleri..... ..... **47**
Şekil 4.27: Dolomit ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar..... ..... **48**
Şekil 4.28: Dolomit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları **49**
Şekil 4.29: Seçilen cam numunelerine ait XRD analizi..... **50**
Şekil 4.30: %3.0 ZnO ilave edilen cam numunesine ait XPS analizi grafiği..... **50**
Şekil 4.31: Çinko enerji aralığı XPS grafiği..... ..... **51**
Şekil 4.32: %3.0 SnO_2 ilave edilen cam numunesine ait XPS analizi grafiği..... **51**
Şekil 4.33: Kalay enerji aralığı XPS grafiği..... ..... **52**

BAL RENKLİ CAMIN FARKLI KATKILAR KULLANILARAK RENKSİZLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde hızla artan enerji ihtiyacına karşılık kullanılabilen kaynakların azalması, hayatın her alanında olduğu gibi sanayideki üretim proseslerinde de enerji tasarrufuna olan yönelimi zorunlu kılmıştır. Cam üretimi de yoğun enerji kullanımının olduğu bir alandır. Cam üretimde kullanılan bu enerji miktarı cam kompozisyonu, sıcaklık, hammadde tane boyutu gibi etmenlere bağlı olarak değişim göstermektedir. Camı renklendirmek için kullanılan renklendirici hammaddeler de bu enerji kullanım miktarını doğrudan etkilemektedir. Aynı cam fırında belirli aralıklarla farklı renklerin üretilmesi sebebiyle, renk geçişleri süresince enerji ve üretim kaybı yaşanabilmektedir. Dolayısıyla cam üretiminde renk geçiş sürelerinin kısaltılması, enerjinin verimli kullanılması ve üretim kayıplarının en az seviyede tutulması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında, cam ambalaj ürünleri için bal renkli cam üretiminden renksiz cam üretimine geçiş süresinin kısaltılmasına yönelik deneysel çalışmaların yapılması ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda çalışmaların uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Camda bal rengi oluşumu, indirgenmiş olan kükürt iyonunun (S^{2-}), Fe^{3+} tetrahedral koordinasyonundaki (bal rengi oluşumundan sorumlu absorpsiyon merkezi) oksijen iyonlarından biriyle yer değiştirmesi ile oluşan ve bal rengi kromoforu olarak adlandırılan yapı ile sağlanmaktadır. Bal renkli cam üretiminden renksiz cam üretimine geçilirken, kükürt iyonunun kromofordan uzaklaştırılması ile bal kromoforu bozulur ve bu yolla bal rengi renksizleştirme işlemi gerçekleştirilmiş olur.

Bu çalışmada bal renkli cam üretiminden renksiz cam üretimine geçiş sürecinin kısaltılmasına yönelik çalışmalarla sürece katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu kapsamda Çinko Oksit (ZnO), Sodyum Nitrat ($NaNO_3$), Bakır Oksit (CuO), Manganez Oksit (MnO_2), Kalay Oksit (SnO_2) gibi farklı metal oksitler ve dolomit kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her bir metal oksit ve dolomit ağırlıkça %0.01-10.0 oranında bal renkli cam kırığına ilave edilerek 1450^{o}C'de 3 saat süresince ergitilmiştir. Elde edilen cam numunelerin öncelikle UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak optik ölçümleri yapılmış, numuneler renk özellikleri açısından karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. X-ışını floresan spektroskopi (XRF) tekniği ile seçilen numunelerin kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Yapıya ilave edilen metal oksit katkılar sebebiyle oluşması muhtemel fazlar, X-ışınları kırınımı (XRD) tekniği kullanılarak, katkıların enerji seviyeleri ise X-ışını fotoelektron spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan katkıların oluşturdukları sonuçlar karşılaştırılmış, en etkili katkılar belirlenerek bal renkli cam renksizleştirme prosesinde yapılabilecek gelecek çalışmaları için öneriler getirilmiştir.

DECOLORIZATION OF AMBER COLOR GLASS BY USING DIFFERENT ADDITIVES

SUMMARY

In spite of the rapidly increasing energy demand, the depletion of energy resources has made it compulsory to focus on energy saving in the production processes in industry as in all areas of life. Glass production is also an area having an intensive energy sector. For this reason, energy saving and cost reduction are the parameters that should be considered in glass production.

Glass is a thermodynamically unstable, high viscosity and amorphous solid, which is cooled without crystallization from liquid state to solid state. In their structure, the glasses exhibit a more unstable structure than a crystallized material having the same composition. Although there is a periodic arrangement in the crystal structure, irregularities in the glass structure show a structural distribution depending on the bond angle between molecules. Glass transition temperature is very important for glass formation. The glass transition temperature or temperature range is the temperature at which materials begin to show glassy properties after a certain value. The range of glass transition temperature varies depending on parameters such as the concentration of modifiers in the material structure and the cooling rate, which helps to determine the area in which the material should be used. Amorphous substances showing this temperature or temperature range are called glass.

Glass used frequently in architecture in the past centuries are used today in architecture and aesthetics as well as in household appliances, electronic devices, food and defense industries.

There are three types of glass commonly used: Soda-Lime-Silica glass, Borosilicate Glass, Lead Glass. Apart from these, there are also glass used for special purposes, such as E-glass with low soda, tungsten glass, sodium resistance glass with low silica (8%). Soda-Lime-Silica glass type, which constitutes 95% of glass production, is widely used in glass packaging, flat glass and glassware products. It contains approximately 72% silicon dioxide, 14% sodium oxide, 11% calcium oxide. In addition to these oxides, different oxides can be added according to the application areas.

Glass contains many materials. Many of these materials have ingredients that do not harm the environment and are available from nature. The main raw materials of glasses are sand, feldspar, limestone, dolomite, soda, borax, potassium carbonate, glass fracture, perlite and colemanite. Auxiliary raw materials are affinity substances (calcium sulfate, barium sulfate, sodium sulphate, NaCl, fluspat) and colorants-decolorants.

The main stages in glass production are melting, forming and cooling processes. All of these stages, which differ by product type, are actually similar in general terms. Melting process, as the name suggests, is the most consumed part of the energy.

Approximately 80% of the total energy used in glass production is consumed at this stage. Although the processes of forming and subsequent glass production vary according to the type of glass produced, the melting process consists of the same process for all types of glass: raw material reactions and dissolution of solid particles in the first liquid phase, purification (affinity), and chemical homogenization of the melt (homogenization). Energy is used extensively in every process. Especially the natural gas used in the melting process is a resource that should be considered in terms of the efficient and economical use of resources. Temperature, raw material size, glass composition and diffusion of chemical composition parameters are also affected by the rate of formation of reactions expected to occur in glass production. All these parameters determine how intensively the energy will be used. Studying towards reducing process times and material usage will make positive contributions to the sector and the world of science.

Light is the energy that can be seen, it is briefly defined as color. And color is the compound effect created by rays at different wavelengths within the visible region of the electromagnetic spectrum. All colors in the visible region that the human eye can perceive have its own wavelengths. Each color also produces its own energy at its own frequency. There are 7 different colors in the color spectrum. These are: red, orange, yellow, green, blue, dark blue, purple.

Vision occurs when the eye perceives the reflection of the light that falls on the object. The structures called the rod and cone in the eye react to the brightness and color wavelengths respectively. Since color-detecting cones are available in three types, red, green and blue, all colors are derived from combinations of red, blue and green.

Glass has become one of the indispensable materials of our lives due to its optical properties. Thanks to the light that provides these optical properties, color perception is formed, in addition to light for the formation of glass color, various oxide additives must be added to the glass blend. Unlike these oxides, there are also oxides that provide decolorization. In addition to the main raw materials, various auxiliary coloring raw materials are added to give color to the glass. Generally iron oxide, chromium oxide, cobalt oxide, copper oxide and manganese oxide are used to color the glass.

UV-Visible Spectrophotometry consists of an analysis of the light intensity absorbed by colored substances. Spectrophotometers are also defined as wavelength analyzer. The radiation of unknown color is reduced to half of the photometric area of the spectrophotometer, the beams from the three primary color sources are reduced to the remaining half of the photometric area of the spectrophotometer. The amount of the beam of the three primary colors is adjusted according to the unknown beam and thus the definition of the color with the numerical values is made. In these devices, absorbance or transmittance measurements are taken against wavelength.

Glass coloring is a process that is applied for many purposes. Glass coloring is frequently used in the production of glass ornaments, glass packaging and in the production of architectural glass. In this process, it is important that substances used for coloring purposes are included in the process by paying attention to the levels of reduction and oxidation. Generally iron oxide, chromium oxide, cobalt oxide, copper oxide and manganese oxide are used to color the glass.

The formation of amber color in the glass is achieved by a structure called amber chromophore, which is formed by replacing the reduced sulfur ions (S^{2-}) with one of the oxygen ions in Fe^{3+} tetrahedral coordination. When changing from the production

of amber colored glass to colorless glass, removing the sulfur ions from the chromophore disrupts the amber chromophore and thus becomes colorless. In other words, the reduction of the amount of iron at the constant sulfur level and the increase in the amount of sulfur at the constant iron level cause the darkening of the color when the reducing conditions at the glass are provided. If there are the inadequate reducing environment and the insufficient amount of sulphure together with the addition of iron, the formation of amber color cannot observed.

Due to the obtaining of different colors in the same furnace, there may be a loss of energy and production during the color transitions. Therefore, shortening the color transition times, using of energy efficiently and to minimize the loss of production is of great importance.

In this study, it was aimed to perform the experimental studies to be able to shorten the transition time from amber colored glass to colorless glass production for glass packaging products and to evaluate the applicability of these products according to the obtained results. In this context, experimental studies were carried out using different metal oxides such as zinc oxide (ZnO), sodium nitrate ($NaNO_3$), copper oxide (CuO), manganese oxide (MnO_2), tin oxide (SnO_2) and dolomite. Each metal oxide and dolomite were added to amber-colored glass cullet in the weight percentage range of 0.01-10.0% and the obtained batch were melted at 1450°C for 3 hours. After the production of glass samples, first of all UV-VIS spectrophotometers were performed for the optical measurements. The glass samples' results were examined carefully and comparatively in terms of color properties.

Chemical compositions of the selected glass samples were determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) technique. X-ray fluorescence spectroscopy works as follows: When the X-rays photons penetrate the sample, they can slow down due to interaction with the atomic nucleus. Part of the energy of the X-ray photons is converted into X-rays emitted by the photons. The spreading X-ray peak of each element is determined, the chemical composition can be determined for the sample by means of these specific peaks.

The amorphous phase and the crystalline phases that were formed due to the metal oxide and dolomite addition to the glass cullet were investigated using X-ray diffraction (XRD) technique. X-ray diffraction is based on the fact that each crystal phase breaks X-rays in characteristic order depending on its atomic sequences. In the X-ray analysis, which is stronger than ultraviolet radiation and weaker than the gamma ray, it is desirable to collect the diffraction and diffraction data of the light sent to the sample.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a photo emission test for spectroscopic purposes. Photons from X-ray radiation are directed to a sample under ultra-high vacuum, and photoelectrons emitted from the sample with photoelectric effect are analyzed according to kinetic energy with an electrostatic analyzer. With this technique it is possible to analyze the chemical composition of material surfaces up to a few nanometer depth. In this study, the energy levels of metal oxides in the samples containing the additives determined to be effective in decolorization of amber color were determined.

1. GİRİŞ

Kaynakların verimli kullanımı, enerji tasarrufu gibi kavramların değişen dünya koşullarıyla birlikte hayatımızda daha fazla yer bulduğu bir gerçektir. Yapılması istenen her proses, her üretim, maliyetler, enerji kullanımı ve katma değer yaratabilen ürün adedi açısından değerlendirilmelidir.

Cam üretimi yoğun enerji harcaması bulunan, bunun yanında hassas üretim değişkenleri olan bir alandır. Hayatımızın hemen hemen her alanında bulunan cam, optik özellikleri ile de oldukça önemlidir. Camın en belirgin optik özelliklerinden olan renk, cam ambalajlarda, güneş ışığına duyarlı camlarda, züccaciye ürünlerinde çeşitlendirilmiştir. Talebi çok yoğun olan renk çeşitlerinin cama uygulanabilmesi için, cam temel hammaddelerinin yanında yardımcı renklendirici hammaddeler de cam harmanına eklenmekte, aynı şekilde renkli cam üretimi yapan bir cam fırınının harmanına da renksizleştirici katkılar ilave edilebilmekte ve bu sayede istenilen ürün özellikleri elde edilebilmektedir. Fabrikalarda talebe göre renkli ve renksiz camlar üretilmektedir. Bir cam fırınının renkli cam üretiminden renksiz cam üretimine geçiş süreci uzun zaman almakta, bu zaman diliminde üretilen tüm ürünler atığa ayrılmakta ve katma değer yaratılamamaktadır. Bu geçiş sürecinde harcanan enerji ise, kaynakların verimli kullanımına ve enerji tasarrufuna engel teşkil etmektedir.

Özel olarak camda bal rengi oluşumundan bir veya daha fazla sülfit iyonu ile bağlanmış oksijen iyonlarının tetrahedral koordinasyonu sonucu oluşan absorpsiyon merkezi, diğer bir deyişle bal rengi kromoforu sorumludur [1].

Bu çalışmada bal rengi cam üretiminden renksiz cam üretimine geçiş sürecini optimum düzeye indirgemek amaçlanmıştır. Çinko oksidin (ZnO) Zn^{2+} iyonunun bal rengi kromoforundaki sülfit iyonlarına bağlanması ile S^{2-} iyonlarının kromofordan uzaklaştırıldığı bilinmektedir [1]. Çalışmada çinko oksit dışında bakır oksit (CuO), manganez oksit (MnO_2), sodyum nitrat ($NaNO_3$), kalay oksit (SnO_2) ve dolomit de kullanılmış, eşit besleme oranları her oksit ve dolomit ile yapılan deneysel çalışmalarda uygulanarak bal rengi cam kırığı üzerinde renksizleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen camlara; X-Işını Floresan Spektroskopi (XRF), X-Işını

Difraktometre Yöntemi (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) gibi gerekli karakterizasyon işlemleri uygulanmış ve camların UV-Visible (UV-Vis) Spektrofotometre ile optik özellikleri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda kullanılan farklı katkılar ile bal renkli cam renginde açılma gözlenmiştir.

2. CAMIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Cam Nedir?

Cam; dayanımı, estetik görünümü ve doğal oluşu sebebiyle eski çağlardan beri en çok kullanılan malzemelerden biridir. ASTM C162 standardına göre "Kristalleşme olmaksızın rijit bir duruma soğutulan inorganik füzyon ürünü"dür [2]. Ancak bu tanıma bazı eklentiler yapılması, malzeme tanım eksikliğini giderecektir. Cam, ergitilmiş durumdan katı hale kristalizasyon yapılmadan soğutulan, termodinamik açıdan kararsız, yüksek viskoziteli ve amorf bir katıdır [3]. Cam özelliği gösteren malzeme, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen kritik sıcaklık bölgesini karakterize eder. Cam aşırı viskoz sıvı olarak da tanımlanır, oda sıcaklığında yüke maruz kaldığında deformasyonu yavaş şekilde gerçekleşir.

Yapılarına bakıldığında camlar, kendisi ile aynı kompozisyona sahip bir kristalleşmiş malzemeye göre daha kararsız bir yapı sergilerler. Kristal yapısında periyodik bir düzen olmasına karşın, cam yapısında düzensizlikler, moleküller arasındaki bağ açısına bağlı bir yapısal dağılım gösterirler. SiO_4 yapısındaki bir malzeme normal bir ergitme işlemi sonrası yavaş soğutulursa ergime noktasının altında kristalleşmeye başlar. Ancak camda kristalleşme olmaz, bunun sebebi SiO_4 molekül yapılarının üç boyutlu halde çapraz bir şekilde birbirlerine bağlanmalarıdır. Kristal form için bu bağların kırılması gerekir ve bu ancak düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Camın ergime işlemi kristalleşme kritik sıcaklığından daha yüksek olduğundan dolayı, kristalleşme olayı gözlenmez [3].

2.2 Camın Tarihi

Cam, insanlık tarafından keşfedilen ilk malzemelerdendir, binlerce yıldır kullanılmaktadır. Doğal oluşumu açısından ilk olarak parlak ve renkli obsidyen (volkan camı) şeklinde görülmüştür. Yanardağ patlaması veya şimşek çakması, meteor düşüşü gibi doğa olayları sonucu oluşan ateş, soda ve kumdan oluşan karışımı ergitmiş ve bu eriyiğin soğuması ile birlikte ilk cam örneklerinden olan obsidyen meydana gelmiştir. Tarihçi Pliny'e göre ise, milattan önce (M.Ö.) 5000'li yıllarda Fenikeliler tarafından ilk kez keşfedilen ve kullanılan obsidyeni mızrak uçlarında, baltalarda ve

bıçaklarda görmek mümkündür. Mısır ve Mezopotamya'da ortaya çıkan cam Doğu Akdeniz'i merkez edinmiş, daha sonra Yunanistan, Çin ve Avusturya'da kendine yer bulmuştur. Cam kap yapımındaki ilk örneklere ise, M.Ö. 1500'de yine Mısır ve Mezopotamya'da rastlanmaktadır [4].

Roma uygarlığı da cam yapımı ve ürünlerinin yaygınlaşmasında büyük rol oynamıştır. 13. yüzyıla kadar Roma Dönemi cam üretimi Venedik'te yoğunluk kazanmıştır. Çoğunlukla yapı malzemesi olarak kullanılan camlar, kilise camları ve mozaiklerde ortaya çıkmaktadır. Zaman içerisinde Venedik, yerini günümüzde hala el üretimi cam yapımının merkezi olan Murano Adası'na bırakmıştır.

Cam oluşumunda ilk olarak Cr_2O_3, Fe_2O_3 gibi hammaddelerden gelen safsızlıklar sebebiyle gözlenen renkli camlardan farklı olarak, günümüzden 1500 yıl önceki Demir Çağı eserlerinde renksiz veya açık yeşil renkli camlar görülmektedir. Renksiz camlar, kaya kristali ve yarı değerli şeffaf taşların taklit edilmesiyle oluşmuştur.

M.Ö. 250 yılında, cam üfleme yöntemi ile camın lüks malzeme üretiminden işlevsel malzeme üretimine kaydığı görülmektedir. Çeşitli şekillendirme yöntemlerinden sonra 1676 yılında kurşun içerikli cam, 1850 yılında Siemens tarafından pota fırınının icadı ve 1900'de Owens tarafından otomatik üfleme prosesi geliştirilmiştir [4].

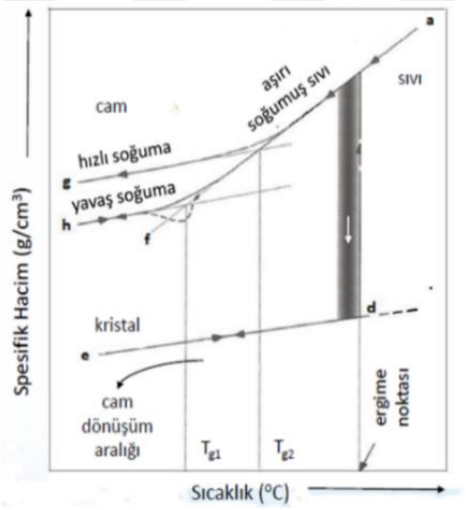
Anadolu'da cam tarihi, Hitit uygarlığının başkenti olan Hattuşa (Boğazköy)'daki cam işleme ile ilgili 3 çivi yazısı tabletinin bulunuşuyla başlatılmıştır [5]. Bizans İmparatorluğu döneminde kiliselerde kurşunlu vitray camlar ve Bodrum-Serçe Limanı Bizans Batığı araştırmasında bulunan, tarihi M.S. 1025'e uzanan, ayinler için kullanılan cam kaplar, cam sanatının gelişimine o dönemde de katkı sağlandığını göstermektedir. İstanbul'un Fethi'nden sonra, 16. yüzyılda Osmanlı'nın her alandaki gelişimi gibi cam sanatı da İstanbul'u merkez alarak gelişmiştir [6]. Osmanlı döneminde cam üretimi ile ilgili en önemli dönem 3. Selim (1789-1808) dönemidir. 3. Selim Beykoz'da bir cam fabrikası kurmuştur, bunun yanı sıra İstanbul Çubuklu'da Çeşm-i Bülbül olarak isimlendirilen Osmanlı motifleri ile süslenmiş cam dekorasyon ürünlerinin üretimini başlatmıştır. Osmanlı İmparatorluğu'nun çöküşü ile birlikte cam alanındaki ilerleme duraksamaya uğramıştır. Türkiye Cumhuriyeti'nin kurulmasını takiben 1935 yılında Atatürk'ün talimatlarıyla İstanbul-Paşabahçe'de Türkiye Şişe ve Cam Fabrikası kurulmuştur, Türkiye cam üretiminde dünyada söz sahibi olmuştur [5].

2.3 Camın Kullanım Alanları

Geçmiş yüzyıllarda mimari alanında sıkça kullanılan camlar, günümüzde mimari ve estetiğin yanında ev eşyalarında, elektronik cihazlarda, gıda ve savunma gibi önemli sanayi kollarında kullanılmaktadır [4].

2.4 Cam Oluşum Koşulları ve Süreci

Cam oluşumu için camsı geçiş sıcaklığı çok önemlidir. Camsı geçiş sıcaklığı veya sıcaklık aralığı, malzemelerin belirli bir değerden sonra camsı özellikler göstermeye başladığı sıcaklıktır. Malzeme yapısındaki modifiye edicilerin derişimi, soğutma hızı gibi parametrelere bağlı olarak değişen camsı geçiş sıcaklığı aralığı, malzemenin hangi alanda kullanılması gerektiğini belirlemeye yardımcı olur. Bu sıcaklığı gösteren amorf maddelere "cam" denir (Şekil 2.1) [7].



Şekil 2.1: Spesifik hacim sıcaklık grafiği [7]

2.4.1 Camı oluşturan hammaddeler

Cam hammaddelerinin belirlenmesi için en önemli faktörler;

- Saflık
- Tane Büyüklüğü
- Maliyet

olarak belirlenmiştir. Camı oluşturan hammaddeler ana ve yardımcı hammaddeler olarak ikiye ayrılmaktadır. Cam kompozisyonu içinde %1'den fazla oranda bulunan maddelere ana hammaddeler, %1'den az olan maddelere ise yardımcı maddeler denir.

Ana hammaddeler kum, kuvarsit, feldspat, kalker, dolomit, soda, boraks, potasyum karbonat, cam kırığı, perlit ve kolemanittir. Yardımcı hammaddeler ise afinan/redoks maddeler (kalsiyum sülfat, baryum sülfat, sodyum sülfat, NaCl, fluspat), renklendirici, renksizleştirici ve indirgen maddelerden oluşur [8]. İşlevlerine göre sınıflandırılan cam bileşenleri Çizelge 2.1'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir [8].

Çizelge 2.1: Cam kompozisyonu bileşenleri.

İşlevleri	**Örnekler**	**Hammadde Kaynağı**
Ağ yapıcı oksitler	SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2	Kuvars, Kumtaşı, Kuvarsit, Boraks, Kolomanit, Üleksit, Borik Asit
Ağ yapı düzenleyici oksitler	Na_2O, K_2O, LiO_2, CaO, BaO, MgO, SrO	Kalker, Dolomit, K-Feldspat(Ortoklas), soda, Nefelin Siyenit, Na-Feldspat(Albit)
Ara oksitler	Al_2O_3, PbO, ZnO, ZrO_2	Feldspat, Feldspatik Kumlar, Nefelinli Siyenitler
Afinan/Redoks Malzemeler	Na_2SO_4, Sb_2O_3, CeO_2, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, Karbon (Antrasit)	Kömür
Erimeyi Hızlandırıcı (Eritken) Malzemeler	CaF_2, yüksek fırın cürufu, spodümen	Kriyolit
Renklendiriciler	Fe_2O_3, Cr_2O_3, CoO, Mn_2O_3, Se, Fe^{3+}/S^{2-}	Toz haldeki renklendiriciler
Cam kırığı	-	Fabrika cam kırıkları, geri dönüşüm camları

2.4.1.1 Ağ yapıcı oksit kaynağı hammaddeler

Ağ yapıcı oksitlerden olan SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2 kaynakları kuvars kumu, kumtaşı, kuvarsit ve bordur.

Kuvars kumu

Silis bakımından zengin, metamorfik ve magmatik kayaçların topraktan ayrışması sonucu oluşmuşlardır. Tane boyutları 2 mm - 50 µm arasındadır[8].

Kuvarsit

Kuvars kumu taneciklerinin silisten oluşan bir çimento ile birbirlerine sıkı şekilde bağlanmalarıyla oluşmuş bir kayaç türüdür. İçeriğinde %95 ve üzeri SiO_2 bulunur ve bu tiplere ortokuvarsit denir. Cam üretiminde en çok ortokuvarsit tipi kuvarsitler kullanılmaktadır[8].

Kumtaşı

0.050 - 2 mm arasında tane boyutuna sahip kum taneciklerinin çimento ile bağlanması sonucu oluşmaktadır. Çimento malzemesi olarak kalsit, feldspat, kil mineralleri ve kırıntılı kuvarstan oluşan malzemeler kullanılır[8].

Bor

Kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde oluşumlar sergileyen bor minerallerinin en bilinen tipleri kolemanit, üleksit, kernittir. Cam üretiminde gerekli olan bor oksit için kaynak oluşturan boraks, içeriğinde bor elementini bulunduran bir hammaddedir. Kimyasal bileşimi $Na_2B_4O_7.10H_2O$ olan boraks, ısıya dayanıklı cam ve laboratuvar gereçleri camlarının üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır [8].

2.4.1.2 Ağ yapı düzenleyici oksit kaynağı hammaddeler

Ağ yapı düzenleyici oksitlerden olan K_2O, Na_2O, CaO ve MgO kaynağı olarak kalker, dolomit, soda (sentetik ve doğal) kullanılmaktadır. Bu malzemeler, cam oluşumunda sıklıkla yer almaktadır. İçeriklerindeki çeşitli bileşikler sebebiyle camın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin oluşmasında etkilidirler.

Kalker (Kireçtaşı)

İçeriğinde en az %90 $CaCO_3$ içeren kayaçlardır. Saf halde kalsit ve az miktarda aragonitten oluşur. Teorik olarak %44 CO_2 ve %56 CaO içerir [8].

Dolomit

Kireçtaşındaki CaO yerine MgO gelmesi ile oluşan $CaCO_3.MgCO_3$ yapısı dolomit olarak isimlendirilir. Dolomitte kalite, içeriğindeki MgO miktarı ile belirlenir, buna göre içeriğindeki MgO miktarı %20 dolaylarında olmalıdır. Bunun yanısıra, %31 CaO, %49 CO_2 içerir [8].

Soda

Sentetik soda Na_2CO_3 kimyasal formülüne sahip olup, beyaz, kristalin ve higroskopik bir yapısı vardır. Tane büyüklüğüne göre hafif soda ve ağır soda isimleriyle satılmaktadır. Doğal soda ise hidrat sodyum seskikarbonatın ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) saf olmayan halidir, doğada en yaygın olan soda türü "trona" olarak isimlendirilir. Cam üretiminde soda, Na_2O kaynağı olarak kullanılır ve ergime sıcaklığını düşürerek prosese yardımcı olur. Soda sayesinde açığa çıkan CO_2, ergimiş kütlede yukarı yönlü hareket yapar ve bu sayede karıştırıcı bir etki yaratır. Proseslerde genel olarak 0.100 mm'den daha büyük tane boyutuna sahip soda kullanılmaktadır [8].

2.4.1.3 Ara oksit kaynağı hammaddeler

En temel ara oksitlerden olan Al_2O_3'ün cam içerisine katılabilmesi için içeriğinde Al_2O_3 barındıran feldspat, feldspatik kumlar ve nefelinli siyenitler hammadde olarak kullanılmaktadır.

Feldspatlar

Yerkabuğunun yarısını oluşturmalarına karşın demir ve titanyum içeren mineraller tarafından kirletildikleri için çok az miktardaki feldspat, cam ve seramik üretiminde kullanılmaktadır. Potasyum feldspat (K-Feldspat, $KAlSi_3O_8$) ve sodyum feldspat (Na-Feldspat, $NaAlSi_3O_8$) cam ve seramik üretiminde en çok kullanılan feldspat çeşitlerindendir [8].

Nefelinli Siyenitler

Önemli bir silika, alümina ve alkali kaynağı olan nefelinli siyenitler ($Na_3KAl_4Si_4O_{16}$), %60 SiO_2, %24 Al_2O_3 ve %10 K_2O içermektedirler. Nefelinli siyenitler yüksek alümina ve alkali içeriği ve dar erime aralığı nedeniyle cam endüstrisinde tercih edilmektedir [8].

Feldspatik Kumlar

İşlenmiş veya doğal olarak feldspat ve kuvars karışımından oluşmuş kumlardır. Feldspat içeriği bakımından zengin kayaçların erozyonu sonucu taşınıp depolanması ile elde edilirler [8].

2.4.1.4 Diğer hammaddeler

Yüksek fırın cürufu

Cam üretiminde büyük yeri olan cam ambalaj üretiminde, Al_2O_3 kaynağı olarak sıklıkla yüksek fırın cürufu kullanılmaktadır. Aynı zamanda yüksek fırın cürufu içeriğindeki demir oksit ve kükürt nedeniyle bal rengi cam üretiminde pirit yerine de kullanılabilmektedir [9].

Spodümen

En önemli Li_2O kaynağı olan spodümen ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) pegmatit türü kayaçlarda bulunmaktadır. Li_2O erimeyi hızlandırıcı etki yapmasının yanında genleşme katsayısı ve viskozite gibi değişmesi istenmeyen parametreleri de değiştirebilmektedir [9].

Kaolen

Bir tür kil minerali olan kaolen, alümina silikat bileşimlidir ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$). Kaolen özellikle cam elyaf üretiminde SiO_2 ve Al_2O_3 kaynağı olarak kullanılmaktadır. İçeriği %46.54 SiO_2, %39.50 Al_2O_3, %13.96 H_2O şeklindedir [9].

Sodyum Sülfat

Sodyum sülfat cam içinde bulunması istenmeyen habbelerin giderimi için kullanılan bir malzemedir. Nötr bir tuz olduğundan (Na_2SO_4) kimyasal prosesler kullanılarak rahatlıkla üretilebilmektedir, bunun yanı sıra, göl ve deniz sularından doğal olarak da elde edilebilmektedir [9].

Potasyum karbonat

Soda sentezine benzer şekilde üretilen potasyum karbonat (K_2CO_3), KCl elektrolizi ile elde edilen potasyum hidroksitin karbon dioksit ile tepkimeye sokulmasıyla üretilir. Suda çözünen beyaz bir tuz olan potasyum karbonat, kurşunlu kristal cam üretiminde, camın kırılma indisini artırmak amacıyla kullanılır [9].

Perlit

Volkanik faaliyetler sonucu oluşan camsı yapıdaki bir alüminyum silikat kayaç olan perlit, %0.6-0.9 oranında Fe_2O_3 içermektedir [9].

Cam kırığı

Cam üretimi için harman oluşturmak yerine daha kolay ergitilebilen ve hammadde tasarrufu yanında enerji tasarrufuna da yarar sağlayan cam kırığı, en önemli hammaddelerdir biridir. Üretimde cam kompozisyonlarında %5-85 oranlarında kullanılmaktadır [12].

2.4.1.5 Yardımcı hammaddeler

Ana hammaddelerin yanında cam özelliklerini belirleyen birçok yardımcı hammadde bulunmaktadır.

- İndirgen Maddeler (Antrasit kaynaklı karbon)
- Oksidan Maddeler (Sodyum nitrat-$NaNO_3$, Seryum oksit-CeO_2)
- Afinan Maddeler (Sodyum klorür-NaCl, Sodyum sülfat-Na_2SO_4)
- Renklendiriciler
- Renksizleştiriciler (Çinko oksit-ZnO, Kobalt oksit-CoO, Erbiyum oksit-Er_2O_3) [8].

2.4.2 Cam Oluşum Teorileri

Cam oluşum teorilerinin büyük çoğunluğu oksit esaslı camlar içindir. Yapısal teoriler ve kinetik teori ile camın oluşumu açıklanabilmektedir [9].

2.4.2.1 Yapısal teoriler

Goldschmidt Teorisi

Goldschmidt, 1926 yılında yaptığı çalışmada, cam moleküllerinin içerisinde bulunan iyonik yarıçaplar üzerinde yoğunlaşarak koordinasyon sayısına bağlı bir yorum geliştirmiştir. Teorisine göre, A bir metal katyonunu ve O bir oksijen atomunu göstermek üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen oksit iyonların boyutları maddenin kristal yapısına etki eder, iyon yarıçapları ne kadar büyürse camlaşma eğilimi de o kadar artar. Cam yapıcı oksitlerde R_A/R_O = 0.2-0.4 (R, iyon yarıçapı) arasında bulunmaktadır, iyonik çapların bu oranı koordinasyon sayısını belirler. Goldschmidt teorisine göre, R_A/R_O = 0.255-0.414 aralığında silikat camlarında görülen ağ yapısı ve camlaşmayı sağlayan tetrahedral yapı ortaya çıkar [9].

Zachariasen Teorisi

Günümüzde en yaygın kabul gören teori olan Zachariasen'in serbest ağ yapı modeli, düzensiz yapısı sebebiyle camların kristal malzemelere göre daha yüksek enerjiye sahip olduğunu ifade eder. Zachariasene göre cam ile kristal yapı arasındaki enerji farkı mümkün olduğunca küçük olmalıdır, olmadığı takdirde kristallenme için gerekli enerji karşılanarak kristalizasyon oluşur.

Warren 1934 yılında yaptığı katkıyla Zachariasen teorisini geliştirmiş ve teori şu şekli almıştır:

- Oluşum esnasında oksijen atomunun ikiden fazla katyonla birleşmemesi,
- Katyonun koordinasyon sayısının üç veya dört olması,
- Çokyüzlülerin birbirleriyle kenar ve yüzeyleri yerine köşelerinden birleşmesi,
- Çokyüzlü köşe sayısının altıdan az olması,
- Çokyüzlünün en az üç köşesinin diğer çokyüzlüler tarafından paylaşılması

bir oksidin cam oluşturabilmesi için gereken şartlardır [9].

Smekal Teorisi

Smekal'a göre, karışık bağların varlığı camlarda gelişigüzel bir yapıya yol açar. Bu bağlanma tipine göre, Smekal camları üç sınıfa ayırmıştır:

- Molekül içinde kovalent bağ ve moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri var olan geniş moleküller içeren organik bileşikler
- A-O bağ yapılarının kısmen kovalent kısmen iyonik olduğu SiO_2, B_2O_3 gibi inorganik bileşikler,
- Zincir içinde kovalent bağlar ve zincirler arasında Van der Waals kuvvetleri var olan zincir yapılı elementler [9].

Stanworth Teorisi

1946, 1948 ve 1952 yıllarında yaptığı çalışmalar sonucunda oksidin camlaşma yeteneği ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğunu saptamıştır. Bu saptamanın paralelinde bir görüş sergileyen Pauling ise 1945'te yaptığı çalışmasında iki elementin elektronegatiflik değerleri arasındaki farkın iki element

arasındaki bağın iyoniklik yüzdesini bulmaya yaradığını belirtmiştir ve daha küçük bir farkın daha fazla kovalent bağ oluşturduğunu ifade etmiştir.

Stanworth, cam yapıcı oksidin katyon valansının 3 veya daha büyük olması gerektiğini söylemiştir. Pauling'in oluşturduğu çizelgeye göre ise, element oksitlerinin elektronegatiflik değerlerinin 1.7-2.1 arasında değişmesi gerektiği belirtilmiştir.

Stanworth, camları oksitlenme durumlarına göre üç farklı grupta toplamıştır: iyi cam yapıcılar, orta derecede cam yapıcılar, ara oksitler. İyi cam yapıcılara bor, silisyum, germanyum ve fosfor örnek verilebilir. Antimon, molibden, tellür gibi oksitler ise orta derecede cam yapma kabiliyetine sahiptirler. Ara oksitler için ise titanyum, zirkonyum, bizmut, alüminyum örnek verilmektedir [9].

2.4.2.2 Kinetik teori

Camlaşma pek çok sıvının hızlı soğutulması prosesine dayanır. Kristalizasyon başlangıcı oluşturulmayacak şekilde hızlı soğutulan tüm sıvılar camlaşma özelliği gösterebilmektedir. Sıvı yavaş soğutulur ise, kristal bir yapı elde edilmiş olur.

Kristalizasyon için ise, çekirdeklenme ve kristal büyümesi olaylarının gerçekleşmesi gerekir. Cam atmosfer arayüzeyinde, arayüzde dik olarak gerçekleşen kristallenme olarak görülen yüzey kristallenmesi ve tüm hacim boyunca kristallenme şeklinde kendini gösteren hacim kristallenmesi olmak üzere 2 türü bulunmaktadır. Kristalizasyonun engellenmesi ile cam oluşturulabilir. Kristalizasyon oluşumunun engellenmesi için, çekirdeklenme veya büyümenin engellenmesi gerekir.

Çekirdeklenmenin oluşabilmesi için ergimiş faz ve çekirdek arasında serbest enerji farkını oluşturacak bir soğutma gereklidir. Bu, bir eşitlikle ifade edilebilir (2.1):

$$I = \frac{A}{\eta}\exp\{-\frac{B}{\Delta T^2 RT}\} \qquad (2.1)$$

I: çekirdeklenme oranı (çekirdek sayısı/hacim(m^3).saniye)

A: sabit η: viskozite (Pa.s)

B: malzeme sabiti T: sıcaklık (K)

ΔT: soğutma: $T-T_L$ (K) T_L: ergime sıcaklığı (K)

R: gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

İyi cam yapıcı olan malzemelerde çekirdeklenme, ergime sıcaklığının çok altında oluşur. Aynı zamanda hem çekirdeklenme hem de kristallenme hızı düşüktür. İyi cam yapıcı olmayanlarda ise, ergime sıcaklığına yakın sıcaklık değerlerinde çekirdeklenme oluşumu gözlenir ve çekirdekler hızla büyür. İyi cam yapıcıların aksine çekirdeklenme ve kristallenme hızı yüksektir [10].

2.5 Cam Üretiminde Ana Aşamalar

Cam üretiminde hammaddelerin karıştırılması sonrasında sırasıyla ergime, afinasyon ve homojenizasyon işlemleri uygulanır.

2.5.1 Ergime

Cam harmanının fırına girişi ile harman içindeki katı taneciklerin kaybolması arasında bulunan sürece ergime denir. Ergime sürecinde hammadde taneleri arasında 300-800°C arasında katı hal tepkimeleri oluşur. Bununla birlikte ilk silikat yapıları oluşur (2.2).

$$Na_2CO_3+CaCO_3 \rightarrow Na_2Ca(CO_3)_2 \qquad (550\text{-}850°C) \qquad (2.2)$$

$$Na_2CO_3+SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+CO_2 \qquad (700\text{-}850°C) \qquad (2.3)$$

700-900°C arasında alkalice zengin karbonatların ergimesi gerçekleşir ve ilk sıvı faz oluşur (2.3). 500-1000°C arasında kalker, dolomit ve soda bozunur, çözünme ve bozunma tepkimeleri ile birlikte harmanın ağırlığının yaklaşık %10'u kadar CO_2 çıkışı meydana gelir. Meydana gelen bozunma tepkimesi aşağıdaki gibidir (2.4):

$$CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2 \qquad (910°C) \qquad (2.4)$$

Ergimenin son aşamasında ise SiO_2 çözünür (2.5).

$$Na_2CO_3+nSiO_2 \rightarrow Na_2O.nSiO_2+CO_2 \qquad (T>800°C) \qquad (2.5)$$

2.5.2 Afinasyon

Belirlenen koşullar altında gerçekleşen gaz tepkimeleri sonucunda ergimiş cam içinde oluşan gaz kapanlarına habbe denmektedir. Habbeler, camda görsel ve optik bozukluk yarattıklarından ve aynı zamanda camın mukavemetini azalttığından istenmemektedir.

Gazların ve oluşan her boyuttaki habbenin cam eriyiğinden atılması işlemine afinasyon denir. Afinasyonun ilk aşaması olan "fining" işleminde habbeler büyür, karıştırıcı yardımıyla cam yüzeyine ulaştırılır ve yüzeyde patlatılarak yok edilirler. Habbeleri

ikinci aşamada uzaklaştırma yöntemi ise “refining”dir. Bu işlemde habbelerin cam içinde çözünerek küçültülmesi amaçlanır.

2.5.3 Homojenizasyon

Bu işlemde cam eriyiğinin her noktasında aynı bileşime sahip olması ve böylelikle her noktasında aynı özelliklere sahip olması amaçlanır. Mikro ve makro yapıdaki en ufak bir bileşimsel değişim optik bozukluğa ve kalıcı gerilime neden olabileceğinden, homojenizasyon işlemi cam üretiminde büyük önem taşır. Homojenizasyonda mikro karıştırma ile difüzyon esaslı bir süreç esas alınır ve bu işlem pratikte fırın içinde kalış süresinde gerçekleştirilmez. Makro karıştırmada ise, konveksiyon akımları veya kabarcıklandırma ile fiziksel karışım gerçekleştirilir. Bu sayede cam eriyiği homojen hale getirilmiş olur [11].

2.6 Cam Çeşitleri

Yaygın olarak kullanılan üç çeşit cam vardır. Bunlar;

- Soda-Kireç-Silis camı
- Borosilikat Camı
- Kurşunlu Cam

Bunlar dışında özel amaçlar için kullanılan camlar da mevcuttur, bunlara soda miktarı düşük olan E-camı, tungsten (sızdırmazlık) camı, silis oranı düşük olan (%8) sodyum direnç camı örnek verilebilir [12].

2.6.1 Soda-Kireç-Silis camı

Cam üretiminin %95’ini oluşturan bu cam türü, cam ambalajlarda, düzcamlarda ve züccaciye ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İçeriğinde yaklaşık olarak %72 silisyum dioksit (SiO_2), %14 sodyum oksit (Na_2O), %11 kalsiyum oksit (CaO) bulunmaktadır. Bu oksitlerin yanında kullanım alanlarına göre farklı oksitler de katılabilmektedir. Ana bileşen olan silisyum dioksitin miktarının artması, camın ergime sıcaklığını yükselmesine, malzemenin sağlamlığının artmasına ve genleşmenin düşmesine neden olmaktadır.

2.6.2 Borosilikat camı

Genellikle ısıya dayanıklı cam, kimyasal madde ve ilaç muhafazası gibi özellikler istendiğinde üretimi gerçekleştirilen borosilikat camların içeriğinde %81 SiO_2, %12 boroksit (B_2O_3), %4 Na_2O bulunmaktadır. İçeriğine soda-kireç-silis camında olduğu gibi kullanım amaçlarına göre farklı oksitler eklenebilmektedir. Bor oksit miktarındaki artış, kimyasal dayanımın artmasına ve genleşmenin düşmesine sebep olmaktadır.

2.6.3 Kurşunlu cam

Yüksek kalitede sofra eşyaları ve yüksek elektrik direnci istendiğinde, optik camlarda ve radyasyondan korunmak istendiğinde kurşunlu cam üretimi gerçekleştirilir. Diğer cam türlerinden farklı olarak kurşunlu camlarda genel olarak %56 SiO_2, %32 kurşun oksit (PbO), %11 potasyum oksit (K_2O) bulunmaktadır. Kurşun oksit miktarındaki artış, ışık kırınımında ve camın yoğunluğunda artışa sebep olmaktadır. Bu da optik camlarda ve sofra eşyalarında istenen bir özelliktir [12].

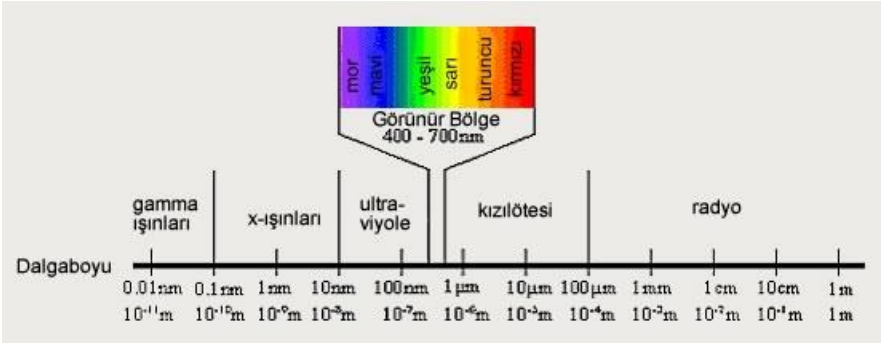
2.7 Camda Renklendirme ve Renksizleştirme

Cam, optik özellikleri sebebiyle hayatımızın vazgeçilmez malzemelerinden biri haline gelmiştir. Bu optik özellikleri sağlayan ışığın sayesinde renk algısı oluşmaktadır. Cam renginin oluşumu için ışığın yanı sıra çeşitli oksit katkıların cam harmanına katılması gerekir. Bu oksitlerden farklı olarak renksizleştirmeyi sağlayan oksitler de mevcuttur [1].

2.7.1 Işığın tanımı

Evrende maddi ortama gerek duymadan yayılabilen elektromanyetik enerjinin insan gözü tarafından algılanmış haline ışık denmektedir. Enerji paketlerinden oluşan ışığın önemli bir bileşeni frekansıdır (2.6). Frekans, atomik ve moleküler seviyedeki enerji farkı olarak tanımlanabilir. Şekil 2.2'de elektromanyetik spektrum görülmektedir. Spektrumdan anlaşılacağı üzere frekans artıp dalga boyu kısalırsa, dalga enerjisi artmaktadır. İnsan gözünün görebildiği kısma ise "Görünür Bölge" denmektedir. İnsan retinası genel olarak 400-700 nanometre aralığını görebilmektedir [13].

$$\text{Frekans} = \frac{Hız\ (\frac{metre}{saniye})}{Dalga\ Boyu\ (nanometre)} \tag{2.6}$$



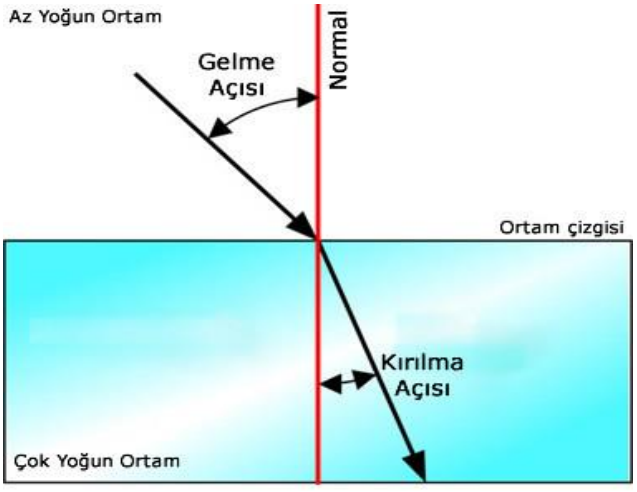
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum [13].

2.7.2 Işığın özellikleri

Cam üzerine gelen ışıkta çeşitli optik olaylar meydana gelir ve renk bu şekilde oluşur. Bunlar; ışık geçirgenliği, absorpsiyon, ışığın kırılması, optik yayılım gibi olaylardır [13].

2.7.2.1 Işığın kırılması

Işığın bulunduğu ortam değiştikçe ışığın açısı ve hızı değişir (Şekil 2.3). Her ışık kırılmasının kendine ait bir kırılma indisi vardır (2.7). Bu kırılma indisi gelen ışığın dalga boyu ve frekansına ve ortam malzemesinin yapısına bağlı olarak değişir. Borosilikat camlarda 1.47 olan kırılma indisi, kurşunlu kristal camlarda 1.55 iken, soda-kireç-silis camında 1.50'dir [13].



Şekil 2.3: Işığın kırılmasının şematik gösterimi [13].

$$\text{Kırılma İndisi} = \frac{sin(Gelme\ açısı)}{\sin(kırılma\ açısı)} \tag{2.7}$$

2.7.2.2 Işığın yayılması (Dispersiyon)

Işığın dalga boyundaki değişim yayılmasını (dispersiyonu) da değiştirecektir. Yayılma, doğal ışığın bileşenlerine ayrılması ve camdan geçen ışığın renklenmesi olayıdır [13].

2.7.2.3 Işığın absorpsiyonu

Işığın gelen dalga boyuna göre nesneler bir kısmını soğururken bir kısmını da yansıtırlar. Absorplanan ışık, bizim algıladığımız nesne renginin dışındaki tüm dalga boylarındaki renklerdir.

Işığın camda herhangi bir dalga boyundaki absorpsiyonu renklendiricinin absorpsiyon katsayısına, cam kalınlığına ve renklendirici derişimine bağlıdır. Lambert-Beer Kanunu'na göre absorpsiyon katsayısı (2.8);

$$P = P_0 e^{-(\alpha c d)} \tag{2.8}$$

ile hesaplanır. Burada "P" geçen ışığın yoğunluğu, "P_0" gelen ışığın yoğunluğu, "d" cam kalınlığı, "c" renklendirici derişimi ve "α" renklendiricinin absorpsiyon katsayısıdır. Camın geçirgenliği $T_i = P/P_0$ olarak düşünülürse, cam içerisindeki renklendirici derişimi de buna bağlı olarak hesaplanabilir (2.9) [13].

$$c = -\frac{logTi}{d\alpha} \tag{2.9}$$

2.7.2.4 Işığın geçirgenliği ve yansıması

Işık bir nesneden geçerken 3 durum yaşayabilir. Bunlar;

- Cisimden doğrudan geçmek (T)
- Absorplanmak (A)
- Yansımak (Y)

T + A + Y her zaman 1'e eşit olmalıdır [13].

2.7.2.5 Işığın saçılması

Işığın nesneye geliş yönünden farklı yönlere küçük taneciklerce saptırılmasına saçılma denir. Saçılmanın oluşması için parçacık boyunun ışığın dalga boyundan fazla olması

gerekir. Saçılma oranı (S), ışığın dalga boyunun 4. kuvveti ile ters orantılıdır (2.10) [13].

$$S = \frac{1}{\eta^4} \tag{2.10}$$

2.7.3 Rengin tanımı

Işık görebildiğimiz enerjidir, bu kısaca "renk" olarak tanımlanır. Renk, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi içinde yer alan farklı dalga boylarındaki ışınların gözde yarattığı bileşik etkidir. İnsan gözünün algılayabildiği görünür bölgedeki tüm renklerin kendine has dalga boyları vardır. Her renk aynı zamanda kendi frekansında kendi enerjisini üretir. Renk tayfında yer alan 7 farklı renk vardır. Bunlar: kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi, lacivert, mordur.

Görme olayı gözün cisme düşen ışığın yansımasını algılaması ile oluşur. Göz içindeki çubuk ve koni olarak adlandırılan yapılar sırasıyla parlaklığa ve renk dalga boylarına tepki gösterirler. Rengi algılayan koniler kırmızı, yeşil ve mavi şeklinde 3 tipte bulunduğundan, tüm renkler kırmızı, mavi ve yeşilin kombinasyonlarından türetilir [15] (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2: Dalgaboyu aralıklarına karşılık gelen renkler [1]

Renk Adı	**Dalgaboyu Aralığı (nm)**
Mor	380-450
Mavi	450-500
Yeşil	500-570
Sarı	570-590
Turuncu	590-610
Kırmızı	610-780

2.7.4 Rengin ölçülmesi

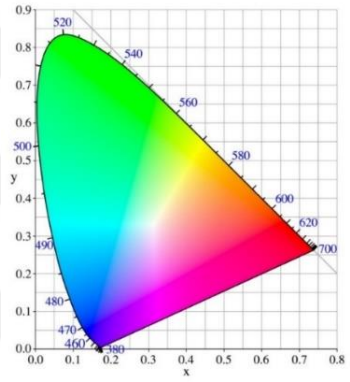
Bilinmeyen rengi bulmak için spektrofotometre cihazı kullanılmaktadır. Bilinmeyen renge ait ışınım, spektrofotometrenin fotometrik alanının yarısına, üç ana renk kaynağından gelen ışınlar spektrofotometrenin fotometrik alanının kalan yarısına düşürülür. Üç ana renge ait ışının miktarı, bilinmeyen ışına göre ayarlanır ve bu sayede sayısal değerlerle rengin tanımı yapılmış olur.

Bu prensipten hareketle Uluslararası Renk Komisyonu (Comission Internationale de L'eclairage-CIE) nesnelerin rengini matematiksel olarak ifade edebilecek bir renk belirleme yöntemi geliştirmiştir. Temelde bir denkleme dayanmaktadır (2.11).

$$B\ (b) = X\ (kırmızı) + Y\ (yeşil) + Z\ (mavi) \qquad (2.11)$$

B, bilinmeyen rengini simgelemekte iken, X,Y,Z değerlerine tristimulus değerleri denmektedir, bunlar renk koordinatları olup hem o nesnenin üzerine düşen ışığın hangi dalga boyunda ve hangi enerjiye sahip olduğunu, hem de belirlenen dalga boylarının her birinin nesnenin içinden ne kadar geçtiğine ve algılayıcılara ulaştığına bağlıdır [15].

X + Y + Z = 1 olmalıdır.



Şekil 2.4: CIE Renk Diyagramı [15].

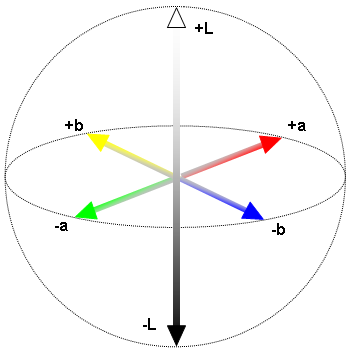
Şekil 2.4'te görülen CIE'ye ait renk diyagramı kullanılarak renk parametreleri saptanabilir. Bunlar; parlaklık, başat dalga boyu ve saflıktır.

Parlaklık (%Y): Işığın göz tarafından algılanan yüzde değeridir. Camlarda %0-%100 arası değişim göstermektedir.

Başat Dalga Boyu (nm): Rengi ölçülen nesnenin rengi ile spektrumdaki aynı renk monokromatik ışığın dalga boyudur.

Saflık (%P): Aynı başat dalga boyundaki %100 saf renk temel alındığında, ölçülen örneğin bu saf numuneye kıyasla olan ışık yüzdesidir.

CIE standardının yanı sıra L.a.b. diyagramı da renk parametrelerinin bulunması için geliştirilmiştir (Şekil 2.5). Bu diyagram üç boyutludur, Z parametresi de kullanılmaktadır.



Şekil 2.5: L.a.b. koordinatı[15].

L, açıklık değeri ölçümü yapılan nesnenin açık veya koyu renkte olduğunu belirtmektedir, koordinat sisteminde tepe noktasında L=100 beyaz rengi, alt noktada ise L=0 siyah rengi (2.12), –a yeşili, +a kırmızıyı (2.13), -b maviyi ve +b ise sarıyı (2.14) temsil etmektedir. Sırasıyla hesaplanışı ise;

$$L = 116(\frac{Y}{Yn})^{1/3} - 16 \quad (2.12)$$

$$a = 500\ [(\frac{X}{Xn})^{1/3} - (\frac{Y}{Yn})^{1/3}] \quad (2.13)$$

$$b = 200\ [(\frac{Y}{Yn})^{1/3} - (\frac{Z}{Zn})^{1/3}] \quad (2.14)$$

şeklindedir. Burada X,Y,Z trisitimulus değerleri, X_n, Y_n, Z_n değerleri ise kullanılan ışık kaynağına göre standart değerlerdir [15].

2.7.5 Camın renklendirilmesi

Güneş ışığı birçok rengin karışımı şeklinde olduğundan, bu renklerden birinin ışığın üzerine düştüğü cisim tarafından soğurulması, renk algısını oluşturur. Görünür bölgede oluşan bu renklenme ve koyulaşma olayı Çizelge 2.3'teki gibi tarif edilebilir [1].

Çizelge 2.3: Algılanan ışık ve kompozisyonu [1].

Absorplanan Işık	Algılanan Renk
Yeşil + Mavi	Kırmızı
Mavi + Kırmızı	Yeşil
Kırmızı + Yeşil	Mavi
Yeşil + Mavi + Kırmızı	Siyah

2.7.6 Cama renk veren iyonlar ve özellikleri

Cama renk vermek amacıyla ana hammaddelerin yanında çeşitli yardımcı renklendirici hammaddeler eklenmektedir. Cam yapısında bulunan oksitler ile bağlanarak renk oluşumunu sağlayan iyonların kaynağı olarak bazı metal oksitler, nadir toprak elementleri ve kolloidal metalik tanecikler örnek gösterilebilir, bu iyonların kaynakları proses koşullarına göre belirlenmektedir (Çizelge 2.4) [1].

Çizelge 2.4: Cama Renk Veren İyonlar[1].

Metal Oksitlerin İyonları	**Nadir Toprak Elementleri**	**Kolloidal Metalik Tanecikler**
Fe^{2+}, Fe^{3+}	Seryum (Ce)	Bakır (Cu)
Cr^{3+}, Cr^{6+}	Neodimyum (Nd)	Altın (Au)
Co^{2+}	Praseodim (Pr)	Gümüş (Ag)
Mn^{2+}, Mn^{3+}	Erbiyum (Er)	
Bakır (Cu)	Holmiyum (Ho)	
Nikel (Ni)		
Vanadyum (V)		

2.7.7 Cama renk veren oksitler

Cam renklendirme birçok amaçla uygulanan bir prosestir. Bu proseste renklendirme amaçlı kullanılan maddelerin indirgenlik ve yükseltgenlik seviyelerine dikkat edilerek proses içerisine dahil edilmeleri önem arz etmektedir. Camları renklendirmek için genel anlamda demir oksit, krom oksit, kobalt oksit, bakır oksit ve manganez oksit kullanılmaktadır.

2.7.7.1 Demir oksit

Camdaki demirin 2 farklı oksidasyon seviyesinde bulunduğu bilinmektedir. Fe^{2+} formundaki seviye kızılötesi bölgede 1050 nm dalga boyuna sahiptir ve görünür bölgede 500 nm dalga boyuna doğru devam eder, bu sayede mavi-yeşil renk elde edilir. Fe^{3+} formundaki seviye ise mor ötesi bölgededir ve görünür bölgeye kadar (430-440 nm) uzanır, bu sayede sarı-yeşil renkli cam elde edilmiş olur.

Her cam kompozisyonunda dikkate edilmesi gereken Fe^{2+}/Fe^{3+} oranı dengeli olmalıdır. Bu denge erime süresi, fırın atmosferi, ergime sıcaklığı, harman eklemeleri, cam kırığı gibi özelliklere bağlıdır [1].

2.7.7.2 Krom oksit

Camdaki kromun mavimsi yeşil rengi veren Cr^{3+} ve sarımsı yeşil rengi veren Cr^{6+} seviyelerinde bulunduğu bilinmektedir. Cr^{3+}/Cr^{6+} dengesi fırın atmosferine, sıcaklığa, fırında kalış süresine, indirgen-yükseltgen madde miktarına, cam kırığı rengi ve oranına, Fe^{2+}/Fe^{3+} dengesine ve camdaki toplam Cr miktarına bağlı olarak değişir [1].

2.7.7.3 Kobalt oksit

Renklendirme amaçlı kullanılan kobalt, camın ergimesini etkilemez ve cama mavi renk verir. Tüm cam sistemlerinde 2+ değerlik alır [1].

2.7.7.4 Bakır oksit

Bakır, camlarda renksiz Cu^{1+} ve turkuaz mavisi rengini veren Cu^{2+} şeklinde bulunur. Bakır mavisi renginin koyuluğu Cu^{1+}/Cu^{2+} dengesine, sıcaklığa, fırında kalış süresine, diğer redoks çiftlerine ve bakır oksit miktarına bağlıdır [1].

2.7.7.5 Manganez oksit

Soda-kireç-silis camında Mn^{2+} ve Mn^{3+} halinde bulunan manganez oksit, 2+ değerlikte renksiz olurken, 3+ değerlikte eflatun rengini vermektedir. Fe_2O_3 miktarının cam kompozisyonunda artması, eflatun rengin açılmasına neden olur [1].

2.7.8 Renksizleştirme

Al'baeva'a ve çalışma arkadaşlarına (Ç.A.)göre, arsenik oksit As_2O_3, antimon oksit Sb_2O_3, $NaNO_3$ ve KNO_3, seryum oksit CeO_2 cam renksizleştirmede genel olarak kullanılan katkılardır [18].

2.8 Bal Rengi Kromoforu Oluşumu ve Bal Renkli Camın Renksizleştirilmesi ile İlgili Literatürde Yapılmış Çalışmalar

Bal rengi, cam ambalaj ürünlerinde sıklıkla tercih edilen bir renktir. Harding ve Ryder'a göre; bal rengi oluşumundan bir veya daha fazla sülfit iyonu ile bağlanmış oksijen iyonlarının tetrahedral koordinasyonuna göre meydana gelen absorpsiyon merkezi sorumludur. Mevcut kükürdün bal rengi kromoforunda ($Fe^{3+}O_3$-S^{2-}) yer

alabilmesi için, camda indirgen koşulların sağlanması gerekir. Bu indirgen koşulların sağlanabilmesi için ise karbon kullanılır [14].

İndirgen koşullar sağlandığında, sabit kükürt seviyesinde demir miktarının artması ve yine sabit demir seviyesinde kükürt miktarının artması rengin koyulaşmasına sebep olurken, yetersiz indirgen ortam ve yetersiz kükürt miktarı demir ilavesi ile birlikte bal rengi oluşumu gözlenmez [14].

Artan enerji ihtiyacı ile birlikte enerji tasarrufu ve kaynakların verimli kullanımı tüm dünyada yaygınlaşmıştır. Cam üretiminde fabrikalardaki bal rengi cam üretiminden renksiz cam üretimine geçiş süreci uzun sürmektedir. Bu süre içerisinde üretimi gerçekleştirilen numuneler ürün olarak kullanılamamakta, geçiş süresince renkte dalgalanmalar yaşandığı için ancak cam kırığı olarak kullanılabilmektedir. Bu süreç içinde harcanan enerji de düşünüldüğünde, bu geçiş sürecini hızlandırabilecek yöntemlerin bulunması amacıyla yapılacak bu çalışmada, bal rengi cam renksizleştirme konusu hakkında literatürde yer alan bilimsel çalışmalar incelenmiştir.

1927 yılında Jackson'un [17] ZnO eklentisi ile bal kromoforunun bozulduğuna dair teorisi bulunmaktadır. Bamford'a göre ise, bu mekanizma şu şekilde açıklanabilir: Zn^{2+} sülfit iyonlarına bağlanır, Fe^{3+} iyonlarının konumunu bozar ve Zn^{2+} redoks seviyesini düşürerek S^{2-} iyonlarını yok eder, böylece bal kromoforu bozulmuş olur [1].

Morsi ve Ç.A.'nın yaptığı çalışmada, $NaNO_3$, ZnO ve Cu_2O'nun renksizleştirmeye olan etkisi incelenmiştir. 32 farklı çeşit cam kompozisyonu kullanılarak yapılan çalışmada; Cu_2O'nin, kükürt iyonunu ile birleşerek $Fe^{3+}O_3$-S^{2-}'den uzaklaştırılmasıyla kromofor grubunun bozunmasına neden olduğu saptanmıştır. Cu iyonu ve $NaNO_3$'ün de bal rengi kromoforunu bozduğu ve camı renksizleştirdiği belirlenmiştir. Ergitme süresinin de araştırıldığı çalışmada 1400°C'de 6 saate kadar uzayan eritişlerin yapılmaması gerektiği, uzayan eritiş süresinin kromoforun bozulmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Kompozisyona selen katılması Se^0 ve poliselenit oluşumundan dolayı rengin koyulaştığı görülmüştür [19].

Rapp ve Ç.A.'nın yaptığı çalışmada ise, amber renkli camın geri dönüşüm için kullanımı amaçlanmış ve bu sebeple renksizleştirme yöntemine başvurulmuştur. Çalışmada ZnO ve NaF kullanılarak derişimleri, erime zamanları, erime sıcaklığı optik spektral data kullanılarak incelenmiştir. ZnO eklenmesi ile Zn^{2+} iyonları bazikliği artırmıştır, sülfit iyonları okside edilerek hızlı bir bal rengi giderimi gerçekleşmiştir.

NaF etkisi ZnO kadar belirgin olmamıştır. NaF ilavesinin sülfürü okside etmesi yorumu yapılabilir, ancak SO_2 çıkışına bağlı habbe oluşumu gözlenmemiştir. Belirli bölgelerde renksizleşme görülürken, belirli bölgelerde cam bal rengi olarak kalmıştır. Tekrar eritiş işlemi bal rengi kromoforunu azaltmıştır, ancak etkisinin minimum düzeyde olduğu görülmüştür [20].

Monks'un yaptığı çalışmada manganez oksidin renksizleştirme üzerine etkisi incelenmiştir. Borosilikat cam üzerinde uygulanan manganez oksidin camı renksizleştirdiği ve MnO/Mn_2O_3 oranının dengeli kaldığı görülmüştür. Çalışmanın bal rengi üzerine yapılmış bir inceleme olmaması ile birlikte, renksizleştirme özelliği sebebiyle MnO_2'nin bal rengi cam renksizleştirme prosesine katkısı incelenmek istenmiştir [21].

Krohn ve Ç.A.'nın yaptığı çalışmada kalay oksidin soda-kireç-silis camının fiziksel özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Ağ yapı bağlarının kalay katkısı ile güçlendiği ortaya çıkmıştır. Yapısal özellikleri nedeniyle kalay oksit cam kaplama alanında kullanıldığı gibi harman içerisinde de kullanılarak termoelastik anlamda etkili sonuçlar alınabildiği kanıtlanmıştır. Çalışmanın bal rengi üzerine yapılmış bir inceleme olmaması ile birlikte, yapısal özellikleri nedeniyle SnO_2'nin bal rengi cam renksizleştirme prosesine katkısı incelenmek istenmiştir [22].

Meriçboyu'nun sorbent kalsinasyon ve sülfatasyon kinetiğinin incelemesi olan çalışmasında ise, fabrika baca gazlarından kalker ve dolomit kullanılarak kükürt giderimi ile çevreye pozitif etki amaçlanmış, başarıyla gerçekleştirilmiştir. Kükürt iyonunu bağlaması sebebiyle bu çalışmada, dolomit bal rengi camı renksizleştirmede kullanmak amacıyla seçilmiştir [23].

Bu çalışmalar ışığında bal rengi cam renksizleştirme çalışması için uygun katkılar olarak çinko oksit, sodyum nitrat, bakır oksit, manganez oksit, kalay oksit ve dolomit belirlenmiş, besleme oranları planlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Maddeler

Literatür araştırması sonucu elde edilen bilgiler ışığında bu çalışmada, çinko oksit (ZnO, %99.8 saflık), sodyum nitrat ($NaNO_3$, %36.40 saflık), bakır oksit (CuO, %99.0 saflık), manganez oksit (MnO_2, %99.95 saflık), kalay oksit (SnO_2, %99.0 saflık) ve dolomit (Trakya Cam Polatlı fabrikasından temin edilen) ile birlikte bal rengi cam kırığı kullanılmıştır.

3.2 Cam Üretimi

100 gram cam kırığı üzerine, %0.01 ile %10.0 arasında değişen besleme oranlarında metal oksit ve dolomit katkıları ilave edilerek farklı harmanlar hazırlanmıştır. Homojen şekilde karıştırılan harmanlar (cam kırığı + metal oksit veya dolomit), Nabertherm HT16/17 marka fırında seramik potalarda 1450°C'de 3 saat süreyle ergitilmiştir. Ergime işlemi sonrasında dökülen cam kompozisyonları, iç gerilimlerin azaltılması amacıyla 550°C'ye ayarlanmış Protherm PLF135 marka tavlama fırınına konulmuştur. Kontrollü şekilde soğutulan camlar karakterizasyon işlemleri için hazırlanmıştır. Deneyler için Çizelge 3.1'deki besleme oranları kullanılmıştır.

Çizelge 3.1: Katkılara göre kullanılan besleme oranları

	Besleme Oranları (Ağırlıkça %)														
Katkılar	**0.01**	**0.1**	**0.2**	**0.4**	**0.6**	**0.8**	**1.0**	**1.5**	**2.0**	**2.5**	**3.0**	**4.0**	**5.0**	**8.0**	**10.0**
ZnO		✓					✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CuO	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓		✓		✓
MnO_2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓
SnO_2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓				✓		✓		✓
$NaNO_3$	✓	✓					✓				✓		✓		✓
Dolomit							✓	✓	✓				✓		✓
ZnO + MnO_2							✓								
ZnO + SnO_2							✓								

3.3 Karakterizasyon İşlemleri

Hazırlanan camların, öncelikle Perkin Elmer Lambda 950 UV-Visible Spektrofotometre kullanılarak 200-2500 nm aralığında spektrofotometrik ölçümleri yapılarak, renk parametreleri belirlenmiştir. Cam numunelerin Rigaku Model ZSX Primus II X-ışını Floresans Spektrofotometre (XRF) cihazı ile kimyasal kompozisyonları ve Panalytical Empyrean marka X-ışını Difraktometresi (XRD) kullanılarak da amorf veya kristal yapıları belirlenmiştir. Belirlenen bazı numunelerde ise X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemi kullanılarak metal oksitlere ait enerji aralıkları belirlenmiştir.

3.3.1 UV-Visible spektrofotometre analizi

Spektrofotometre, cam bir malzemenin absorpsiyon spektrumunun, yani, bir cam numunesi tarafından her dalga boyundaki ışığın emiliminin ölçülmesi için kullanılmaktadır. Spektrofotometre, seçilen herhangi bir rengin (dalga boyu) ışığını üretmek için bir spektrometre ve ışığın yoğunluğunu ölçmek için bir fotometre olmak üzere iki enstrümandan oluşmaktadır [24].

Bu çalışmada, numunelere Perkin Elmer Lambda 950 UV-Visible Spektrofotometre kullanılarak, 200-2500 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Perkin Elmer Lambda 950 UV-Visible Spektrofotometre

Yapılan spektrofotometrik ölçüm sonuçları kullanılarak, ASTM E308 standardına göre renk parametreleri hesaplanmıştır [25].

3.3.2 X-ışını floresans (XRF) spektrofotometre analizi

XRF tarafından yapılan kompozisyon analizi, belirli bir kimyasal element tarafından karakteristik X-ışınlarının emisyonu (flüoresan) fiziksel prensibine dayanmaktadır. İlk

adımda, bir X-ışını foton, çekirdeğe en yakın kabukta bulunan bir elektronun bağlanma enerjisinden daha yüksek enerjiyle numuneye nüfuz eder, bu X-ışını foton enerjiyi elektrona aktarır ve elektron enerjiyi daha fazla kazanır. Bağlanma enerjisinden daha çok atomdan dışarı atılır. Elektron fırlatma nedeniyle, daha önce bu elektron tarafından işgal edilen pozisyonda bir boşluk kalır. Başka bir elektron, çekirdeğin uzağındaki bir kabuktan çekirdeğe daha yakın bir yere bozunabilir ve çıkarılan elektronun bıraktığı boşluğu doldurabilir. Bu bozulma, karakteristik bir X-ışını fotonunun yayılmasına yol açacaktır, bu yayılan X-ışını fotonuna karakteristik denir çünkü enerjisi ve frekansı, başlangıçta çıkarılan elektronun bağlanma enerjisinin kopan elektronun enerjisi ile olan farkı ile orantılıdır [26].

X-ışınları fotonları numuneye nüfuz ettiğinde, atom çekirdeği ile etkileşime bağlı olarak yavaşlayabilirler. X-ışını fotonlarının enerjisinin bir kısmı fotonların yaydığı X-ışınlarına dönüştürülür. Her elemente ait yayılan X-ışını piki belirlidir, belirli olan bu pikler sayesinde numune için kimyasal bileşimi tayini yapılabilmektedir [27].

3.3.3 X-ışını difraktometresi (XRD) analizi

XRD, her kristal fazın kendine ait atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik düzen içinde kırması temeline dayanmaktadır. Ultraviyole ışından daha kuvvetli ve gama ışınından zayıf bir enerji olan X-ışını kullanılan analizde, örneğe gönderilen ışının kırılma ve dağılma verilerinin toplaması istenmektedir. Bu çalışmada cam amorf yapısının içinde oluşabilecek kristal fazlar belirlenmiştir [28].

3.3.4 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), spektroskopik amaçlı bir foto emisyon testidir. X ışını radyasyonundan gelen fotonlar, ultra yüksek vakum altında bir numuneye yönlendirilir ve fotoelektrik etki ile numuneden yayılan fotoelektronlar, bir elektrostatik analiz cihazı ile kinetik enerjiye göre analiz edilir. Bu teknikle, malzeme yüzeylerinin kimyasal kompozisyonunu birkaç nm derinliğe kadar analiz etmek mümkündür. Bu çalışmada, bal rengi renksizleştirmede etkili olduğu tespit edilen katkıları içeren numunelerdeki metal oksitlere ait enerji seviyeleri tespit edilmiştir [29].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1 Çinko Oksit Kullanımı

Anadolu Cam Sanayi A.Ş. Eskişehir Cam Ambalaj Fabrikası'ndan temin edilen bal renkli şişeler, cam kırığı haline getirilerek, ağırlıkça %0.1, %1.0, %1.5, %2.0, %2.5, %3.0, %3.5, %4.0, %5.0, %8.0, %10.0 besleme oranlarında çinko oksit ilave edilerek hazırlanan harmanlar, 1450°C'de 3 saat süresince ergitilmiştir. Elde edilen numunelerin görsel halleri ve spektrofotometrik incelemeleri aşağıda verilmektedir.

4.1.1 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Farklı oranlarda çinko oksit ilave edilerek elde edilen cam numuneleri Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, bal rengi cam kırığına ilave edilen çinko oksit miktarı arttıkça cam numunelerin bal renginde açılma olduğu ve %1.0 çinko oksit katkılı cam numunesinden itibaren bal rengi görünümünün kaybolduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: Çinko oksit ilave edilen cam numuneleri.

4.1.2 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

Bal cam kırığından ve çinko oksit ilavesi ile elde edilen camlardan renk numuneleri hazırlanarak, spektrofotometrik ölçümleri yapılmış ve renk parametreleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir. Çizelge'de $T_{550\ nm}$, bal rengi cam ambalaj ürünleri için önemli olan 550 nm'deki geçirgenliği, , BDB ise, başat dalga boyunu ifade etmektedir. Çizelge 4.1 incelendiğinde, bal rengi cam kırığına ilave edilen ZnO miktarının artması ile birlikte, 550 nm'deki % geçirgenlik değerlerinin ($\%T_{550}$), %33'ten %81'e yükseldiği, camın indirgenlik seviyesinin ise (Fe^{2+}/Fe_2O_3*100) çok az değişim gösterdiği görülmektedir.

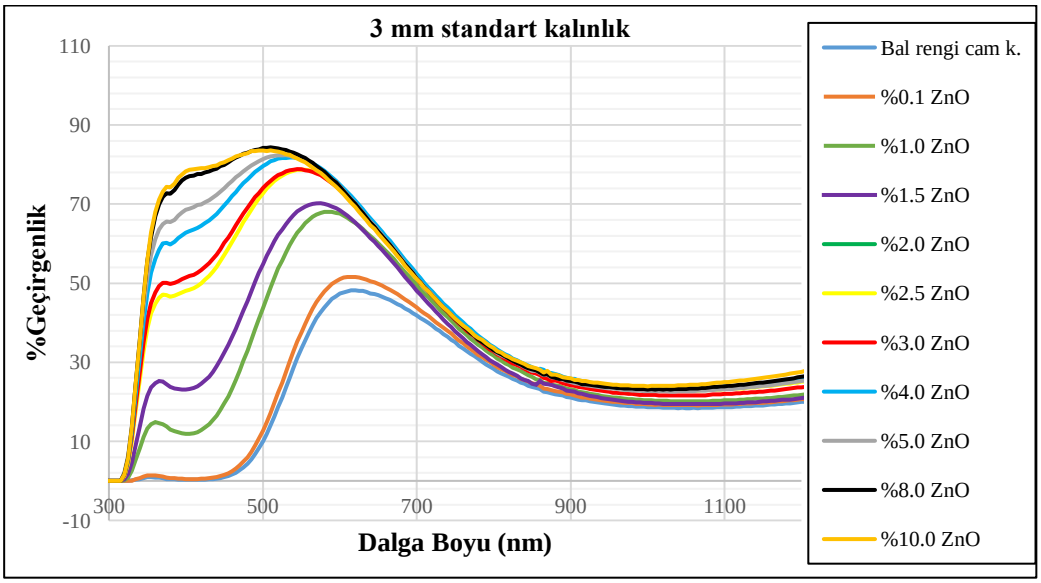
Bal rengin kaybolması ile birlikte, BDB değeri 579 nm'den 495 nm'ye düşmektedir. Ayrıca, % parlaklık değerinin 33'ten 79'a yükseldiği, bununla ters orantılı olarak saflık değerinin ise azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1: Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}, %	Fe_2O_3, %	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	33	0.26	0.31	83.21	33	94	580
%0.1 ZnO	38	0.25	0.31	81.36	37	87	579
%1.0 ZnO	64	0.24	0.31	78.70	60	49	573
%1.5 ZnO	69	0.25	0.31	80.58	65	33	571
%2.0 ZnO	76	0.23	0.31	74.42	73	18	568
%2.5 ZnO	79	0.22	0.31	72.18	75	13	564
%3.0 ZnO	79	0.23	0.31	73.12	76	8	552
%4.0 ZnO	81	0.22	0.31	71.62	78	5	550
%5.0 ZnO	81	0.23	0.31	73.05	79	2	510
%8.0 ZnO	82	0.22	0.31	72.18	79	4	495
%10.0 ZnO	81	0.22	0.31	70.26	79	4	495

4.1.2.1 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

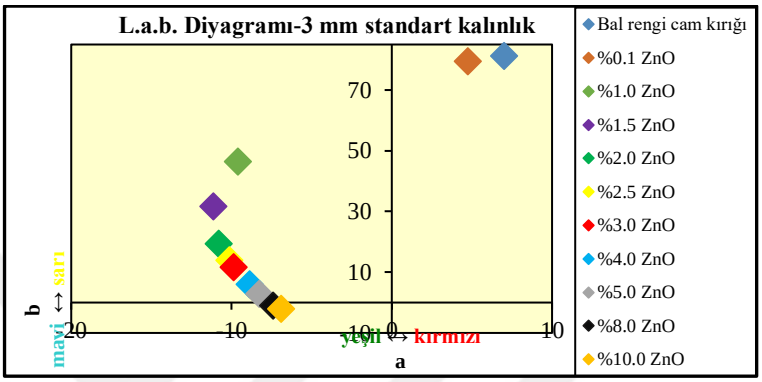
Şekil 4.2'de, ZnO eklenen cam numunelerinin, % geçirgenlik spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Spektrumlardan görüldüğü gibi, bal rengi cam kırığına ilave edilen ZnO miktarının artması ile birlikte, % geçirgenlik değerinin de arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Çinko oksit ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.

4.1.2.2 Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

ZnO kullanımı ile bal rengi cam numunelerinin L.a.,b. koordinat sistemindeki yer değişimleri Şekil 4.3'te görülmektedir. L.a.b. diyagramında bal rengi cam kırığına ait numune sarı-kırmızı bölge konumunda iken, ZnO katkısı ile birlikte düzgün bir şekilde mavi-yeşil bölgeye geçiş görülmektedir.



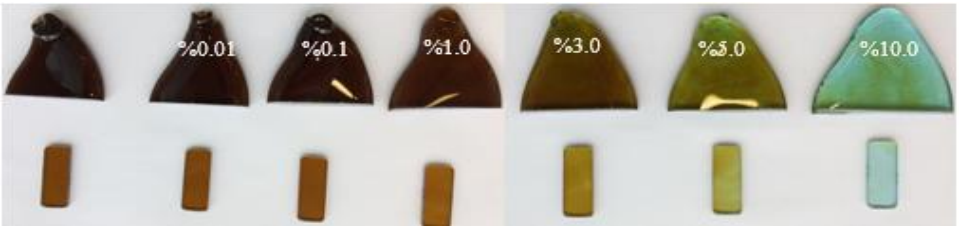
Şekil 4.3: Çinko oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.2 Sodyum Nitrat Kullanımı

Anadolu Cam Sanayi A.Ş. Eskişehir Cam Ambalaj Fabrikası'ndan temin edilen bal renkli şişeler, cam kırığı haline getirilerek, ağırlıkça %0.01, %0.1, %1.0, %3.0, %5.0, %10.0 besleme oranlarında sodyum nitrat ilave edilerek hazırlanan harmanlar, 1450°C'de 3 saat süresince ergitilmiştir. Elde edilen numunelerin görsel halleri ve spektrofotometrik incelemeleri aşağıda verilmektedir.

4.2.1 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Farklı oranlarda çinko oksit ilave edilerek elde edilen cam numuneleri Şekil 4.4'te verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, %3.0 sodyum nitrat katkılı cam numunesinden itibaren bal rengi görünümünün kaybolduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.4: Sodyum nitrat ilave edilen cam numuneleri.

4.2.2 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

Bal cam kırığından ve sodyum nitrat ilavesi ile elde edilen camlardan renk numuneleri hazırlanarak, spektrofotometrik ölçümleri yapılmış ve renk parametreleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmektedir.

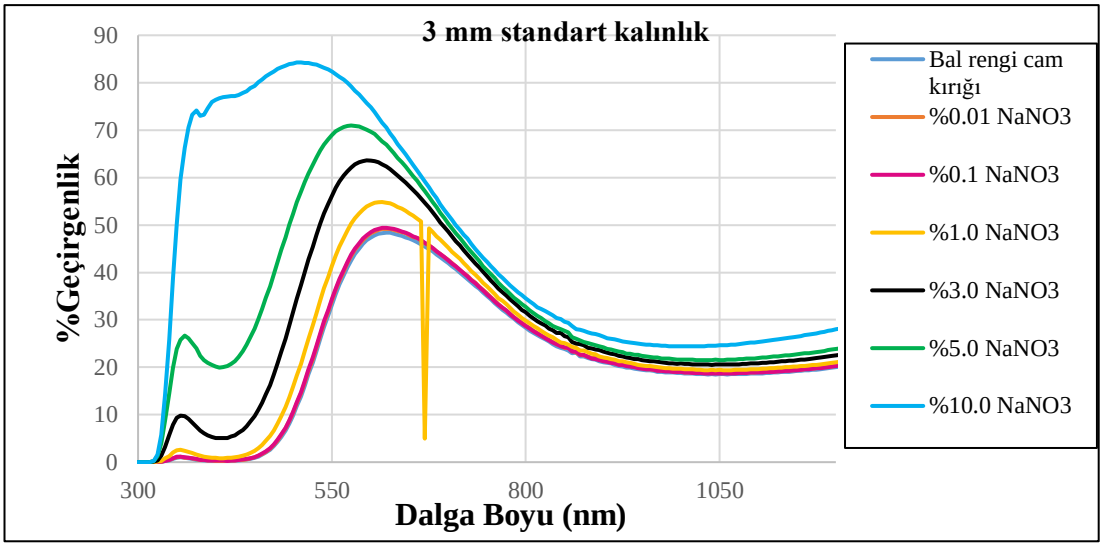
Çizelge 4.2 incelendiğinde, bal rengi cam kırığına ilave edilen $NaNO_3$ miktarının artması ile birlikte, 550 nm'deki % geçirgenlik değerlerinin ($\%T_{550}$), %33'ten %83'e yükseldiği, camın indirgenlik seviyesinin ise (Fe^{2+}/Fe_2O_3*100) belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Bal rengin kaybolması ile birlikte, BDB değeri 580 nm'den 499 nm'ye düşmektedir. Ayrıca, % parlaklık değerinin 33'ten 80'e yükseldiği, bununla ters orantılı olarak saflık değerinin ise azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2: Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	**Fe^{2+}, %**	**Fe_2O_3, %**	**Fe^{2+}/Fe_2O_3*100**	**Parlaklık, %**	**Saflık, %**	**BDB, nm**
Bal rengi cam kırığı	33	0.26	0.31	82.99	33	90	580
%0.01 $NaNO_3$	34	0.25	0.31	82.37	34	90	580
%0.1 $NaNO_3$	35	0.25	0.31	82.44	34	89	579
%1.0 $NaNO_3$	41	0.25	0.31	81.40	40	84	578
%3.0 $NaNO_3$	56	0.24	0.31	77.69	53	66	575
%5.0 $NaNO_3$	69	0.23	0.31	75.52	65	38	572
%10.0 $NaNO_3$	83	0.21	0.31	69.35	80	4	499

4.2.2.1 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

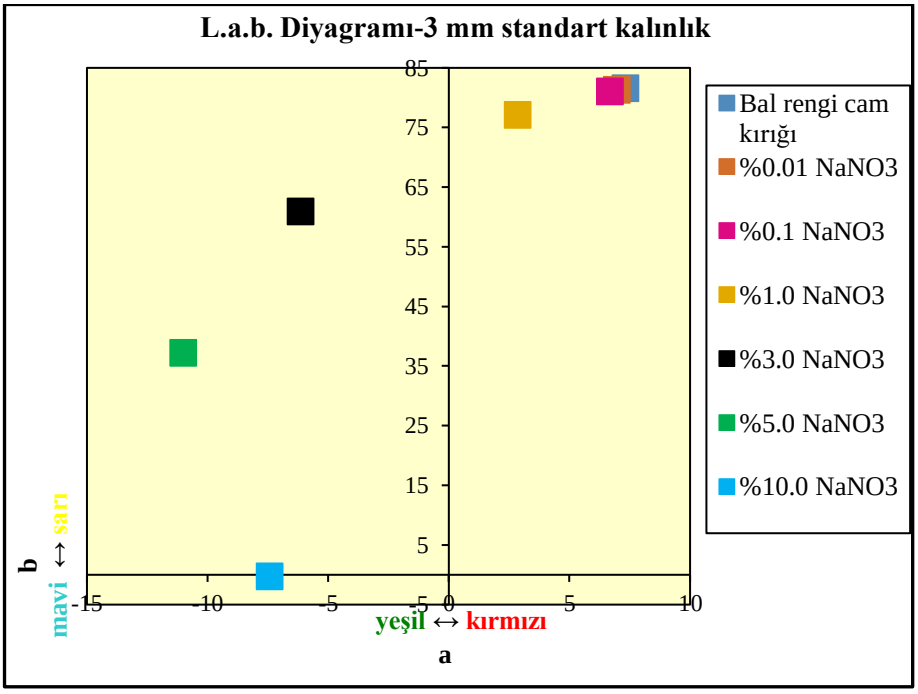
Şekil 4.5'te, sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin, % geçirgenlik spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Spektrumlardan görüldüğü gibi, bal rengi cam kırığına ilave edilen $NaNO_3$ miktarının artması ile birlikte, % geçirgenlik değerinin de arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5: Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.

4.2.2.2 Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

Sodyum nitrat katkılı cam numunelerine ait L.a.b. diyagramı Şekil 4.6'da verilmiştir. L.a.b. diyagramında bal rengi cam kırığına ait numune sarı-kırmızı bölge konumunda iken, sodyum nitrat katkısı ile birlikte yüksek besleme oranlarında mavi-yeşil bölgeye geçiş gözlenmiştir.



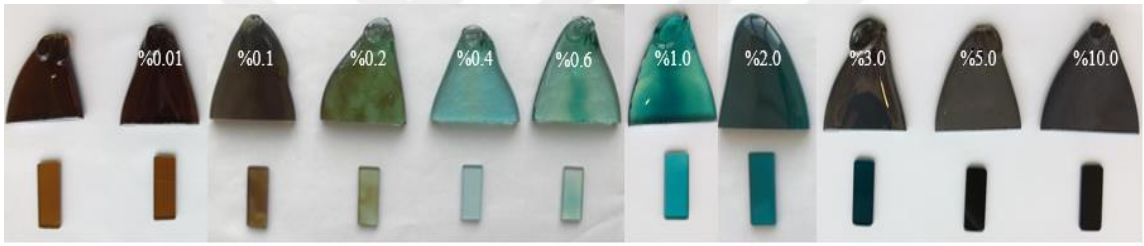
Şekil 4.6: Sodyum nitrat ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.3 Bakır Oksit Kullanımı

Anadolu Cam Sanayi A.Ş. Eskişehir Cam Ambalaj Fabrikası'ndan temin edilen bal renkli şişeler, cam kırığı haline getirilerek, ağırlıkça %0.01, %0.1, %0.2, %0.4, %0.6, %1.0, %2.0, %3.0, %5.0, %10 besleme oranlarında bakır oksit ilave edilerek hazırlanan harmanlar, 1450°C'de 3 saat süresince ergitilmiştir. Elde edilen numunelerin görsel halleri ve spektrofotometrik incelemeleri aşağıda verilmektedir.

4.3.1 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Şekil 4.7'de bakır oksit ilavesi yapılan cam numunelerinin renk değişimleri görülmektedir. Bal rengi kromoforundan %0.2 CuO katkılı cam numunesinden itibaren çıkıldığı belirlenmiştir. Ancak, %0.6 CuO katkısı ile birlikte rengin koyulaşmaya başladığı, %3.0 CuO besleme oranından itibaren ise, camların yüzeyde metalik bir görünüm kazandığı görülmektedir.



Şekil 4.7: Bakır oksit ilave edilen cam numuneleri.

4.3.2 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

Bakır oksit katkılı cam numunelerine ait renk parametreleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bakır oksit katkılı cam numunelerinde besleme oranlarının artışına paralel olarak indirgenlik seviyesinde aşırı artış tespit edilmiştir. Başat dalga boyu bal rengi cam kırığı numunesinde 580 nm iken %0.4'e kadar olan besleme oranlarında farklı, bu değerden sonraki besleme oranlarında farklı değişkenlikler göstermiştir.

Bal rengi cam kırığına bakır oksit katkısı ile birlikte 33.00 olan $T_{550\ nm}$'deki yüzde geçirgenlik değerinin kullanılan en yüksek besleme oranı olan %10.0 bakır oksit katkısı ile birlikte sıfıra indiği görülmektedir, cam ışığı geçirmemektedir. Numunelere ait %parlaklık değeri de bal rengi camda 32.70 iken kullanılan en yüksek besleme oranı olan %10.0 bakır oksit katkılı numunede sıfıra inmiştir, bu da 550 nm geçirgenlik değeri ile paralel olarak %3.0 besleme oranından itibaren besleme oranlarındaki artış ile birlikte camın artık ışık geçiremeyecek kadar koyulaştığını göstermektedir.

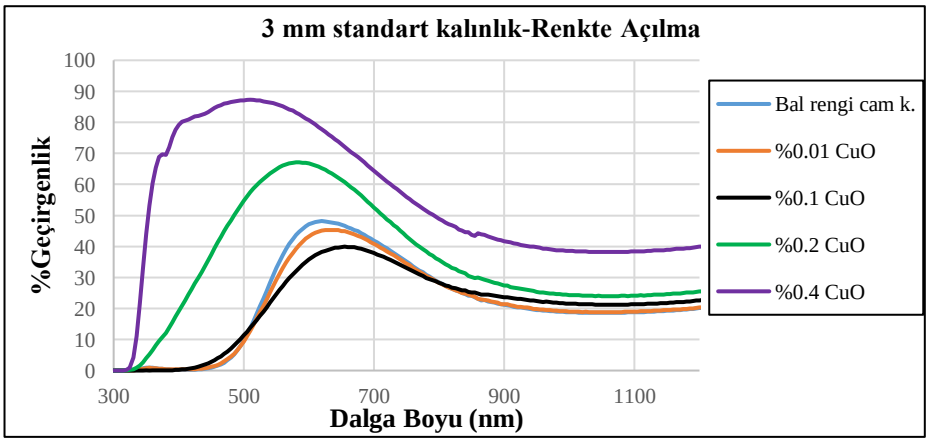
Numunelere ait saflık değeri ise %0.4 besleme oranına kadar azalmış, bu orandan sonra ise artmıştır.

Çizelge 4.3: Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}, %	Fe_2O_3, %	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	33	0.26	0.31	82.89	33	90	580
%0.01 CuO	30	0.25	0.31	82.24	30	88	580
%0.1 CuO	25	0.23	0.31	75.78	26	78	580
%0.2 CuO	65	0.21	0.31	69.35	63	26	573
%0.4 CuO	86	0.14	0.31	45.42	84	2	500
%0.6 CuO	79	0.06	0.31	19.64	76	3	507
%1.0 CuO	57	0.29	0.31	94.61	50	28	489
%2.0 CuO	31	0.67	0.31	218.34	27	47	489
%3.0 CuO	13	1.19	0.31	387.37	13	60	489
%5.0 CuO	2	1.36	0.31	440.58	2	63	494
%10.0 CuO	0	5.07	0.31	1647.31	0	52	527

4.3.2.1 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

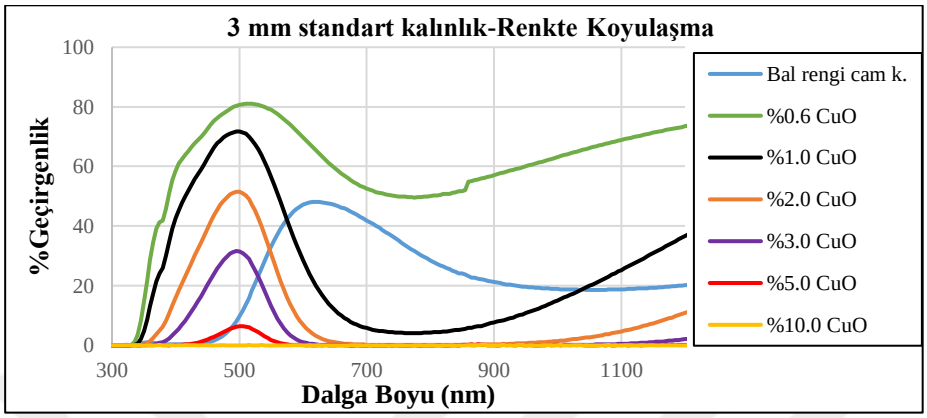
Bakır oksit belirli bir besleme oranına kadar rengin açılmasını sağlarken, besleme oranının artması ile birlikte cam numunelerinin rengini koyulaştırmıştır. Bu nedenle, spektrum "renkte açılma" ve "renkte koyulaşma" şeklinde iki farklı şekil olarak verilecektir.



Şekil 4.8: Bakır oksit ilavesiyle renkte açılma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar.

Bakır oksit kullanımında renkte açılma gösteren numunelere ait spektrumda (Şekil 4.8), %0.2 ve %0.4 besleme oranlarında %geçirgenlik değeri bal rengi cam kırığı

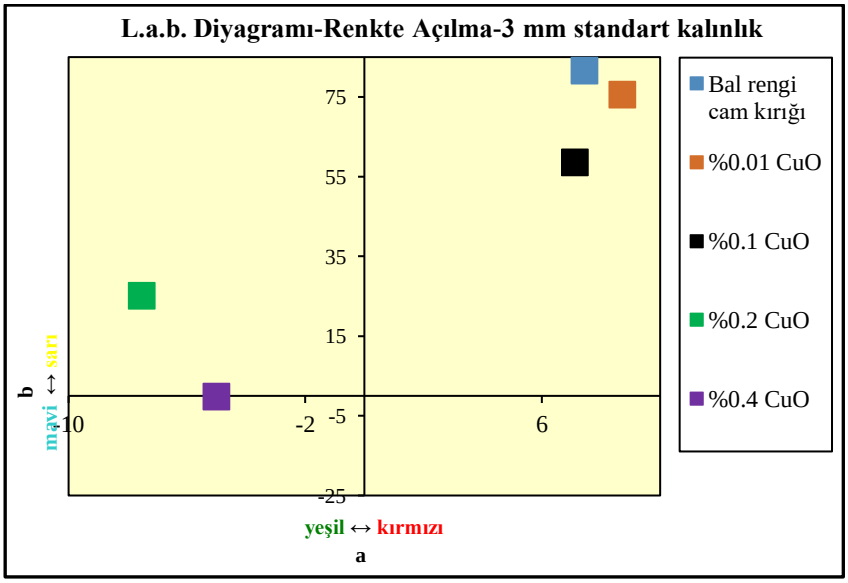
numunesine göre oldukça artmıştır. Bakır oksit kullanımında %0.6 besleme oranından itibaren renkte koyulaşma gösteren numunelere ait spektrumda ise, %geçirgenlik değerinin besleme oranı arttıkça azaldığı, %10.0 besleme oranında sıfıra düştüğü görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9: Bakır oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar.

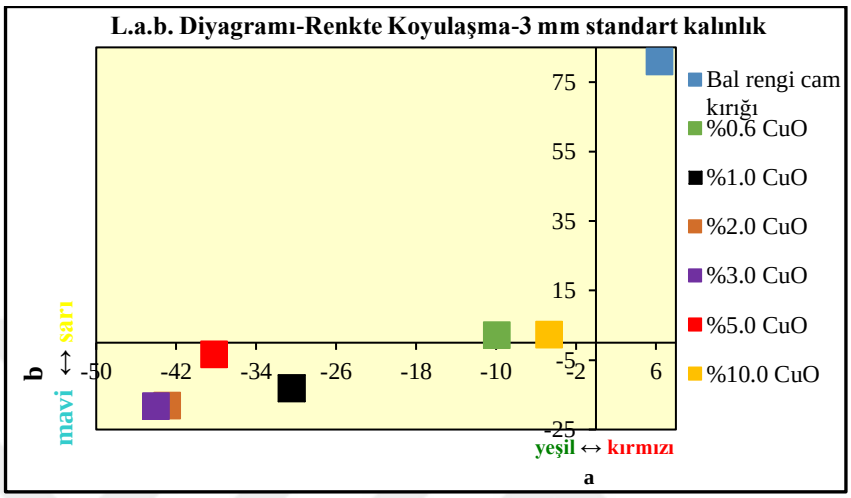
4.3.2.2 Bakır oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

CuO kullanımı ile bal rengi cam numunelerinin L.a.b. koordinat sistemindeki yer değişimleri Şekil 4.10 ve 4.11'de görülmektedir. Renkte açılma gösteren numunelerde bal rengi cam kırığına ait numunenin sarı-kırmızı bölgede iken, CuO ilavesi ile birlikte sarı-yeşil bölgeye geçiş gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.10: Bakır oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

Renkte koyulaşma gösteren numunelerin L.a.b. diyagramındaki konumlarına bakıldığında, bal rengi cam kırığına ait numunenin sarı-kırmızı bölgede iken, eklenen %1.0, %2.0, %3.0 ve %5.0 besleme oranlarındaki katkılarla mavi-yeşil bölgeye, %0.6 ve %10.0 besleme oranlarındaki katkılarla sarı-yeşil bölgeye geçiş gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.11).



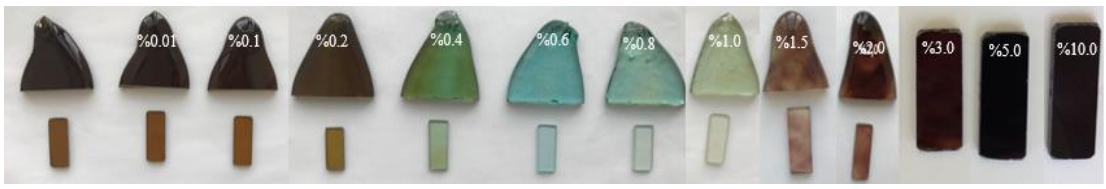
Şekil 4.11: Bakır oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.4 Manganez Oksit Kullanımı

Anadolu Cam Sanayi A.Ş. Eskişehir Cam Ambalaj Fabrikası'ndan temin edilen bal renkli şişeler, cam kırığı haline getirilerek, ağırlıkça %0.1, %0.1, %0.2, %0.4, %0.8, %1.0, %1.5, %2.0, %3.0, %5.0, %10 besleme oranlarında manganez oksit ilave edilerek hazırlanan harmanlar, 1450°C'de 3 saat süresince ergitilmiştir. Elde edilen numunelerin görsel halleri ve spektrofotometrik incelemeleri aşağıda verilmektedir.

4.4.1 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Manganez oksit ilavesi ile birlikte cam numunelerinde meydana gelen renk değişimleri Şekil 4.12'de verilmektedir. Şekil 4.12'den de anlaşıldığı gibi, %0.2 MnO_2 katkılı numuneden itibaren bal rengi kromoforunun bozulduğu görülmektedir. Ancak %2.0 besleme oranı ile birlikte rengin tekrar koyulaşmaya başladığı belirlenmiştir.



Şekil 4.12: Manganez oksit ilave edilen cam numuneler.

4.4.2 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

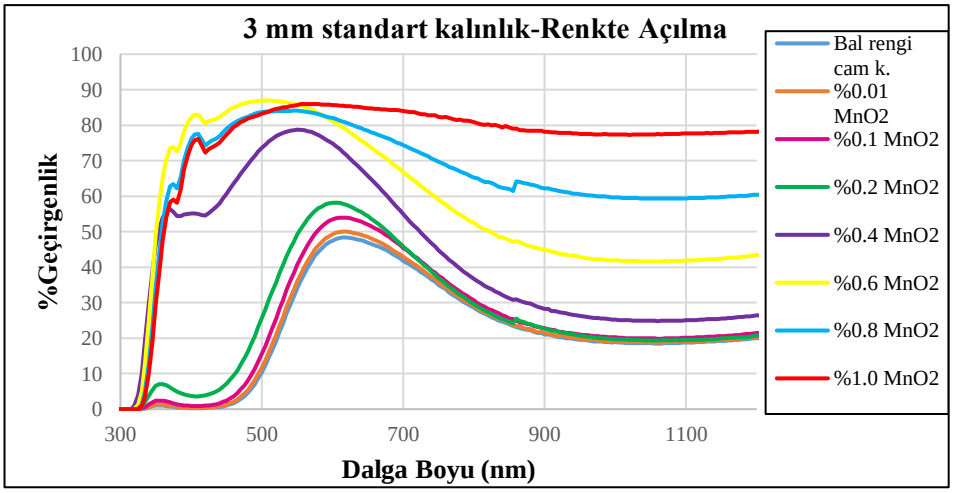
Bal cam kırığından ve manganez oksit ilavesi ile elde edilen camlardan renk numuneleri hazırlanarak, spektrofotometrik ölçümleri yapılmış ve renk parametreleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir. İndirgen olan bal camın MnO_2 katkısıyla indirgenlik seviyesinin düştüğü ve camın oksidan forma geçtiği belirlenmiştir. Başat dalga boyu değerleri de besleme oranlarına göre farklılık göstermiştir. Çizelge 4.4'te bal rengi cam kırığına manganez oksit katkısı ile birlikte 550 nanometredeki yüzdece geçirgenlik değerinin %1.0 besleme oranına kadar arttığı, %1.0'dan sonraki besleme oranlarında ise düştüğü görülmektedir. %Parlaklık değeri de %10.0 besleme oranında sıfıra düşmüştür, bu da besleme oranlarındaki artış ile birlikte camın artık ışık geçiremeyecek kadar koyulaştığını göstermektedir.

Çizelge 4.4: Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}, %	Fe_2O_3, %	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	34	0.26	0.31	82.82	33	89	580
%0.01 MnO_2	36	0.25	0.31	81.95	35	88	579
%0.1 MnO_2	41	0.24	0.31	79.09	39	84	578
%0.2 MnO_2	49	0.25	0.31	80.39	47	70	576
%0.4 MnO_2	79	0.21	0.31	67.63	76	10	563
%0.6 MnO_2	86	0.13	0.31	41.17	84	1	500
%0.8 MnO_2	84	0.07	0.31	22.24	83	2	550
%1.0 MnO_2	86	0.03	0.31	8.99	85	5	570
%1.5 MnO_2	61	0.01	0.31	2.56	62	14	583
%2.0 MnO_2	39	0.01	0.31	2.27	41	20	591
%2.5 MnO_2	28	0.01	0.31	2.92	31	26	594
%3.0 MnO_2	7	0.01	0.31	3.93	10	43	599
%5.0 MnO_2	0	0.02	0.31	6.66	1	58	597
%10.0 MnO_2	0	0.05	0.31	16.88	0	86	618

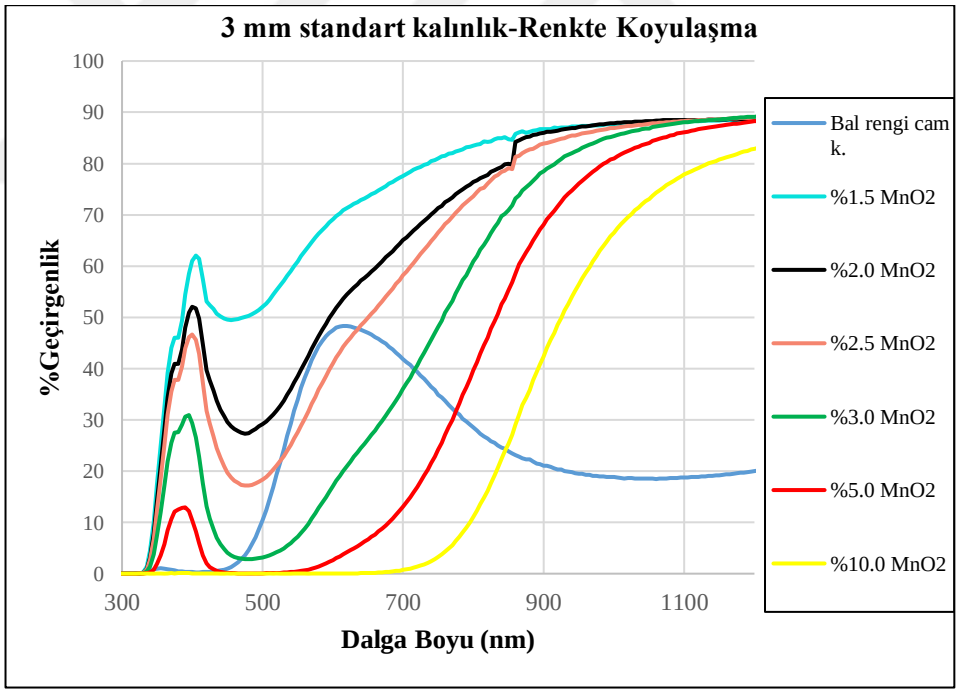
4.4.2.1 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

MnO_2 katkılı cam numunelerde de CuO katkılı cam numunelerine benzer şekilde belirli besleme oranına kadar renkte açılma, sonrasında ise koyulaşma gerçekleştirmiştir. Bu nedenle MnO_2 katkılı cam numunelerinin spektrumları "renkte açılma" (Şekil 4.13) ve "renkte koyulaşma" (Şekil 4.14) şeklinde ikiye ayrılmıştır.



Şekil 4.13: Manganez oksit ilavesiyle renkte açılma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar.

Manganez oksit katkılı renkte açılma gösteren numunelere ait spektrumda %1.0 besleme oranına kadar renkte açılma gösteren cam numunelerinin geçirgenlik değerlerinin de arttığı görülmektedir.

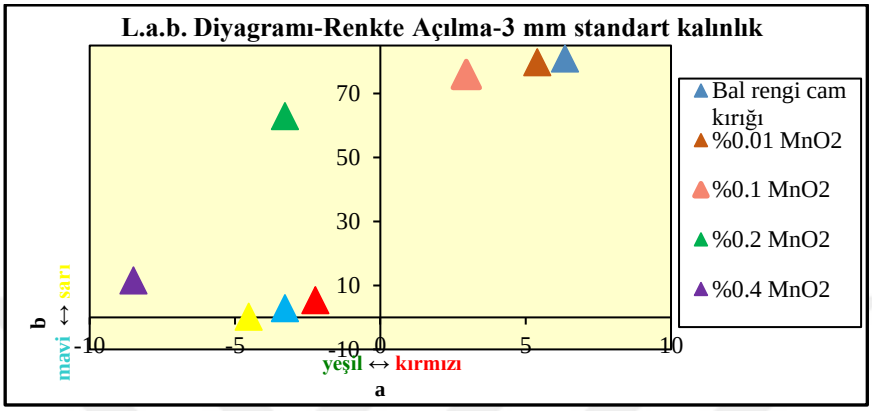


Şekil 4.14: Manganez oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerine ait spektrumlar.

Manganez oksit katkılı renkte koyulaşma gösteren numunelere ait spektrumda, besleme oranı miktarının artışıyla birlikte, görünür bölge geçirgenliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

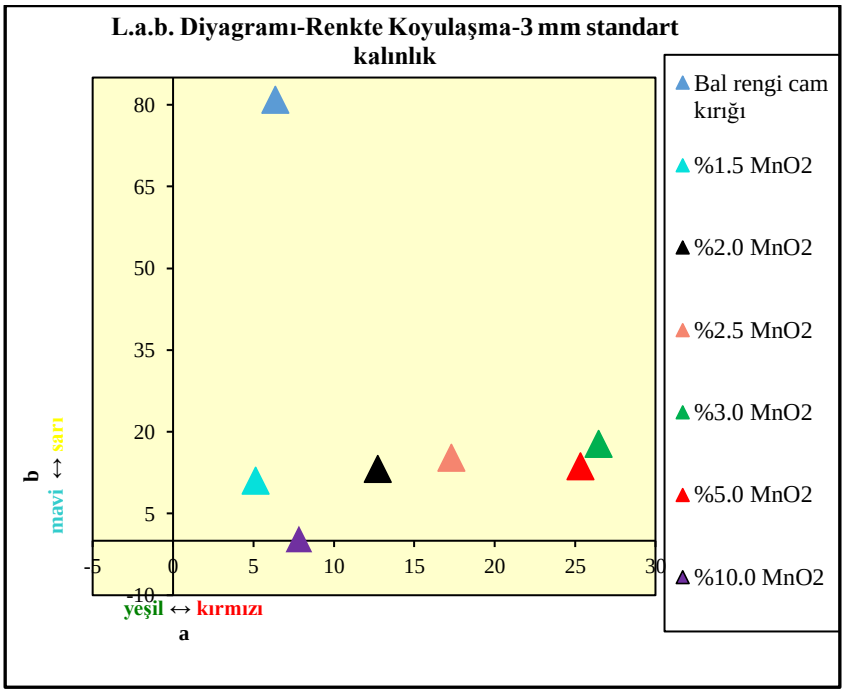
4.4.2.2 Manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

Renkte açılma gösteren numunelerin L.a.b. diyagramındaki konumları incelendiğinde, bal rengi cam kırığına ait numunenin sarı-kırmızı bölgede iken, eklenen manganez oksit ile birlikte sarı-yeşil bölgeye geçiş gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: Manganez oksit ilavesiyle renkte açılma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

Renkte koyulaşma gösteren cam numunelerin L.a.b. diyagramındaki konumlarına göre ise, bal rengi cam kırığına ait numunenin sarı-kırmızı bölgede iken, manganez oksit ilavesi ile birlikte bölgesel konumunun değişmediği görülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16: Manganez oksit ilavesiyle renkte koyulaşma gösteren cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.5 Kalay Oksit Kullanımı

Anadolu Cam Sanayi A.Ş. Eskişehir Cam Ambalaj Fabrikası'ndan temin edilen bal renkli şişeler, cam kırığı haline getirilerek, ağırlıkça %0.01, %0.1, %0.2, %0.4, %0.6, %0.8, %1.0, %3.0, %5.0, %10 besleme oranlarında kalay oksit ilave edilerek hazırlanan harmanlar, 1450°C'de 3 saat süresince ergitilmiştir. Elde edilen numunelerin görsel halleri ve spektrofotometrik incelemeleri aşağıda verilmektedir.

4.5.1 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Şekil 4.17'de kalay oksit katkılı cam numunelerine ait renk geçişinin de gözlendiği fotoğraflar verilmiştir. Kalay oksit katkılı cam numunelerinde görülen renk değişimi, çinko oksit katkılı cam numunelerindeki davranıma benzemektedir. Bir başka deyişle, cam harmanındaki besleme oranı arttıkça renkteki açılmanın da artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.17: Kalay oksit ilave edilen cam numuneleri.

4.5.2 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

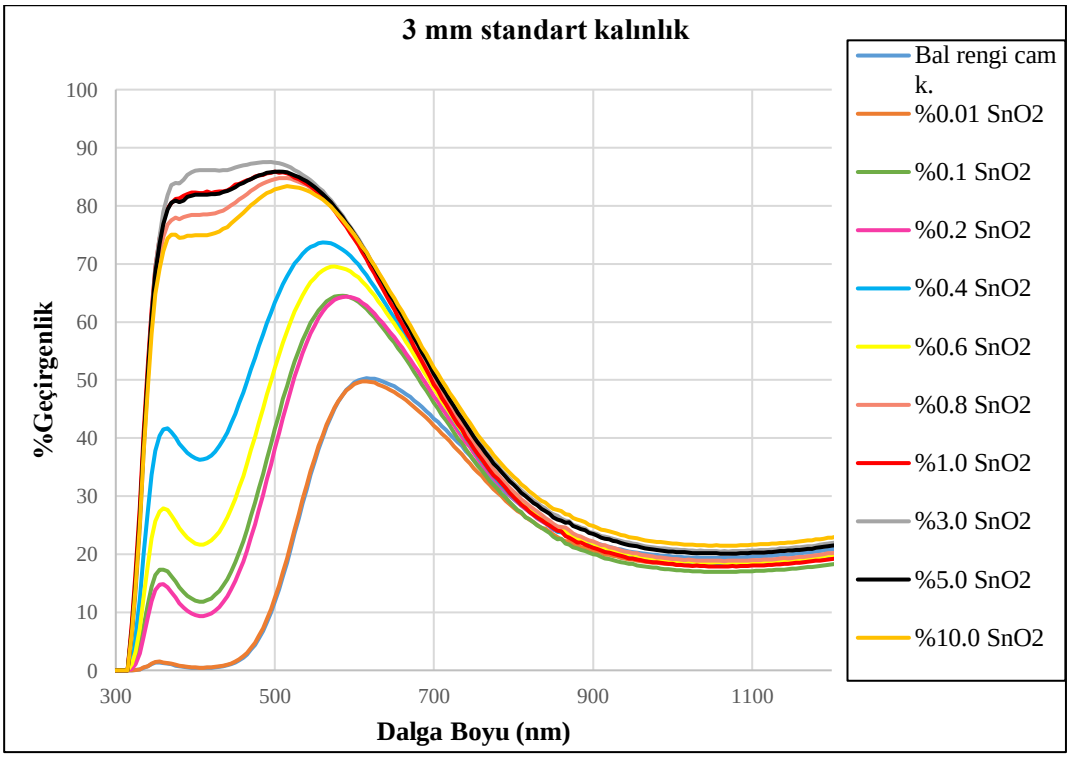
Kalay oksit katkılı cam numunelerinin renk parametreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde, bal rengi cam kırığına ilave edilen kalay oksit miktarının artması ile birlikte, 550 nanometredeki % geçirgenlik değerlerinin ($\%T_{550}$), %36'dan %83'e yükseldiği, camın indirgenlik seviyesinin ise (Fe^{2+}/Fe_2O_3*100) çok az değişim gösterdiği görülmektedir. İndirgenlik seviyesindeki bu az değişimin çinko oksit katkılı cam numunelerindeki değişime benzer bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bal rengin kaybolması ile birlikte, başat dalga boyu değeri 580 nanometreden 492 nanometreye düşmektedir. Ayrıca, % parlaklık değerinin 35'ten 79'a yükseldiği, bununla ters orantılı olarak saflık değerinin ise azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5: Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}, %	Fe_2O_3, %	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	36	0.25	0.31	80.84	35	89	580
%0.01 SnO_2	59	0.26	0.31	84.48	36	90	579
%0.1 SnO_2	61	0.27	0.31	87.14	57	49	573
%0.2 SnO_2	83	0.26	0.31	83.64	56	55	574
%0.4 SnO_2	73	0.26	0.31	83.80	70	22	568
%0.6 SnO_2	68	0.26	0.31	82.79	64	36	572
%0.8 SnO_2	82	0.26	0.31	84.25	80	4	497
%1.0 SnO_2	83	0.26	0.31	84.35	80	8	490
%3.0 SnO_2	84	0.24	0.31	77.60	81	6	494
%5.0 SnO_2	83	0.25	0.31	79.64	80	5	491
%10.0 SnO_2	83	0.23	0.31	75.03	79	3	492

4.5.2.1 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

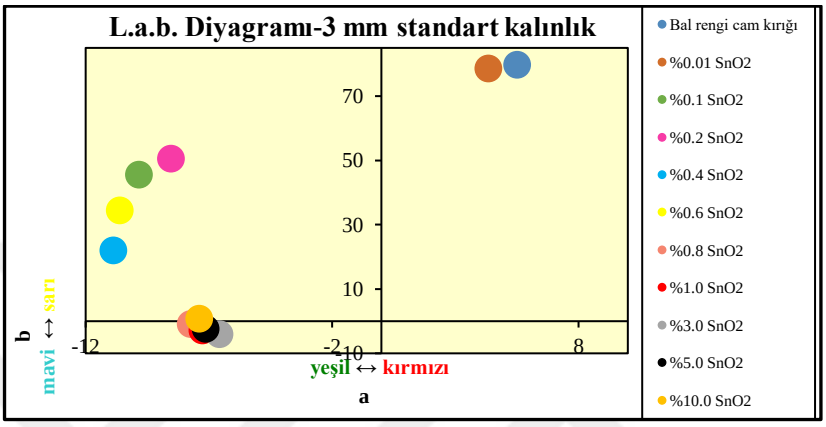
Şekil 4.18'deki kalay oksit numunelerine ait spektrum grafiğinde bal rengi cam kırığı üzerine eklenen katkıların besleme oranlarının artışı ile birlikte geçirgenliği de arttığı görülmektedir.



Şekil 4.18: Kalay oksit ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.

4.5.2.2 Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

SnO_2 kullanımı ile cam numunelerinin L.a.b. koordinat sistemindeki yer değişimleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Bal rengi cam kırığına ait numune sarı-kırmızı bölge konumunda iken, eklenen katkılar ile birlikte düzgün bir şekilde mavi-yeşil bölgeye geçiş göstermektedir.



Şekil 4.19: Kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.6 Çinko Oksit ve Manganez Oksidin Birlikte Kullanımı

ZnO ve MnO_2 metal oksit katkıları toplam besleme oranı %1.0 olacak şekilde cam kırığı üzerine birlikte eklenmiştir. Kullanılan oranlar %1.0 besleme oranı için %50 ZnO-%50 MnO_2 ve yine %1.0 besleme oranı için %80 MnO_2-%20 ZnO şeklindedir.

4.6.1 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Şekil 4.20'de ZnO ve MnO_2 katkılı cam numuneler görülmektedir. Numunelere ait görsel incelemede bal renginin açıldığı gözlemlenmiştir. Renkteki açılmanın %80 MnO_2-%20 ZnO içerikli numunede daha fazla olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20: ZnO-MnO_2 ilave edilen cam numuneleri.

4.6.2 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

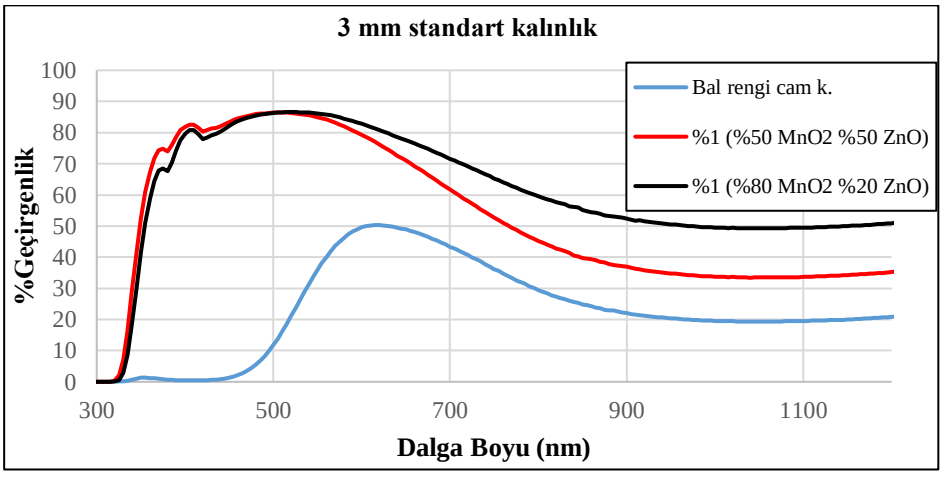
Manganez oksit ve çinko oksit katkılı cam numunelerine ait renk parametreleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bal rengi cam kırığına ZnO ve MnO_2 ilave edilmesiyle %80 MnO_2-%20 ZnO içeriği ile %50 MnO_2-%50 ZnO içerikli katkıların kullanılması renkte açılmaya neden olmuştur. BDB değeri ise, 580 nm iken, %50 MnO_2-%50 ZnO içerikli katkıda 502 nm'ye, %80 MnO_2-%20 ZnO içerikli katkıda ise 541 nm'ye düşmüştür. Bununla beraber indirgenlik seviyesindeki değişim ise, %80 MnO_2-%20 ZnO içerikli katkıda daha büyük olmuştur.

Çizelge 4.6: ZnO-MnO_2 ilave edilen cam numunelerine ait renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}, %	Fe_2O_3, %	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	34	0.26	0.31	82.82	33	89	580
%1.0 (%50 MnO_2 %50 ZnO)	85	0.16	0.31	52.37	83	15	502
%1.0 (%80 MnO_2 %20 ZnO)	86	0.10	0.31	32.34	85	2	541

4.6.2.1 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

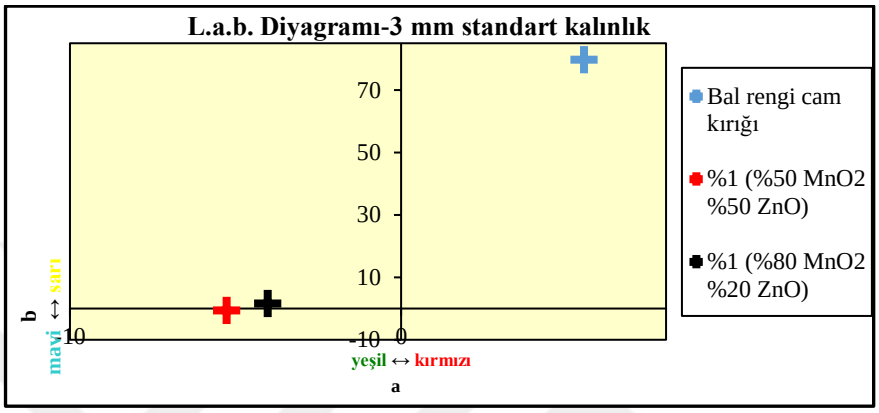
Şekil 4.21'de ZnO-MnO_2 katkılı cam numunelerine ait spektrum grafiği görülmektedir. Spektrum grafiğinde bal rengi cam kırığı üzerine eklenen katkıların besleme oranlarının artışı ile birlikte %Geçirgenlik değerinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 4.21: ZnO-MnO_2 ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.

4.6.2.2 Çinko oksit ve manganez oksit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

ZnO-MnO_2 katkılı cam numunelerinin L.a.b. konum değişimi Şekil 4.22'de görülmektedir. L.a.b. diyagramında sarı-kırmızı bölgede yer alan bal rengi cam kırığına eklenen katkıların besleme oranlarının artışıyla numune konumlarının sarı-yeşil bölgeye kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.22: ZnO-MnO_2 ilaveli cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.7 Çinko Oksit ve Kalay Oksidin Birlikte Kullanımı

ZnO ve SnO_2 metal oksit katkıları toplam besleme oranı %1.0 olacak şekilde cam kırığı üzerine birlikte eklenmiştir. Kullanılan oranlar %1.0 besleme oranı için %50 ZnO-%50 SnO_2 ve yine %1.0 besleme oranı için %80 SnO_2-%20 ZnO şeklindedir.

4.7.1 Çinko oksit ve kalay oksit katkılı cam numunelerinin görsel incelemesi

ZnO ve SnO_2 katkılı cam numunelerine ait fotoğraflar Şekil 4.23'te verilmiştir. Görsel incelemede bal renginin her iki orandaki katkıda da açıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.23: ZnO-SnO_2 ilaveli cam numuneleri.

4.7.2 Çinko oksit ve kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

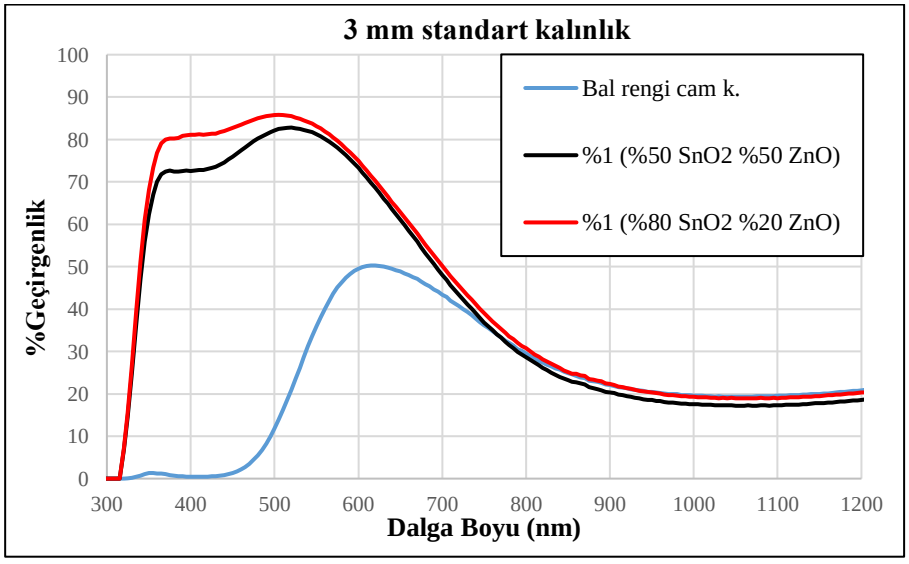
Çizelge 4.7'de numunelere ait renk parametreleri verilmiştir. Bal rengi cam kırığına çinko oksit ve kalay oksit ilave edilmesiyle %80 SnO_2-%20 ZnO içeriği ile %50 SnO_2-%50 ZnO içerikli katkıların kullanılması renkte açılmaya neden olmuştur. İndirgenlik değerinin ZnO-SnO_2 katkısı ile birlikte büyük değişiklik göstermemesi önemli bulgulardandır. BDB değeri %50 SnO_2-%50 ZnO içerikli katkıda 500 nm'ye, %80 SnO_2-%20 ZnO içerikli katkıda ise, 497 nm'ye düşmüştür.

Çizelge 4.7: ZnO-SnO_2 ilave edilen cam numunelerine ait renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}, %	Fe_2O_3, %	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	34	0.26	0.31	82.82	33	89	580
%1.0 (%50 SnO_2 %50 ZnO)	81	0.27	0.31	86.69	78	3	500
%1.0 (%80 SnO_2 %20 ZnO)	83	0.25	0.31	81.49	80	5	497

4.7.2.1 Çinko oksit ve kalay oksit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

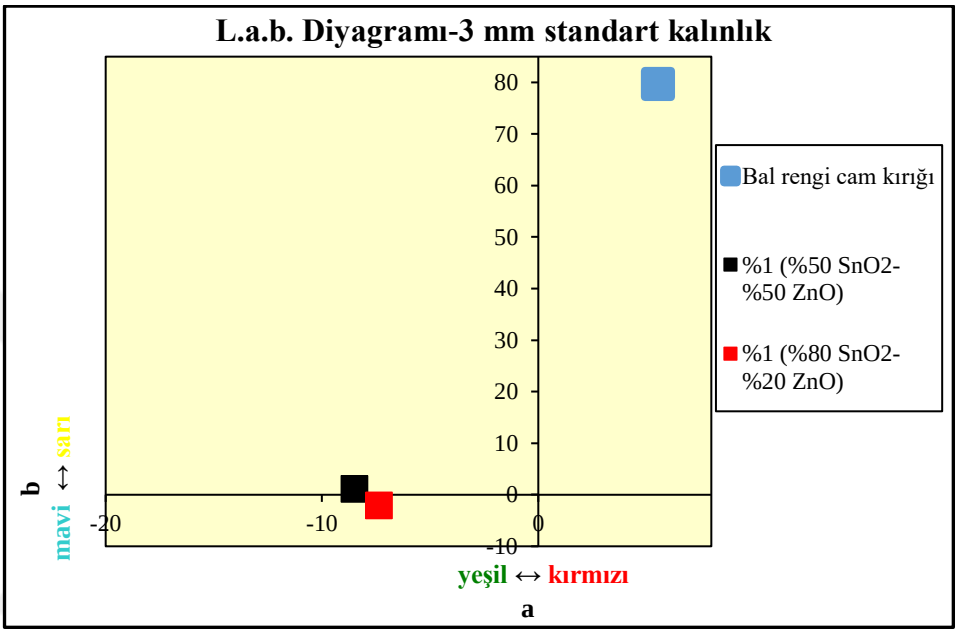
Şekil 4.24'te ZnO-SnO_2 katkılı cam numunelerine ait spektrum grafiği görülmektedir. Geçirgenlik grafiğinde bal rengi cam kırığı üzerine eklenen katkıların geçirgenliği benzer miktarlarda artırdığı görülmektedir.



Şekil 4.24: ZnO-SnO_2 ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.

4.7.2.2 Çinko oksit ve kalay oksit katkılı cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumlarının incelemesi

$ZnO\text{-}SnO_2$ katkılı cam numunelerinin L.a.b. konum değişimi Şekil 4.25'te görülmektedir. L.a.b. diyagramında sarı-kırmızı bölgede yer alan bal rengi cam kırığına eklenen katkıların numune konumlarını sarı-yeşil bölgeye kaydırdığı tespit edilmiştir.

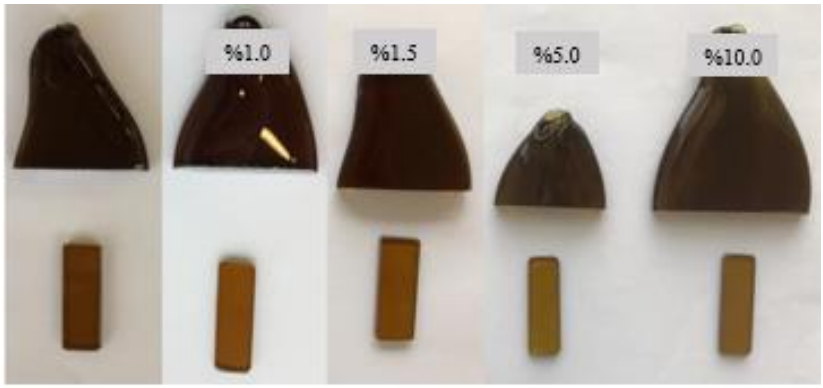


Şekil 4.25: $ZnO\text{-}SnO_2$ ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.8 Dolomit Kullanımı

4.8.1 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin görsel incelemesi

Dolomit ilave edilen cam numuneleri Şekil 4.26'da verilmektedir. Dolomit ilavesinin camların renk değişiminde etkili olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.26: Dolomit ilave edilen cam numuneleri.

4.8.2 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin optik incelemesi

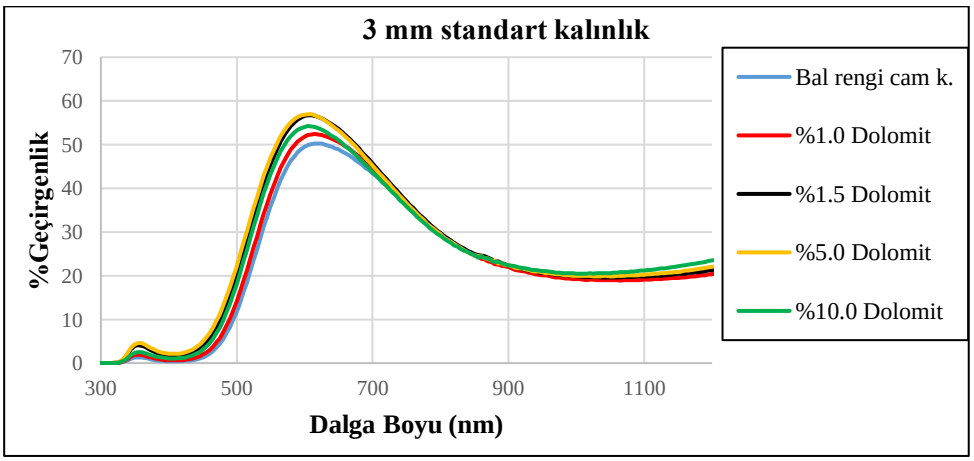
Çizelge 4.8'de dolomit katkılı cam numunelerine ait renk parametreleri verilmiştir. Bal rengi cam kırığına dolomit katkısı ile birlikte 34.00 olan 550 nm'deki yüzdece geçirgenlik değerinin dolomit kullanımının en yüksek besleme oranında yaklaşık %10 arttığı görülmektedir. İndirgenlik seviyesi de besleme oranı arttıkça az miktarda düşmüştür. BDB ve saflık değerleri de dolomit katkısı ile birlikte küçük bir değişim göstermiştir. %Parlaklık değeri de eklenen katkılar ile birlikte az miktarda değişmiştir.

Çizelge 4.8: Dolomit ilave edilen cam numunelerine ait renk parametreleri.

	$T_{550\ nm}$, %	Fe^{2+}	Fe_2O_3	Fe^{2+}/Fe_2O_3*100	Parlaklık, %	Saflık, %	BDB, nm
Bal rengi cam kırığı	34	0.26	0.31	82.82	33	89	580
%1.0 Dolomit	39	0.25	0.31	81.79	38	86	576
%1.5 Dolomit	40	0.25	0.31	80.19	44	81	578
%5.0 Dolomit	47	0.25	0.31	79.87	45	76	577
%10.0 Dolomit	43	0.24	0.31	78.57	41	81	577

4.8.2.1 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin spektral incelemesi

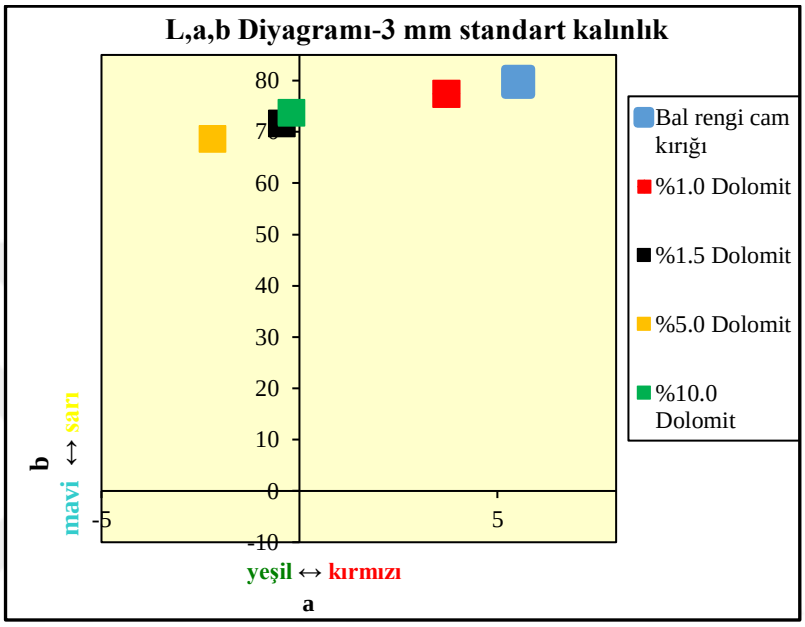
Şekil 4.27'de dolomit ilave edilen cam numunelerine ait geçirgenlik grafiği görülmektedir. Geçirgenlik grafiği incelendiğinde, dolomit besleme oranının artışıyla birlikte geçirgenlik seviyesinin bal rengi cam kırığına göre az miktarda artış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.27: Dolomit ilave edilen cam numunelerine ait spektrumlar.

4.8.2.2 Dolomit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramı konumlarının incelemesi

Dolomit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konum değişimi Şekil 4.28'de görülmektedir. L.a.b. diyagramında sarı-kırmızı bölgede yer alan bal rengi cam kırığına eklenen dolomitin besleme oranlarının artışıyla numune konumlarının sarı-yeşil bölgeye kaydığı gözlenmiştir.



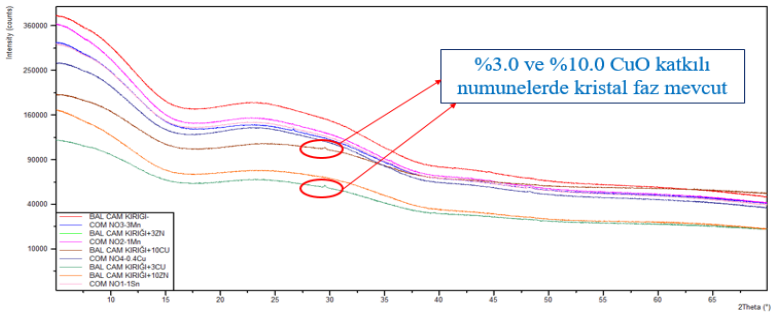
Şekil 4.28: Dolomit ilave edilen cam numunelerinin L.a.b. diyagramındaki konumları.

4.9 Seçilen Katkılı Cam Numunelerinin Kimyasal Bileşim Analizi (XRF), Faz Analizi (XRD), Enerji Aralığı (XPS) İncelemesi

Cam numunelerine optik analiz yapıldıktan sonra, seçilen bazı numunelere kimyasal kompozisyon tespiti için XRF analizi yapılmıştır.

XRF analiz sonucunda, %3.0 ve %10.0 ZnO katkılı cam numunelerinde sırasıyla %3.16 ve %9.31 ZnO bulunduğu tespit edilmiştir. Yine %3.0 ve %10.0 CuO katkılı numunelerde sırasıyla %3.27 ve %9.91 CuO bulunduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, deneysel hata sınırları içerisinde istenilen bakır oksit miktarının cam numunesine ilave edildiğini göstermektedir. Seçilen %0.4 CuO, %1.0 MnO_2, %3.0 MnO_2 ve %1.0 SnO_2 numunelerine ait XRF analizleri de gerçekleştirilmiş, bu analizlerin sonucunda cam kırığına ilave edilen besleme miktarları doğrulanmıştır.

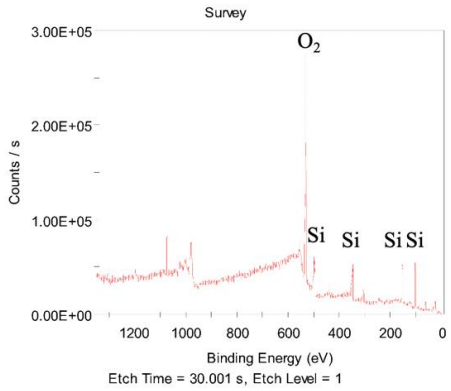
Seçilen numunelere XRF analizinin yanı sıra faz analizlerini gerçekleştirmek üzere XRD analizi yapılmıştır. XRD analizine ait grafik Şekil 4.29'da görülmektedir.



Şekil 4.29: Seçilen cam numunelerine ait XRD analizi.

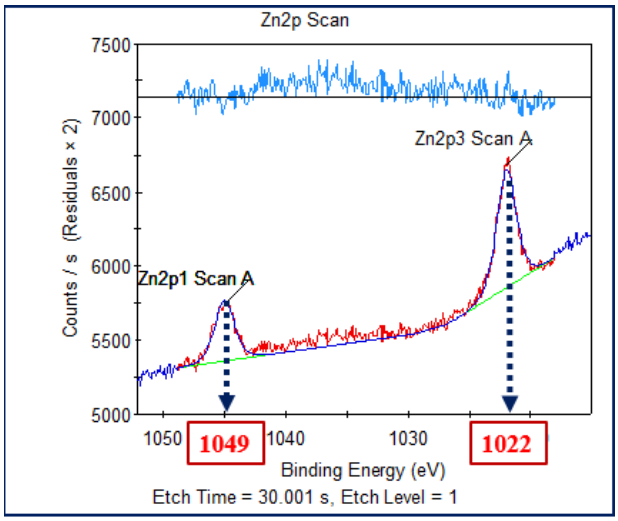
Şekil 4.29'da %3.0 ve %10.0 CuO katkılı numuneler dışındaki tüm numunelerde amorf yapı bulunduğu gözlenirken, görsel analizde %3.0 CuO oranının üzerinde metalik bir görünüm oluştuğu tespit edilen bakır oksit numunelerindeki bu görünüm XRD analizine de amorf yapı içerisinde kristal fazlar şeklinde yansımıştır.

Bal rengin renksizleştirilmesinde etkili olan metal oksitlerden kalay oksit ve çinko oksitin %3.0 katkılı numuneleri seçilerek XPS analizine tabi tutulmuşlardır. XPS analizi ile numune içeriğindeki kalay oksit ve çinko oksitin enerji seviyelerini bulmak amaçlanmıştır. İlk olarak %3.0 ZnO katkılı cam numunesine ait XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30: %3.0 ZnO ilave edilen cam numunesine ait XPS analizi grafiği.

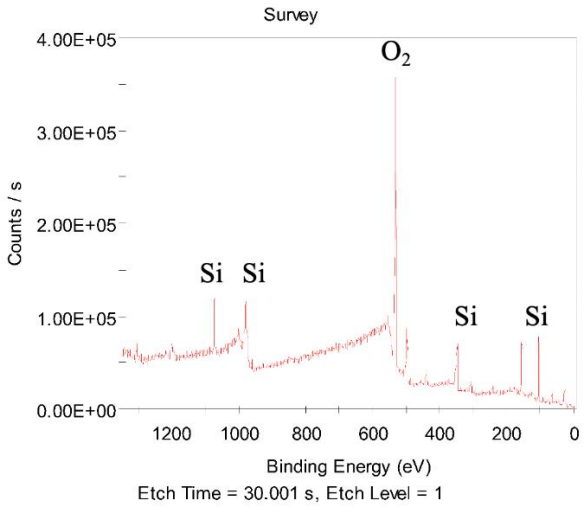
Burada en belirgin pikler oksijen ve silisyuma ait olarak yer almıştır. 1020-1050 eV aralığında ise çinko oksite aittir ve bu bölgenin genişletilmiş grafiği Şekil 4.31'de gösterilmektedir.



Şekil 4.31: Çinko enerji aralığı XPS grafiği.

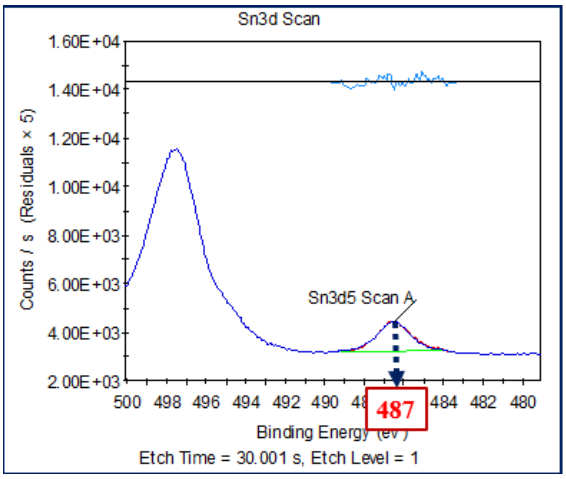
Burada çinko oksite ait belirgin şekilde iki pik tespit edilmiştir. Bunlardan birincisi 1022 eV'yi, ikincisi ise 1049 eV'yi işaret etmektedir.

%3.0 SnO_2 katkılı cam numunesine ait XPS analizi gerçekleştirilmiş ve bu analize ait sonuçlar Şekil 4.32'de grafik şeklinde görülmektedir.



Şekil 4.32: %3.0 SnO_2 ilave edilen cam numunesine ait XPS analizi grafiği.

Burada da %3.0 çinko oksit katkılı cam numunesi analizinde olduğu gibi en belirgin pikler oksijen ve silisyuma ait olarak yer almıştır. 480-500 eV aralığında ise kalay oksite ait pikler içerir ve bu bölgenin genişletilmiş grafiği Şekil 4.33'te gösterilmektedir.



Şekil 4.33: Kalay enerji aralığı XPS grafiği.

Burada kalay oksite ait belirgin şekilde bir pik tespit edilmiştir. Bu pik 487 eV enerji seviyesine işaret etmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Çeşitli katkılar kullanılarak bal renkli camın renksizleştirilmesi üzerine yapılan bu çalışmada aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

1) Kullanılan farklı katkılar ile bal renkli camın renginde açılma gözlenmiştir.
2) Üretim koşullarında indirgenlik seviyesi önemli bir parametredir. Bal rengin renksizleştirilmesi sürecinde, indirgenlik seviyesinde ciddi bir değişiklik olmadan renksizleştirme yapılabilmesi önem taşımaktadır. ZnO ve SnO_2 kullanımında indirgenlik seviyesi büyük oranlarda değişmemiştir, bal kromoforunun bozulması işlemi başarıyla gerçekleşmiştir. Renk değişimini en başarılı şekilde gerçekleştiren ZnO ve SnO_2 katkılı numuneler içerisinden %3.0 katkılı olanlar seçilerek cam yüzeyinde XPS analizi yapılmış ve numunelerde çinko ve kalaya ait pikler tespit edilmiştir.
3) $NaNO_3$'ün bal rengini açma etkisinin daha yüksek besleme oranlarında gerçekleştiği görülmüştür. %3.0 besleme oranından itibaren renginde açılma olan numunelerde yüksek inhomojenite tespit edilmiştir.
4) CuO ve MnO_2 katkılı camlarda, belirli miktarlardaki besleme oranına kadar renkte açılma gözlenmiş, besleme oranı arttıkça renkte koyulaşma ile birlikte bakır ve manganezin kendi renklerini oluşturma eğilimi görülmüştür. Ayrıca, %3.0 ve %10.0 CuO katkılı numunelere XRF analizi yapılarak besleme oranları teyit edilmiş, XRD analizi yapılarak amorf yapı içindeki kristal fazlar tespit edilmiştir. Bu kristal fazlara ait pikler XRD grafiğinde çok küçük ve zayıf pikler olarak göründüğünden faz tespiti yapılamamıştır. Her iki oksidin de %0.4-%1.0 oranlarına kadar renksizleştirme için kullanılabilecekleri belirlenmiştir.
5) Çinko oksit ve manganez oksidin birlikte kullanımında indirgenlik seviyesinde değişim gözlenmiştir. Bu değişimin, manganez oksidin, oksidan özelliğinden dolayı indirgenlik seviyesini düşürmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Çinko oksit ve kalay oksidin birlikte kullanımında ise, oksitlerin ayrı ayrı kullanımlarında gösterdikleri etkiyi birlikte de gösterdikleri görülmüş, camın indirgenlik seviyesinde büyük bir değişim olmadan rengin açılması sağlanmıştır.

6) Dolomit kullanımının bal rengi camın renk değişimine çok az etki ettiği görülmüştür. Görsel incelemede görülen minimum düzeydeki değişim, karakterizasyon işlemleri ile de belirlenmiş, değerlerin bal rengine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir.
7) Bal rengi camın renksizleştirilmesine etki eden tüm katkılar genel anlamda değerlendirilmiştir. Bal rengi kromoforundan kaybolduğu ilk besleme oranı ZnO ve $NaNO_3$ kullanımında %1.0 iken, CuO ve MnO_2 kullanımında %0.2, SnO_2 kullanımında ise %0.1'dir. Bu sonuç, kalay oksidin bal rengi camı renksizleştirmede düşük besleme oranlarında bile diğer katkılara göre daha etkili olduğunu göstermiştir.

5.2 Öneriler

1) Bal rengi cam kırığı kullanılarak yapılan bu çalışmanın devamında, aynı katkılar kullanılarak harmandan elde edilen bal rengi üzerinde aynı katkıların etkilerinin incelenmesi planlanmaktadır.
2) Harmandan yapılan çalışma ile de benzer ve olumlu sonuçlar elde edilmesi durumunda da, gerekli fizibilite çalışmaları yapıldıktan sonra fabrikada deneme üretimi yapılarak uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Bamford, C.R.,** *Color Generation and Control in Glass,* Elsevier, Hollanda, 1977.

[2] **ASTM C162-05,** Standard Terminology of Glass and Glass Products, ASTM International, 5. Baskı, Amerika Birleşik Devletleri, 2015.

[3] **Vogel, W.,** Glass Chemistry, Springer, 2.Baskı, Berlin, Almanya, 1994.

[4] **Rasmussen, S.C.,** The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century, How Glass Changed the World, 2. Bölüm: Origins of Glass: Myth and Known History, Amerika Birleşik Devletleri, 2012.

[5] **Aslan, T.,** Anadolu Coğrafyasında Bronz Çağ'dan Osmanlı'ya Farklı Kültür Ve Medeniyetlere Ait Cam Üretimlerin Gelişimi Üzerine Bir İnceleme, International Journal of Interdisciplinary and Intercultural Art, Türkiye, 2016.

[6] **Macfarlane, A., Martin, G.,** Glass- A World History, University of Chicago Press, Chicago, 1. Baskı, Amerika Birleşik Devletleri, 2002.

[7] **Mysen, B., Richet, P.,** Silicate Glasses and Melts-Properties and Structure, Elsevier, 1. Baskı, Birleşik Krallık, 2005.

[8] **Burchard, E.F.,** Glass-Making Materials, Census Bürosu, Ohio, Amerika Birleşik Devletleri, 1906.

[9] **Shelby, J.E.,** Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, Amerika Birleşik Devletleri, 2005.

[10] **Çetin, S.,** Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarinin Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2012.

[11] **Tooley, F.V.,** The Handbook of Glass Manufacture, Bölüm 1 ve 2, Ogden Publishing, 3. Baskı, New York, Amerika Birleşik Devletleri, 1984.

[12] **Worrell, E., Reuter, M.A.,** *Handbook of Recycling-State of the Art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, Elsevier, Amerika Birleşik Devletleri, 2014.

[13] **Tilley, R.,** Colour and the Optical Properties of Materials, Wiley, 1. Baskı, Birleşik Krallık, 2011.

[14] **Harding, F.L.,** The Development of Colors in Glass, Brockway Glass Company, Amerika Birleşik Devletleri, Haziran 11, 1970.

[15] **Malacara, D.,** Color Vision and Colorimetry-Theory and Applications, The International Society for Optical Engineering, 2. Baskı, Amerika Birleşik Devletleri, 2002.

[16] **Hunt, R.W.G.,** Measuring Colour, Halsted Press, New York, Amerika Birleşik Devletleri, 1987.

[17] **Jackson, H.,** Some Colouring Agents in Glasses and Glazes, Nature, Amerika Birleşik Devletleri, 1927.

[18] **Al'baeva, I.I., Vlasova, S.G.,** Decolorization of Glass Synthesized Using Local Raw Materials, Glass and Ceramics, Ural Federal Üniversitesi, Rusya, Ocak 10, 2017.

[19] **Morsi, M.M., El-sherbiny, S.I., Mohamed, K.M.,** Spectroscopic investigation of amber color silicate glasses and factors affecting the amber related absorption bands, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Mısır, Mart 9, 2015.

[20] **Rapp, D.B., Dorsey, M.A., Ashton-Patton, M.M., Shelby, J.E.,** Decolorization of Amber Glass, Advances in Fusion and Processing of Glass, Alfred Üniversitesi, New York, Amerika Birleşik Devletleri, 2004.

[21] **Monks, J.R.,** Glass Decolorizing with Manganese Enriched Alkali Borate Glass, United States Patent Office, Ohio, Amerika Birleşik Devletleri, 1966.

[22] **Krohn, M.H., Hellmann, J.R., Mahieu, B., Pantano, C.G.,** Effect of tin-oxide on the physical properties of soda-lime–silica glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Amerika Birleşik Devletleri&Belçika, Kasım 24, 2004.

[23] **Meriçboyu, A.,** Sorbent Kalsinasyon ve Sülfatasyon Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Haziran 1992.

[24] **Weckhuysen, B.M.,** In-situ Spectroscopy of Catalysts, Chapter 12: Ultraviolet-Visible Spectroscopy, American Scientific Publishers, Utrecht, Hollanda, 2004.

[25] **ASTM E308-18,** Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, ASTM International, Amerika Birleşik Devletleri, 2018.

[26] **Yamaç, N.,** X-ışını Floresans Spektrometreleri, 22. Şişecam Teknik Bülten, İstanbul, Türkiye, 1993.

[27] **Brouwer, P.,** Theory of XRF, PANalytical B.V., 3. Baskı, Almelo, Hollanda, 2010.

[28] **Birkholz, M.,** Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Chapter 1: Principles of X-Ray Diffraction, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Almanya, 2006.

[29] **Franinovic, M., Cvetko, D.,** X-ray photelectron spectroscopy, University of Ljubljana, Slovenya, Nisan 2012.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **:** Bilgen AKTAŞ

Doğum Tarihi ve Yeri **:** 11/07/1995, İstanbul

Lisans Üniversite, Bölüm **:** Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

E-posta **:** bilgenaktasmaktav@gmail.com

SUNUMLAR

- **Aktaş, B., Güldiren, D., Akdemir-Kutluğ, M., Akmaz, F., Erol-Taygun, M.,** 2018. Metal Oksit Katkılar Kullanılarak Bal Renkli Camın Renksizleştirilmesi. *33. Şişecam Cam Sempozyumu*, Kasım 2, 2018 İstanbul, Türkiye.