İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IŞIĞA DUYARLI SODA KİREÇ CAMLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Arca İYİEL

Anabilim Dalı : **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği**

Programı : **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği**

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IŞIĞA DUYARLI SODA KİREÇ CAMLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ
Arca İYİEL
(506012118)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Eylül 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2009

Tez Danışmanları : Prof. Dr. Süheyla AYDIN (İTÜ)
Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Enver OKTAY (İ.Ü.)
Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN (İTÜ)
Doç. Dr. Gültekin GÖLLER (İTÜ)
Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜĞÜ (M.Ü)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Prof.Dr.Süheyla AYDIN ve Prof.Dr. Onuralp YÜCEL yanısıra öğretim görevlisi Yrd.Doç.Dr. Nuri Solak'a teşekkürlerimi borç bilirim. Tez izleme komitemde yer alarak destekleri ile tezimin oluşmasına katkıda bulunan Sayın Doç.Dr. Gültekin GÖLLER, Prof.Dr.Erdem DEMİRKESEN ve Prof.Dr.Enver OKTAY'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda gereksinim duyduğum malzeme ve ekipmanların sağlanması ile laboratuvar olanaklarından yararlandığım, 13 yıldır çalışmaktan mutlu olduğum Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcılığı tüm yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında desteklerini her an yanımda hissettiğim değerli yöneticilerim ve çalışma arkadaşlarımdan başta Burak İzmirlioğlu olmak üzere, Dr.Yıldırım Teoman, Jülide Bayram, Gülçin Albayrak, Hande Sengel, Fehiman Akmaz, Aslı Karaman, Necla Kızar, Semih Binay, Ahmet Yılmaz, Dr.Hakan Sesigür ve A.Semih İşevi'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusunu önererek perspektifimi genişleten çok değerli hocamız Prof.Dr. Bülent Yoldaş; siz olmasaydınız bu tez ortaya çıkamazdı.

Saygılarımla,

Ocak 2009 ARCA IYIEL

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖNSÖZ	**ii**
KISALTMALAR	**vi**
ÇİZELGE LİSTESİ	**viii**
ŞEKİL LİSTESİ	**x**
SEMBOL LİSTESİ	**xii**
ÖZET	**xiv**
SUMMARY	**xvi**
1. GİRİŞ ve AMAÇ	**1**
2. TEORİK İNCELEME	**5**
2.1. Camın Tarihçesi Ve Tanımı	**5**
2.2. Cam ve Camlaşma	6
2.3. Camın Yapısı	9
2.3.1. Silikat camların yapısı	9
2.3.2. Ticari soda-kireç-silis camların yapısı	11
2.4. Işık Ve Renk	13
2.4.1. Işık nedir?	13
2.4.2. Işığın özellikleri	15
2.4.2.1. Işığın kırılması	15
2.4.2.2. Işığın dispersiyonu	17
2.4.2.3. Işığın soğurulması (absorpsiyonu)	18
2.4.2.4. Işığın yansıtılması	20
2.4.2.5. Işık geçirgenliği	22
2.4.2.6. Saçılma	22
2.4.3. Rengin göz tarafından algılanması ve tanımı	23
2.4.4. Işığın ve rengin ölçülmesi	24
2.4.5.Camlarda renklenme mekanizmaları	28
2.4.6. Opalleşme	32
2.4.6.1. Florla opalleştirilen camlar	34
2.4.6.2. Bor oksitin camlaşma ve opalleşme üzerindeki etkileri	34
2.4.6.3. Çinko oksitin camlaşma ve opalleşme üzerindeki etkileri	35
2.5. Işığa Duyarlı Camlar	36
2.5.1. Işığaduyarlı cam üretimi	39
2.5.2. Fotokimyasal proses	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	**49**
3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	50
3.2.1. Kullanılan cihazların tanımlamaları	50
3.2.2. UV lamba ve sistemin kurulması	51
3.3. Deneylerin Yapılışı	56
3.3.1. Harmanın hazırlanması, ergitilmesi ve cam formuna getirilmesi	58
3.3.1.1. Sodyum silikat matrisli camın ergitilmesi	59

3.3.1.2. Soda-kireç-silis (SLS) matrisili camların ergitilmesi 64
3.3.2. Fotokimyasal proses 70
4. KARAKTERİZASYON 73
4.1. Sodyum Silikat Matrisli Camların Karakterizasyonu 73
4.1.1. NaSi-0 kodlu Sodyum silikat matrisli cam 73
4.1.1.1. Görsel inceleme 73
4.1.1.2. Spektroskopik analiz 74
4.1.1.3. EDS ve SEM analizi 75
4.1.2. NaSi-1 (sodyum silikat) numunesi 77
4.1.2.1. Görsel inceleme 77
4.1.2.2. Spektroskopik analiz 78
4.1.2.3. EDS ve SEM analizi 80
4.1.3. NaSi-2 ve NaSi-3 numuneleri 84
4.2. Soda-Kireç Matrisli Camların Karakterizasyonu 85
4.2.1. SLS-3 numunesi 85
4.2.1.1. Görsel inceleme 85
4.2.1.2. EDS ve SEM analizi 86
4.2.2. Praseodmiyum oksit ve neodmiyum oksit içeren numuneler 90
4.2.2.1. Görsel inceleme 90
4.2.2.2. Spektroskopik analiz 90
4.2.3. Holmiyum oksit içeren numuneler 94
4.2.3.1. Görsel inceleme 94
4.2.3.2. Spektroskopik analiz 94
4.2.3.3. EDS ve SEM analizi 97
4.2.4. Erbiyum içeren numuneler 101
4.2.4.1. Görsel inceleme 101
4.2.4.2. Spektroskopik analiz 101
4.3 Spektrometrik Olarak Lantanid Miktarlarının Hesaplanması 103
5. DEĞERLENDİRME 105
6. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER 115
KAYNAKLAR 117
EKLER 118
ÖZGEÇMİŞ 120

KISALTMALAR

UV : Ultraviolet (morötesi)
CIE : Uluslararası Renk Komisyonu

ÇIZELGE LİSTESİ

		Sayfa No
Çizelge 2.1	Erime sıcaklığında bazı sıvıların viskoziteleri (Mackenzie 1960)	7
Çizelge 2.2	Işığa duyarlı cam üretiminde kullanılan cam bileşimi (%) [1,5]	40
Çizelge 2.3	Fotokimyasal proses adımları [1]	41
Çizelge 2.4	Tanecik şekli ve son absorbsiyon arasındaki teorik ilişki [1]	44
Çizelge 2.5	Gümüş renginin parçacık şekli ve ilk UV pozlama süresiyle ilişkisi [1]	45
Çizelge 3.1	Deneylerde kullanılan hammaddelerin analizleri	50
Çizelge 3.2	Stookey ve arkadaşları tarafından üretilen sodyum silikat matrisli, NaSi-0 kodlu cam numunesinin kimyasal analizi	59
Çizelge 3.3	Sodyum silikat matrisli, NaSi-1 kodlu camın teorik ve yarıkantitatif kimyasal analizi	61
Çizelge 3.4	NaSi-2 ve NaSi-3 kodlu numunelerin teorik ve yarı kantitatif kimyasal analiz sonuçları	63
Çizelge 3.5	Teorik olarak farklı gümüş kalıcılığıyla (SLS-1 ve SLS-2) ve klor eklenmesiyle (SLS-3) yapılan soda kireç camlarının teorik kimyasal bileşimleri	65
Çizelge 3.6	Praseodmiyum oksit ve Neodmiyum oksit içeren soda kireç matrisli cam numunelerin teorik kimyasal bileşimleri	66
Çizelge 3.7	Holmiyum oksit içeren soda kireç silis cam numunelerin teorik kimyasal bileşimleri	67
Çizelge 3.8	SLS-10, SLS-11 ve SLS-12 kodlu numunelerin teorik kimyasal bileşimleri	68
Çizelge 3.9	Soda-kireç camlarında bazı lantanidlerin absorbsiyon spektrası [5]	70
Çizelge 4.1	NaSi-1 numunesinde Şekil 4.8'de görülen bölüme ait, fotokimyasal işlemden geçirilerek renklendirilmiş camda parçacık analizi (EDS)	82
Çizelge 4.2	SLS-3 numunesi kızılkahve kısmının EDS analizi	87
Çizelge 4.3	SLS-3 numunesi beyaz kısmının EDS analizi	88
Çizelge 4.4	Şekil 4.14'de görüntüsü yeralan partikülün EDS analizi	89
Çizelge 4.5	Şekil 4.23'de yeralan SLS-8 camında Ho partikülünün EDS analizi	98
Çizelge 4.6	SLS-8 camı genel görünümünden EDS analizi	99
Çizelge 4.7	Şekil 4.25'de yeralan SLS-8 numunesinin koyu ve açık renkli bölgenin EDS analizleri	100
Çizelge 4.8	Oksit formunda Praseodmiyum, Neodmiyum, Holmiyum ve Erbiyum içeren numunelerin teorik lantanid miktarları ve absorbsiyon spektrası yardımıyla hesaplanan miktarları	103
Çizelge 5.1	NaSi-0 numunesinde farklı renklere sahip bölgelerin renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)	107
Çizelge 5.2	SLS-4, 5 ve 6 numunelerine ait renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)	107

Çizelge 5.3 Holmiyum oksit içeren numunelere ait fotokimyasal proses öncesi renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm) 108
Çizelge 5.4 Holmiyum oksit içeren numunelere ait Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses adımları sonrası renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm) 109
Çizelge 5.5 Erbiyum oksit içeren numunelere ait renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm) 110
Çizelge 5.6 SLS 4-12 numunelerinin teorik kimyasal kompozisyonları. 111
Çizelge 5.7 SLS 4-11 numunelerinin maksimum absorbsiyon spektrası yardımıyla içerdikleri lantanid miktarlarının (hesaplanma ile) 112
Çizelge 5.8 Şekil 3.6'da belirtilen fotokimyasal proses adımları dışında uygulanan UV pozlamalar ve cam üzerindeki etkileri 113

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	Cam, kristal ve sıvı yapılar arasındaki bağıntı. [6].....	8
Şekil 2.2	SiO_4^{4-} tetrahedral gruplarının düzenli dizilişi. [4,5].....	10
Şekil 2.3	SiO_4^{-4} tetrahedral gruplarının camsı yapıyı oluşturması. [4,5]....	10
Şekil 2.4	Soda-Kireç-Silis camı yapısı [4].....	11
Şekil 2.5	Elektromanyetik spektrum [7].....	14
Şekil 2.6	Elektromanyetik spektrumun görünür, insan gözü tarafından algılanabilen bölümü.....	15
Şekil 2.7	Işığın kırılmasının şematik gösterimi ve tanımlar[4,6,8].....	16
Şekil 2.8	Işığın dispersiyonu [9].....	18
Şekil 2.9	Işığın madde tarafından soğurulması mekanizmaları [4,8].....	19
Şekil 2.10	Işığın saydam bir cismin yüzeyinden yansıması[11].....	21
Şekil 2.11	Işığın saydam malzeme içindeki parçacıklar tarafından saçılması ($\eta_1 \neq \eta_2$).....	22
Şekil 2.12	İnsan gözü duyarlılığının dalga boyu ile değişimi [12].....	24
Şekil 2.13	CIE Renk Diyagramı (x ve y renk koordinatlarıdır).....	26
Şekil 2.14	CIELAB sistemi[10,13].....	27
Şekil 2.15	Co^{+2} iyonunda ($[Ar]3d^7$) cam gibi tetrahedral bir yapı içinde orbital ayrılması ve foton soğurulması sonucu oluşan elektron hareketi[4-6,8].....	30
Şekil 2.16	Işığa tepki veren camların renklenme mekanizmaları [3].....	38
Şekil 2.17	Camın ışığa duyarlı olmasını sağlayan mikroyapıdaki değişim [1].....	43
Şekil 2.18	İlk ısıl işlem sonrası ilk-pozlama süresinin değişimine göre geçirgenlik grafiği [1].....	46
Şekil 2.19	İlk pozlama süresinin değişimiyle rengin oluşması sonrası geçirgenlik değişimi. [1].....	46
Şekil 2.20	Farklı boy/en oranında çok ufak elips formundaki gümüşün teorik geçirgenlik grafikleri [1].....	47
Şekil 3.1	Yüksek basınçlı UV lamba sistemi proje çizimi.....	52
Şekil 3.2	UV lambanın ateşleme sistemine ait çizimler (Lamba sağlayıcısı Osram firmasından alınmıştır).....	53
Şekil 3.3	UV lamba soğutma kutusu içerisinde	54
Şekil 3.4	UV lamba koruyucu kutu ile.....	55
Şekil 3.5	Deneysel çalışmanın aşamaları.....	57
Şekil 3.6	Deneysel çalışmalarda uygulanan fotokimyasal prosesin sıcaklık profili.....	71
Şekil 3.7	Fotokimyasal proses için hazırlanmış numune tavlama fırını içerisinde pozlamaya hazır durumda.....	72
Şekil 4.1	NaSi-0 kodlu, sodyum silikat matrisli camın farklı bölgelerinden spektrumlar.....	74
Şekil 4.2	NaSi-0 kodlu numunenin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.3	NaSi-0 kodlu numunede faz ayrışması-1	76
Şekil 4.4	NaSi-0 kodlu numunede faz ayrışması-2.....	76

Şekil 4.5 Farklı ergitme süresi ve Ag kalıcılığı uygulanan NaSi numuneleri 78
Şekil 4.6 NaSi-1 numunesine ait pozlama öncesi ve sonrası 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi..... 79
Şekil 4.7 NaSi-1 kodlu sodyum silikat matrisli numunenin fotokimyasal proses öncesi SEM görüntüsü..... 81
Şekil 4.8 NaSi-1 nmunesinde renklendirilmiş bölümde bulunan parçacığın SEM görüntüsü..... 82
Şekil 4.9 Işığa duyarlılık özelliği verilmiş NaSi-1 numunesinde turuncu renklendirilmiş bölümde yeralan parçacık -1..... 83
Şekil 4.10 Işığa duyarlılık özelliği verilmiş NaSi-1 numunesinde turuncu renklendirilmiş bölümde yeralan parçacık -2..... 83
Şekil 4.11 Işığa duyarlılık özelliği verilmiş SLS-3 numunesinde renklendirilmiş bölümde NaCl partikülleri..... 86
Şekil 4.12 Işığa duyarlılık özelliği verilmiş SLS-3 numunesinde kızılkahve renkli opalleşmiş bölüm..... 87
Şekil 4.13 Işığa duyarlılık özelliği verilmiş SLS-3 numunesinde beyaz renkli opalleşmiş bölüm..... 88
Şekil 4.14 SLS-3 numunesinde beyaz renkli opal kısımda partikül boyutu yaklaşık 1 μ civarında olup Ce içeriği çok yüksek..... 89
Şekil 4.15 SLS-4 numunesine ait pozlama öncesi ve sonrası 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi..... 91
Şekil 4.16 SLS-5 numunesine ait pozlama sonrası 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi..... 92
Şekil 4.17 SLS-6 kodlu numuneye ait 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi..... 93
Şekil 4.18 SLS-4 numunesinin fotokimyasal öncesi ve sonrası, SLS-5 ve SLS-6 numunelerinnin fotokimyasal proses sonrasına ait renk değerlerinin L.a.b. diagramındaki konumları..... 94
Şekil 4.19 Fotokimyasal proses öncesi farklı Ho_2O_3 miktarlarına sahip numunelerin %geçirgenlik değerinin dalgaboyuna göre değişimi 95
Şekil 4.20 Ho_2O_3 içeren numunelerin fotokimyasal proses sonrası spektrumları..... 96
Şekil 4.21 Ho_2O_3 içeren numunelerin fotokimyasal proses öncesi ve sonrası spektrumları (farklı skalada)..... 96
Şekil 4.22 Ho_2O_3 içeren numunelerin fotokimyasal proses öncesi ve Şekil 3.6'da verilen adımların uygulaması sonrası renk diagramındaki konumları..... 97
Şekil 4.23 SLS-8 numunesinde Holmiyum partikülü..... 98
Şekil 4.24 SLS-8 numunesi içerisinde homojen olmayan dağılım..... 99
Şekil 4.25 SLS-8 numunesinden genel görünüm..... 100
Şekil 4.26 SLS-10 ve SLS-11 numunelerine ait Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses sonrası spektrumları..... 102
Şekil 4.27 SLS- 10 ve SLS-11 kodlu numunelerin renk değerlerinin L.a.b diagramındaki konumları..... 102
Şekil 5.1 NaSi-1 numunesinin farklı pozlama süresi ile rengindeki değişim..... 106
Şekil 5.2 SLS-4-11 numunelerinin a,b renk diyagramındaki konumları..... 110

SEMBOL LİSTESİ

ά	: Işığın gelme açısı
β	: Işığın kırılma açısı
η	: kırılma indisi
d	: parçacıkların boyutları
λ	: ışığın dalga boyu
I	: geçen ışığın şiddeti
I_o	: gelen ışığın şiddeti
D	: cam kalınlığı,cm
α	: Absorpsiyon katsayısı(cm^{-1})
c	: renklendirici konsantrasyonu
Ti	:camın geçirgenliği
R	: gelen ışığın yansıtılma oranı
A	: absorpsiyon oranı
X,Y,Z	: Tristimulus değerleri
a*	: ölçülen nesnenin ne kadar kırmızı ve yeşil renkte olduğunu gösterir.
b*	: ölçülen nesnenin ne kadar sarı ve mavi renkte olduğunu gösterir.

IŞIĞA DUYARLI SODA-KİREÇ CAMLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Yüzyıllardır üretilen ve insanlığın hizmetine sunulan cam ürünlerinde en göz alıcı özellik olan renk, aynı zamanda ürüne çekicilik kazandıran bir faktör olarak da ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle renkli camlar her zaman üreticilerin ürün yelpazesi içinde bulunmuş ve çeşitli prosesler-süreç dense?- uygulanarak üretilmeye çalışılmıştır.

Işığa duyarlı camlar, özel bir bileşime sahip olup mor ötesi (UV-ultraviolet) ışın yardımıyla çeşitli renklerin elde edildiği camlardır. Işığa duyarlı cam, cam harmanının hazırlanması, elde edilen camın geleneksel yöntemlerle şekillendirilmesinin ardından içeriğinde bulunan elementlerin UV ışınının aktinik özellik göstererek camın mikroyapısında değişikliklere neden olmasıyla elde edilmektedir. Cam içeriğinde bulunan kolloid metal olan gümüşün, cam içerisindeki boyut ve dizilimine bağlı olarak, camın saydam ya da opak olması sağlanabilmektedir. Ana cam kompozisyonu sodyum silikat olan, farklı renk seçeneklerini istenilen oranda yansıtan ışığaduyarlı camların, saydam ya da opak olarak üretimi konusunda 1977 yılında patent alınmıştır. Ancak, üretimdeki son ürünün kararsızlığı ve reaksiyon hızının yavaşlığı nedeniyle bu camların ticari anlamda uygulanması sınırlı kalmıştır. Bu çalışmada ana cam kompozisyonu olarak sodyum silikat yerine soda-kireç camı seçilmiş ve ışığa duyarlı camların ticari olarak üretilme olanakları incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, yalnızca deneysel düzeyde ve yüksek maliyetle üretimi yapılan, ancak kararlılığı sağlanamayan ışığa duyarlı camların

- soda-kireç-silis içeriğinin cam matrisine uyarlanması,
- son ürünün karakterizasyonu,
- fotokimyasal proses için seri üretimde kullanılabilecek bir sistem kurulması,
- farklı optik özelliklere sahip camların görece düşük maliyetle üretimidir.

Deneysel çalışmalar iki farklı temel cam harmanı kullanılarak yapılmıştır. İlk harman daha önce üzerinde çalışılan sodyum silikat cam matrisi, ikincisi ise soda kireç cam matrisine sahip ticari düzcam kompozisyonudur. Bu harmanlara ışığa duyarlılık özelliği sağlayan bileşikler eklenerek cam numuneleri hazırlanmıştır.

Işığa duyarlı cam üretiminde istenen bileşimdeki ana cam matrisine duyargaç (sensitizer) ve renklendirici olarak gümüş; ısıl duyargaç olarak antimontrioksit, redoks ve afinasyon ajanı olarak kalayoksit, optik duyargaç olarak seryum oksit yanısıra sodyum ve gümüş ile kristal yapının oluşmasında rolü olan halojenürler eklenerek ışığa duyarlı cam kompozisyonu tasarlanabilmektedir. Işığa duyarlı cam üretimi amacı ile yapılan deneylerin ilk aşamasında cam yapıcı oksitlerin yanısıra gümüş, alkali oksit, seryum oksit, antimon oksit, kalay oksit, florür, klorür, bromür

ve iyodür eklenmesiyle hazırlanan cam harmanı geleneksel yöntem ile ergitilip cam elde edilmiştir. Fotokimyasal prosese hazır olan cam numunesi fotokimyasal proseste kullanılmak üzere geliştirilen özel kutusu içerisindeki su soğutmalı UV lamba ile oda sıcaklığında 1. aşama pozlanmış, daha sonra birinci aşama ısıl işlem, ikinci aşama UV pozlama ve son olarak ikinci aşama ısıl işlemden geçirilerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Cam üretildikten sonra cama verilen ışının süresi ve uygulama sıcaklığına bağlı olarak farklı renkler elde edilebilmektedir.

Ayrıca bu çalışmada cam harmanına lantanid ilave edilerek literatürde yeralmayan, düşük de olsa UV bölgede absorbsiyonları bulunan Ho_2O_3, Er_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 gibi lantanidlerin camı renklendirmeyecek miktarda kullanımının ışığa duyarlılık üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; daha önce sodyum silikat matrisli olarak elde edilen ışığa duyarlı cam ilk olarak soda-kireç-silis matrisinde elde edilmiştir.

Yukarıda sözüedilen lantanidlerin ana camda görünür bölgede renklenme sağlamayacak miktarları belirlenerek, her kompozisyon için lantanid ve miktarlarındaki değişikliklerin ışığa duyarlılığa olan etkisi belirlenmiştir. Ayrıca fotokimyasal prosesin ve ısıl işlemin, süre ve sıcaklığının ışığa duyarlılık üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tekrarlanan deneylerle fotokimyasal prosesin ikinci ısıl işleminde sıcaklığın 680 ^oC ve üzerine yükselmesiyle mikroyapıda meydana gelen değişimle (büyüme) numunelerin opalleştiği saptanmıştır.

Ticari camlarda, demiroksitin neden olduğu istenmeyen yeşilimsi rengin etkisini azaltmada, alternatif renksizleştirici yöntem olarak %0.04 Pr_2O_3 kullanılmış, ardından uygulanan fotokimyasal prosesin cam rengini nötrleştiği görülmüştür. Bu sonuç cam üretim sürecinde yeni bir yöntem olarak değerlendirilebilecektir.

SYNHTESIS AND CHARACTERIZATION OF SODA-LIME PHOTOSENSITIVE GLASSES

SUMMARY

For centuries, as an attractive feature in glass design, colour is one of the most important factors in glass production. Coloured glasses have always taken a special place in the assortment of every glass producer and for their production different methods have been developed.

Photosensitive glasses, which have special compositons, can be produced in a variety of colours with the help of UV (ultraviolet) radiation After preparing the glass batch, the melting and glassification are carried out by applying conventional methods. In a second step, with the help of special materials in the recipe, the actinic radiation applied changes the microstructure of the glass. The resulting glass becomes photosensitive. Depending on the size, shape and orientation of colloidal metal particles, such as silver, the transparency of glass can be controlled and even opaque materials can be obtained.

Photosensitive glasses have sodium-silicate base glass composition, are known in various colors in opal or transparent form for many years ever since they were patented in 1977. These have been produced by applying conventional methods. They contain alkali halide silver (AgX), alkali oxide, fluorine, and at least one of the following substances: chlorine, bromine or iodine. Later on they are exposed to high energy or actinic radiations followed by a unique heat treatment. However, because of the instability within the end product and having a slow reaction rate, this product has never been commercially feasible, its applications have always been limited.

In this study, a soda-lime-silica glass composition was chosen instead of sodium-silicate in order to produce a commercially more feasible glass

Photosensitive glasses have been produced in laboratories for over 30 years but at very high costs and without having been able to achieve the necessary stability. The aims of this study can therefore be described as following:

- the modification of base glass in soda-lime-silica glass matrix
- the optical characterization of the final product
- the development of a new system for the photochemical process to be used in mass production
- the production of glasses with different optical properties at considerably lower costs.

Experimental studies were carried out with two different kinds of glass batches. The first one, a sodium-silicate glass batch, had been the subject of a previous study. The latter one was based on a soda-lime-silica matrix, a commercial glass composition. To give photosensitivity to these samples special materials were added in the preparation of these batches.

The photosensitive glasses were designed by adding the following substances: silver as sensitizer and colorant, Sb_2O_3 as thermal sensitizer, SnO as redox and refining agent, CeO_2 as optical sensitizer, and compounds of alkali halides with Na and Ag ions to form a crystalline structure.

At the beginning of the experiments, the glass batches to produce photosensitive glass were prepared by adding glass forming oxides, silver, alkali oxides, cerium oxide, antimony oxide, tin oxide, fluoride, chloride, bromide and iodide. These batches were then melted following the conventional method of glass production. The glass samples were exposed to UV (ultraviolet) radiation at room temperature. This was followed by a first heat treatment and a second UV exposure. Finally, a second heat treatment was applied after which samples were left in the furnace to cool down to room temperature. This photochemical process was carried out in a specially designed temperature-controlled box that was equipped with a UV lamp. Depending on the UV exposure time and the heat treatment temperature, a variety of colours can be produced with this photochemical process.

Despite their low absorption in the UV region, the effects of lanthanides, such as Ho_2O_3, Er_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 on the properties of photosensitive glasses were also studied. The amounts of lanthanides were chosen so as to keep base glass colourless.

In the experiments that provide the basis for this thesis, photosensitive glass was produced in a soda-lime-silica matrix as opposed to formerly known sodium-silicate matrix of previous studies.

The amounts of lanthanides to keep the base glass colourless were determined experimentally. The effects of changing the amounts of lanthanides on the photosensitivity of each glass composition were also determined

Furthermore, the relationship between the photochemical process and the time and temperature of the heat treatments were examined for all compositions that were used in this study. It was noticed in repeated experiments, that if the temperature of the second heat treatment is 680^{o} C or above, glass samples become opaque as a result of a change in microstructure (growth).

Additionally, by adding 0.04% Pr_2O_3 before the above-mentioned photochemical process, an often undesired greenish colour caused by the iron oxide in commercial glass composition can be lessened. This composition and process can therefore be applied in commercial glass production as an alternative decolourization method to neutralise glass colour.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Günlük yaşantıda yoğun kullanımı olan camın bileşiminde ve yapısında değişiklik yapılarak gereksinim duyulan özelliklerine göre farklılaştırılması sağlanabilmektedir. Geleneksel camlar, soda-kireç camlarıdır ve bu camlara farklı özellikler kazandırmak amacıyla ana cam matrisinin değiştirilmesi yanısıra özellik katıcı minör elementlerin eklenmesi, farklı ısıl rejimlerden geçirilmesi, cam mikro yapısının değiştirilmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Yüzyıllardır üretilen ve insanlığın hizmetine sunulan cam ürünlerinde en göz alıcı özellik olan renk, aynı zamanda ürüne çekicilik kazandıran bir faktör olarak da ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle renkli camlar her zaman üreticilerin ürün yelpazesi içinde bulunmuş ve çeşitli prosesler uygulanarak üretilmeye çalışılmıştır. Günümüzde ve geçmişte sıklıkla uygulanan renksiz camın ana tank fırınında renklendirilmesi özellikle büyük miktarlarda üretim sözkonusu olduğu zaman ya da indirgen koşullar gerektiren camlar için son onlu yıllarda gelişen teknolojilerle cam üretiminin son aşamasında, henüz sıcak ve akışkan iken, forehearth'da renklendirme de uygulama bulmuştur. Ana tank içinde, harmandan renklendirme çoğu zaman metal oksitlerle yapılırken, forehearth'ta farklı yöntemlerle üretilmiş renklendiriciler yardımıyla (renk konsantresi ya da frit) camın renklendirilmesi üretim prosesinin son aşamalarında yapılmaktadır. Harmandan renklendirme yöntemine göre üretim esnekliği ve verimlilik yanısıra düşük hacimli üretim yapılabilmesi sonucunda stok maliyetlerindeki azalma ve daha düşük enerji tüketimleri gibi avantajları bulunan forehearth'ta renklendirme ticari üretimlerde sıklıkla uygulanmaktadır.

Belirtilen avantajları yanısıra cam kütlesinin renklendirilmesinde her iki metodun yetersiz kaldığı durumlar vardır. Örneğin ağır metallerin oksitleriyle (cama kırmızı renk veren CdO gibi) üretilen camların insan sağlığı açısından tehlikeli olması

nedeniyle bu ürünlerde yiyecek-içecek saklanamamaktadır. Bunun yanısıra çok oksidan ya da indirgen koşul gerektiren renklerin üretimi geleneksel yöntemlerle ya çok zor elde edilebilmekte ya da kararlılığını sağlamada problem yaşanmaktadır. Sözkonusu renklendirme metodlarının diğer yetersizliği ise tek kütle içerisinde farklı renklerin bir araya getirilmesi sırasında görülmektedir. Bu camların ısıl genleşme katsayılarının yakın değerlere getirilmesi ve hızlıca birleştirilmesi gerekmektedir. Bu da, seri üretimde pek olanaklı olmamakta, zamanlamanın iyi yapılamaması durumunda ürün kaybına neden olmaktadır.

Yukarıda sıralanan nedenler ve problemlere çözüm olarak ışığa duyarlı camların bileşiminin soda kireç camlarına modifiye edilerek ticari anlamda kullanılabileceği düşünülmüştür. Bilinen anlamda ışığa duyarlı camlar, özel bir bileşime sahip olup mor ötesi (UV-ultraviolet) ışın yardımyla renk değiştiren camlardır. Sözkonusu cam, geleneksel yöntemlerle hazırlanıp şekillendirilmesinin ardından içeriğinde bulunan elementlerin UV ışınının aktinik özellik göstererek camın mikroyapısında değişikliklere neden olmasıyla elde edilmektedir. Burada, cam içeriğinde bulunan kolloid metal olan gümüşün cam içerisindeki boyut ve dizilimine bağlı olarak da camın saydam ya da opak olması sağlanabilmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalarda geleneksel cam üretiminden farklı olmayan yöntemler kullanılarak sodyum silikat matrisine alkali halojenür gümüş (AgX), alkali oksit, florür ve klorür, bromür ve iyodür grubundan en az birinin eklenmesi ile elde edilen cam harmanının ergitilmesinden sonra yüksek enerjili ya da aktinik radyasyona maruz bırakılmasının ardından özel yollarla ısıl işlemden geçirilerek saydam ya da opalleştirilmiş "ışığa duyarlı cam" elde edilmektedir, [1,2].

Sodyum silikat cam matrisine duyargaç (sensitizer) ve renklendirici olarak gümüş; ısıl duyargaç olarak antimontrioksit, redoks ve afinasyon ajanı olarak kalay oksit, optik duyargaç olarak seryum oksit yanısıra sodyum ve gümüş ile kristal yapının oluşmasında rolü olan halojenürler eklenerek ışığa duyarlı cam bileşimi tasarlanabilmektedir, [1,2].

Cam üretildikten sonra cama verilen ışının süresi ve uygulama sıcaklığına bağlı olarak farklı renkler elde edilebilmektedir. Ancak, cama verilen renk kalıcı olmakla beraber renkte kararlılık sağlanamaması ve reaksiyon hızının yavaşlığı nedeni ile bu tip camlar ticari anlamda kullanım alanı bulamamıştır.

Bu tez çalışmasında, 1977 yılında üretim yöntemi olarak patenti alınarak yalnızca deneysel düzeyde ve yüksek maliyetle üretimi yapılan, ancak kararlılığı sağlanamayan ışığa duyarlı camların farklı üretim teknikleriyle elde edilmesi yanı sıra, farklı optik özelliklere ve efektlere sahip camların görece düşük maliyetle üretimi amaçlanmıştır. Optoelektronikte kullanımı yanı sıra dekoratif cam ev eşyası, renkli ve renksiz opal cam, şerit formunda düzcamda renklendirme, yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımı gerektiren koşullarda, örneğin füze radomu olarak kullanımı gibi kullanım alanları bulunabilen, yaklaşık 30 yıl kadar önce ilk deneysel çalışması yapılan, [3, 1, 2] ışığaduyarlı camların *(photosensitive glasses)* farklı üretim tekniği ile eldesiyle birlikte ticari soda kireç cam bileşimine uyarlanarak çeşitli renklere sahip olarak üretimi amaçlanmıştır. Son yıllarda cam endüstrisinde popülerlik kazanan lantanidlerin ışığa duyarlı camlar üzerindeki etkileri de incelenmştir. Lantanidler endüstriyel camlara yeni kullanım alanları açmıştır. Bu çalışmada daha önce literatürde bulunmayan, camın pozlanmayan bölümünü renklendirmeyecek miktarlarda harmana eklenen çeşitli lantanidlerin kullanımının etkileri de incelenmiştir.

Bunlara ek olarak, fotokimyasal proseste kullanılmak üzere geliştirilen doğrusal akımlı Hg kısa arkına sahip lamba sistemi yanısıra cam bileşiminde değerlendirilen lantanidlerden edinilen bilgilerin cam üretimi pratiğinde kullanılması hedeflenmiştir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1. Camın Tarihçesi Ve Tanımı

Volkanların patlaması, çakan şimşeklerin kuvars kumunun üzerine düşmesi veya meteorların yeryüzüne düşmesi gibi doğal olaylarla oluşan doğal camlar tarihin bilinmeyen dönemleri kadar eskidir. En eski bulgular MÖ 3500 yıllarına kadar uzanmaktadır. Ancak tarihte camın hep bronz ile birlikte yer alması sebebiyle, MÖ 1500 yılına kadar camın, bronz üretimi sırasında oluşan bir yan ürün olduğu düşüncesi hakim olmuştur. Bu dönemden itibaren cam, kendi başına ürün olarak elde edilmek üzere, ergitilmeye başlanmış, yine bu tarihlerde eski Mısırlılar ilk olarak kalıp kullanarak çukur kaplar üretmeye başlamışlardır. MÖ 600 yıllarına gelindiğinde yine eski Mısır'da daha bilinçli bir yaklaşım hakim olmuş, camı elde etmek üzere harmanlar hazırlanmaya başlanmış, bunlara renk vermek üzere bakır, kobalt gibi malzemeler ilave edilerek mavi, yeşil gibi renkli ürünler elde edilmiştir. Bu dönemlere ait bulunan kil tabletlerde cam reçetelerine rastlanmıştır. Daha ileri zamanlara gelindiğinde MÖ 200 yıllarında Suriye'de ilk demirden pipolar yardımıyla üfleme ürünler yaratılmıştır. Bundan sonraki dönemlerde camın bir ürün olarak gelişiminde genel hatlarıyla, prosesin ve/veya ürünün özelliklerinin geliştirilmesi ön plana çıkarılmış, bu yönde ilerlenmiştir. Cam teknolojisinin bu yolculuğunda en önemli yapı taşlarına örnek olarak 1676 yılında İngiliz üreticiler tarafından ilk kurşunlu kristal cam bileşiminin geliştirilmesi, 1850'lerde ilk kez Frederich Siemens sayesinde pota fırınlarından tank fırınlara geçişle sürekli üretime başlanması, 1900'lü yılların başlarında Amerika'lı Michael Owens'ın ilk otomatik üfleme ile şişe üretimini gerçekleştirmesi ve 1960'da İngiliz şirket Pilkington Brothers Ltd. tarafından yıllar süren bir çalışmanın en önemli ürünü olarak float prosesinin bulunuşu sayılabilmektedir, [4].

Cam amorf yapılı bir katıdır. En önemli özellikleri, transparan olması, bir çok kimyasal madde ile reaksiyona girmemesi ve sert olmasıdır. En istenmeyen özelliği ise kırılganlığıdır. Cam oda sıcaklığında tam bir elastik katıdır.

Cam, bilindiği gibi kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşturulmuş bir eriyiğin kristallenmeden soğutulmasıyla oluşan inorganik bir malzemedir. Camın en çok rastlanan ve kabul gören tanımı 1945 tarihlerinde ASTM tarafından teklif edilen tanımdır, [5]:

"Cam bir inorganik ergitme ürünüdür".

Ancak bugün ergitme prosesi, elbette tek cam üretim yöntemi değildir. Buhar yoğuşturma, kristal yapıda malzemenin mekanik yöntemler veya hızlı nötronlarla radyasyon yöntemleriyle amorf malzeme haline dönüştürülmesi, jellerin susuzlaştırılması / sinterleştirilmesi gibi diğer tekniklerle de üretilebilmektedir. Bu yöntemlerle camın ticari olarak üretilebilmesi yönünde son 20 yıldır çok çeşitli çalışmalar yapılmakla beraber, sol-jel dahil bu yöntemlerde elde edilen bulgular çok özel uygulamalarla sınırlı kalmıştır. Dolayısıyla, günlük kullanımı olan ticari cam ürünler konvansiyonel ergitme prosesi ile üretilmektedir.

Günümüzde inorganik camlar yanısıra özellikle gözlüklerde kullanım alanı bulan organik camların üretimi de mevcuttur.

2.2 Cam ve Camlaşma

Birçok inorganik element ve bileşikler uygun sıcaklığa ısıtıldıklarında, viskoziteleri suya yakın olan sıvıları oluştururlar (Çizelge 2.1). Bu tip sıvılar donma noktalarına kadar soğutulduklarında hızla kristallenerek, katılaşırlar. Diğer taraftan, Çizelge 2.1'in alt kısımlarında görüldüğü gibi, bazı maddeler ise çok daha viskoziteleri yüksek olan sıvılar oluştururlar. Bu sıvıların atom veya molekülleri yüksek viskozite nedeniyle fazla hareketli değildir ve dolayısıyla donma noktalarının altında soğutulduklarında 1. gruba oranla çok yavaş kristallenirler.

Eğer kristallenme hızı yeterince yavaşsa, eriyiği donma noktasının altına kadar kristallenmeden soğutmak mümkün olabilir. Eriyik soğudukça viskozitesi artar. (Aşırı soğutulmuş sıvı) ve sonuçta ortaya çıkan malzemenin mekanik özellikleri ideal

bir elastik katınınkine benzer. Bu sırada viskozite de ~ 10^{13} – 10^{14} Poise'dır. Sözkonusu katı malzeme **cam** olarak adlandırılır, [6,4].

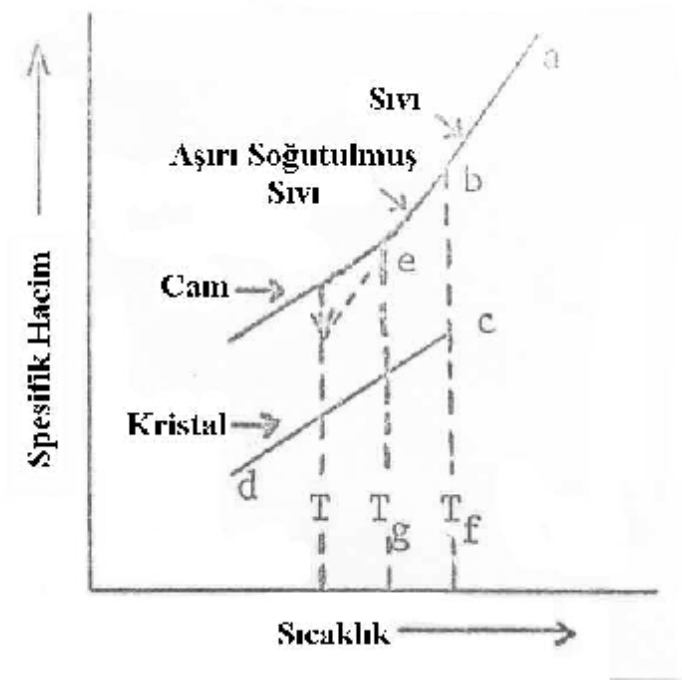
Çizelge 2.1: Erime sıcaklığında bazı sıvıların viskoziteleri (Mackenzie 1960)

Madde	**Erime sıcaklığı (^{0}C)**	**Viskozite (poise)**
Su	0	0.02
LiCl	613	0.02
Na	98	0.01
Zn	420	0.03
Fe	1535	0.07
As_2O_3	309	10^6
B_2O_3	450	10^5
SiO_2	1710	10^7

Bir malzemenin sıvı, kristal ve camsı formu arasındaki ilişki, Şekil 2.1'de (Jones, 1956) verilen cam yapıcı bir sistemin hacim-sıcaklık grafiği ile detaylı olarak açıklanabilir.

Bir sıvının a noktası ile gösterilen başlangıç noktasından itibaren soğutulması sırasında, birim kütlesine karşılık gelen hacmi (spesifik hacmi) ab çizgisi boyunca azalır. Eğer soğutma yeterince yavaşsa ve sıvı içinde uygun merkezler (nükleus) mevcutsa T_f sıcaklığında kristallenme meydana gelecek ve hacim bc boyunca küçülecektir. Soğutmaya devam edildiğinde ise kristal yapılı ürün cd doğrultusunda büzülecektir. Diğer taraftan, eğer soğutma hızla gerçekleştirilirse T_f'de kristallenme olmaz ve aşırı soğumuş olan bu sıvının hacmi ab'nin kesintisiz devamı olan be boyunca küçülür. Tg sıcaklığına ulaşıldığında aşırı soğumuş sıvının hacim-sıcaklık eğrisinde bir yön değişikliği olur ve spesifik hacim, kristal formun spesifik hacmine paralel bir doğrultuda azalır. Aşırı soğumuş sıvının soğuma eğrisinin yön değiştirdiği T_g sıcaklığına transformasyon veya cam-geçiş sıcaklığı denir. Sadece T_g'nin altında

bir malzemeyi cam olarak adlandırmak doğru olur. T_g ve T_f arasında malzeme aşırı soğumuş bir sıvıdır. T_g'de viskozite çok yüksektir (10^{13} poise), [6].



Şekil 2.1: Cam, kristal ve sıvı yapılar arasındaki bağıntı [6].

Aşırı soğumuş sıvı ile cam arasındaki fark, camın T_g'ye yakın fakat T_g'den daha düşük olan T sıcaklığında sabit tutulduğunda ne olduğunu araştırmakla daha kolay anlaşılır. Cam sözü edilen T sıcaklığında tutulduğunda, spesifik hacmi aşırı soğumuş sıvının büzülme eğrisinin bir devamı olan ve kesikli çizgi ile gösterilen doğru üzerindeki bir noktaya kadar azalır. Transformasyon sıcaklığına yakın sıcaklıklarda camın diğer özellikleri de zamana bağlı olarak değişim gösterir. Camın daha kararlı hale eriştiği bu proses **stabilizasyon** olarak adlandırılır. T_g'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise cam özelliklerinde zamana bağımlılık söz konusu değildir, [6].

Aşırı soğumuş bir sıvı, aslında kristallenmeksizin kararlı bir yapıya ulaşamaz. Diğer taraftan cam, prensip olarak, T_g'nin çok altındaki sıcaklıklarda yeterli süre tutulursa da kararlı hale gelebilir. Mevcut olan bu stabilizasyon etkilerinin sonucu olarak, camın bazı özellikleri belirli ölçülerde soğutulma hızına bağlıdır. Ayrıca T_g'nin değeri de uygulanan soğutmanın hızına orantılı olarak değişerek düşük soğutma hızları için düşük olur.

Yukarıda verilen açıklamalardan görüldüğü üzere;

1) Ticari olarak üretilen camların çoğunun temel bileşeni bazı oksitlerdir.

2) Cam yapan oksitler ergimiş halde iken yüksek viskoziteye sahiptir ve,

3) 2'de verilen oksitler transformasyon bölgesinde hızla soğutulurlarsa camları oluştururlar.

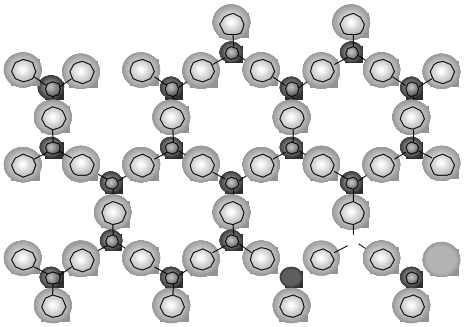
2.3 Camın Yapısı

Camın yapısını açıklayabilmek amacıyla pek çok teori geliştirilmiştir. Ancak, bunlar arasında en yaygın olarak kabul göreni Zachariasen tarafından geliştirilen **serbest ağ yapı modeli**'dir. SiO_2 pekçok ticari camın ana bileşeni olduğundan açıklamalar silika (SiO_2) camı ile başlayacak ve ticari açıdan en yaygın olarak üretilen soda-kireç-silis camlarına yaygınlaştırılacaktır.

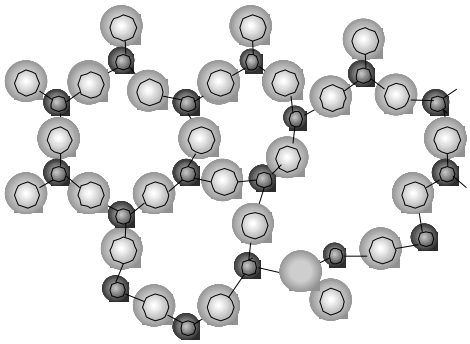
2.3.1 Silikat camlarının yapısı

SiO_2'de $Si^{(+4)}$ yüklü ve küçük bir katyondur. Çevresi 4 adet büyük O^{2-} iyonlarıyla tetrahedral yapıda sarılıdır. Si^{4-} ile O^{2-} iyonları arasındaki çekim kuvveti çok yüksek olduğundan SiO_4^{4-} tetrahederlerinin bir araya gelmesiyle sert ve katı bir madde oluşur (Şekil 2.2). Bu yapı uzayda üç boyutta yayılan ağ yapıyı oluşturur. Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi 2 O^{2-} iyonu Si^{4+}'ler tarafından ortaklaşa olarak kullanılmaktadır. SiO_2 için düzenli ağ yapısı maddenin sıvı fazdan yavaş yavaş soğutulduğunda elde edilen kuvars, tridimit ve kristobalit gibi kristal yapılı maddelerde görülür, [4,5].

Sıvı fazda Si^{4+} ve O^{2-} iyonları arasındaki çekim kuvveti çok yüksek olduğundan iyonların hareket etme imkanları çok azdır. Dolayısıyla, viskozite çok yüksektir. Erime sıcaklığının altına hızla inildiğinde (SiO_2 için 1710 ^{0}C) iyonlar organize olmak için zaman bulamaz ve sıvı fazdaki düzensiz hallerini (camsı yapı) korurlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.2: SiO_4^{4-} tetrahedral gruplarının düzenli dizilişi, [4,5]



Şekil 2.3: SiO_4^{-4} tetrahedral gruplarının camsı yapıyı oluşturması, [4,5]

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

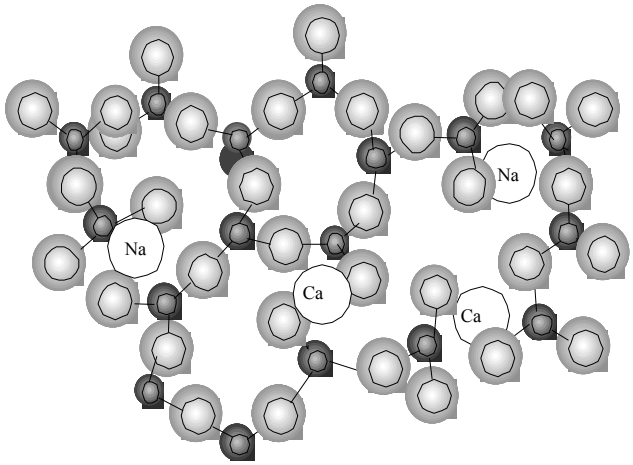
oksijenlerine camın ağ yapısını oluşturması nedeniyle **köprü kurucu (bridging) oksijenler** denir, [4,5].

Farklı amaçlarla kullanılmak üzere üretilen silikat camları, silika ağ yapısına girerek, oluşacak camın özelliklerini istenen yönde geliştiren farklı bileşenler içerir. Bu bilgiler ışığında periyodik çizelgeda yer alan temel metal gruplarının silika ağ yapısındaki yerleşim düzenleri ve oluşturdukları yeni yapının özellikleri ileride açıklanacaktır.

2.3.2 Ticari soda-kireç- silis camlarının yapısı

Ticari olarak üretilen camlarda çok çeşitli oksitler mevcuttur. Serbest ağ yapı modeli her birinin yapıdaki rolünü açıklamakta kullanılabilir. Zachariasen'e göre bir oksit camının ana maddesi ağ yapıcı oksitlerdir. SiO_2 bunlar arasında en yaygın olanıdır. Fakat, GeO_2, As_2O_5, P_2O_5 de tetrahedral yapı birimleri oluşturarak, cam yaparlar. B_2O_3 ise daha önce de değinildiği gibi, üçgenler halinde ağ yapı oluşturur ve kolaylıkla cam yapar, [6,4].

Cam yapımında kullanılan diğer oksitler, alkali ve toprak alkali oksitler gibi ağ yapının sürekliliğini bozuyorsa tadil edici, şartlara bağlı olarak ağ yapıya giriyor veya boşluklarda yer alıyorsa ara (amfoterik) oksitler olarak bilinirler. Alkali ve toprak alkali oksitlerin soda-kireç camlarında en çok yer alanları Na_2O, K_2O, CaO ve MgO'lerdir (Şekil 2.4). Amfoterik olarak adlandırdığımız grupta (Al_2O_3'in dışında BeO, TiO_2, ZrO_2 da bu grupta yer alır) da en yaygın olan Al_2O_3'tir, [6,4].



Şekil 2.4: Soda-Kireç-Silis camı yapısı [4]

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı üzere ticari bir soda-kireç-silis camında, başta SiO_2 olmak üzere pek çok alkali ve toprak alkali metal oksitleri ile Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi +3 değerlikli iyonların oksitleri mevcuttur. Bunlar camda istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere veya camın üretim prosesinin gerektirdiği bazı özelliklere göre belirli oranlarda camın bileşimine katılırlar. Diğer bir deyişle söz konusu oksitlerin her biri miktarlarına bağlı olarak, cama gerek son üründe gerekse üretim sırasında, etkin olan bazı özellikler verirler, [4,5].

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

1) Cam yapıcılar:

Cam yapıcılar "ağ yapıcı" olarak adlandırılan oksitlerdir. SiO_2 en önemlisidir.

2) Tadil ediciler:

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

3) Ara oksitler:

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

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

a) Sert ve kırılgan olduğu,

b) Renksiz ya da renkli olabileceği, genellikle saydam olduğu, bunun yanında yarı saydam ve ışık geçirimsiz de olabileceği,

c) Özel bir cam türü belirtileceği zaman, temel tanımlamayı izleyerek flint camı, baryum camı, pencere camı gibi tanıtıcı terimlerin kullanılabileceği vurgulanmaktadır.

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

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

2.4 Işık Ve Renk

Camın hem günlük yaşantımızda hem de çeşitli teknik alanlarda vazgeçilmez bir malzeme haline gelmesinde onun optik özelliklerinin, yani saydamlığının, ışığı kırmasının, dağıtmasının ve renklendirmesinin önemi büyüktür. Bu bölümde sırasıyla ışık, camın ışıkla etkileşimi, gözümüzün rengi algılayışı, rengin matematiksel tanımı ele alınarak, camlarda renk oluşum mekanizmaları, renk verici oksitler, renkli camlar anlatılmaktadır.

2.4.1 Işık nedir?

Işık, uzayda herhangi bir maddi ortama gerek duymaksızın sabit hızla yol alan elektromanyetik enerjinin insan gözü tarafından algılanabilen kısmıdır. Işık yaklaşık 300,000 km/saniye hızla yol alır. Işık bazen bir dalga enerjisi gibi, bazen de parçacıklardan oluşmuş bir akım gibi davranır.

Bir dalga olarak ele alındığında, ışığın, biri elektriksel diğeri manyetik olan ve birbirine dik olarak titreşen iki dalga hareketinden oluştuğu anlaşılır.

Işığa parçacıklardan oluşan bir akım olarak da bakılabilir. Uzaydaki büyük kütleli cisimlerin ışığı bükmesi, ışığın bazı malzemelerde meydana getirdiği elektronik değişimler ışığın parçacıklardan oluştuğunu düşüncesini oluşturur. Foton adı verilen bu parçacıklar kütle değil, enerji parçacıklarıdır.

Elektromanyetik enerji, ulaştığı noktada kendi niteliğine ve hedefinin niteliğine bağlı olarak soba karşısında hissedilen ısı ya da radyo alıcısına ulaşan yayın gibi farklı etkiler yapar. Elektromanyetik enerjinin önemli bir niteliği onun frekansıdır. Yüksek

frekanslı olan, daha yüksek enerjiye sahiptir. Elektromanyetik dalganın ilerleme hızı sabit olduğu için frekans arttıkça dalga boyu azalacaktır. Varış noktasında elektromanyetik dalganın (ya da fotonların) yaratacağı etki de bu enerji düzeyine, yani titreşme frekansına bağlıdır.

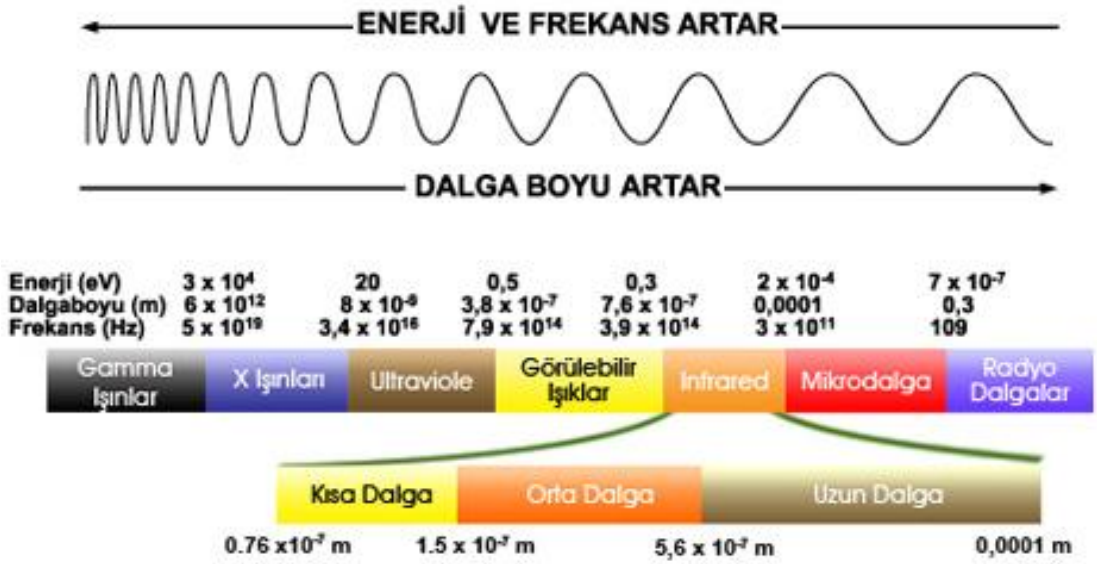
Frekans= Hız / Dalga boyu

Burada birimler, Frekans (Hertz,1/s devir/saniye)

Dalga boyu (metre, nanometre)

Hız (metre/ saniye)

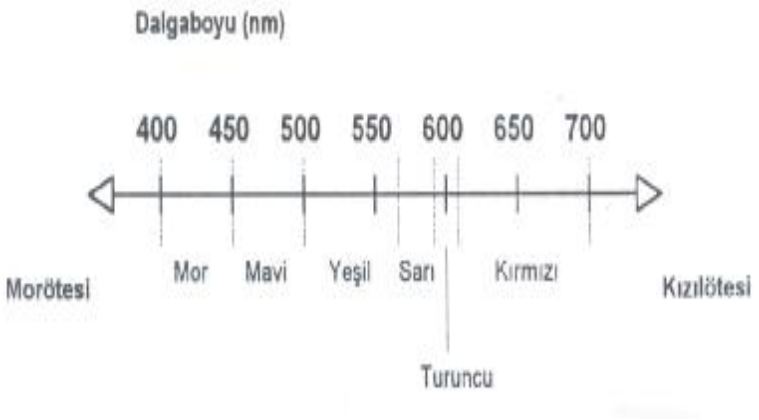
Şekil 2.5'de elektromanyetik spektrum verilmektedir. Burada frekans artıp dalga boyu kısaldıkça dalga enerjisi de artmaktadır.



Şekil 2.5: Elektromanyetik spektrum, [7].

Bedenimiz elektromanyetik enerjinin bazı bölümlerine tepki verir. Örneğin kızılötesi ışınlar ısı hissi yaratırken morötesi ışınlar tenimizin rengini koyulaştırır. Morötesi ışınlardan başlayarak artan enerjideki dalgalara belirli bir süreden fazla maruz kalınırsa bedende meydana gelen moleküler değişiklikler nedeniyle ölüm tehlikesiyle karşı karşıya kalınır.

Elektromanyetik spektrumun gözümüz tarafından algılanabilen aralığı ışık olarak adlandırılır. 380-780 nanometre ($1nm=10^{-9}m$) dalgaboyları arasına yayılmış olan bu bölge içinde yer alan farklı frekanstaki enerjiler gözde farklı etkiler yaratır ve bu farklılıklar ***renk*** olarak algılanır,[8]. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi daha ayrıntılı olarak Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6: Elektromanyetik spektrumun görünür, insan gözü tarafından algılanabilen bölümü

2.4.2 Işığın özellikleri

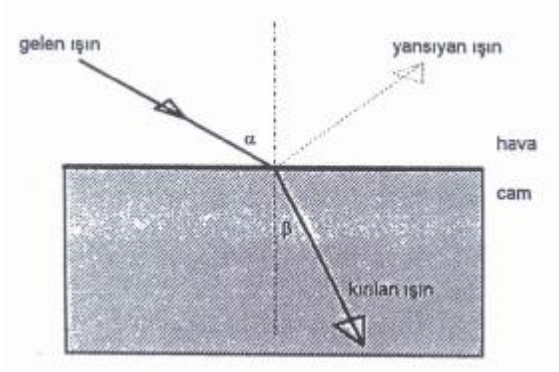
Genellikle saydam olan camda, çeşitli optik olaylar oluşur. Işığın cama giriş ve çıkış yüzeylerinde yansıması, ışık geçirgenliği, optik soğurma(absorpsiyon), kırılma ve optik dispersiyon gibi olaylar bunların başlıcalarıdır. Camın kullanım amaç ve alanına bağlı olarak bunlardan biri ya da birkaçı daha çok önem taşır.

Camın optik özelliklerinin belirlenmesinde ön sıralarda yer alan özellik, onun kırma indisi'dir. Kırma indisi ve dispersiyon bileşime, şekillendirme sonrasında camın geçirdiği ısıl işleme, camın homojenitesine ve kullanılan ışığın dalga boyuna bağımlılık gösterir ve cam matrisine göre değişir.

2.4.2.1 Işığın kırılması

Boşlukta sabit hızla ilerleyen ışık daha yoğun bir maddeye girdiğinden hızını azaltır. Işık her saydam malzeme içinde farklı bir sabit hızda yol alır. Havada hızlı, suda daha yavaş, camda daha da yavaş ilerler. Farklı bir ortama, sözgelimi cama belli bir açıyla yaklaşan bir ışık demetinin bu ortama, bütün kısımlarının aynı anda girmesi

mümkün olamaz. İlk giren kısımlar sonra giren kısımlardan daha önce hızlarını azalttıkları için ışın, yönünü değiştirir. Böylece ışık kırılmış olur. Işığın malzeme içindeki bu ilginç davranışı sayesinde eğri yüzeyli camların, yani merceklerin, ışığı yönlendirmek ve odaklamak için kullanımları mümkün olmuştur.



Şekil 2.7: Işığın kırılmasının şematik gösterimi ve tanımlar, [4,6,8].

Camın kırma indisi, onun ışığı kırma gücünün bir ölçüsüdür. Şekil 2.7'deki tanımlara göre,iki ortamın ara yüzeyinde ışığın saydam ortama girdiği yerdeki normal doğru N, ışığın gelme açısı α,kırılma açısı β olmak üzere,

$$\sin \alpha / \sin \beta = \text{sabit } (\eta) \qquad \textbf{(2.1)}$$

biçimindeki denklem Snell yasasını ifade etmektedir. Bu sabit oran camın havaya ya da boşluğa göre bağıl kırma indisi olarak adlandırılmaktadır.

Buna göre kırma indisi:

a- gelen ışığın karakterine(dalga boyuna ve frekansına)
b- camın maddesel yapısına ve bundaki değişmelere bağlıdır.

Borosilikat camın kırma indisi 1.47, soda kireç camın 1.5 ,kurşunlu kristal camınki ise 1.55 dir. Borosilikat camın daha plastiğe benzer görünüşlü, kristal camınsa daha pırıltılı ve göz alıcı olmasının nedeni kırma indisleri arasındaki bu farktır. Camların kırma indislerinde farklılaşma yaratan faktör, cam içinde yer alan metal iyonlarının ışıkla etkileşim sonucunda meydana gelen elektron hareketleridir. Örneğin kurşun büyük bir atomdur ve zayıf bağlarla çekirdeğe bağlı olan dış orbitalleri ışığın elektriksel ve manyetik alanları tarafından kolaylıkla deforme edilerek titreşime

sokulur. Bu da ışığın daha fazla soğurulup yavaşlatılmasına, yani daha çok kırılmasına neden olur.

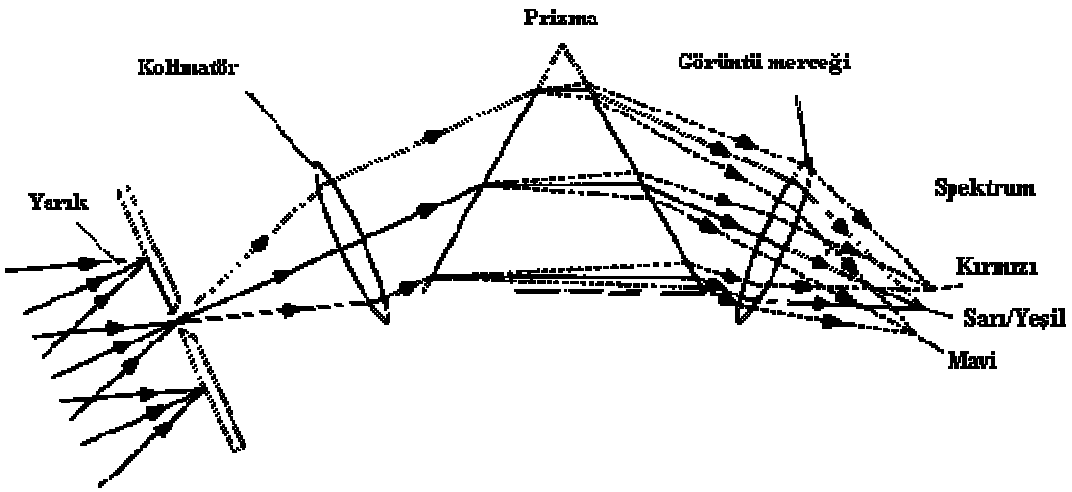
Kırma indisinin, yoğunluk artıkça arttığı, yoğunluk azaldıkça da düştüğü bilinmektedir. Buna göre sıcaklık, basınç, camın geçirdiği ısıl işlemler gibi yoğunluğu değiştiren etkenler, kırma indisinin de değişimine yol açmaktadır. Bununla birlikte , kırma indisinin değişiminde bileşimin yeri her zaman ön sıralarda yer almaktadır. Bilindiği gibi, birçok oksit camlarının kırma indisleri 1.45-2.0 arasında değişmektedir. Tellürlü camlarda bu değerler 2.3-2.4'e kadar çıkarılmıştır. Kalkojenürlü camlar ise infrared bölgede daha büyük kırma indisine sahiptirler. Bu nedenle bu tür camlar, infrared geçirgen pencereler olarak özellikle optik elyaflarda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Kalkojenürlü camların kırma indisleri 2.0-3.5 arasında dağılım gösterirken germanyumun kırma indisi 4.1 değerine kadar ulaşmaktadır. [4,6,8]

2.4.2.2 Işığın dispersiyonu

Farklı bir ortama giren ışığın kırılma derecesi, o ortamın kırma indisinden başka ışığın frekansına (ya da dalgaboyuna) da bağlıdır. Kırma indisininin ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişmesi **dispersiyon**'dur. Görünür bölgenin hemen yanında yer alan morötesi (UV) bölgedeki ışınlar üzerinde camın güçlü bir absorpsiyon etkisi vardır. Yani ışığa ve morötesi ışınlara saydam olan malzemelerde, ışığın frekansı arttıkça absorpsiyon oranı da artar. Işığın kırılması ile absorpsiyonunun birbirine paralel değişen iki olgu olması, ve morötesi bölgeye yaklaştıkça artan bu absorpsiyonun görünür bölgeye yayılmış bulunan bir kırma indisi farklılaşması yaratması önemlidir. Işığın camlardan geçerken dalga boylarına (veya frekanslarına) bağlı olarak farklı kırılması, geniş bir renk deseni(tayf)nin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Dispersiyon, doğal ışığın renk bileşenlerine ayrışması ve camdan geçen ışığın renklenmesi olayıdır.

Başka bir deyişle, gün ışığının 380 nm'den (mor) 780 nm'ye (kırmızı) dek uzanan dalgaboylarındaki ışınları bir karışım halinde barındırdığı göz önünde tutulursa, bu ışınlar içinde morötesine yakın olanların cam gibi bir ortama girdiklerinde Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, diğerlerinden daha fazla kırılacağı söylenebilir. İşte prizmaların, su zerreciklerinin ve kristal avizelerin ışığı renklerine ayırması bu

şekilde gerçekleşir. Bu renklere ayırma, dağıtma olayına yukarıda da belirtildiği gibi dispersiyon adı verilir. Işığı dağıtma kapasitesi camlarda çoğu kez önemli bir tasarım ögesidir. Örneğin kristal ürünlerde dispersiyonun en üst düzeyde olması istenirken, optik sistemlerde dispersiyona izin verilemez. Aksi halde görüntü düzlemine düşen her bir nesnenin farklı renklerde kopyaları oluşur.



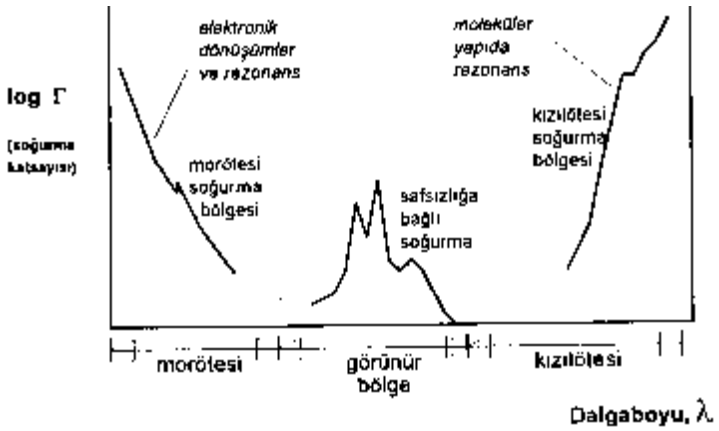
Şekil 2.8 Işığın dispersiyonu, [9].

Bölüm 2.4.2.1'de açıklanan kırma indisinin ve bununla bir arada optik dispersiyonun bileşime bağımlılığı da diğer özelliklerde olduğu gibi, her ayrı cam sisteminde farklı ilişki ve etkileşimlerle ortaya çıkmaktadır.

2.4.2.3 Işığın absorpsiyonu (soğurulması)

Elektromanyetik enerji malzeme tarafından farklı şekillerde absorplanır. Bu absorplama mekanizmaları Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Uzun dalgaboylu yani düşük frekanslı ve enerjili elektromanyetik dalgalar üç boyutlu biçimde uzayan bir yapıyla karşılaştıklarında atomları ya da molekülleri sağa sola oynatır, bunlar arasındaki bağların salınmasına ve böylece bütün kristal yapı içinde mekanik dalga hareketlerinin yayılmasına neden olurlar. Çünkü burada ışığın titreşimleri ile bağların doğal salınma frekansları birbirine yakın düşmüştür ve bir tür rezonans olayı meydana gelmektedir. Işımayla yayılan ısı gibi düşük frekanslı elektromanyetik bir dalga bu şekilde enerjisini malzeme içinde yitirir, yani malzeme tarafından absorplanmış olur, [6,8,10].

Diğer aşırı uçta yer alan kısa dalgaboylu, yani yüksek frekanslı ve enerjili dalgalar ise, frekanslarının uyumlu olmaması nedeniyle moleküler kristal yapısıyla böylesine bir rezonans içine giremezler. Ancak, atomları oluşturan elektron bulutları içinde bazı elektronik değişimlere neden olurlar. Alt orbitallerdeki elektronlar bir miktar elektromanyetik enerji absorplayarak daha üstte bulunan orbitallere sıçrar, sonra kademeli olarak ve farklı ışınımlar yayarak eski konumlarına inerler. Kısacası morötesi gibi yüksek frekanslı ışınlar elektronik hareketlerle absorplanır, enerjilerini yitirirler.



Şekil 2.9 Işığın madde tarafından absorplanması mekanizmaları, [4,8].

Görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon ise camda renklenmeye ve koyulaşmaya yol açar. Gün ışığı ya da beyaz ışık çeşitli renklerdeki ışığın bir karışımı olduğundan, bu renklerden birinin absorpsiyonu karışımın dengesini bozar ve camın farklı bir renkte algılanmasına neden olur. Görünür ışık morötesi gibi yüksek enerjili olmadığından, cam içinde daha yüksek düzeyli(üst orbitallere) elektronik dönüşümlere neden olur. Cam içinde absorpsiyona neden olan camlaşmamış partiküller, stokiyometriyi bozan deformasyonlar bulunabilir, [8,10].

Absorpsiyon, günlük kullanım camları, özellikle optik camlar için çok önemlidir. Örneğin bilgi taşıyan optik elyaflar içindeki ışığın, enerjisini kaybetmeden yüzlerce kilometre yol alması beklenir. Pencere camlarında da absorpsiyonun kontrolü ile binalarda ısı kontrolüne yardımcı olan camlar üretilmektedir.

Herhangi bir dalga boyundaki ışığın cam tarafından absorplanması, Lambert-Beer kanununa göre, camda renk verici iyonların miktarlarına, o dalgaboyundaki absorpsiyon katsayılarına ve camın kalınlığına bağlıdır, [10]. Buna göre,

$$I = I_o \, e^{-(\alpha . c . d)} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Burada,

I = geçen ışığın şiddeti

I_o = gelen ışığın şiddeti

d= cam kalınlığı,cm

α = Absorpsiyon katsayısı(cm^{-1})

c = renklendirici konsantrasyonu

camın geçirgenliği, Ti;

$$Ti = I / I_o \qquad \textbf{(2.3)}$$

yukarıdaki bağıntı kullanılarak, camın içindeki renk verici maddenin konsantrasyonu aşağıdaki formülle hesaplanır, [10].

$$c = -\log Ti / d.\alpha \qquad \textbf{(2.4)}$$

2.4.2.4 Işığın yansıtılması

Herhangi bir malzemeyle karşılaşan ışığın bir bölümü kırılarak malzeme içinden geçer, bir bölümü absorplanır, bir bölümü de geri yansır. Yansıma, absorpsiyon ve ışık geçirgenliği arasındaki bağıntı şu şekilde ifade edilir:

$$R+A+T= 1 \qquad \textbf{(2.5)}$$

Burada

R : gelen ışığın yansıtılma ,

A : absorpsiyon ve

T: geçirilme oranlardır, [10].

Malzeme üzerine gelen ışığın ne oranda ve ne şekilde yansıyacağı malzemenin ve ışığın özelliklerine bağlıdır. Yansıma bağıntısını şu biçimde ifade edilebilir, [10]:

$$R = [(\eta-1)^2 + A^2] / [(\eta+1)^2 + A^2] \quad \textbf{(2.6)}$$

Burada, yansıtma hem kırma indisine hem de absorpsiyon oranına bağlıdır. Bu durumda koyu renkli olan ya da kristal gibi ışığı fazlaca kıran camların yansıtma katsayıları da yüksek olacaktır. Tipik saydam bir cam için

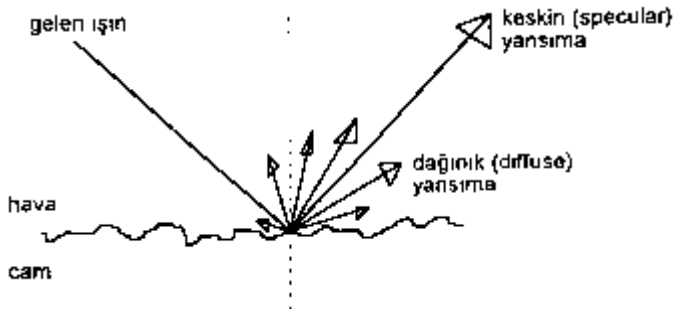
$$\eta >> A$$

olduğundan

$$R = (\eta-1)^2 / (\eta+1)^2 \quad \textbf{(2.7)}$$

Tanımlanır, [4].

Camlarda yansıma, cam yüzeyinin özelliklerine de bağlıdır. Cam yüzeyi pürüzlü ise dağınık karakterde, cam yüzeyi parlak ise keskin olacaktır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Işığın saydam bir cismin yüzeyinden yansıması, [11].

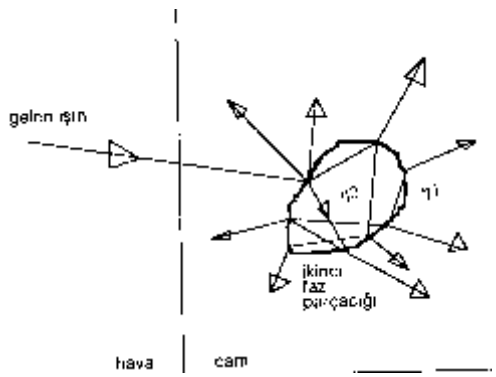
Cam yüzeylerinde meydana gelen yansıma da tıpkı kırma ve soğurma gibi önemli bir tasarım öğesidir. Cam yüzeyinden yansıma istenmemesi durumunda yüzeyin düşük kırma indisli veya kırma indisi derinlikle birlikte değişen bir tabaka ile kaplanması, cam yüzeyinde boşluklu bir yapı oluşturulması düşünülebilir.

2.4.2.5. Işık geçirgenliği

Yukarıda verilen bağıntıya (2.5) göre camın üzerine düşen ışığın yansımayan ve absorplanmayan bölümü camın diğer yüzeyinden çıkacaktır. Cam içinde beyaz ışığı oluşturan ışınların hepsi aynı oranda absorplanmayacağı için çıkan ışığın renkli olması mümkündür.

2.4.2.6. Saçılma

Camlarda optik özellikleri incelerken değinilmesi gereken bir başka konu da saçılmadır. Saçılma, ışığın küçük partiküller tarafından geliş yönü dışındaki yönlere saptırılmasıdır. Opal camlar, mermer ve seramikler, içlerinde bulunan ikinci faz parçacıklarının yarattığı saçılma nedeniyle yarı saydam ya da opak görünürler. Saçılmanın gerçekleşebilmesi için parçacık boyunun ışığın dalgaboyundan fazla, parçacık kırma indisinin ise matris malzemeninkinden farklı olması gerekir (Şekil 2.11). Örneğin bazı cam seramikler, içlerinde seramik kristaller bulundurmalarına rağmen saydam görünürler. Çünkü bu malzeme içinde yer alan parçacıkların boyları görünür bölgedeki ışığın dalgaboylarından azdır.



Şekil 2.11: Işığın saydam malzeme içindeki parçacıklar tarafından saçılması($\eta_1 \neq \eta_2$).

Saçılmayla ilgili bir başka özellik de, saçılma oranının (S) ışık dalgaboyunun (λ) dördüncü kuvveti ile ters orantılı olmasıdır, [11]:

$$S = 1/\lambda^4 \qquad \textbf{(2.8)}$$

2.4.3 Rengin göz tarafından algılanması

Renk, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi içinde yer alan farklı dalgaboyundaki ışınların gözde yarattığı birleşik etki olarak tanımlanabilir. Bu nedenle renk yalnızca ışığın niteliğinin ve üzerine düştüğü nesnenin malzeme ve yüzey özelliklerinin değil, aynı zamanda insan fizyolojinin ve psikolojisinin de bir fonksiyonudur.

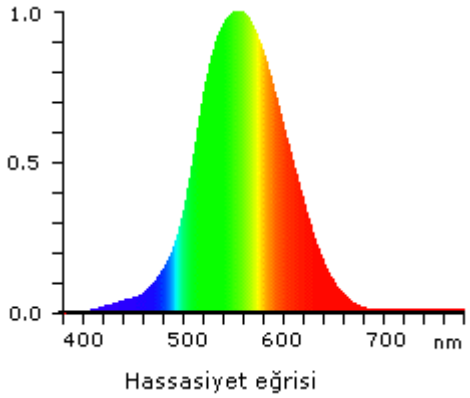
Renk,herhangi bir madde üzerinden yansıyan veya bu maddeden geçen elektromanyetik dalgaların 380-780nm dalga boyu aralığına düşen kısmının insan gözü tarafından, gözün hassasiyetine bağlı olarak seçimli şiddette algılanması sonunda beyinde oluşan bir etkilemedir. Bu tanıma göre, göz tarafından algılanan rengi oluşturan 3 temel etken vardır:

1) cismin üzerine düşen ışığın karakteri,
2) cisim tarafından geçirilen(veya yansıtılan) ışığın şiddetinin farklı dalga boylarına göre dağılımı,
3) gözün 380-780 nm dalga boyları arasındaki (görünür bölgedeki) elektromanyetik dalgaları algılamadaki duyarlılığı.

Cisimlerin renginin farklı ışık kaynakları altında, ışığın şiddetine ve rengine bağlı olarak farklı algılandığı bilinir. Örneğin, parlak gün ışığının şiddeti, oda içindeki şiddetinden yaklaşık 1000 kat daha yüksektir. Bir tungsten lambanın rengi gün ışığına göre daha sarıdır. Bu nedenle, parlak gün ışığında mor renkte olduğu söylenen bir cisim, tungsten lamba altında incelendiğinde, göze çok daha kırmızı görünür. Dolayısıyla, herhangi bir renk tarif edilirken bu tarifin veya karşılaştırmaların mutlaka bir referans ışık kaynağına göre yapılması gerekir.

Cisimler üzerlerine düşen ve belli bir spektral dağılıma sahip ışığı, kendi maddesel özelliklerine bağlı olarak, daha farklı bir spektral dağılımla yansıtırlar veya geçirirler. Cisimlerin renklendirilmesindeki temel prensip bu maddesel özellikleri göz tarafından algılanması istenilen renk tonunu sağlayacak şekilde değiştirmektir.

İnsan gözü her ne kadar 380-780 nm dalga boyu aralığına duyarlı ise de, bu duyarlılık bölgenin iki ucuna doğru gidildikçe azalır. İnsan gözünün en duyarlı olduğu dalga boyu 555nm'dir ki bu da yeşil ışığa karşılık gelir (Şekil 2.12) .



Şekil 2.12: İnsan gözü duyarlılığının dalga boyu ile değişimi, [12].

2.4.4 Işığın ve rengin ölçülmesi

Yukarıda belirtildiği gibi herhangi bir rengi, farklı renkteki üç ana ışık kaynağından sağlanan ışınımların uygun oranlarda karışımı ile elde etmek mümkündür. Bu üç ana kaynak genellikle mavi,yeşil ve kırmızı olarak tanımlanır.

Rengin tanımlanmasında, bilinmeyen renkteki ışınım, bu amaçla kullanılacak cihazın fotometrik alanının bir yarısına düşürülür. Üç ana renk kaynağından gelen ışınlar ise fotometrik alanın diğer yarısına düşürülür. Üç ana ışının miktarları,fotometrik alanın öteki yanındaki bilinmeyen ışınla aynı renk uyumunu verecek şekilde ayarlanır. İşte bu anda bilinmeyen ışığın rengi,mavi,yeşil ve kırmızı renkteki ışınların miktarları ile belirlenen sayısal değerlerle tanımlanmıştır, [10].

Herhangi bir rengin mavi,yeşil,ve kırmızı ışınımların uygun oranlardaki karışımları ile elde edilebileceği ilkesinden hareketle, Uluslararası Renk Komisyonu (CIE) tarafından cisimlerin rengini matematiksel olarak tanımlayan bir renk belirleme yöntemi geliştirilmiştir.

Görünür bölge dalga boylarında ölçülen % geçirgenlik değerlerine dayanan bu yöntem 1931 yılından bu yana kullanılmaktadır. Herhangi bir rengin mavi, yeşil ve kırmızı ışınımların uygun oranlardaki karışımları ile elde edilebileceği, matematiksel olarak şu şekilde gösterilebilir:

$$B(b) = X+Y+Z \qquad \textbf{(2.9)}$$

Burada B, bilinmeyen b renginin, X,Y ve Z de sırası ile kırmızı,yeşil ve mavi renklerin b ile aynı renk uyumunu verecek olan miktarlarını belirtmektedir. X,Y ve Z değişkenleri**, tristimulus değerleri** adını alırlar.

Tristimulus değerleri, kullanılan ışık kaynağının ağırlıklı dalga boyu enerji dağılımı sabitleri ile rengi belirlenecek örneğe ait görünür bölgedeki spektrofotometrik değerler kullanılarak hesaplanır. Bir başka deyişle, bir cismin tristimulus değerleri olarak adlandırılan renk koordinatları, hem o cismin üzerine düşen ışığın hangi dalgaboyunun hangi enerjiye sahip olduğuna, hem de bu dalga boylarından her birinin cismin içinden ne oranda geçip göze (ya da ölçüm cihazının duyargasına) ulaştığına bağlıdır.

Tristimulus değerleri birim b için normalize edildiğinde, renk koordinatlarından yalnızca ikisinin değişken, üçüncüsünün ise diğer ikisi cinsinden ifade edilebileceği görünür. Bu durumda ;

$$x+y+z = 1 \qquad \textbf{(2.10)}$$

diye yazılabilir. Burada x,y ve z kromatisite koordinatlarıdır.

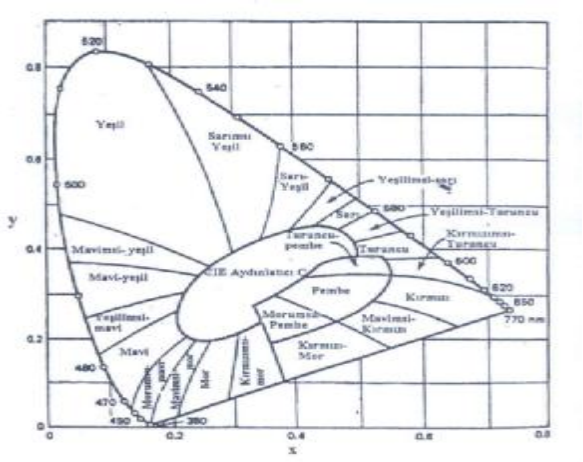
$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad \textbf{(2.11)}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad \textbf{(2.12)}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \qquad \textbf{(2.13)}$$

olarak ifade edilir.

Cisimlerle genellikle gün ışığı altında karşılaşıldığından, renk saptamada kullanılan ışık kaynağının enerji dağılımının, yani enerji-dalga boyu grafiğinin güneş ışığınınkine benzer olması gerekir. CIE tarafından standartlaştırılmış farklı ışık kaynakları bulunmasına rağmen, C ışık kaynağı renk saptama işinde diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.13: CIE Renk Diyagramı, [10]. (x ve y renk koordinatlarıdır)

Şekil 2.13'de görülen CIE Renk Diyagramı cam rengi saptamada kullanışlı bir araçtır. Renk diyagramı kullanılarak rengi ölçülen cismin renk parametreleri, yani rengin parlaklığı, başat dalga boyu ve saflığı belirlenir.

Parlaklık(%Y) : Bazı standartlara bağlı olarak tanımlanan görünür ışık yüzdesi, bir bakıma cismin saydamlığınının ya da parlaklığının bir ölçüsüdür. Parlaklık saydam camlar için % 100'e yaklaşırken, opak camlarda sıfıra kadar iner.

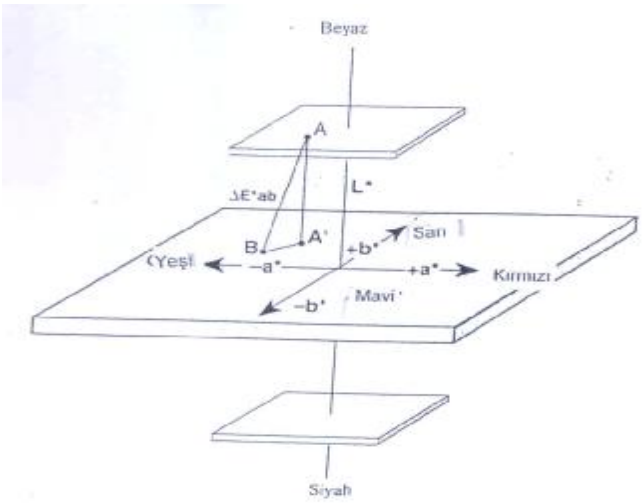
Başat dalga boyu(nm): Rengi belirlenen örnek ile aynı renkteki monokromatik ışığın dalga boyudur. Bir başka deyişle, gözümüzde cismin rengini oluşturan renk karışımı ile aynı etkiyi tek başına bırakacak bir ışığın dalga boyudur.

Saflık(%P): Aynı başat dalga boyundaki % 100 saf renge göre, numunenin başat dalga boyundaki ışık yüzdesidir.

CIE Renk Diyagramı renklerin x ve y koordinatları işaretlenerek oluşturulmuştur. 380-780nm (görünür bölge) arasında yer alan tüm saf renkler renk diyagramını çevreleyen eğri üzerinde yer alır. Beyaz siyah ve tüm griler ise C noktasında yer alırlar. Diğer bütün renkler ise, saf renkleri barındıran eğri ile C noktası arasında yer alır. C noktası sıfır saflığı verirken, bu noktadan uzaklaşıldıkça, saflık, eğri üzerinde %100 olana kadar artar, [8,10].

Bunun yanında CIE renk hesap yöntemine ek olarak *L*a*b** sistemi de mevcuttur.

L*a*b* değerleri Tristimulus değerlerinden hesaplanır. Bu sistemde mevcut rengin renk durumu üç boyutlu kartezyen koordinat sisteminde belirlenmektedir (Şekil 2.14). Aşağıda formüllerden de görüleceği üzere bu sistemde kullanılan parametreler için 3. boyut (Z) değeri de hesaba katılmaktadır. Bu da birbirine daha yakın renkler arasında farkı daha iyi görmede avantaj sağlamaktadır. Buna karşın CIE sisteminde tanımlanan renk parametreleri, Şekil 2.14'de gösterildiği gibi 2 boyutlu renk diyagramı üzerinden hesaplanır, [10,12].



Şekil 2.14: CIELAB sistemi, [10,13].

Lab parametrelerinin tanımları aşağıda verilmiştir, [10,13]:

L,Açıklık ölçülen nesnenin ne kadar açık veya ne kadar koyu olduğunun göstergesidir. Aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$L^* = 116(\frac{Y}{Y_n})^{1/3} - 16 \qquad \textbf{(2.14)}$$

-a*, ölçülen nesnenin ne kadar kırmızı ve yeşil renkte olduğunu gösterir.
-b* , ölçülen nesnenin ne kadar sarı ve mavi renkte olduğunu gösterir.

a* ve b* değerleri aşağıda verilen eşitliklerle hesaplanır;

$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}\right] \quad \textbf{(2.15)}$$

$$b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}\right] \quad \textbf{(2.16)}$$

Burada,

X,Y,Z; tristimulus değerleri

X_n, Y_n, Z_n kullanılan ışık kaynağı ve gözleyiciye göre standart değerlerdir.

Şekil 2.14'de L*a*b* sisteminin renk diyagramı yer almaktadır. Burada a* aksisi soldan sağa yani yeşilden (-a), kırmızıya(+a), b* aksisi ise, maviden(-b), sarıya(+b) değişimi göstermektedir. Ortadaki L* ise, tepe noktasında L*=100 beyazı, alt noktasında ise L*= 0 siyahı ifade etmekte olup merkezde ise nötr rengi tanımlamaktadır.

Lab sistemi daha çok referans renklerle karşılaştırmalı fark olarak kullanılmaktadır. Bunun için Δa, Δb değerleri hesaplanmakta ve bunun sonucunda iki numune arasında toplam renk farkı ΔE, aşağıdaki formülle anlatılmaktadır, [10,13].

$$\Delta E^*_{ab} = \left[\left(\Delta L^{*2}\right) + \left(\Delta a^{*2}\right) + \left(\Delta b^{*2}\right)\right]^{1/2} \quad \textbf{(2.17)}$$

2.4.5 Camlarda renklenme mekanizmaları

Rengin oluşumunu sağlayan 5 ana yol vardır. Bunlar:

1. Radyasyon (radiation)
2. Seçici Yansıtma (selective reflection)
3. Seçici Geçirgenlik (selective transmission)
4. Tabakaların girişimi (interference layers)
5. Parçacık şekline bağlı seçici absorpsiyon (particle shape dependant selective absorbtion)

olarak sıralanabilir. Camın ışığa duyarlı olmasını sağlamada parçacık şekline bağlı seçici absorpsiyon fenomeninden yararlanılması amaçlanmıştır. Burada en temel

bilgi parçacık boyutunun ışığın dalga boyundan çok daha küçük olmasıdır. Parçacık boyutunun absorbe edilen ışının miktarı üzerindeki etkisi ile farklı dalga boylarında absorblanan ışık farklı renklere neden olmaktadır.

Bu teorik bilgi ışığında sodyum silikat cam matrisine duyargaç (sensitizer) ve renklendirici olarak gümüş; optik duyargaç olarak seryum oksit ve sodyum ve gümüş ile kristal yapının oluşmasında rolü olan halojenürler eklenerek ışığa duyarlı cam kompozisyonu tasarlanabilmektedir.

Söz konusu kompozisyon geleneksel yöntemlerle ergitilerek cam elde edilir ve içerisinde barınan gerilimlerin uzaklaştırılması amacıyla tavlanır. Daha sonra fotokimyasal proses için amaca göre süresi ve şiddeti belirlenen UV (ultraviolet) pozlama ve ısıl işlemlerden geçirilir. Cam üzerine düşen ışığın bir kısmını geçirir, bir kısmını yansıtır (renksiz ve kaplamasız camlarda %8 civarında) geri kalan kısmını soğurur. Görünür bölgede meydana gelen soğurma camda renklenmeye ve koyulaşmaya yol açar. Gün ışığı ya da beyaz ışık çeşitli renklerdeki ışığın bir karışımı olduğundan, bu renklerden birinin soğurulması karışımın dengesini bozar ve camın farklı bir renkte algılanmasına neden olur. Saydam bir cisim olan camın rengi, geçirdiği ışığa bağlı olarak değişir. Örneğin, kırmızı bölgedeki ışığı tutarak mavi bölgedeki ışığı geçiren bir camın rengi göz tarafından mavi olarak algılanır. Dolayısıyla mavi bir cam üretilmek istendiğinde camın niteliğinin kırmızı bölgedeki ışığı soğuracak şekilde değiştirilmesi gerekir, [11].

Yukarıda da değindiğimiz gibi, renk olgusunun üç ögesinden biri ışık, biri gözlenen malzeme, diğeri de gözdür. Bu bölümde malzeme öğesi üzerinde durarak camlarda renk oluşumunun hangi mekanizmalara bağlı olduğunu ana hatlarıyla incelenecektir.

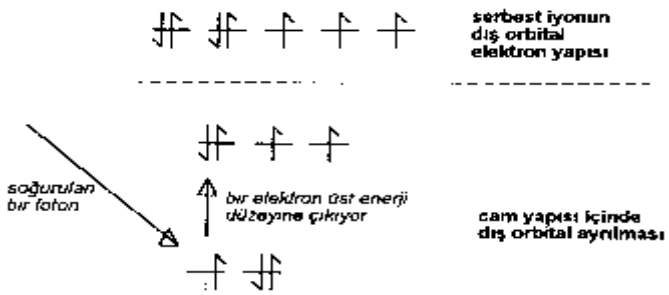
Seramiklerde ve dolayısıyla camlarda yapısal (atomik) bozukluklara rastlanır. Bu bozukluklar radyasyon sonucu ya da stokiyometrik bozukluklarla meydana gelmiş olabilir. Bu merkezlerde kapalı kalan lokalize elektronların veya elektron-delik çiftlerinin ışıkla etkileşmeleri sonucunda elektronik transformasyonlar meydana gelir. Ancak bu transformasyonlar düşük düzeyli olduğundan, yani bir bakıma tam olgun olmayan elektronik katmanlar arasında meydana geldiğinden, görünür bölge içindeki ışığın soğurulmasına neden olurlar. Soğurulan renk gelen ışıktan çıkarıldığı için geçirilen ışık renklenmiş olur. Örneğin, soğurularak malzeme içinde ısıya dönüştürülen renk mavi ise, geçen ışık beyaz ışıktan mavinin eksilmesi nedeniyle

sarı olacaktır. Silis camında şiddetli radyasyon etkisiyle oluşan renklenmenin nedeni işte bu tür bir yapısal bozukluğun meydana gelmesidir, [8,11].

3d geçiş elementlerinin renklenme üzerindeki etkileri aşağıda verilmiştir:

Fe, Co, Cr, Ni gibi geçiş elementleri, cam yapısı içindeki davranışlarıyla özellikle renkli cam üretimi bakımından önem taşırlar. Bu elementlerin tam dolu olmayan d orbitalleri vardır. Sahip oldukları açısal bağımlılıklar nedeniyle bu orbitaller kuşatıldıkları cam matrisinin baskısı altında orbital bölünmesine uğrarlar. Beş adet d orbitali, birbirinden çok az farklı düzeylere oturan ‘’bozulmuş’’ enerji gruplarına ayrılır. Cama giren düşük enerjili bir foton, bir elektronu kolaylıkla az farkla daha yüksekte bulunan bu ‘’bozulmuş’’ enerji düzeylerinden birine çıkarabilir. Bu olay sırasında o foton yutulmuş olur ki, camı insan gözü bu nedenle renkli görür. Kırmızı, turuncu ve sarı gibi uzun dalgaboylu, dolayısıyla da düşük enerjili olan bu ışınlar geçiş elementlerini içeren camlar tarafından soğurulduğunda, bu camlar mavi, yeşil, mor renklere sahip olurlar. Örneğin soda kireç camlarında Cr^{+3} cama yeşil, Fe^{+2} mavi-yeşil, Mn^{+3} mor, Co^{+2} ise mavi renk verirler. Bu elementler camdaki değerliklerine bağlı olarak farklı ışınları soğuracaklardır, [8,11].

Fe, Co, Cr gibi metalleri barındıran geçiş elementlerinin 3d elektron orbitalleri tam olarak dolu değildir. Yani 10 elektron kapasitesi olan 3d orbitali bu elementlerde daha az sayıda elektron içerir. Bu tür iyonlar yabancı bir kristal yapının içinde yer aldıklarında simetrik bir yapıya sahip olan 3d orbitalleri komşu matris atomlarının uyguladığı baskı ile iki ayrı enerji düzeyine ayrılır. Bu iki enerji düzeyi birbirine oldukça yakındır. Şekil 2.15’de, Co^{+2}iyonunun karşılaştığı böyle bir orbital ayrılması görülmektedir [4-6,8].



Şekil 2.15: Co^{+2} iyonunda ($[Ar]3d^7$) cam gibi tetrahedral bir yapı içinde orbital ayrılması ve foton soğurulması sonucu oluşan elektron hareketi, [4-6,8].

Bu şekilde oluşan orbital enerji farklılaşması 3d elektronlarının kolaylıkla bir düzeyden ötekine fırlatılmalarını mümkün kılar. Bu da, normal elektron hareketlerinde olduğu gibi yüksek frekanslı (yüksek enerjili) ışınların değil, görünür bölgedeki daha düşük enerjili ışınların bu elektronik hareketlerle soğurulmasına neden olur. Örneğin Şekil 2.15'de gösterilen Co, düşük enerjili kırmızı ışığı soğurur. Sonuçta içinde Co^{+2} bulunan camlar koyu mavi renge sahiptirler.

Ticari camlardaki renklendirmelerin hemen tümü geçiş metal iyonları kullanılarak yapılmaktadır. 3d orbital ayrılması yoluyla cam renklenmesine etki eden faktörler,
-Metal iyonunun orbital yapısı,
-Matris (cam) tipi,
-Element ve oksidasyon durumu (soda-kireç camlarında kobalt mavisi ancak Co^{+2} ile elde edilebilir) ve
-Sıcaklık
olarak sıralanabilir, [8, 10,11,13].

Nadir toprak elementlerinin renklenme üzerideki etkileri aşağıda verilmiştir:

Konvansiyonel camlara daha çok renklendirme amacıyla eklenen, ancak ekonomik olmayışları nedeniyle genellikle geçiş elementlerine tercih edilmeyen bir başka katkı grubu da nadir toprak elementleridir. Lantanitler ve aktinitlerden oluşan bu grup, tam olarak doldurulmamış f orbitalleri içerir. Ancak bu orbitaller geçiş elementlerinde olduğu gibi'' bozulmuş'' orbitallere ayrışmış değillerdir. Bu orbitaller arasında yine foton yutulması sırasında meydana gelen elektronik geçişler, camın renklenmesine neden olurlar. Örneğin Ce^{+3} sarı, Pr^{+3} yeşil, Er^{+3} pembe ve Nd^{+3} ise mor-pembe bir renk elde etmek için kullanılırlar, [4-6, 8].

Cam içinde az miktarda bulunan nadir toprak elementleri de, geçiş metal iyonlarındakine benzer bir mekanizmayla camlarda renklenmeye neden olur. Bu elementlerin söz konusu iyonlarının görünür bölgede ışık soğurmalarına neden olan elektronik hareketleri, bu iyonların f orbitalleri içinde meydana gelir. Bu grupta yer alan belli başlı renklenmeler:

Ce^{3+} - sarı
Pr^{3+} - yeşil
Nd^{3+} - mor-pembedir.

Ancak, lantanidler teknik camlara farklı özellikler sağlamak için de eklenebilmektedir ve ilerleyen bölümlerde camın ışığa duyarlı olmasına sağladığı katkıyla ilgili bilgi yer almaktadır.

Metal parçacıkları ve plasma rezonans soğurmasının renklenmeye etkisi bilinmektedir. Bakır, cam içinde Cu^{+2} değerliğinde bulunursa, yani yükseltgen bir atmosfer altında eritilmişse 3d elektron hareketleriyle mavi-yeşil renk elde edilir. Aynı metalin farklı bir iyonu olan Cu^{+}'nın 3d orbitalinin dolu olduğunu ve bu yüzden de 3d elektron hareketleri ile yukarıda söz edildiği biçimde bir soğurma (ve dolayısıyla renklenme) meydana gelmesinin mümkün olmadığı görülür. İndirgeyici atmosfer altında eritilen cam içinde Cu^{+} biçiminde bulunan bakır, bir yarı-iletken olan Cu_2O metalik bakıra dönüşür. Ancak bu metal parçacıkları çok küçük olduklarından ışığın saçılmasına neden olmazlar. Bununla beraber, bu parçacıklar içindeki *elektron denizleri* yüksek frekanslı ışınlar ile rezonansa girerek bu ışınları şiddetle soğururlar. Böylece görece yüksek enerjili olan mor ve mavinin soğurulması sonucunda cam kırmızı renk alır. Bu soğurma mekanizmasına *plazma rezonans* soğurması adı verilir. Altınlı kırmızı camlar ve gümüşlü sarı camlar da yine bu şekilde, yaklaşık 200 Å (1 Å=10^{-10}m) çapındaki metal parçacıkların yarattığı plazma rezonansı ile renklenirler, [4-6, 8, 10,11,13].

2.4.6 Opalleşme

Opal cam genel olarak, ışık geçirgenliğini önleyen ve böylece camı opak yapan faz veya ortama sahip cam olarak tanımlanır. Opalleşme, malzeme yapısında bir matris faz içinde, ışığı kırma özellikleri, matrisin ışığı kırma özelliklerinden farklı olan küçük parçacıklar şeklinde ikinci bir fazın dağınık halde bulunması sonucu ortaya çıkan optik bir olaydır, [11,13]. Teorik olarak bu parçacıkların camsı yada kristal yapılı olmaları önemli değildir. Ostwald'a göre matris içinde dağınık halde bulunan parçacıkların boyutları (d) ve ışığın dalga boyuna (λ) bağlı olarak dört çeşit opalleşmeden söz edilebilir. Bunlar,

a) Kırılma ile opalleşme ($d > \lambda$)
b) Yansıma ile opalleşme ($d > \lambda$)
c) Difraksiyonla opalleşme ($d \approx \lambda$)

d) Opalesans ($d < \lambda$)

olarak sıralanabilir.

Kırılma ile opalleşme, matris ile dağınık parçacıkların kırılma indisinin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu ortama giren ışık, parçacıklar içine girerken ve çıkarken kırılarak yön değiştirir.

Parçacıkların boyutu ışığın dalga boyundan büyük olduğu zaman, ışık bu parçacıklardan geçerken kırılır ve yansır. Bu da ürüne opak görünüş verir. Parçacık boyutu görünür ışığın dalgaboyuna yaklaştıkça, kırılma ve yansıma, yerini difraksiyona bırakır (gökyüzünün mavi görünmesi, güneşin sabah ve akşam kırmızı görünmesinin nedenidir). Difraksiyonla opalleşme çok yoğun olduğunda difüzyon söz konusudur. Parçacıkların boyutu ışığın dalgaboyunun altına indiğinde ise "opalesans"a dönüşür. Opalesans, opalleşmenin çok az veya hiç olmadığı gözlenen bir tür "renklenmedir". Bu durumdaki malzemeler yansıyan ışıkta gözlendiğinde morumsu mavi, geçen ışıkta gözlendiğinde ise sarımsı kırmızı görünür, [11,13,14].

"Opal" camlar, ana cam fazının (matris) içinde, küçük damlacıklar halinde, ikinci ve matris ile karışmayan bir camsı fazın ayrışması sonucu, ışık geçirgenliği azalan camlardır. Camın opaklık düzeyi ayrışan parçacıkların boyutuna, ana faz içindeki miktarına ve iki fazın kırılma indisi farklarına bağlı olarak değişir, [13,14] (ikinci faz daha sonra kristallenebilir). İkinci fazın boyunun opak camlarda ~10 μm olması istenir. Daha büyük parçacıklar camın mekanik dayanıklılığını olumsuz yönde etkilerler.

Opal camlarda opaklık, genellikle cam bileşimine eklenen fosfatlar, florürler ve arsenatlarla sağlanır. Bunların dışında SnO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2, ZnO gibi "beyaz opaklaştırıcılar" da mevcuttur. Ayrıca, camlarda faz ayrışmasına ilişkin bilgilerin daha da gelişmesiyle, yukarıda adı geçen opaklaştırıcı malzemelerin hiçbirini kullanmaksızın da opal cam elde etmek olanaklıdır, [13].

2.4.6.1 Florla opalleştirilen camlar

$SiO_2 – Al_2O_3 – RO – R_2O$ sisteminde florla opalleştirilen camlardan sofra, ve mutfak eşyaları yapılmaktadır, [4]. Bu camların ısıl genleşme katsayıları yüksek, dolayısıyla ısıl şok dayanıklıkları düşüktür. F miktarları çok değişken olmakla birlikte %3-6 arasındadır.

Florlu opal sistemlerinde de opalleşmenin faz ayrılması ile gerçekleştiği belirlenmiştir, [6]. F^- ile O^{2-}'nin iyon yarı çaplarının benzerliği nedeniyle cam yapısında F^- , O^{2-}'nin yerine geçer. Fakat F-, Si ile yalnızca bir tek bağ yapabildiğinden camın ağ yapısını bozarak camın yüzey gerilimini, viskozitesini önemli ölçüde düşürür ve yüksek sıcaklıkta yavaş ilerleyen, faz ayrılması, kristallenme gibi prosesleri hızlandırır. Florun cam harmanına hangi bileşiği ile katıldığı önemli değildir fakat ortamda Ba, Ca, Mg, Al, Ti ya da Zr gibi iyonların varlığı kristallenme mekanizmasının dolayısıyla opalleşmenin başlamasını hızlandırır, [4,6].

Opal camlarda opaklığı arttırmada, kırık yüzeylerde hiçbir oksitle sağlanamayan tebeşirimsi beyazlığı ve daha iyi ışık geçirgenliğine çinko oksit kullanımı ile ulaşılabilmektedir. Opalleşmeyi sağlayan ZnF_2'in opal camda oluşmayacağı ve ZnO'in matris cam ile opalleşmeyi sağlayan fluorür parçacıkları arasında kırılma indisi farkını arttırmayacağı daha önce yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Çinko oksitin florür ve florinin eriyikten buharlaşmasını baskı altına almadığı bilinmektedir. Opalleştirici etkisi olan sodyum ve kalsiyum florürlerin çözünürlüğünü azaltması istenilen bir etkidir. ZnO kullanımı sözkonusu florürlerin çökertme (precipitation) eğilimini artırır, ancak miktar olarak daha az çökerme olur, [6].

Ticari üretim açısından önem taşıyan fosfat (borosilikat cam yapısında) ve flor (soda-kireç cam yapısında) opal camlarının dışında SnO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2 ve ZnO ile opalleştirilmiş olan camlar günümüzde önemini yitirmiştir.

2.4.6.2 Bor oksitin camlaşma ve opalleşme üzerindeki etkileri

Su tutma kapasitesinin yüksek olmasına karşın camda bor oksit kullanımı kimyasal dayanımı arttırır. Yüksek ısıl genleşme katsayısı olmasına rağmen camlarda ısıl

genleşmenin düşmesine neden olur. Cam üretiminde kullanılan bir oksit olması yanı sıra akışkanlığını koruması ve cam yapıcı özelliği ile çok oksitli camlarda ergimeyi ve cam yapıcılığını kolaylaştırmaktadır. Cama B_2O_3 eklenmesi sıvılaşma sıcaklığını önemli ölçüde düşürmektedir. Bununla birlikte kristallenme hızı da düşmektedir. Na_2O-CaO-SiO_2 barındıran bir sistemde, düşük kristallenme hızına sahip devitrit fazının oluşumu için uygun bir ortam oluşturur. B_2O_3 'in ergime sıcaklığı 450 ^oC olup bünyesinde su barındırdığında bunu uzaklaştırmak için 1000 ^oC'nin üzerine çıkılması gerekmektedir.

Yüzey gerilimini düşürmesi ile harmanın ıslanmasına sağlayan, böylelikle ergimeyi kolaylaştıran B_2O_3, en etkin eritgenlerden biridir. Katkı maddesi olarak %1-1.5 oranında eklendiğinde ergimeyi hızlandırır, [4,5].

Soda-kireç camı harmanına özellikle ilk %5 oranında B_2O_3 eklenmesi, yüksek sıcaklık vizkozitesinin önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır.

Bazı durumlarda su buharı ve alkali metal oksitlerin bulunduğu ortamlarda ergimiş camdan bor oksit buharlaşması PbO ve K_2O gibi buharlaşması çok fazla olan oksitleri de yanına alarak çok fazlaca olur. Bunun sonucunda cam yüzeyi silikaca zenginleşerek kristobalit kristallenmesi ve camda damar oluşumu gerçekleşir, [4, 6].

2.4.6.3 Çinko oksitin camlaşma ve opalleşme üzerindeki etkileri

Camda çinkonun CaO yerine az ya da çok kullanılmasının Na_2O-ZnO-SiO_2 sisteminde kimyasal özellikler üzerinde çok fazla etkisi yoktur. Çinko oksit yüksek sıcaklıklarda ergimiş camdan buharlaşmaz. Camda düşük miktarlarda (%3'e kadar) kullanılması ergimeyi ve çalışılabilmeyi kolaylaştırır, devitrifikasyonun oluşmasını baskı altında tutar. Yüksek oranda çinko oksit kullanımının refrakter üzerindeki aşındırıcı etkisi nedeniyle camda damar oluşumuna neden olabilir.

Camın kimyasal direnci açısından özellikle su, buhar ve asit dayanımını arttırır. Camda %5'e kadar kullanımı, vizkoziteyi arttırmaması açısından alümina ile yakın özellik gösterir. Camın suya dayanımı açısından çinko ve alümina oksitin yüksek konsantrasyonda kullanımı CaO kullanımından daha etkindir.

Kristal camlarda safsızlık olarak sülfürün yeralması nedeniyle oluşan sarımsı rengin giderilmesi ve parlaklık yanında netliğin arttırılmasında kullanılır. Camın çinko

sülfürle doygunluğa ulaşması Bohemyalı camcıların "mermerleşme" olarak adlandırdıkları beyazımsı opaklığa neden olur.

Zirkonyum dioksit ile beraber kullanımı camın beyaz opalleşmesini arttırır. Çok miktarda ZrO_2 kullanımında bir miktarı camda çözünürken, kalan kısmı çökerek beyaz opaklık sağlar.

Borosilikat camlarda ZnO kullanımda zirkonyum dioksit çözünmesi azalır ve camın opaklığı artar,[6].

Bu çalışmada yukarıda anlatılan opalleşme mekanizması yanısıra ergitme süresinin kısa (<3 saat) olduğu, dolayısıyla cam içeriğinde bulunan ZnO ve F miktarının yüksek olduğu durumlarda da fotokimyasal proses sırasında numunenin geçirgenliğini kaybettiği, opalleştiği görülmüştür.

2.5 Işığa Duyarlı Camlar

Daha önce de sözedildiği gibi, ışığa duyarlı camlar, özel bir bileşime sahip olup mor ötesi (UV) ışın yardımıyla renk değiştiren camlardır. Sözkonusu cam, geleneksel yöntemlerle hazırlanıp şekillendirilmesinin ardından içeriğinde bulunan elementlerin UV ışınının aktinik özellik göstererek camın mikroyapısında değişikliklere neden olmasıyla elde edilmektedir. Burada, camın içeriğinde bulunan kolloid metalin (gümüş) cam içerisindeki boyut ve dizilimine bağlı olarak da camın saydam ya da opak olması sağlanabilmektedir. Işığa uyarlı camlar sodyum silikat matrisine sahip olup içeriğinde bulunan alkali halojenür gümüş, alkali oksit, florür ile klorür, bromür ve iyodür grubundan en az birini içeren cam harmanı ergitildikten sonra yüksek enerjili ya da aktinik (actinic) radyasyona maruz bırakılmasının ardından özel yollarla ısıl işlemden geçirilerek elde edilmektedir. Cam üretildikten sonra cama verilen ışının süresi ve uygulama sıcaklığına bağlı olarak farklı renkler elde edilebilmektedir.

Sodyum silikat cam matrisine duyargaç (sensitizer) ve renklendirici olarak gümüş; ısıl duyargaç olarak antimontrioksit, redoks ve afinasyon ajanı olarak kalayoksit, optik duyargaç olarak seryum oksit yanısıra sodyum ve gümüş ile kristal yapının

oluşmasında rolü olan halojenürler eklenerek ışığa duyarlı cam bileşimi tasarlanabilmektedir, [1,2].

Işığa duyarlı cam tanımında yeralan aşındırılabilir, yontulabilir camlar yukarıda sözedilen cam bileşiminde ufak değişiklikler yapılarak elde edilirler. Bu dantelimsi yapıdaki camlar daha çok sanatsal amaçla ve elektronik devrelere altlık (substrate) olarak üretilmektedir.

Literatürde yeralan, [3] kullanım alanları tez çalışmasının giriş ve amaç bölümünde belirtildiği gibi dekoratif cam ev eşyası, renkli ve renksiz opal cam, şerit ya da plaka camda renklendirme, gökkuşağı efektli camlar, çeşitli sanatsal uygulamalar, veri saklama amaçlı olarak optoelektronik endüstrisinde ve yüksek sıcaklık ile aşınma dayanımı gereken koşullarda, örneğin füze radomu olarak ön görülmektedir.

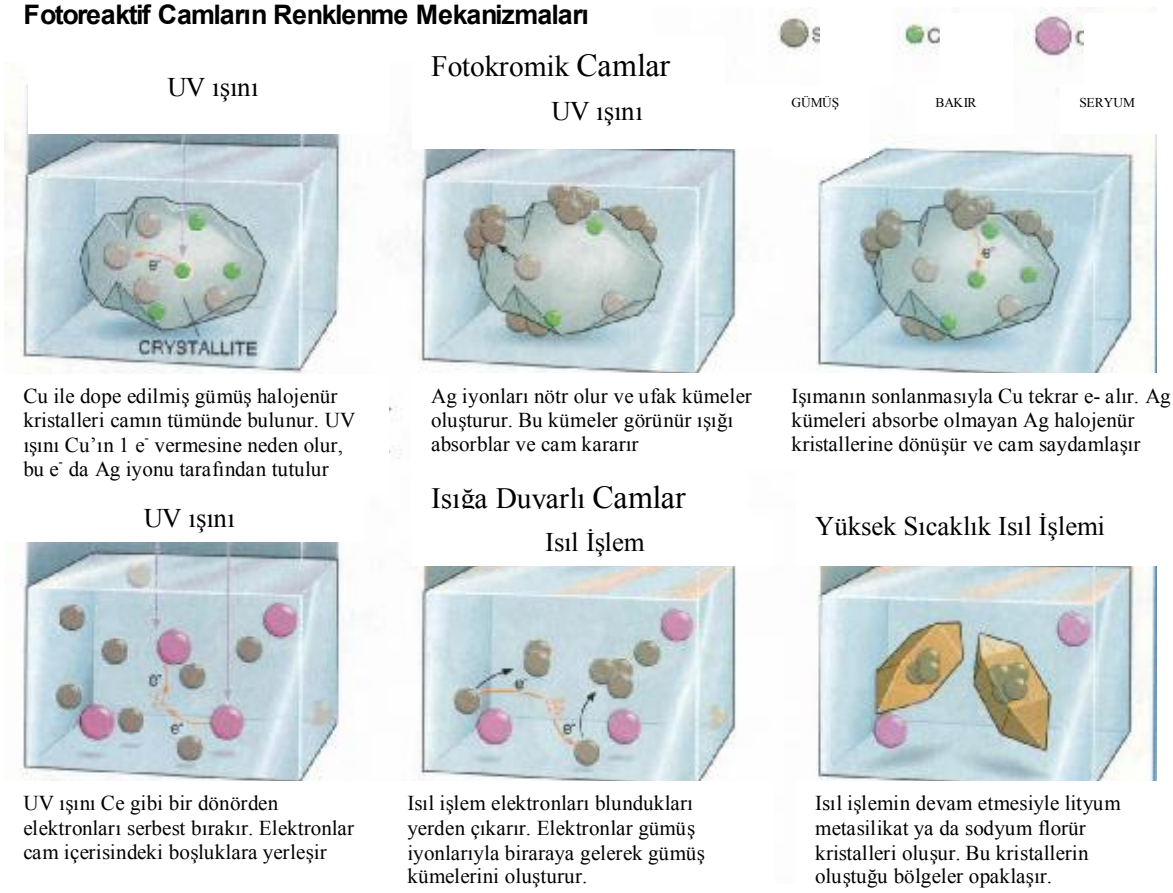
Corning firması çalışanlarından J.E.Pierson ve S.D.Stookey tarafından yapılan deneysel çalışmalar sonucu 1977 yılında üretim metodu olarak alınan patent alkali halojenür gümüş halojenür içeren *ışığaduyarlı cam*ların kısadalga radyasyonla pozlama ve ısıl işlemlerden geçirilerek görünür bölgede yer alan tüm renk spektrumunda saydam ya da opak özellikte, üç boyutlu olarak üretilmesini kapsamaktadır. US4057408 numaralı patente göre ana cam bileşimi değişiklik gösterse bile söz konusu camlar gümüş, alkali oksit, florür ve klorür, bromür ve iyodür grubundan en azından birini içeren ve Ce_2O_3 kullanımıyla UV radyasyonun aktinik radyasyon etkisi gösterdiği camlardır. İsteğe göre, polarizasyon etkisinin de sağlanabileceği belirtilmiş ve 2000'li yılların başından itibaren optoelektronikte bu özellikten yararlanılmaya başlanmıştır.

Söz konusu bileşim geleneksel yöntemlerle ergitilerek cam elde edilir ve içerisinde barınan gerilimlerin uzaklaştırılması amacıyla tavlanır. Daha sonra fotokimyasal proses için amaca göre süresi ve şiddeti belirlenen UV (mor ötesi) pozlama ve ısıl işlemlerden geçirilir.

Cam üretildikten sonra cama verilen ışının süresi ve uygulama sıcaklığına bağlı olarak farklı renkler elde edilebilmektedir. Kolloid metalin (gümüş) cam içerisindeki boyut ve dizilimine bağlı olarak da camın saydam ya da opak olması sağlanabilmektedir.

Ancak, son ürünün kararsızlığı ve reaksiyon hızının yavaşlığı nedeniyle ticari anlamda uygulaması sınırlı kalmıştır, [1].

Yukarıdaki bölümlerde camın yapısı ve geleneksel camlarda ışığın cam rengi üzerindeki etkisi teorik bilgilerle anlatılmıştır. Bu bölümde ise camın ışığa duyarlılığının sağlanması, gerekli koşullar ve mekanizması açıklanmaya çalışılacaktır. Sıradan camlardan farklı olarak bu camlar ışığa tepki vererek yapılarını değiştirip elektronik, optik ve dekoratif kullanım alanları bulabilirler. Işığa tepki veren camların renk değişim mekanizmaları ve aralarındaki farklar şematik olarak şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16: Işığa tepki veren camların renklenme mekanizmaları, [3].

Sözkonusu camlar renklenmenin kalıcı ya da geçici olmasına göre ikiye ayrılırlar: Fotokromik camlar güçlü bir ışıkla karşılaştığında geçici olarak rengini değiştiren camlardır. Diğer taraftan, ışığa duyarlı (photosensitive) camlarda kalıcı bir görünmez yapı oluşturularak ısıl işlemler yardımıyla bu yapı görünür kılınarak kalıcı yapısal

değişimle birlikte renk değişimleri elde edilebilir. Kimi zaman yapısal değişiklik olmasına karşın renk değişimi görülmeyebilmektedir.

Fotokromik camlarda ilk aşamada bakırla dope edilmiş gümüş halojenür kristalleri tüm cam içerisine bulunmaktadır. UV ışını ile bakırın bir elektron vermesi sağlanır ve bu elektron gümüş tarafından tutulur. İkinci aşamada gümüş iyonları nötr olur ve ufak kümeler oluşturmak üzere biraraya gelmeye başlar. Son aşamada ise, ışının sonlandırılması ile bakırın verdiği elektronu tekrar alması ve gümüş kümelerinin absorbe olmayan gümüş halojenür kristallerine dönüşerek camın saydamlaşması sağlanır.

Radyasyonla renklendirilmiş diğer bir cam çeşidi olan ışığaduyarlı camlarda UV ışını yardımıyla seryumun verdiği elektronlar cam içerisindeki boşluklara yerleşirler. Isıl işlemle bu elektronlar bulundukları yerlerden çıkarak gümüş iyonlarıyla birleşirler ve gümüşler bir araya gelerek ufak kümeler oluştururlar. Bunun ardından, yüksek sıcaklıkta ısıl işlem yapılarak lityum metasilikat ya da sodyum florid kristalleri oluşturulur. Bu kristallerin oluşturulduğu bölgeler opal formuna geçer, [3].

Işığaduyarlı camlar kullanılarak mikrolens üretilebilmektedir. Bunun için ilk olarak, camda maskemele yardımıyla opal bölüm oluşturulur. Cama UV ışını ardından uygulanan ısıl işlem sonucu (ısıl genleşme katsayılarının farklı olmasıyla) opal bölüm büzülerek ana camdan daha yüksek yoğunluğa ulaşır. Opal kısmın büzülmesi, ana camın kamburlaşmasına neden olur. Bu kamburlaşan saydam kısımlar mikrolensleri oluştururlar. Mikrolensler kameraların otomatik odaklanma mekanizmalarında ve faks makinelerinde optik eleman olarak kullanım alanı bulmaktadırlar, [3].

2.5.1 Işığa duyarlı cam üretimi

Işığa duyarlı camların üretiminde yüksek saflıkta kum, sodyum karbonat, kalsine alümina, ZnO, sodyum silikoflorür (F^- %1-5) , NaBr, Sb_2O_3 ve özellik katıcı minör element ya da oksitlerden oluşan cam harmanı 1400-1500 ^oC sıcaklıkta ergitildikten sonra elde edilen cam şekillendirilir.

Cam harmanının ergitilmesi ve sonrasındaki soğutma aşamasında harmandaki Na ve F aşırı doymuş NaF çözeltisi oluşturur. Elde edilen camda duyargaç (sensitizer) olarak Ag^{+} ve Ce^{+3} mevcuttur. Ergitilip şekillendirilmiş camda oluşan gerilimlerin uzaklaştırılması amacıyla 550-600 ^{o}C sıcaklıkta tavlanarak fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulur. Bu işlemler sonucu harman bileşimine bağlı olarak elde edilecek cam bileşimi Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Işığa duyarlı cam üretiminde kullanılan cam bileşimi (%), [1, 5]:

	ağırlıkça %	Fonksiyonu
SiO_2	60-70	cam matrisi
Na_2O	14-18	
ZnO	1-10	
Al_2O_3	1-10	
F^{-}	<5	kristal yapıcı (Na ve Ag ile)
Br^{-}	1-2	
Ag^{+}	<1	Duyargaç ve renklendirici
CeO	<1	Optik duyargaç
Sb_2O_3	<1	Isıl duyargaç
SnO	0-0.10	Redoks ve afinasyon ajanı

2.5.2 Fotokimyasal Proses

Işığa duyarlı cam üretebilmek için yukarıda anlatıldığı şekilde geleneksel yöntemlerle üretilmiş cama adımları Çizelge 2.3'de verilen fotokimyasal proses uygulanır.

Çizelge 2.3: Fotokimyasal proses adımları, [1].

	Uygulama	Etki
1	İlk UV (300 nm) pozlama (10 sn-5 dak)	Camda kalıcı gümüş görüntüsü
2	İlk ısıtma, 450-500 ^{o}C	(a) Kolloid-altı fotogümüş çekirdeklerinin oluşumu
	500-600 ^{o}C	(b) Çekirdeklenmiş piramit formunda NaF(Na,Ag)X kristalleri
3	İkinci UV (300 nm) pozlama (5 dak.-2 sa.)	Kristalin ucunda kalıcı gümüş görünümü
4	İkinci ısıtma, 300-410 ^{o}C	Anisotropik gümüş partikülleri ile renk oluşumu

İlk yıllarda üretilen ışığa duyarlı NaF opal camı tek adımlı UV pozlama ardından ısıtma işlemi ile fotoçekirdeklenmiş gümüş partiküllerinin büyüdüğü fotografik görüntü eldesiyle oluşturulur iken, sözkonusu gümüş partikülleri çekirdeklenme ardından kübik NaF kristallerinin büyümesini sağlar. NaF kristallerinin görünür ışığın saçılmasını sağlayacak kadar büyümesiyle beyaz opak görünüm meydana gelir. Bazı durumlarda ise kolloid gümüş ile sarımsı renk elde edilir.

Daha sonra geliştirilen farklı bileşim ve morfolojiye sahip ışığa duyarlı camlarda ise halojenür mikrokristalleri vardır. Bu yöntemde 300-450 ^{o}C'de ikinci ısıtma işlemi sırasında ya da öncesinde uygulanan UV pozlamanın eklenmesiyle her iki pozlamaya maruz kalan camda parlak renkler elde edilir. Son pozlamanın oda sıcaklığında yapılması durumunda son ısıl işlemin 400-450 ^{o}C sıcaklıkta 15 dakika uygulanması gerekir. Buna karşın, ikinci pozlama 300 ^{o}C gibi bir sıcaklıkta yapılırsa renk tüm yoğunluğuyla 1 saaten kısa sürede oluşur. Renk yoğunluğu son pozlama miktarına bağlı olmasına karşın renk tonu çekirdeklenmenin kontrol edildiği ilk pozlamanın miktarına bağlıdır, [1].

Renkli görüntü saydam veya opak camda ya da camın seçilmiş bir bölgesinin opalleştirilmiş kısmında oluşur. Cam bileşimi ya da pozlama koşullarına bağlı olarak ince 2-boyutlu ya da kalın 3-boyutlu olarak renkli görüntü elde edilir. Camda saydamlık ilk ısıl işlemin süresinin kısaltılması ya da sıcaklığının düşürülmesi ile

halojenür mikrokristallerinin ışığı saçamayacak kadar küçük oluşmasıyla sağlanır, [1].

Fotokimyasal proses süresince Ag^+ iyonunun indirgenme ve büyüme mekanizmasını veren reaksiyonlar aşağıda verilmiştir, [1]:

$$Ag^{+}{}_g + Ce^{+3}{}_g \xrightarrow[300\ nm]{h\nu} Ag^{0}{}_g + Ce^{+4}{}_g \quad \text{(kalıcı görünüm oluşumu)}$$

$$m Ag^{0}{}_g \xrightarrow[\sim 450\ ^oC]{ısı} (Ag^{0}{}_m)_g \quad \text{(gümüşün aglomerasyonu)}$$

$$(Ag^{0}{}_m)_g + xR^+ + xX^- \xrightarrow[\sim 520\ ^oC]{ısı} C\Delta \text{ (halojenür kristallerinin çekirdeklenme ve büyümesi)}$$

$$C\Delta \xrightarrow[300\ nm]{h\nu} C'\Delta \text{ (piramidin ucunda gümüşün fotoindirgenmesi)}$$

Burada,

$R^+ = Na^+$ ve Ag^+

$X^- = F^-$, Cl, Br^- ve/ya I^-

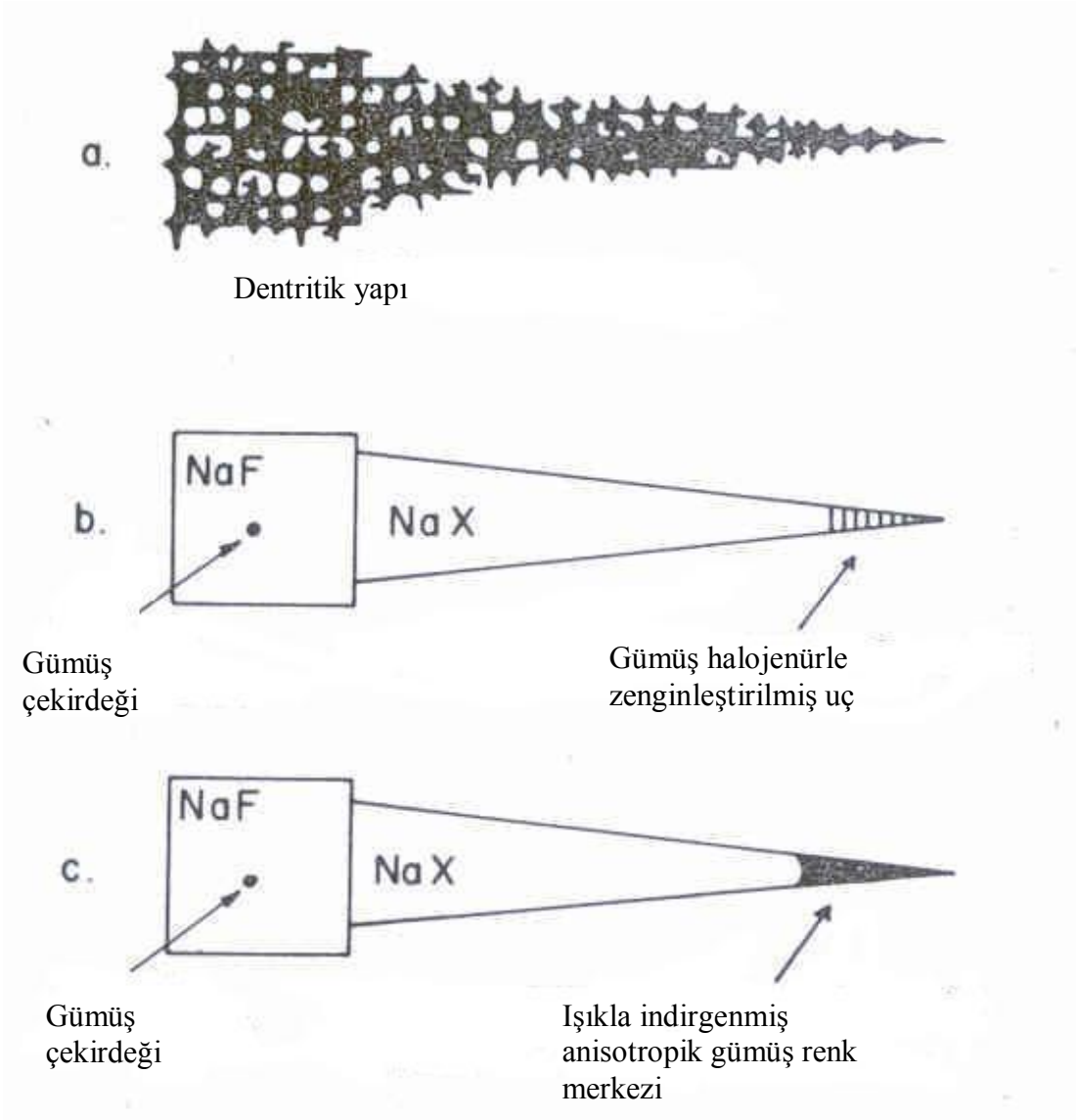
$C\Delta$: renklenebilir piramit şeklinde NaF-(Na, Ag)X kristalleri (şekil 2.17.b)

$C'\Delta$: ışıkla renklenmiş piramit şeklinde NaF-(Na, Ag)X kristalleri ile piramidin ucunda anisotropik gümüş (şekil 2.17.c)

olarak tanımlanmaktadır. Son aşamada oluşan gümüşün anisotropik olması bazı gümüş partiküllerinin kompleks halojenür kristallerinden oluşan piramidin uzayan uç kısmında ışıkla seçici olarak birikmesi sonucudur. Ancak bu partiküllerin boyutu renk üzerinde etkin olmayacak derecede, 500 – 5000 Å kadar küçüktür .

Ag parçacıklarının anisotropik dizilimleri değiştikçe renk değişir. Anisotropik Ag parçacıkları 2.pozlama ve ısıl işlem (renk oluşumu evresi) süresince oluşur. Çünkü, zayıf absorplama merkezleri piramitlerin ucunda, 1.pozlama ve ısıl işlemde meydana gelir. Bunun sonucunda, iyonik gümüş, elektron demetiyle indirgenmiş olur.
Gümüş parçacıklarının uzaması 1.UV pozlama (yoğunluk ve süre) ile ters orantılı olarak değişir. Uzunluk/genişlik oranının yüksek olması düşük pozlama, uzunluk ile genişliğin eşit olması durumu da yüksek pozlamayı ifade etmektedir, [1]

Mikroyapıda meydana gelen değişim ise aşağıdaki şekilde yeralmaktadır.



Şekil 2.17 Camın ışığa duyarlı olmasını sağlayan mikroyapıdaki değişim, [1].

Gümüşün boyutu UV pozlamanın etkisine bağlıdır. UV pozlama 2000 W gücünde yüksek basınçlı Hg lamba yardımıyla gerçekleştirilir. Fotoğraf negatifleri UV pozlamanın etkisini kontrol etmek amacıyla kullanılır. Burada amaç, Ce^{+3}'ün harekete geçirildiği 280-320 nm band aralığında UV ışık akısının sağlanmasıdır.

Camın saydamlığında (transparency) 1.ısıl işlem süresi azaltılarak ya da sıcaklığı düşürülerek (halojenür mikrokristalleri oluşmasına karşın ışığı saçamayacak kadar ufak kalması ile) kalıcılık sağlanmaktadır.

Camın ışığa duyarlılığını sağlayan gümüş parçacığının şeklinin cam rengi üzerindeki etkisi aşağıda yer alan çizelge 2.4 ‘de verilmiştir.

Çizelge 2.4: Tanecik şekli ve son absorpsiyon arasındaki teorik ilişki, [1].

Tanecik boyu (b) (Å)	**Tanecik eni (e)** *(maksimum)* **(Å)**	**Eksen oranı (b/e)**	**Maksimum absorpsiyon (Å)**	**Sonuç renk**
360	60	6.0	995	Mat yeşil
210	45	4.7	845	Turkuaz
160	40	4.0	770	Mavi
120	35	3.4	700	Mor
100	35	2.9	635	Magenta
75	30	2.5	590	Kırmızı
60	30	2.0	535	Kırmızı-Turuncu
50	30	1.7	495	Turuncu
40	30	1.3	455	Koyu sarı
30	30	1.0	415	Sarı

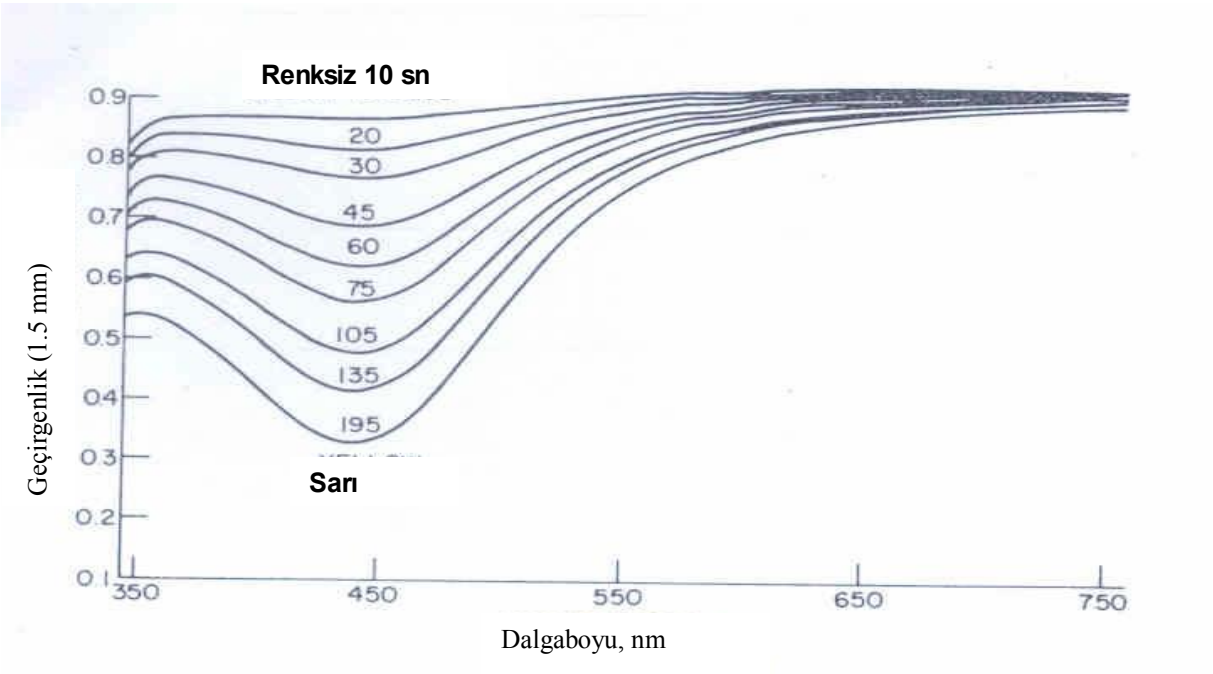
Çizelge 2.4’e göre, gümüş parçacığının boy/en oranının artmasıyla absorpsiyon miktarının arttığı, bunun sonucunda da yansıttığı rengin değiştiği belirtilmektedir. Aynı şekilde, gümüş renginin parçacık şekli ve ilk UV pozlama süresiyle ilişkisi Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5: Gümüş renginin parçacık şekli ve ilk UV pozlama süresiyle ilişkisi, [1].

İlk UV pozlama süresi* (sn)	**Parçacık boyu (b) (Å)**	**Parçacık eni (e) (maksimum) (Å)**	**Eksen oranı (b/e)**	**Sonuç renk**
10	360	60	6.0	Mat yeşil
20	210	45	4.7	Turkuaz
30	160	40	4.0	Mavi
45	120	35	3.4	Mor
60	100	35	2.9	Magenta
75	75	30	2.5	Kırmızı
105	60	30	2.0	Kırmızı-Turuncu
135	50	30	1.7	Turuncu
195	40	30	1.3	Koyu sarı
∞	30	30	1.0	Sarı

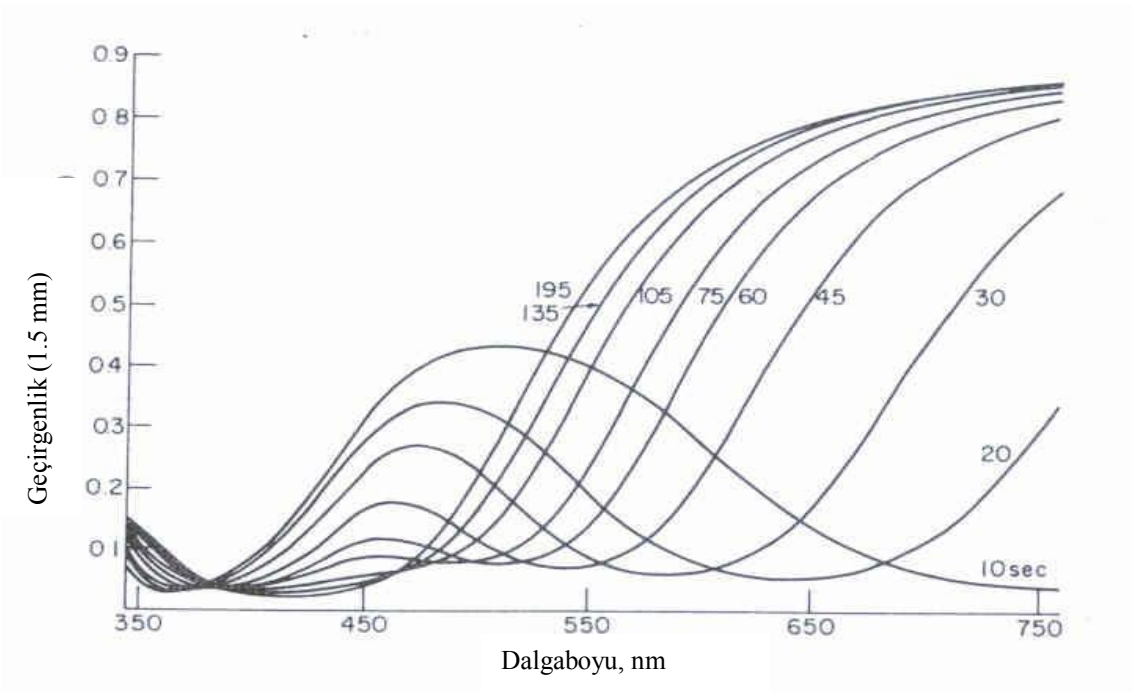
* İkinci pozlama süresi sabiti : 300 ^{o}C'de 1 saat

İlk UV pozlama süresinin uzamasıyla mat yeşilden sarıya uzanan renk spektrumunun elde edilebileceği Çizelge 2.5'de yer alan bilgilere göre mümkündür. Çizelge 2.4 ve 2.5'de maksimum absorpsiyonları ve ilk pozlama süreleri verilen renklerin gümüş partikülünün boy/en oranına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Burada, gümüşün ortalama boy ve genişliği mikroskopun merkez noktasına gelen piramidlerden hesaplanmıştır. Teorik absorpsiyon maksimaları ise optik eşitlikler yardımıyla bu boy/en oranına sahip elips formundaki gümüş partiküllerden hesaplanmıştır, [1].



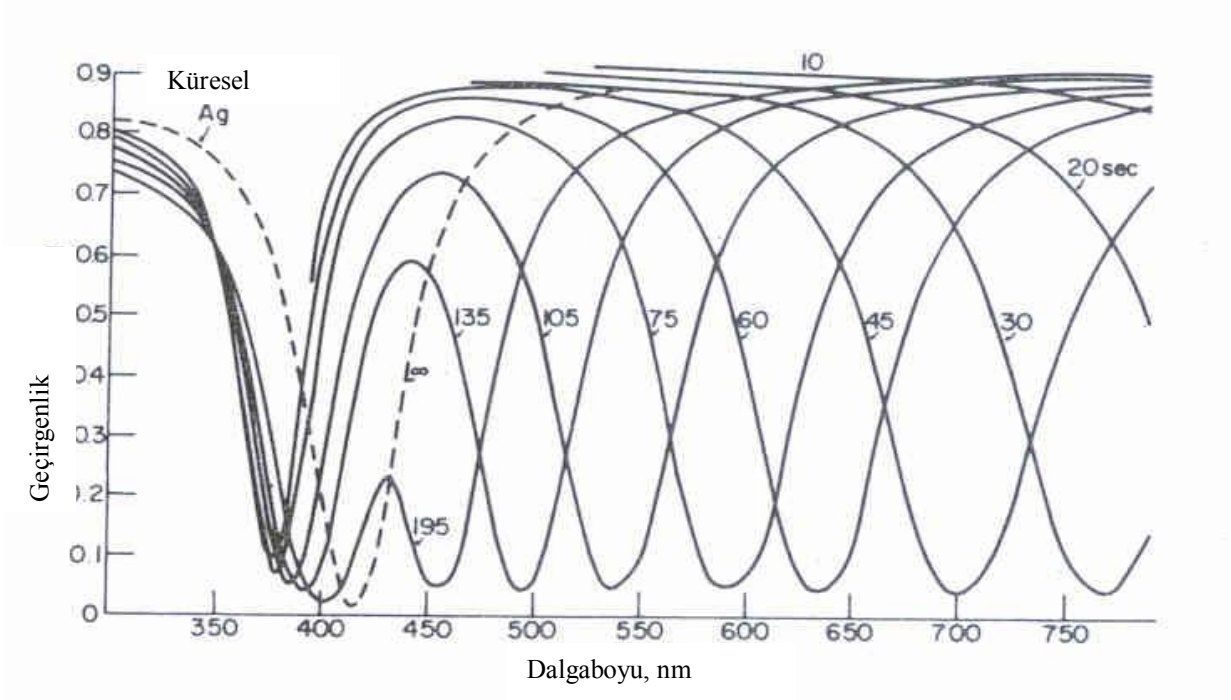
Şekil 2.18: İlk ısıl işlem sonrası ilk-pozlama süresinin değişimine göre geçirgenlik grafiği, [1].

Şekil 2.18'de absorpsiyon, pozlamanın ve gümüşün fotoindirgenmesinin artışıyla doğrudan ilişkilidir. Henüz rengin oluşmadığı bu aşamada gümüş küresel kolloid formundadır.



Şekil 2.19: İlk pozlama süresinin değişimiyle rengin oluşması sonrası geçirgenlik değişimi, [1].

Şekil 2.19'da pozlaması tamamlanmış cam örneği yer almaktadır. İlk-pozlama süresinin artışının fonksiyonu olarak IR (kızılötesi) bölgeden görünür bölgeye hareket absorpsiyon spektrumlarında görülmektedir. Çok ufak, küresel gümüş parçacıklarının absorpsiyonunun 415 nm'de merkezlenmesi nedeniyle söz konusu hareket burayla sınırlanmaktadır. Bununla beraber, UV bölgede de hafif absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.20: Farklı boy/en oranında çok ufak elips formundaki gümüşün teorik geçirgenlik grafikleri, [1].

Yukarıda yeralan şekilde (şekil 2.20) farklı boy/en oranında çok ufak elips formundaki gümüşün teorik geçirgenlik grafikleri gösterilmiştir. Gümüş parçacıkları saydam bir dielektrik ortam içerisinde asılıdır. Bu teorik geçirgenlik grafikleri boy/en oranının fonksiyonu olup optik eşitliklerden hesaplanmıştır. Absorpsiyon bandları gözlemlenen bandlar gibi davransa da tüm spektrum içerisinde, daha uzun dalga boylarında daha küçük yarı-genişlikte (halfwidth) hareket etmektedir, [1].

Sonuç olarak, subkolloid gümüş parçacıklarının cam matrisinde çöktürülmesi (precipitate) ve anisotropideki değişikliğin kontrol edilmesiyle fotokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Deneysel olarak söz konusu anisotropik gümüş parçacıklarının ışığı saçamayacak kadar ufak olması yanı sıra tüm görünen spektrumdaki renkleri parlak olarak verebileceği gösterilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür taraması ve teorik çalışmalarla ışığaduyarlı camların geleneksel yöntemlerle elde edilmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle, konuyla ilgili ilk patentte, [2] ve patente atıfta bulunulan makalede, [1] yer alan bilgiler ve aynı dönemde üretilmiş numunenin kimyasal bileşimi ışığında söz konusu cam laboratuvar koşullarında elde edilmeye çalışılmıştır.

Daha sonra ticari düzcam bileşimi referans alınan cam bileşimine uyarlanmış, çeşitli lantanidler eklenmiş, farklı fotokimyasal işlem parametreleri denenerek mevcut koşullar için optimum bileşim, sıcaklık ve pozlama sürelerine ulaşılması amaçlanmıştır.

3.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Çalışma süresince cam üretiminde kullanılan hammaddeler ve kimyasallar aşağıda verilmiştir:

- AgI: BDH Laboratory Reagent, >%98 Ag
- NaBr, CeO_2, Sb_2O_3, SnO, ZnO: Merck kalitede
- Pr_2O_3, Nd_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3 : Merck kalitede
- Kuvars, kriyolit, kalker, dolomit, soda, NaCl : Düşük demiroksitli, ticari kalitededir.

Çizelge 3.1'de kullanılan ticari kalitede hammaddelerin analizleri yeralmaktadır.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan hammaddelerin analizleri, (%Ağ.)

Oksitler	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	SO_3	F^-
Kuvars	98.46	0.96	0.005	0.03		0.43		
Na_3AlF_6	0.04	24.85	0.006			43.91	0.54	53.74
Kalker	0.20	0.09	0.038	54.58	1.08			
Dolomit	0.31	0.17	0.085	31.68	20.74			
Soda						58.23		

Deneylerde kullanılan ticari hammaddelerden kuvars, kriyolit (Na_3AlF_6), kalker ve dolomit cam harmanında demiroksitin düşük olması amaçlanarak cam ev eşyası hammaddelerinden seçilmiştir. Saflıkları ticari kullanım için olabildiğince yüksektir.

Lantanidler, kristal oluşturucular, optik ve ısıl duyargaçlar ile redoks ve afinasyon ajanları Merck kalitede, duyargaç olan Ag ise yine laboratuvar kullanımı saflığındadır (Ag>%98).

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Kullanılan Cihazların Tanımlamaları

Çalışma süresince yapılan tartımlar, ergitme, tavlama, analizler ve testlerde kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir:

- Teraziler: 0.01 (Shinko-DJ 3000s) ve 0.00001 gr (Mettler AT261) hassasiyette,
- Döner karıştırıcı: US Stoneware
- Ergitme : Nabertherm (<1600 C) HT 16/17
- Tavlama : Protherm (<1300 C) PLF125
- EDS analizi: Jeol JSM-6360LV
- Spektrometrik analiz: Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR (200-2500 nm ölçüm aralığında)
- Komple kimyasal analiz (XRF): Rigaku Rix2000
- Solartest cihazı: Suntest, 765 W/m^2 gücünde UV lamba kullanılan (300-800 nm dalgaboyu aralığında)

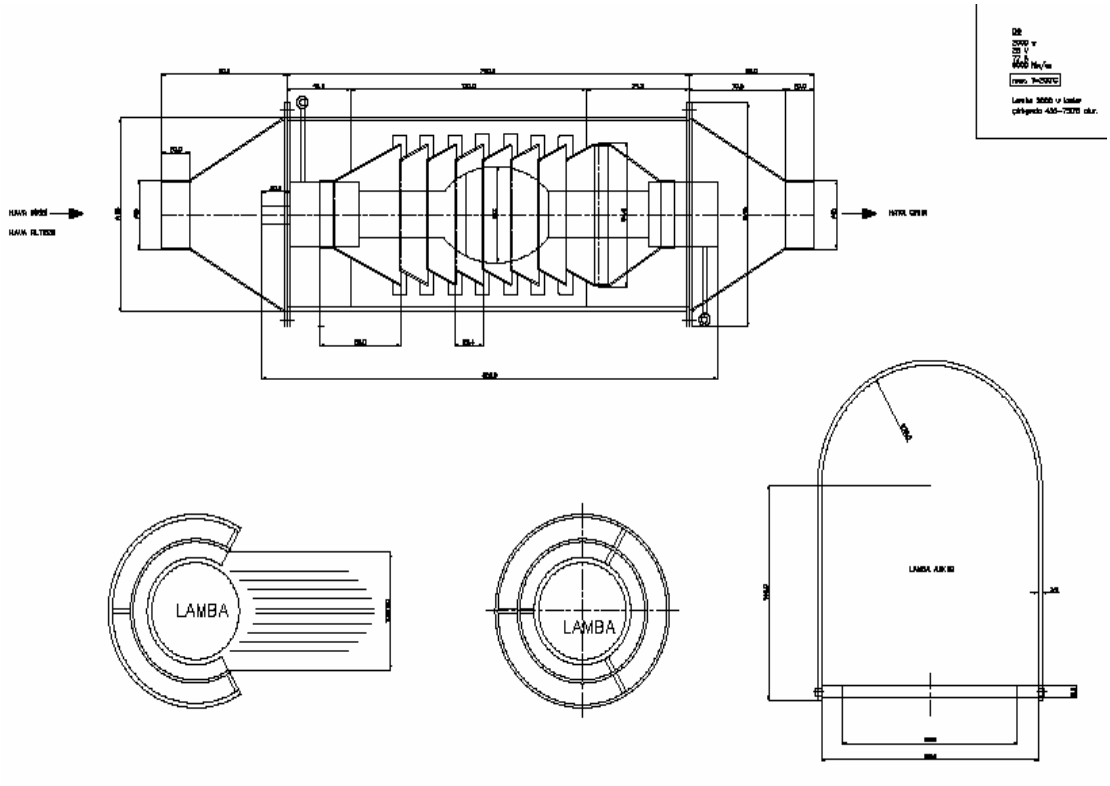
- Fotokimyasal prosesde kullanılan Osram firmasının ürünü HBO 2001 W/CIL isimli doğrusal akımlı civa kısa arkına (direct current mercury short arc) sahip olan UV lamba

3.2.2 UV Lamba ve Sistemin Kurulması

Bu tez çalışmasında, ilk kez olarak bilinen sistem dışında, fotokimyasal proses amacıyla farklı bir UV lamba kullanılmış, buna uygun sistem geliştirilmiştir.

Işığa duyarlı camların üretimi ve karakterizasyonu çalışmasında fotokimyasal proses için uygun UV lamba ve sistemi ticari olarak piyasada bulunmamaktadır. Ancak, uzun aramalar sonrası Osram firmasından temin edilen HBO 2001 W/CIL isimli doğrusal akımlı civa kısa arkına (direct current mercury short arc) sahip olan UV lambanın bu amaca uygun olduğu belirlenmiştir. Sözkonusu lambanın mikrolitografi uygulamalarında kullanılmak üzere üretildiği, daha önce ışığa duyarlı camların fotokimyasal proseslerinde kullanılmadığı bilgisi firmadan alınmıştır.

Burada gereksinim duyulan sistemin gerek oda sıcaklığında gerekse 500 ^{o}C civarında sıcaklığa sahip tavlama fırını karşısında kullanılması gerekmektedir. Lambanın 2000 W gibi yüksek enerjiye sahip olması sonucu kullanım süresine bağlı olarak 750 ^{o}C üzerinde ısınabileceği lamba üreticisi firma tarafından bildirilmiştir. Fotokimyasal proses için kurulan sistemin tavlama fırınının ön kısmına yerleştirilmesi nedeniyle fırından gelecek sıcaklıktan daha az etkilenmesi amacıyla yüksek basınçlı UV lambanın yeraldığı kutunun önüne kuvars bir pencere yerleştirilmiştir. Ayrıca, fan yardımıyla soğutma yapılmaktadır. Söz konusu lambanın, UV ve görünür dalgaboyu bölgelerinde çok yüksek yoğunlukta radyasyon yayması ve yüksek basınçlı olması nedeniyle özel bir kutu içerisinde kullanılması gerekmektedir. Kurulan sisteme ait proje çizimi Şekil 3.1'de yeralmaktadır.

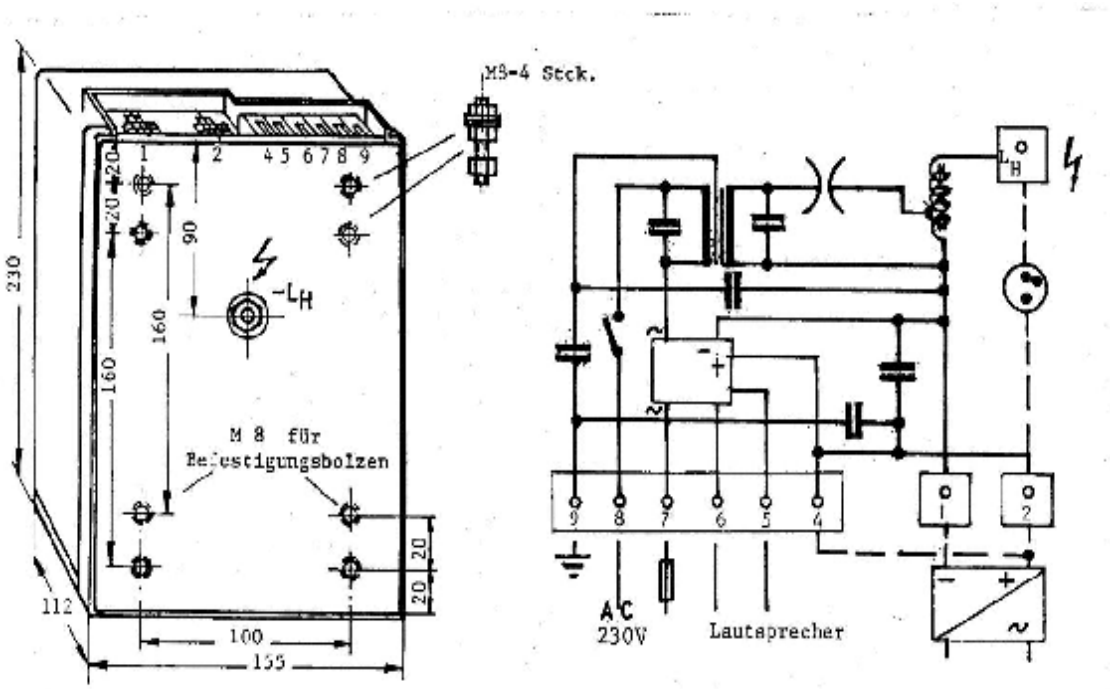


Şekil 3.1: Yüksek basınçlı UV lamba sistemi proje çizimi

Lambanın kullanımında ısınması yanısıra görece yüksek sıcaklıktaki (300 ^{o}C) fırınla temasta olması nedeniyle Osram firması yetkililerinin aşılmaması gereken sıcaklık olarak belirttiği 750 ^{o}C'nin üzerine çıkılmaması için soğutma sistemi tasarımı yapılmıştır. Ancak, sistemin çok hassas ve gücünün yüksek (2000 W) olması nedeniyle su soğutması tercih edilmemiştir. Soğutmanın doğrudan lambaya yapılmaması gerekmektedir. Bu nedenle lamba bir hücreye yerleştirilmiş, soğutma havasının bu hücrenin dışını soğutması amaçlanmıştır. Aşılmaması öngörülen sıcaklığın (<750 ^{o}C) plastik ve ahşap malzeme kullanımına uygun olmaması sonucu lambanın yerleştirildiği kutu çelikten yapılmıştır.

Ayrıca, UV lamba kullanımı sırasında yayılacak radyasyondan korunmak amacıyla, lamba sisteminin dışını kaplayan, dikdörtgen şeklinde, yine çelikten bir kutu yapılmıştır. Bunun yanısıra, deneyler sırasında UV ışını absorbe eden gözlükler kullanılarak gözler korunmuştur..

UV pozlama amacıyla kullanılan bu lambanın ateşleme sistemi bilgisi Şekil 3.2'de yeralmaktadır.



Şekil 3.2 UV lambanın ateşleme sistemine ait çizimler (Lamba sağlayıcısı Osram firmasından alınmıştır).

Uzun denemelerden sonra lambanın mevcut kullanılan trafolardan farklı bir bağlantı sistemi ile çalıştırılabileceği anlaşılmış ve Şekil 3.2'de yer alan ateşleme sistemi ve

- giriş : 220 V AC
- çıkış : 26 V DC
- 77 Amper DC
- 2200 W

özelliklerine sahip bir trafo ile lamba kullanıma alınabilmiştir. Fotokimyasal proses için kullanılan lambanın teknik özellikleri orijinal veri formunda, EK.1'de, sistem gereksinimleri ise EK. 2'de verilmektedir.

UV lamba ve sistemine ait fotoğraflar Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 UV lamba soğutma kutusu içerisinde



Şekil 3.4 UV lamba koruyucu kutu ile

UV lambanın kullanımı sırasında sıcaklık kontrolü yapılmış, uzun süreli pozlamalar ve hava sıcaklığına göre soğutma havasının debisi arttırılmıştır.

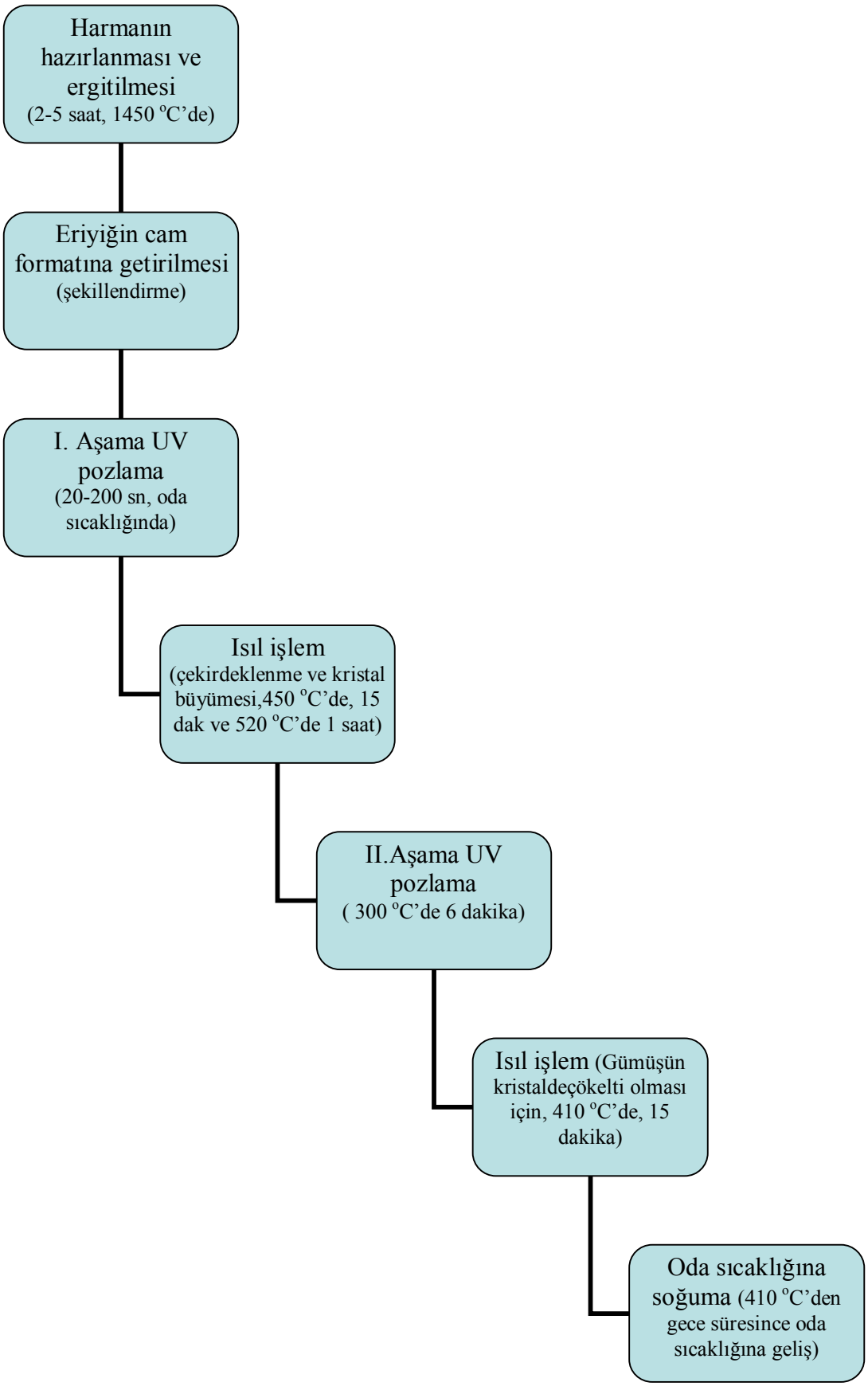
3.3 Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar iki farklı temel cam harmanı kullanılarak yapılmıştır. İlk harman daha önce üzerinde çalışılan sodyum silikat cam matrisi, ikincisi ise soda kireç cam matrisine sahip ticari cam bileşimidir. Bu harmanlara ışığa duyarlılık özelliği sağlayan bileşikler eklenerek cam numuneleri hazırlanmıştır. Deneysel çalışmaların aşamaları Şekil 3.5'de verilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında istenen bileşimde cam harmanı hazırlanır. Hazırlanan harmanın 2-5 saat süre ile 1450 ^{o}C'de ergitilmesi ardından cam şekillendilir ve bu aşamada içerisinde oluşan gerilimlerin uzaklaştırılması amacıyla tavlanmıştır.

Fotokimyasal prosese hazır olan cam numunesi özel kutusu içerisindeki su soğutmalı UV lamba ile 20-200 sn arası, oda sıcaklığında pozlanmıştır. Daha sonra birinci aşama ısıl işlem 450 ^{o}C'de 15 dakika ve 520 ^{o}C'de 1 saat bekletilerek çekirdeklenme ve kristal büyümesi sağlanır. İkinci aşama UV pozlama 300 ^{o}C'de, mevcut sistemin süre sınırı olan, 6 dakika uygulanır ve gümüşün piramidin ucunda kalıcı görüntüsü sağlanmıştır.

Ardından gümüşün kristalde çökmesi (precipitate) için 410 ^{o}C'de 15 dakika bekletilerek ikinci ısıl işlem gerçekleştirilir. Fotokimyasal proses sonrası tavlama fırınındaki cam 410^{o}C sıcaklıktan oda sıcaklığına yaklaşık 15 saatte inerek ışığa duyarlı cam üretilmiştir.



Şekil 3.5: Deneysel çalışmanın aşamaları

3.3.1. Harmanın hazırlanması, ergitilmesi ve cam formuna getirilmesi

Genel olarak, gereksinim duyulan cam yapıcı ve özellik katıcı hammaddelerle harman çizelgesuna göre hazırlanan harman, 5 dakika kadar kaşık yardımıyla, ardından 15 dakika döner karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gereksinimlere göre, özel olarak hazırlanmış alümina ya da Pt-Rh potada 1450 ^{o}C'de 2-5 saat ergitilmiştir. Ardından, oda sıcaklığında ya da önceden ısıtılmış metal tabla üzerine dökülerek şekillendirilmiştir. Tavlama cam bileşimine göre 450-580 ^{o}C arasında yapılır. Numune daha sonra serbest soğumaya bırakılır.

Ergitiş sırasında ve numune şekillendirmede farklı yöntemler denenmiş olup gereksinim duyulan numune miktarı, kimyasal homojenlik ve forma (rulo ile şekillendirilmiş düzcam ya da serbest şekil) göre yöntem seçilmiştir.

Gereksinim duyulan numune boyutunun ya da miktarının 120 gr cam ile sağlanabilmesi yanısıra kimyasal homojenliğin geleneksel yöntemle hazırlanmasının (harmanın hazırlanıp yalnızca ergitiş öncesi karıştırılması) yeterli olmaması durumunda Pt-Rh (90-10) pota kullanılmaktadır. Ergitişlerde Pt-Rh pota kullanıldığında 2 saatlik ilk aşama ergime sonrası eriyik fırından çıkarılıp soğuması beklenir. Camlaşan eriyiğin kırılarak ufak parçalara ayrılması ile tekrar karışması sağlanır. Ardından yine 1450 ^{o}C'de 3 saat fırında kalan numunenin kimyasal olarak daha homojen olduğu öngörülmesine karşın numunelerde kaydadeğer fark belirlenememiştir. Diğer taraftan, 120 gramdan daha fazla miktarda cam ürüne gereksinim olması durumunda ise saf alüminadan hazırlanmış potalarda ergitişler yapılmıştır.

Bununla birlikte, eriyiğin şekillendirme sırasında homojen kalınlıkta düzcam olarak elde edilmesi istendiğinde, eriyik 200 ^{o}C yüzey sıcaklığındaki metal tabla üzerine dökülerek 200 ^{o}C'ye ısıtılmış metal rulo yardımıyla düzcam formuna getirilmiştir. Ancak, bu koşulda rulo kaynaklı demiroksit kirlenmesi riski bulunmaktadır.

Harman reçetesinde yeralan halojenürlerin yanısıra gümüşün de ergitiş sırasında uçucu olduğu literatürde belirtilmiştir, [1]. Uçuculuk oranlarının kullanılan hammadde kaynağı, ergitme tipi, etkileşimde bulunabilecek elementler, harman

redoksu ve atmosfer koşullarına göre değişim gösterdiği bilinmektedir. Hammadde tartımlarında literatürden edinilen bilgiler ışığında öngörülen kalıcılık oranları

Gümüş : %10-50

Flor : %50

Brom : %50

olarak kabul edilmiştir, [2]. Daha sonra yapılan kimyasal analizlerle gümüş kalıcılığının sözü edilen koşullar için yaklaşık % 30 olduğu belirlenmiştir.

3.3.1.1 NaSi matrisli camların ergitilmesi

Bu gruptaki deneysel çalışmalara başlamadan önce daha önce Stookey ve arkadaşları tarafından üretilmiş ve dışarıdan temin edilmiş olan ışığa duyarlı cam incelenmiştir. Bu camın XRF ile yapılan cam kimyasal analiz sonucu Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Stookey ve arkadaşları tarafından üretilen sodyum silikat matrisli, NaSi-0 kodlu cam numunesinin kimyasal analizi (%Ağ.)

Bileşen	**Analiz**
SiO_2	67.9
Al_2O_3	7.42*
Fe_2O_3	0.0113
CaO	0.02
Na_2O	17.1
ZnO	5.80
Ag^+	*
I^-	*
F^-	*
Br^-	1.22
Sb_2O_3	0.250
SnO	0.074
CeO_2	0.080

*Analiz referans standardı dışındadır.

Alümina yarıkantitatif XRF analizinde cihazın analiz limiti dışında kalmıştır. Bu yükseklikte Al_2O_3 için referans malzeme olmaması nedeniyle analiz sonucu verilmesine karşın güvenilir olmadığı belirtilmiştir.

Benzer durum gümüş, iyodür ve florür için de geçerlidir. Gerek referans malzeme olmaması gerekse özellikle florür için uçuculuk özelliği olması nedeniyle XRF ile yapılan analizlerin güvenilir olmadığı ifade edilmektedir.

Bu nedenle ışığa duyarlı cam bileşiminde en kritik elementlerden biri olan gümüşün miktarının belirlenmesi amacıyla yaş kimyasal analiz yapılmış ve camda bulunan Ag^+ miktarının %0.0100 olduğu belirlenmiştir. Stookey ve arkadaşları tarafından 1977 yılında üretilen numune Çizelge 2.2.'de yeralan ve ışığa duyarlı cam üretiminde kullanılan cam bileşimine uygundur. Yapılan kimyasal analize göre eritgen olarak Na_2O kullanılmış olup cam matrisi sodyum silikattır. Ayrıca, cam yüksek oranda Al_2O_3 ve ZnO içermektedir.

Işığa duyarlı cam üretiminin amaçlandığı ilk grup deneylerde sodyum silikat matrisli cam harmanı olarak ilk önce Stookey ve arkadaşları tarafından üretilmiş ve bileşimi Çizelge 3.2'de verilmiş harman bileşimine benzer cam harmanı Bölüm 3.3.1'de belirtilen koşullarda hazırlanmıştır. Corning firmasından sağlanan numunenin de laboratuvar koşullarında üretildiği bilimektedir. Burada temel alınan, mevcut camın bileşiminin elde edilen cam bileşimiyle ilişkilendirilmesi ve sözkonusu camın eldesi koşullarının belirlenmesidir. Çizelge 3.3'de NaSi-1 kodlu bu camın teorik ve yarı kantitatif kimyasal bileşimi verilmektedir.

Yarı kantitatif kimyasal analizin yapıldığı XRF cihazında hafif elementler ile oranları belirsizlik limiti içerisinde kalan minör oksitlerin kesin değerleri belirlenememektedir.

Çizelge 3.3: Sodyum silikat matrisli, NaSi-1 kodlu camın teorik ve yarıkantitatif kimyasal analizi (%Ağ.)

Bileşen	**Teorik**	**Analiz**
SiO_2	68.93	70.0
Al_2O_3	6.80	6.18*
Fe_2O_3	0.004	0.108
Na_2O	15.80	15.61
ZnO	4.80	4.81
Ag^+	0.01	0.116 *
I^-	0.01	*
F^-	2.30	2.16
Br^-	1.00	0.54
Sb_2O_3	0.20	0.21
SnO	0.05	0.075
CeO_2	0.05	0.07

* Analiz referans standardı dışındadır

Çizelge 3.3'de özellikle Fe_2O_3 teorik ve analiz değerlerinde fark olduğu görülmektedir. Bu farkın cam ergitildikten sonra şekillendirme aşamasında döküm tablası ve kullanılan rulolardan kirlenme kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, harmanda uçuculuğu olan malzemelerin olması ve uçuculuk oranlarının yalnızca öngörüyle belirlenmesi ve bunların bazılarında gerçek oranlardan farklı değerlerin kullanılması nedenleriyle sözkonusu malzemeler için teorik ile analiz değerleri arasında fark görülmektedir.

Yukarıda belirtilen çerçevede hazırlanan numunede çok miktarda habbe görülmüş, habbelerin bir kısmının içerisinde bulunan depozitler SEM yardımıyla incelendiğinde bunların fazla indirgenen gümüş kaynaklı olduğu, metalik gümüşün bir kısmının da ergimeden cam içinde kaldığı, bunların da noktasal olarak camı renklendirdiği belirlenmiştir. Bu ergitişte gümüş kalıcılığı %10 kabul edilerek tartım yapılmış, ancak bu miktarın fazla olduğu, gerçekte Ag kalıcılığının daha fazla olduğu görülmüştür.

İlk yapılan NaSi-1 kodlu sodyum silikat matrisli ergitiş numunesinde gümüşün fazla indirgenmesinden kaynaklanan problemlerin giderilmesi amacıyla sonraki

deneylerde indirgen hammadde kaynağı olarak kullanılan SnO miktarı hedef değer olan 0.05'den 0.04 gr/100 gr cama indirilmiş, oksidan hammaddelerden CeO_2 hedefiyse 0.01 gr/100 gr cam arttırılarak 0.06 gr/100 gr cam seviyesine yükseltilmiştir.

İlk deneyden (NaSi-1) sonra numunelerin kimyasal olarak daha homojen olması amacıyla ergitişin yaklaşık yarı süresinde eriyik fırından çıkarılıp camlaşması ve soğuması beklenip ardından kırılarak tekrar ergitilmiştir. Bu amaçla yapılan ergitişlerde alümina pota yerine Pt/Rh (90/10) pota kullanılmıştır.

NaSi-1 numunesinden yaklaşık 20x30x10 mm boyutunda parça alınarak solarizasyon kabininde test edilmiştir. Burada kullanılan test cihazı Suntest ticari adıyla 765 W/m^2 gücünde UV lamba kullanılan (300-800 nm dalgaboyu aralığında) kapalı bir sistemdir. Ancak, 60 günlük sürede cam renginde değişim görülmemiştir. Burada, kullanılan UV lambanın gücünün yeterince yüksek olmaması ve pozlama sırasında ortam sıcaklığının 50^oC gibi düşük bir değerde olmasının fotokimyasal prosesi yavaşlattığı düşünülmektedir.

Işığa duyarlı cam üretiminde önemli bir parametre harmandaki gümüşün uçuculuk miktarının belirlenmesidir. Bu amaçla harmana farklı miktarlarda gümüş eklenerek bir dizi deney yapılmış ve bu çalışmada belirtilen koşullar için gümüşün kalıcılığı belirlenmiştir.

Ergitme süresinin camın saydamlığı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 2+3 ve 2 saat süreli ergitişler yapılmıştır. Cam harmanında bulunan özellikle uçuculuğu olan gümüş, flor, brom gibi elementlerin ergitiş sıcaklık ve süresi ile değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle optimum süre ve sıcaklık belirlenmiş ve daha sonra yapılan deneylerde bu koşullar sağlanarak karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılabilmiştir.

NaSi-2 kodlu ergitişte 2 saatlik ergime ardından numune fırından çıkarılıp ufak parçalara ayrılmış (kırılmış) ve tekrar 1450 ^oC'deki fırında, 3 saat eritilmiştir. Şekillendirme 200 ^oC sıcaklığa ısıtılmış tablaya dökülerek, ancak rulo kullanılmayarak, serbest yayılımla yapıldığı için burada Fe_2O_3 kirlenmesi düşük düzeyde kalmıştır. Harman redoksunda yapılan değişiklikle gümüşün zamanından önce ve aşırı derecede indirgenmesi engellenmiştir.

NaSi-3 kodlu deneyde süre 2 saate düşürülmüş, bu nedenle camda uçucu malzemelerin kalış miktarı arttırılmıştır. Ayrıca, NaSi-2 ergitişine göre harmanda Ag kalıcılığı %50'den %30'a indirilerek hammadde tartımı yapılmıştır.

NaSi-2 ve NaSi-3 kodlu numunelerin teorik ve yarı kantitatif kimyasal analizi (XRF) Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4: NaSi-2 ve NaSi-3 kodlu numunelerin teorik ve yarı kantitatif kimyasal analiz sonuçları (%Ağ.)

Bileşen	**Teorik**	**Analiz - NaSi-2** *(2+3 saat ergitiş)*	**Analiz- NaSi-3** *(2 saat ergitiş)*
SiO_2	68.93	67.32	66.40
Al_2O_3	6.80	5.30	7.39
Fe_2O_3	0.004	0.013	0.013
CaO	0.02	0.31	0.03
Na_2O	15.80	17.58	16.80
ZnO	4.80	5.45	5.16
Ag^+	0.01	-	0.00737 *
I^-	0.01	-	-
F^-	2.30	1.76	2.81
Br^-	1.00	0.45	0.731
Sb_2O_3	0.20	0.23	0.26
SnO	0.04	0.067	0.174
CeO_2	0.06	0.076	0.051
Gümüş kalıcılığı,gerçekte%			27.7

*Yaş kimyasal analiz sonucu

NaSi-3 numunesinde ergime süresinin kısalması nedeniyle Ag kalıcılığı %27.7 olarak hesaplanmıştır. NaSi-2 kodlu numune analizinde gümüş miktarı belirsizlik limiti içerisinde kaldığı için belirlenememiştir.

Gümüş kalıcılığının hesaplanmasında aşağıda yeralan formül kullanılmıştır:

Analiz = % Ag kalıcılığı x Tartım

Burada Ag kaynağı olarak AgI kullanıldığında;

AgI → Ag + I

234.77 → 107.87 (Sırasıyla, AgI ve Ag atomik ağırlıkları)

0.0580 → 0.02665 (gr / 100 gr cam için)

Örneğin NaSi-3 numunesi için:

0.0737 → % Ag kalıcılığı x 0.02665

ise Ag kalıcılığı %27.7 olarak bulunur.

NaSi-2 kodlu numune ergitişin 2.saatinde kırılmak üzere çıkarıldığında cam hızla opalleşmiştir. Bunun cam içerisinde bulunan opalleştiricilerden (F gibi) kaynaklandığı düşünülmüş, ikinci erime aşaması sonunda (+3 saat) eriyik içerisindeki Florun bir kısmı daha kaybedilerek cam tekrar saydamlaşmıştır. Florun, ergime süresinin ve opalleşmenin ışığa duyarlılık üzerindeki etkisi incelenmek üzere yalnızca gümüş kalıcılığı hammadde tartımlarında teorik olarak %50'den %30'a düşürülerek ve süresi 5 (2+3) saatten 2 saate düşürülerek ergitiş tekrarlanmıştır. NaSi-3 kodlu numune beyaz renkli opal olarak kalmıştır. Her iki numunede de Fe_2O_3 kirliliği azaltılmıştır.

3.3.1.2 Soda-kireç-silis (SLS) matrisli camların ergitilmesi

Daha sonra deneylerde ticari soda-kireç cam bileşimi hedef alınarak, kalker ve dolomit eklenerek cam harmanı hazırlanmıştır. Pt-Rh potalarda yapılan ergitişler ilk 1 saat sonunda kırılıp, ardından 2 saat 1450^{o}C'de eritilmiş ve şekillendirmeden kaynaklanan demiroksit kirlenmesinin önüne geçilmesi amacıyla serbest yayılımla şekillendirilmiştir.

SLS-1 ve SLS-2 kodları ile tanımlanan soda-kireç-silis camları teorik gümüş kalıcılığı sırası ile %50 ve %30 olarak alınmıştır. SLS-3 numunesinde ise ilk iki numuneden farklı olarak %1 kadar klor bulunmaktadır. Ancak Flor miktarı ilk iki numunede %2.30 olmasına karşın bu numunede %1.30'dur. Klorun afinasyon üzerindeki olumlu etkisi görülmüştür. Bu deneylerde alınan teorik bileşimler çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5: Teorik olarak farklı gümüş kalıcılığıyla (SLS-1 ve SLS-2) ve klor eklenmesiyle (SLS-3) yapılan soda kireç camlarının teorik kimyasal bileşimleri (%Ağ.)

Bileşen	**SLS-1** *Ag kalıcılığı: %50*	**SLS-2** *Ag kalıcılığı: %30*	**SLS-3** *Cl⁻:%1.00*
SiO_2	62.22	62.20	63.11
Al_2O_3	2.77	2.77	1.86
CaO	8.21	8.21	8.21
MgO	4.31	4.31	4.31
Na_2O	14.01	14.01	14.01
ZnO	4.80	4.80	4.80
Ag^+	0.0100	0.0100	0.0100
I^-	0.0235	0.0390	0.0390
F^-	2.30	2.30	1.30
Br^-	1.00	1.00	1.00
Cl-	-	-	1.00
Sb_2O_3	0.20	0.20	0.20
SnO	0.04	0.04	0.04
CeO_2	0.06	0.06	0.06
Gümüş kalıcılığı, teorik alınan %	50	30	30

SLS-1 harmanında AgI tartımı: 0.0435 gr/100 gr cam,

SLS-2 ve 3 cam harmanında AgI tartımı: 0.0725 gr/100 gr camdır

SLS-1 kodlu numune için 450 ^oC'de tavlama yapılması yeterli olmamış, bundan sonraki Ca-Mg içeren camlarda teorik hesaplamayla (Lakhatos [14]) bulunan tavlama sıcaklığının (vizkosite: log13≈ 550 ^oC) 30 ^oC üzerinden başlayarak (580 ^oC) ilk 150 ^oC sıcaklığa 90 dakika içerisinde kontrollü inilmiş, daha sonra tavlama fırını içerisinde serbest soğumaya bırakılmıştır. Tavlamada izlenen bu ısıl rejim tüm SLS numunelerinde uygulanmıştır.

Ergitişlerde lantanidlerin etkisinin incelenmesi amacıyla oksit formunda Praseodmiyum, Neodmiyum, Holmiyum ve Erbiyum camın renksiz kalan kısmına

renk vermeyecek miktarlarda eklenmiştir. Çizelge 3.6 ve 3.7'de çeşitli lantanidler eklenerek hazırlanan cam bileşimleri verilmektedir

SLS-4 ergitişinde teorik olarak Pr_2O_3: % 0.04, SLS-5 numunesinde Nd_2O_3: % 0.06 ve SLS-6 numunesinde ise Pr_2O_3: % 0.04 + Nd_2O_3: % 0.04 miktarında bulunmaktadır. Bu camlara ait teorik bileşimler Çizelge 3.6'da yeralmaktadır.

Çizelge 3.6'da yeralan tüm numunelerin harmanlarında AgI tartımı: 0.0725 gr/100 gr cam olup ana cam kompozsiyonu sabit tutularak cam harmanında Pr_2O_3 ve Nd_2O_3 miktarlarının değişken olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.6: Praseodmiyum oksit ve Neodmiyum oksit içeren soda kireç matrisli cam numunelerin teorik kimyasal bileşimleri (%Ağ.)

Bileşen	**SLS-4** *Pr_2O_3:%0.04*	**SLS-5** *Nd_2O_3:%0.06*	**SLS-6** *Pr_2O_3:%0.04 +Nd_2O_3:%0.04*
SiO_2	63.07	63.05	63.03
Al_2O_3	1.86	1.86	1.86
CaO	8.21	8.21	8.21
MgO	4.31	4.31	4.31
Na_2O	14.01	14.01	14.01
ZnO	4.80	4.80	4.80
Ag^+	0.0100	0.0100	0.0100
I^-	0.0390	0.0390	0.0390
F^-	1.30	1.30	1.30
Br^-	1.00	1.00	1.00
Cl^-	1.00	1.00	1.00
Sb_2O_3	0.20	0.20	0.20
SnO	0.04	0.04	0.04
CeO_2	0.06	0.06	0.06
Pr_2O_3	**0.04**	-	**0.04**
Nd_2O_3	-	**0.06**	**0.04**

Yine bir lantanid olan holmiyum oksit içeren camların teorik bileşimleri Çizelge 3.7'de verilmiştir. SLS-7 numunesi Ho_2O_3 miktarı %0.02, SLS-8 numunesinde Ho_2O_3: % 0.04 ve SLS-9 numuesinde ise Ho_2O_3: % 0.06'dır.

Çizelge 3.7:, Holmiyum oksit içeren soda kireç silis cam numunelerin teorik kimyasal bileşimleri (%Ağ.)

Bileşen	**SLS-7** *Ho_2O_3:%0.02*	**SLS-8** *Ho_2O_3:%0.04*	**SLS-9** *Ho_2O_3:%0.06*
SiO_2	63.09	63.07	63.05
Al_2O_3	1.86	1.86	1.86
CaO	8.21	8.21	8.21
MgO	4.31	4.31	4.31
Na_2O	14.01	14.01	14.01
ZnO	4.80	4.80	4.80
Ag^+	0.0100	0.0100	0.0100
I^-	0.0390	0.0390	0.0390
F^-	1.30	1.30	1.30
Br^-	1.00	1.00	1.00
Cl^-	1.00	1.00	1.00
Sb_2O_3	0.20	0.20	0.20
SnO	0.04	0.04	0.04
CeO_2	0.06	0.06	0.06
Ho_2O_3	**0.02**	**0.04**	**0.06**

Holmiyum oksit kullanılarak yapılan deneylerde praseodmiyum oksit ve neodmiyum oksit kullanılan, Çizelge 3.6'da teorik içerikleri verilen deneylerde olduğu gibi ana cam bileşimi korunarak yalnızca Ho_2O_3 miktarında değişiklik yapılmıştır. Tartımlarda gümüş kalıcılığı tüm lantanid içeren deneylerde % 30 kabul edilmiştir.

Cam endüstrisinde fiziksel renksizleştirici olarak kullanılan, cama pembe renk veren Er_2O_3 ile de deneyler yapılmıştır. SLS-10, 11 ve 12 kodlu soda-kireç cam matrisine sahip numunelerin teorik kimyasal bileşimleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8: SLS-10, SLS-11 ve SLS-12 kodlu numunelerin teorik kimyasal bileşimleri (%Ağ.)

Bileşen	**SLS-10** *Er_2O_3:%0.04*	**SLS-11** *Er_2O_3:%0.05*	**SLS-12** *Er_2O_3:%0.06*
SiO_2	63.07	63.06	63.05
Al_2O_3	1.86	1.86	1.86
CaO	8.21	8.21	8.21
MgO	4.31	4.31	4.31
Na_2O	14.01	14.01	14.01
ZnO	4.80	4.80	4.80
Ag^+	0.0100	0.0100	0.0100
I^-	0.0390	0.0390	0.0390
F^-	1.30	1.30	1.30
Br^-	1.00	1.00	1.00
Cl^-	1.00	1.00	1.00
Sb_2O_3	0.20	0.20	0.20
SnO	0.04	0.04	0.04
CeO_2	0.06	0.06	0.06
Er_2O_3	**0.04**	**0.05**	**0.06**

Çizelge 3.8'de görüldüğü gibi, Er_2O_3 içeren camlarda da ana cam bileşimi diğer lantanid içeren deneylerle aynıdır. Burada lantanidlerin etkilerinin görülmesi amaçlanmıştır. Diğer tüm özellik verici oksit ya da elementler yanısıra üretim koşulları da sabit tutulmuştur.

Teorik kimyasal bileşimleri verilen bu numunelerden Er_2O_3 dışında camların içeriğinde bulunan lantanidlerin miktarının güvenilir bir şekilde belirlenmesine olanak sağlayacak analiz yöntemlerine ulaşılamamış, ancak bu elementlerin spektrumun hangi noktalarında ne miktarda absorpsiyona sahip olduklarının bilinmesi nedeniyle spektrum yardımıyla cam içerisinde bulundukları miktarlar hesaplanabilmiştir.

Bu hesaplamalarda kullanılan yöntem ise literatürde yeralmaktadır [8]. Buna göre, örneğin iyon X^n nin en yüksek absorpsiyona sahip olduğu dalgaboyundaki lineer absorpsiyon katsayısı ($\acute{\alpha}_{Xn+}$), %geçirgenlik değeri ve numune kalınlığının (cm)

bilinmesi durumunda aşağıda verilen (3.1) no.lu formül yardımı ile hesaplanabilmektedir. Aynı dalgaboyunda birden fazla iyonun absorpsiyonu olması durumunda hesaplama yöntemi değişmektedir. Ancak, bu çalışmada kullanılan lantanidlerden özellikle Ho_2O_3'in en yüksek absorpsiyonunun bulunduğu dalgaboyunda kullanılan başka bir iyonun absorpsiyonunun bulunmaması hesaplamayı kolaylaştırmış ve teorik değerlerle paralel sonuçlar elde edilmiştir.

Örnek olarak X^{n+}'nin miktarının hesaplanması aşağıda verilmiştir:

$$X^{n+} = \frac{-\log \frac{\%T_{maksabsorpsiyon}}{92}}{numune\,kalınlığı x 0{,}1 x \alpha_{X^{n+}}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Burada,

$\%T_{maks\ absorpsiyon}$: Maksimum absorpsiyonun olduğu dalgaboyunda %geçirgenlik değeri

Numune kalınlığı : Işığın geçtiği noktada numunenin kalınlığı, cm

α_{Xn+} : Maksimum absorpsiyonun olduğu dalgaboyunda X^{n+} lineer absorpsiyon katsayısıdır.

Yukarıda yeralan formülde gereksinim duyulan, bu tez çalışmasında kullanılan lantanidlerin lineer absorpsiyon katsayıları Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9: Soda-kireç camlarında bazı lantanidlerin absorpsiyon spektrası, [5].

	Dalgaboyundaki pozisyonu, nm	Lineer Absorpsiyon katsayısı[1]
Neodmiyum oksit (Nd_2O_3)	584 573 529	0.93 0.74 0.24
Praseodmiyum oksit (Pr_2O_3)	481 469 440	0.29 0.24 0.32
Erbiyum oksit (Er_2O_3)	522 379	0.74 1.10
Holmiyum oksit (Ho_2O_3)	460 453 445 361	0.53 0.48 1.05 0.36

[1] Cam ağırlığı olarak her cm için camda bulunan % optik yoğunluk

Yukarıda yeralan çizelge ve formül (3.1) yardımıyla cam bileşimi içerisinde bulunan Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3 miktarları hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de verilmiştir..

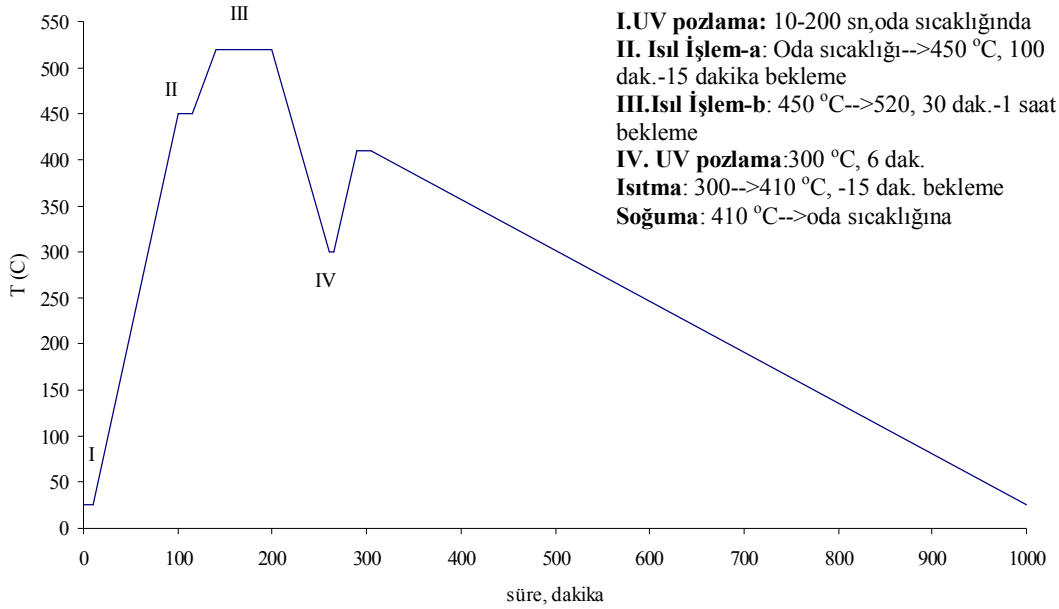
3.3.2 Fotokimyasal proses

Cam formunda üretilen numuneler tavlanmalarının ardından fotokimyasal prosese hazır duruma gelmişlerdir. UV pozlama kabini olarak tavlama fırını kullanılmaktadır. Fırının ön kısmına kuvars bir pencere yerleştirilerek camdaki Ag^+ iyonunun indirgenmesi için uygulanan 1.UV pozlama sırasında tavlama fırınından yayılan ısıdan yüksek basınçlı UV lambanın daha az etkilenmesi sağlanmıştır. Ayrıca, fan yardımıyla soğutma yapılmaktadır.

Söz konusu lamba 2000 W gücünde olması nedeniyle çok hızlı olarak ısınmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, HBO 2001 W/CIL ticari isimli bu lambanın ticari kullanımı mikrolitografi cihazlarındadır. Mevcut sistemlerde güçlü soğutma yapılabilmektedir. Bu çalışma öncesinde lamba üreticisi firma ile yazışmalarda sözkonusu lambanın ışığa duyarlı cam üretimi benzeri uygulama için kullanılmadığı,

gereksinim duyulan fotokimyasal prosesleri gerçekleştirecek sistem hakkında bilgileri olmadığı öğrenilmiştir. Bunun sonucunda bölüm 2.5.2'de (*Fotokimyasal Proses)* anlatılan sistem tasarlanmıştır.

Ergitilen numunelerin cam formuna getirilmesi ardından, literatürde [1,2] verilen bilgiler ışığında aşağıdaki grafikte (Şekil 3.6) yeralan fotokimyasal proses aşamaları izlenmiştir.

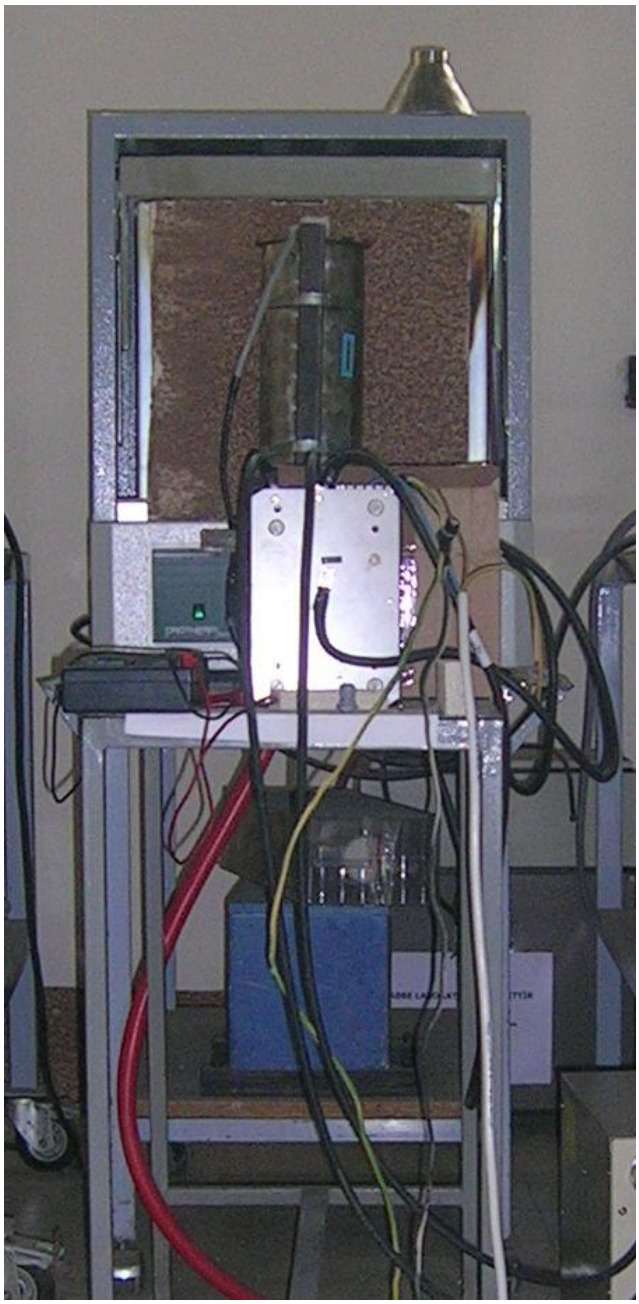


Şekil 3.6: Deneysel çalışmalarda uygulanan fotokimyasal prosesin sıcaklık profili

Şekil 3.6'de verilen fotokimyasal prosesin sıcaklık ve süre grafiğinde görüldüğü gibi ilk 10-200 sn arası, oda sıcaklığında, I. UV pozlama yapılmıştır. Daha sonra içerisinde bulunan numune ile yaklaşık 100 dakikada 450 °C sıcaklığa ısıtılan fırın 15 dakika burada bekletilmiş, ardından yaklaşık yarım saatte 520 °C'ye çıkarılmıştır. İçerisinde numune bulunan fırın bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra fırın kapatılarak 300 °C'ye düşürülmüş ve II.aşama pozlama bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu son pozlama ardından fırın 410 °C'ye yükseltilerek 15 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş ve fırın kapatılarak serbest soğuma ile oda sıcaklığına düşmesi için yaklaşık 11-12 saat bekletilerek sonrasında numune fırından alınmıştır.

NaSi-0 kodlu numune yanısıra tüm ergitiş numunelerinden bir parça alınarak yukarıda açıklanan, standart olarak kabul edilen bu aşamalardan geçirilmiştir.

Şekil 3.7'de fotokimyasal proses öncesi tavlama fırını pozlamaya hazır görülmektedir. Ergitilip cam formuna getirilen numune, fırının içerisinde bulunan refrakter numune tutucuya yerleştirilmiş ve Şekil 3.6'da adımları belirtilen fotokimyasal prosesten geçirilmiştir. Fırının ön kapağı çıkarılmış ve yalnızca UV lambanın ışınının geçeceği bölüm açık bırakılarak alümina bazlı izolasyon malzemesiyle (board) kapatılmıştır.



Şekil 3.7: Fotokimyasal proses için hazırlanmış numune tavlama fırını içerisinde pozlamaya hazır durumda

4 KARAKTERİZASYON

İstenilen bileşimlerde hazırlanan ve şekil 3.5'de verilen fotokimyasal prosesten geçirilen deneysel numuneler karakterize edilmiştir. Bu amaçla yapılan analizler :

a. görsel inceleme
b. spektroskopik analiz (200-2500 nm arası)
c. EDS ve SEM

olarak gruplandırılabilir.

4.1 Sodyum Silikat Matrisli Camların Karakterizasyonu

Bu grupta yeralan camların karakterizasyonuna Stookey ve arkadaşlarının ürettiği cam ile başlanmıştır.

4.1.1 NaSi-0 kodlu sodyum silikat matrisli cam

Stookey ve arkadaşları tarafından üretilmiş ve yurtdışından özel olarak getirtilmiş renksiz, kırmızı, sarı, yeşil, mavi ve turuncu renge sahip olan, Çizelge 3.2'de verilen bileşime sahip ışığa duyarlı camdır.

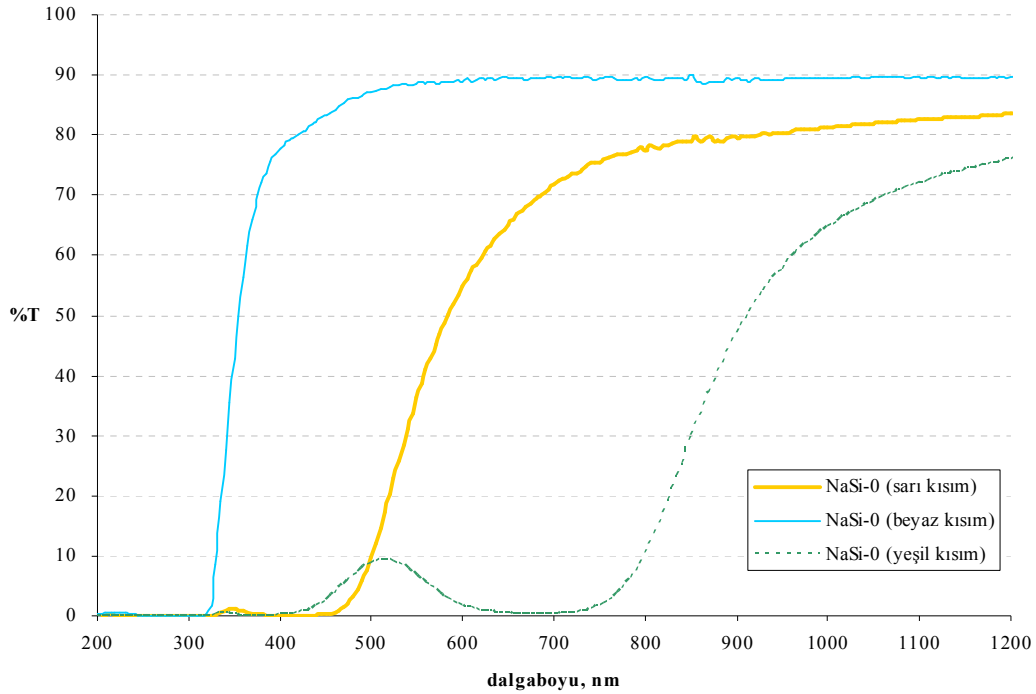
4.1.1.1 Görsel inceleme

Deney düzeneğinin kurumunda ilk olarak Amerika Birleşik Devletleri'ne gönderilen NaSi-0 kodlu numune test edilmiştir. Sözkonusu cam numunenin renksiz kısmından alınan 3x3 cm boyutundaki parça, lazer kullanımıyla fotokimyasal prosesten geçirilmiştir. Ancak, 400 nm'de 200 femtosaniyeden kısa süre uygulanan 100 μj enerji düzeyindeki lazer uygulamasının sözkonusu numune üzerinde renklenme olmadığı gözlenmiştir.

Koşulları yukarıda belirtilen lazer uygulamasının yetersiz olması nedeniyle kendi deney düzeneğimizin kurulması ardından fotokimyasal proses uygulanmıştır. Stookey ve arkadaşları tarafından üretilen ışığa duyarlı camın renksiz kısımları yanısıra mavi, yeşil, turuncu, kırmızı, sarı renkli kısmı da bulunmaktadır. Ancak, sözkonusu numunenin renksiz kısmından alınan parça şekil 3.6'da adımları verilen fotokimyasal prosesten geçirilmiştir. Prosesin sonucunda şekil 2.18'den beklendiği gibi kırmızı renk elde edilmiştir.

4.1.1.2 Spektroskopik analiz

Stookey ve arkadaşları tarafından üretilen sodyum silikat matrisli camın renkli kısmına ait spektrofotometrik analiz sonucu aşağıda Şekil 4.1'de verilmektedir.



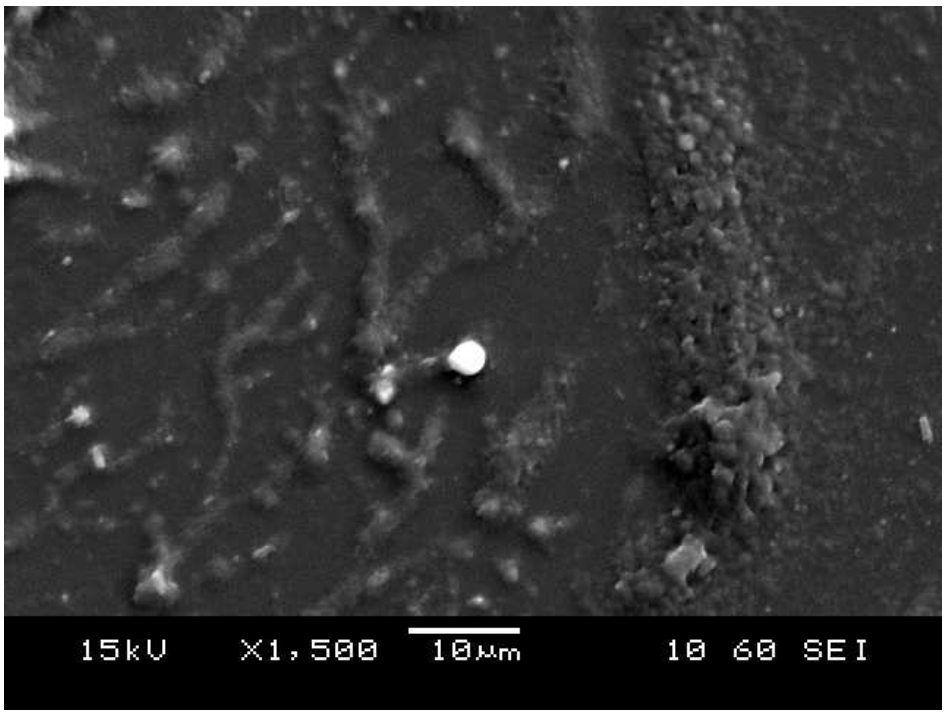
Şekil 4.1: NaSi-0 kodlu sodyum silikat matrisli camın farklı bölgelerinden spektrumlar(standart kalınlık: 10 mm)

Şekil 4.1'deki spektrumdan cam numunesinde beyaz (renksiz) kısımda geçirgenliğin görünür spektrumun tamamında olduğu, sarı kısımda spektrumun mavi ve bir miktar yeşil bölgenin de absorbe olduğu, yeşil kısımda ise görünür spektrumun mavi, sari ve kırmızı bölgesinin absorbe olduğu, yeşil kısımda yaklaşık %10 kadar geçirgenlik olduğu görülmektedir.

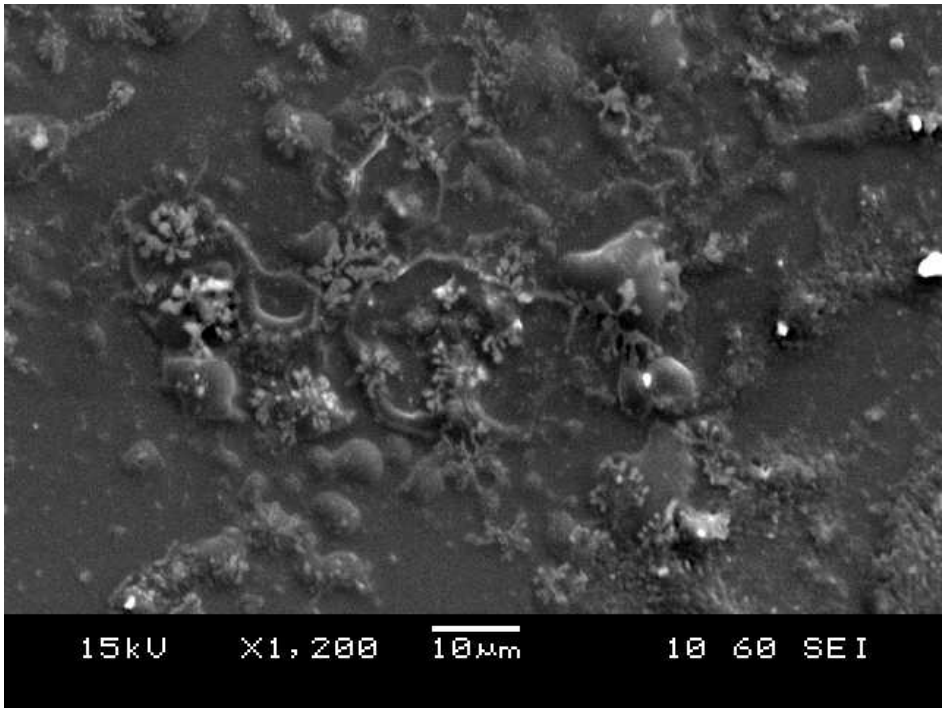
Burada, camın tamamının aynı bileşime sahip olduğu, yalnızca parçacık şekline bağlı seçici absorpsiyon nedeniyle renklendiği görülmektedir.

4.1.1.3 EDS ve SEM analizi

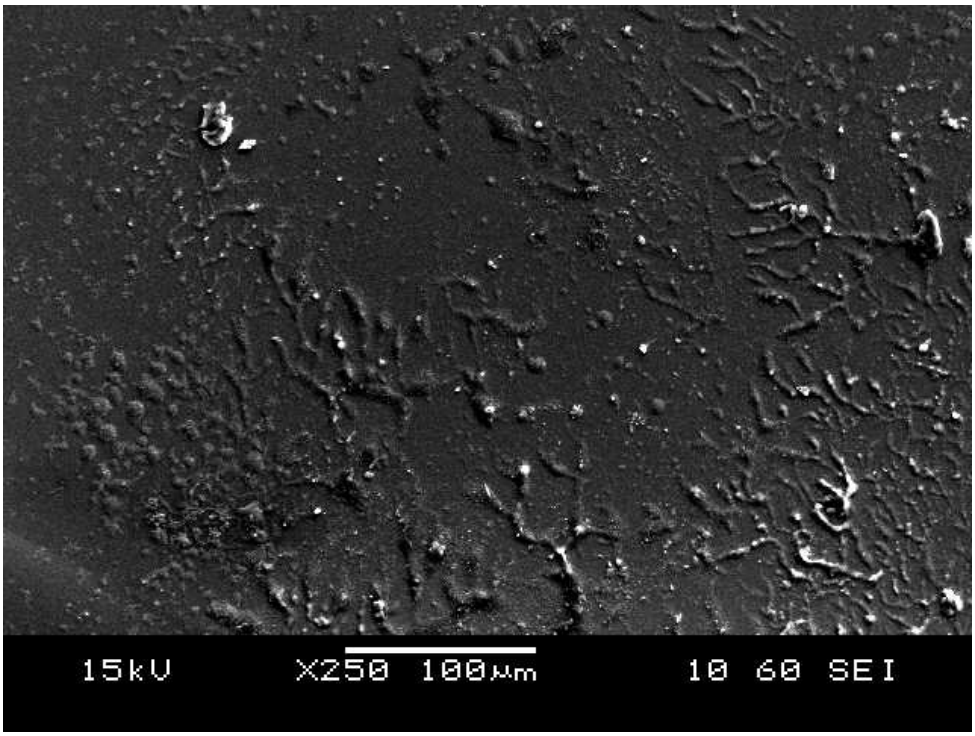
NaSi-0 kodlu Stookey ve arkadaşları tarafından üretilen cama ait SEM görüntüleri Şekil 4.2-4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.2: NaSi-0 kodlu numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.3: NaSi-0 kodlu numunede faz ayrışması-1



Şekil 4.4: NaSi-0 kodlu numunede faz ayrışması-2

Şekil 4.2'de mikroyapıdaki faz ayrışması görülmektedir. Fotoğrafın orta kısmında bulunan taneciğin analizi SiO_2 ve Na_2O'ce zengin, sodyum silikat ana cam matrisinden bir faz olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.3'de ise faz ayrışması ve tuz tanecikleri görülmektedir.

NaSi-0 numunesi Şekil 4.4'de önceki şekillerden daha geniş bir açıyla incelendiğinde kesitinin çoğu bölgesinde mikroyapıdaki faz ayrışması dikkati çekmektedir.

Cam kesitinden yapılan analizlerde camın içerisinde yer yer tuz kristallerinin bulunduğu görülmüştür.

4.1.2 NaSi-1 (sodyum silikat) numunesi:

NaSi-0 kodlu camın bileşimine sahip harman hazırlanarak üretilen cama fotokimyasal proses uygulanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

4.1.2.1 Görsel inceleme

Bu numunenin şekil 3.6'da belirtilen standart fotokimyasal proses öncesi ve sonrası değişimi görsel olarak incelenmiştir. Sözkonusu numunenin fotokimyasal prosesin ilk adımında, UV ışınla karşılaşması ardından renksiz formdan turuncu renge geçtiği görülmüştür.

Standart fotokimyasal proses dışında aynı numuneye farklı pozlama süresinin etkisini görmek amacıyla maskeleme yapılmıştır.

NaSi-1 numunesine uygulanan, standart dışı olarak tanımlanabilecek fotokimyasal proseste oda sıcaklığında 20 saniye maskeli ve 115 saniye maskesiz pozlanmıştır. 115 saniye pozlanan kısım kızıl-kahve rengine dönüşmüş, aynı numunenin 135 saniye pozlanan diğer kısmı ise koyu kızıl-kahve rengini almıştır.

Yine aynı numuneden alınan bir parça 180 saniye maskeli ve 20 saniye maskesiz pozlanmıştır. Numunede 180 saniye pozlanan kısım çok açık turuncu rengini alırken 200 saniye pozlanan kısım açık turuncu rengine dönmüştür.

Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal prosesten farklı olarak 75 saniye pozlanan numunenin II.ısıl işlem sırasında tavlama fırınında karşılaşılan problem sonucu sıcaklık kontrolsüz olarak 730 ^{o}C'ye kadar yükselmiş, bunun sonucunda numune deforme olmuştur. Aynı zamanda cam rengi kızıl-kırmızıya dönüşmüştür.

Şekil 4.5'de farklı ergitme süresi ve gümüş kalıcığı ile tartımı yapılan, standart fotokimyasal proses (Şekil 3.6) uygulanmış NaSi numuneleri görülmektedir.



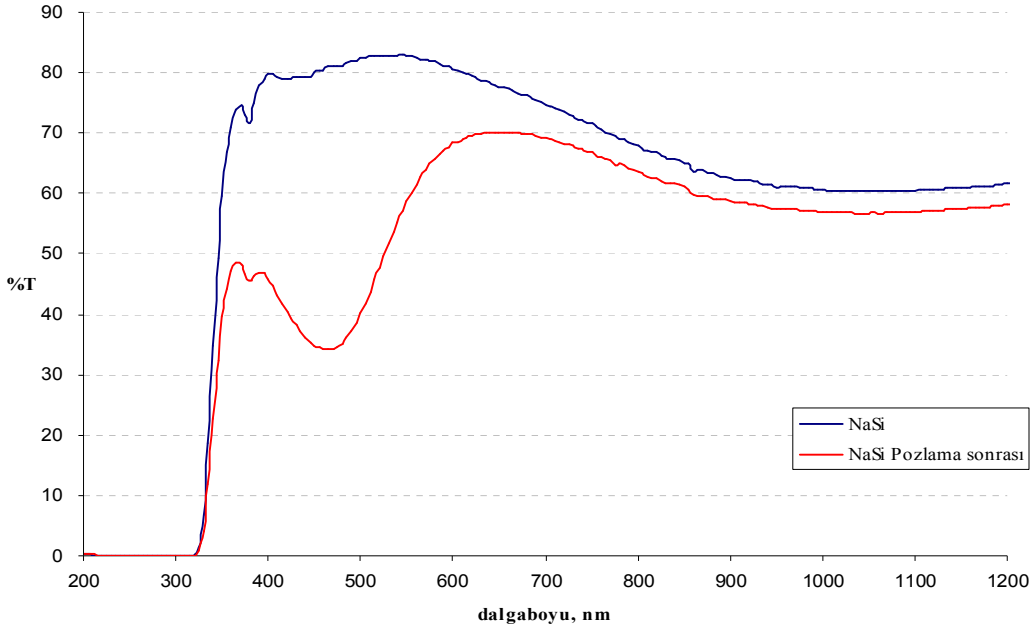
	NaSi-1a	NaSi-1b	NaSi-1c	NaSi-1d	NaSi-1e
Ergitme süresi, saat	5	5	3	3	2
Ag kalıcılığı,% *(teorik alınan)*	30	50	50	40	50

Şekil 4.5: Farklı ergitme süresi ve gümüş kalıcığı uygulanan NaSi numuneleri

Ergime süresinin kısalması, camda bulunan uçucu malzemelerden (Ag, F, Br) özellikle camda opalleşmeyi sağlayan florun miktarının artmasıyla, cam transparanlıktan opaklığa geçmiştir.

4.1.2.2 Spektroskopik analiz

NaSi-1 numunesinin pozlama öncesi ve şekil 3.6'da verilen (fotokimyasal prosesin ilk aşamasında 180 saniye maskeli, 20 saniye maskesiz UV pozlama yapılmış) fotokimyasal proses aşamaları sonrasına ait spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: NaSi-1 numunesine ait pozlama öncesi ve sonrası 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi(standart kalınlık: 10 mm)

NaSi-1 numunesinin Şekil 4.6'da pozlama sonrası görünür bölgede ışık geçirgenliğinin azaldığı, özellikle 400-600 nm arasında mavi ve yeşil renkleri absorbe ettiği, böylelikle turuncu renk aldığı görülmektedir. Tüm spektrumun aşağı kayması camın içeriğinde bulunan UV absorpsiyon özelliği bulunan malzemelerin solarizasyona uğraması ve cam geçirgenliğinin azalması nedeniyle gerçekleşmiştir.

Herhangi bir sıcaklıkta, hatta oda sıcaklığında, yapıdaki bazı bileşenlerin bulunmasıyla mor ötesi ışınların etkisi ile zamana bağlı olarak cam renginde değişim gözlenebilmektedir. ***Solarizasyon*** olarak tanımlanan bu değişim, söz konusu bölge radyasyonun etkisi ile bazı bileşenler arasındaki elektron transferine bağlı olarak yapıda meydana gelen değişiklikler sonucu ortaya çıkar ve cam üründe istenmeyen renk değişimlerine neden olur. Yapıdaki bu değişiklikler geri dönüşlüdür ve oluşan renk tekrar tavlama ile kaybolur.

Camda mevcut tüm iyonlar, yeterli enerji bulabildiklerinde elektron verici olarak davranabilirler. Fe, Ti, As, Sb, Mn ve Ce gibi minör bileşenleri bulunmayan camlarda solar radyasyondan yeterli enerji absorplanmadığı için, solarizasyon görülmez. Başka bir deyişle söz konusu iyonların olduğu cam uzun bir süre güneş

ışığına maruz kalınırsa cam rengi değişir yani solarizasyon olur [4]. Camın solarize olması indirgen ortamda ergitilmesi ile azaltılabilirken oksidan koşullardaki camda (örneğin $NaNO_3$ eklenmesiyle) artış gösterir. Işığa duyarlı cam bileşimi de içeriğinde bulunan oksidan malzemeler (Sb, Ce) nedeniyle yükseltgendir.

Yukarıda belirtildiği gibi, cam içerisinde belirli değerlikli iyonların bulunması nedeniyle değerlilikleri iyonize edici, yani aktinik, radyasyona maruz kalmasıyla iyonların değişebildiği bilinmektedir[4,6,13]. Örneğin, güneş ışığı ile mangan camının mor renginin değişmesi absorbe edilen ışık kuantının enerjisi ile Mn^{2+}'nin, bir elektronunun ayrılması sonucu Mn^{3+}'e dönüşmesine neden olur.

$$Mn^{2+} + h\nu \rightarrow Mn^{3+} + e^-$$

Açığa çıkan elektronun, Fe^{3+} in Fe^{2+} a indirgenmesinde harcanması mümkündür.

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Cam içerisinde Mn^{2+} oranının azalıp Mn^{3+} oranının artması, cam rengini koyulaştırır. Benzer reaksiyonlar diğer elementler için de söz konusu olabilir:

$$Fe^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$
$$V^{3+} + h\nu \rightarrow V^{4+} + e^-$$

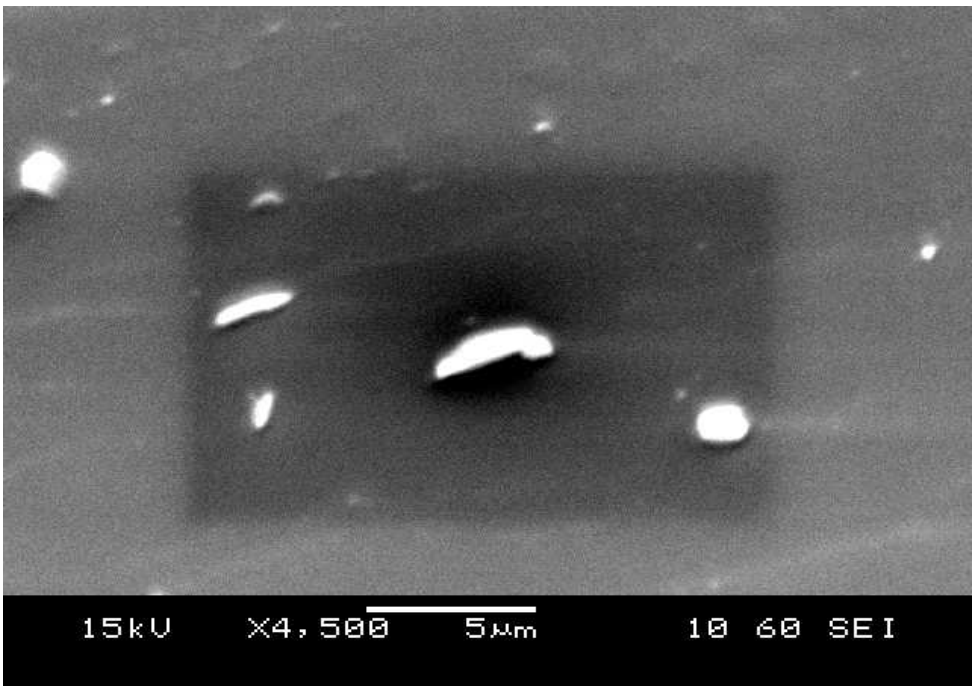
Burada hv bir ışık fotonudur.

Elektronları sabitleyerek yeni renk merkezlerinin oluşmasını önleyen maddelerin eklenmesiyle bazı fotokimyasal reaksiyonlar azaltılabilir veya önlenebilir. Ancak ışığa duyarlı cam çalışmasında bu istenen bir durumdur.

4.1.2.3 EDS ve SEM analizi

Yukarıda belirtilen çerçevede hazırlanan numunede çok miktarda habbe görülmüştür. Habbelerin bir kısmının içerisinde bulunan depozitler SEM yardımıyla incelendiğinde bunların fazla indirgenen gümüş kaynaklı olduğu, metalik gümüşün

bir kısmının da ergimeden cam içinde kaldığı, bunların da noktasal olarak camı renklendirdiği belirlenmiştir. (Şekil 4.7)



Şekil 4.7: NaSi-1 kodlu sodyum silikat matrisli numunenin fotokimyasal proses öncesi SEM görüntüsü.

Şekil 4.7'de yeralan parçacıkların yaklaşık %3 Ag içerdiği EDS analiziyle belirlenmiştir. Şekil 4.7'de fotoğrafın orta kısmında görülen dikdörtgen formunda koyu renkli bölüm EDS analizi sırasında camın elektron borbardımanından etkilenen kısmıdır. Cam gibi içeriğinde hafif ya da hareketli iyonlar bulunan malzemelerde EDS analizinde elektron borbardımanı sonucu bu iyonların hareket etmesi sonucu numunenin aynı noktasından analiz yapılamamaktadır.

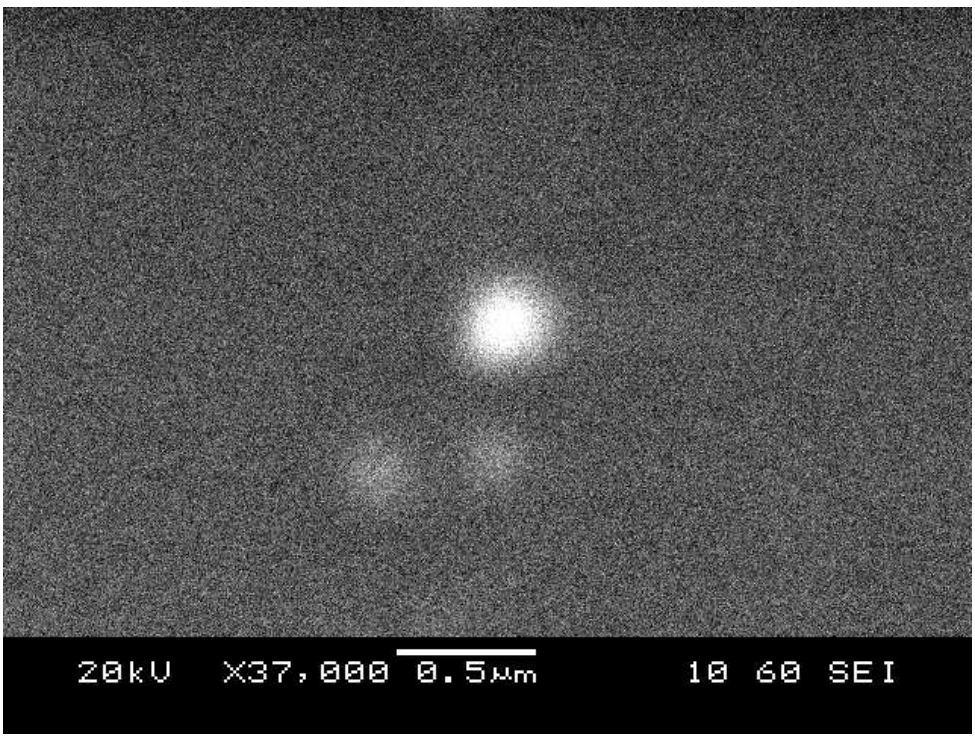
Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal prosesten farklı olarak 75 saniye pozlanan numuneye ait EDS analizi Çizelge 4.1'de ve SEM görüntüsü Şekil 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.1: NaSi-1 numunesinde Şekil 4.8'de görülen bölüme ait, fotokimyasal işlemden geçirilerek renklendirilmiş camda parçacık analizi (EDS)

	Ağırlık,%
O	46.72
Na	5.75
Al	1.11
Si	36.84
K	0.91
Zn	6.43
Br	2.24

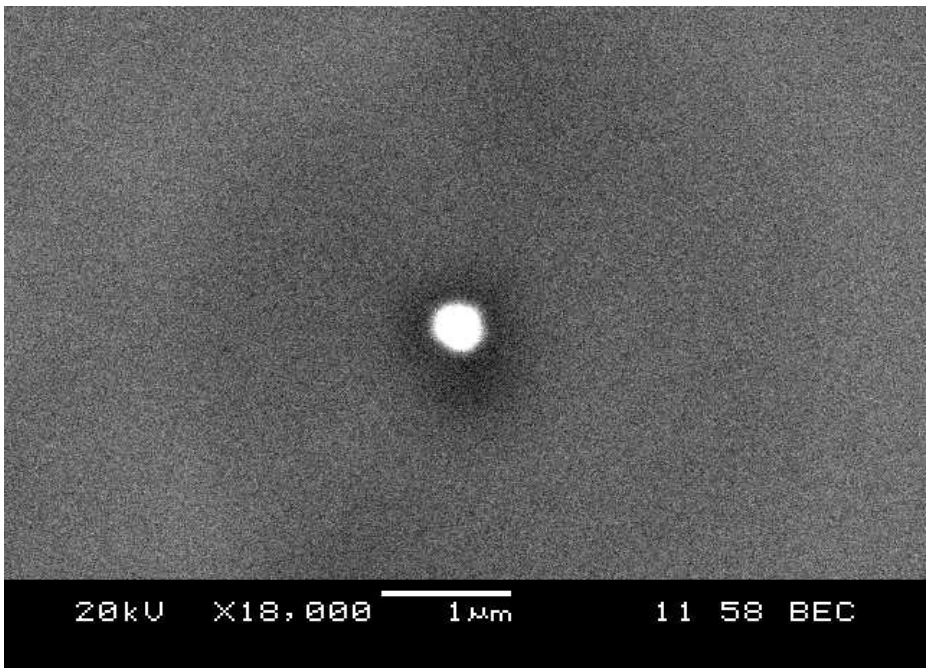
Şekil 4.8'de yeralan, Çizelge 4.1'de verilen EDS analiz sonucuna göre Ag miktarı analiz limitinin altında kalmış, buna karşın Zn ve Br ise camda olması gereken miktarın yaklaşık 2 katı olduğu görülmüştür.

Şekil 4.8'de yeralan SEM görüntüsünde renklenme üzerinde etkin olan parçacığın boyutunun yaklaşık 0.3 μm olduğu görülmektedir. Bu sonuç Çizelge 2.5 ile uyumludur.

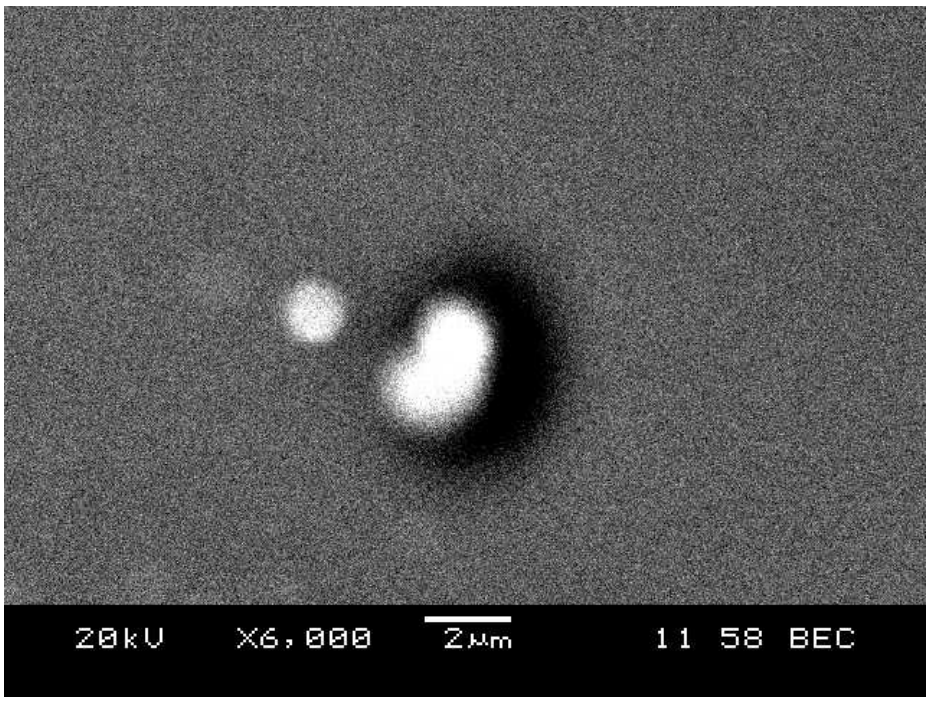


Şekil 4.8: NaSi-1 numunesinde renklendirilmiş bölümde bulunan parçacığın SEM görüntüsü

Şekil 4.9 ve 4.10'da yeralan SEM görüntüleri yine NaSi-1 numunesine aittir. Cam içerisinde bulunan parçacığın farklı boyutlarda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9: Işığa duyarlılık özelliği verilmiş NaSi-1 numunesinde turuncu renklendirilmiş bölümde yeralan parçacık -1



Şekil 4.10: Işığa duyarlılık özelliği verilmiş NaSi-1 numunesinde turuncu renklendirilmiş bölümde yeralan parçacık -2

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da yeralan görüntülerin analizi Şekil 4.8'de yeralan, çizelge 4.1'de verilen EDS analizinden farklı olmadığı için yalnızca Şekil 4.8'in analizi verilmiştir.

4.1.3 NaSi-2 ve NaSi-3 numuneleri

Bu deney grubunda sodyum silikat matrisli camlar değişik ergitme ve fotokimyasal proses süresi ile farklı teorik gümüş kalıcığında üretilmiş ve numunelerin ışık geçirgenliğindeki değişimleri incelenmiştir. NaSi-2 deneyinde 2 saatlik ergime ardından numune fırından çıkarılıp ufak parçalara ayrılmış (kırılmış) ve tekrar 1450 ^{o}C'deki fırında, 3 saat eritilmiştir. Şekillendirme rulo kullanılmayarak, 200^{o}C sıcaklığa ısıtılmış tablaya dökülerek serbest yayılımla yapıldığı için Fe_2O_3 kirlenmesi düşük düzeyde kalmıştır. Harman redoksunda daha önce de söz edildiği gibi indirgen malzeme etkisi olan SnO miktarı azaltılmıştır. Bölüm 3.3.1.1'de açıklandığı gibi, yapılan değişiklikle gümüşün zamanından önce ve aşırı derecede indirgenmesi engellenmiştir.

NaSi-3 kodlu ergitişte süre 2 saate düşürülmüş, bu nedenle camda uçucu malzemelerin kalış miktarı arttırılmıştır. Ayrıca NaSi-2 ergitişine göre harmanda teorik Ag kalıcılığı %50'den %30'a indirilerek camda kalacak Ag miktarı arttırılarak hammadde tartımı yapılmıştır.

Ergitme süresinin 5 (2+3) saatten 2 saate düşürülmesi nedeniyle NaSi-2 kodlu numune saydam iken NaSi-3 kodlu numune, camda opalleşmeyi sağlayan florun kalıcılığının da artmasıyla, opalleşmiştir.

NaSi-3 numunesine Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses ardından farklı işlemler de yapılmıştır. Bunun dışında, sıcaklık etkisini görmek amacıyla farklı koşullarda deneyler devam etmiştir. Birinci ısıl işlemdeki 520 ^{o}C sıcaklık önce 600 ^{o}C'ye, daha sonra 650 ^{o}C ve 680 ^{o}C'ye arttırılarak sıcaklık artışının NaSi-3 numunesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın 600-650 ^{o}C arası olduğu durumda camda farklılık görülmemiştir. Ancak, tekrarlanan deneylerle sıcaklığın 650 ^{o}C'den 680 ^{o}C'ye yükseltilmesiyle camın opalleştiği görülmüştür. NaSi-3 numunesinde de 650 ^{o}C'den 680 ^{o}C'ye yükselişte cam opalleşmiştir.

NaSi-2 numunesinde cam harmanı hazırlanıp 2 saat 1450 ^{o}C'de ergitildikten sonra fırından çıkarılıp camın homojenleşmesine yardımcı olmak amacıyla kırılarak tekrar 1450 ^{o}C'de 3 saat ergitilmiştir. Fırından çıkarılıp serbest yayılarak şekillendirilen numune 580 ^{o}C'de tavlanmıştır. Daha sonra standart fotokimyasal proses dışında, aynı numunede pozlama süresinin etkisin görmek için deneyler yapılmıştır. Oda sıcaklığında 140 saniye, ardından 180 ^{o}C'de 43 saniye pozlanan numune 450 ^{o}C'de 15 dakika ve 520 ^{o}C'de 1 saat bekletilmiştir. Burada seçilen süreler için Çizelge 2.5'den yararlanılmıştır. Ardından fırın sıcaklığı 300 ^{o}C'ye düşürülerek 6 dakika daha bu sıcaklıkta pozlanmıştır. Numunede tüm pozlama süresince numune tutucu olarak kullanılan refrakter malzemenin iç kısmında kalan bölüm renksiz/açık kızıl, doğrudan UV ışınıyla karşılaşan kısımsa kızıl renklenmiştir. Burada uygulanan sıcaklık ve süreler Çizelge 2.3'de verilen değerlerin içerisinde ve Çizelge 2.5 ile uyumludur.

4.2 Soda-kireç matrisli camların karakterizasyonu

Sodyum silikat matrisli ışığa duyarlı camların ticari düzcam bileşimine uyarlanması için soda-kireç matrisine geçilmiştir.

4.2.1 SLS-3 numunesi

Bu numunede gümüş kalıcılığı %30 kabul edilip, afinasyonu iyileştirmek amacıyla kompozisyona %1 Cl eklenmiştir.

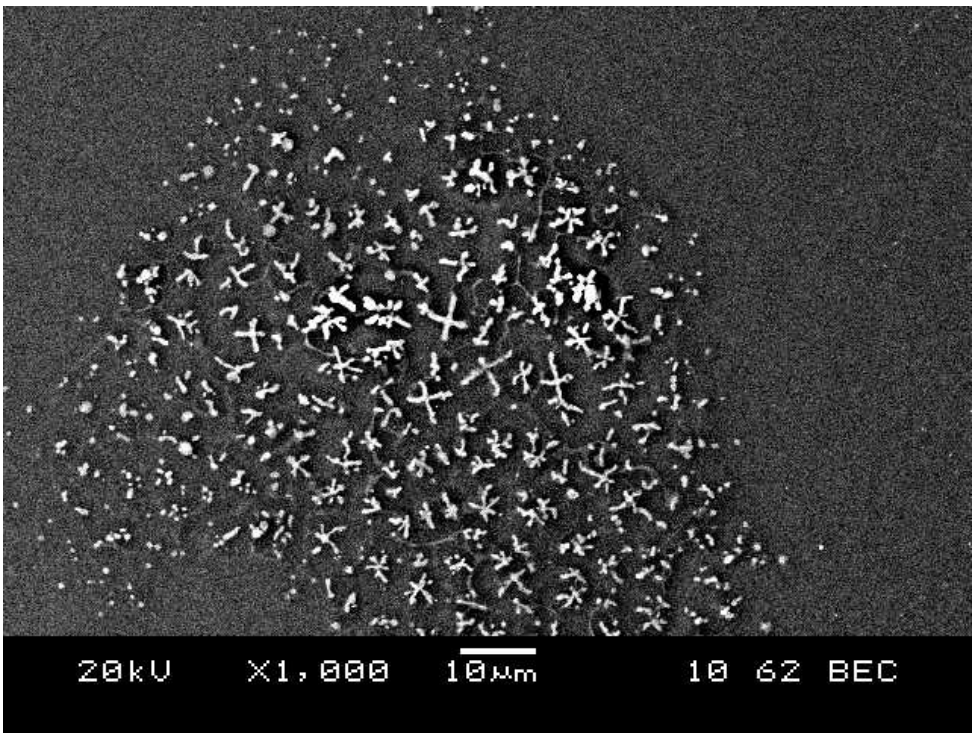
4.2.1.1 Görsel inceleme

Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses uygulanan numunede renkli kısım görülmemiş, camın tamamı renksiz kalmıştır.

Numunede farklı pozlama süresinin etkisini görmek amacıyla aynı numune oda sıcaklığında 30 saniye daha pozlanmıştır. Ardından 450 ^{o}C'de 15 dakika ve 680 ^{o}C'de 1 saat ısıl işlem uygulanan numune 300 ^{o}C'de 2 dakika daha UV pozlanmıştır. Numunede tüm pozlama süresince numune tutucu olarak kullanılan refrakter malzemenin iç kısmında kalan bölüm renksiz/açık kızılkahve, doğrudan UV ışınıyla karşılaşan kısımsa kızılkahve renkli opale dönüşmüştür.

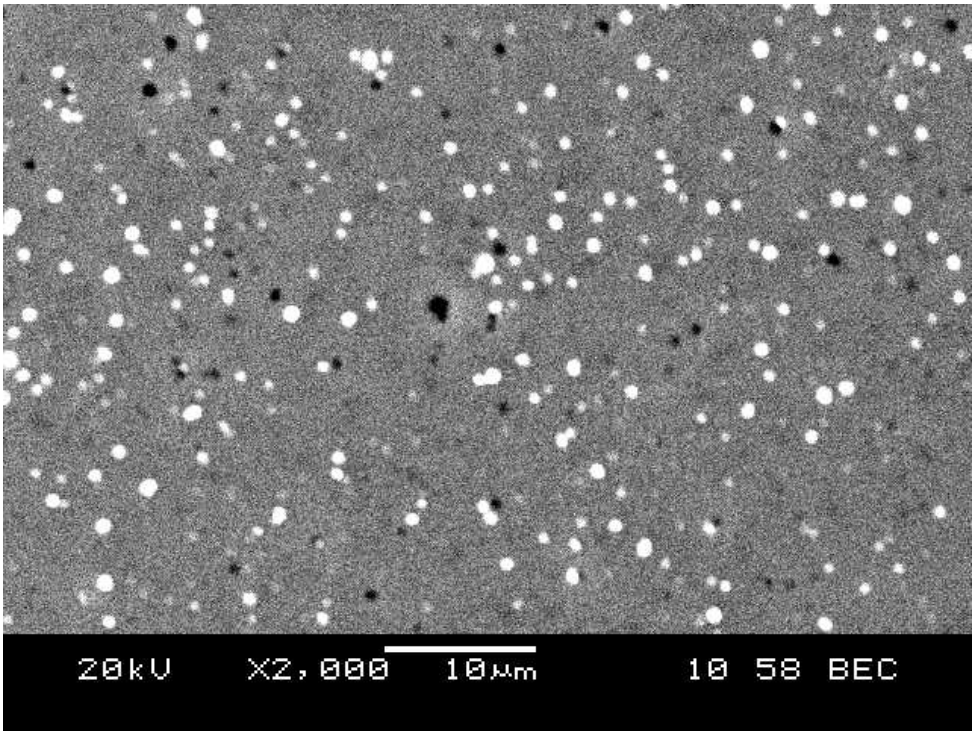
4.2.1.2 EDS ve SEM analizi

Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proseste hiçbir değişikliğe uğramayan numuneye bölüm 4.2.2.1'de anlatılan fotokimyasal proses uygulanmıştır. Bu işlem sonrası numunenin mikroyapısı ve içeriğinde oluşan tuz kristalleri Şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11: Işığa duyarlılık özelliği verilmiş SLS-3 numunesinde renklendirilmiş bölümde NaCl partikülleri

Işığa duyarlılık özelliği verilmiş camda kızıl-kahve renkli opal kısmın SEM görüntüsü Şekil 4.12'de, analizi ise Çizelge 4.2'de görülmektedir.

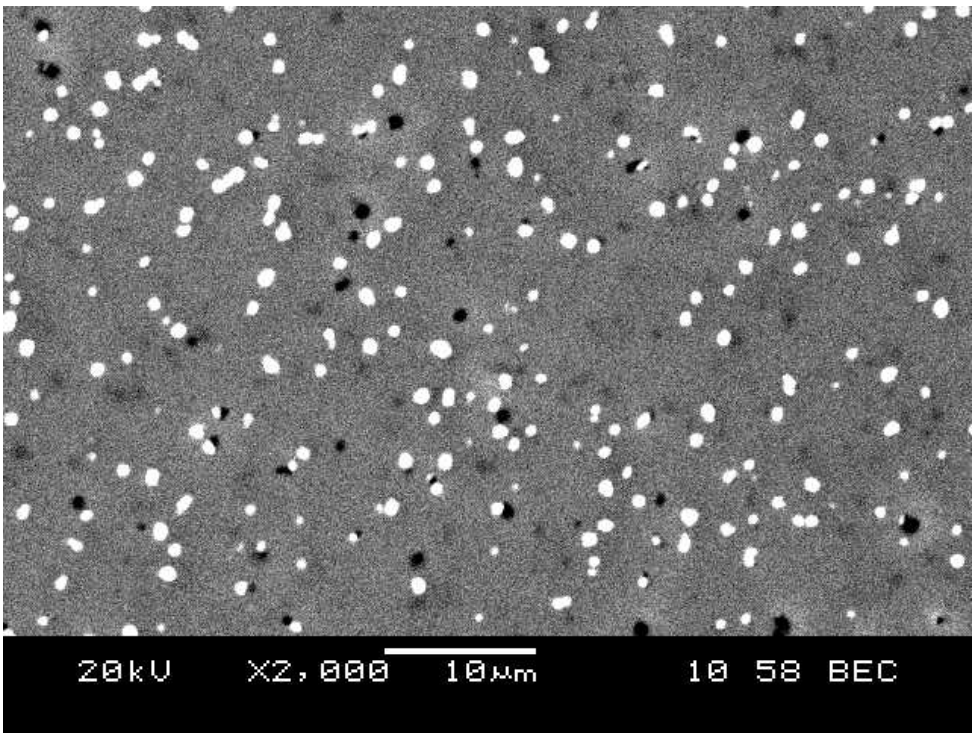


Şekil 4.12: Işığa duyarlılık özelliği verilmiş SLS-3 numunesinde kızılkahve renkli opalleşmiş bölüm

Kızılkahve renkli kısmın EDS analizi Çizelge 4.2'de yeralmaktadır.

Çizelge 4.2: SLS-3 numunesi kızılkahve renkli kısmının EDS analizi

Element	Ağırlık, %
O	47.41
F	0.84
Na	6.44
Al	3.97
Si	35.13
S	0.10
Zn	5.76
Sb	0.15
Ce	0.20



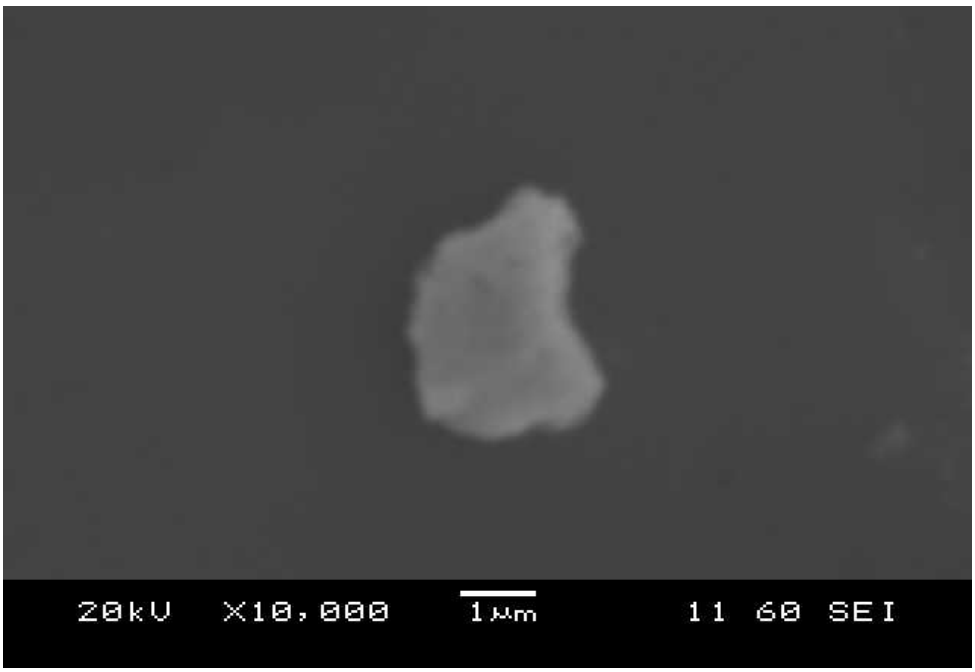
Şekil 4.13: Işığa duyarlılık özelliği verilmiş SLS-3 numunesinde beyaz renkli opalleşmiş bölüm

Pozlama sırasında refrakter tutucu iç kısmında yeralan (maske altında kalan) beyaz opal bölümde görülen beyaz renkli taneciklerin Ce bakımından zengin olduğu belirlenmiştir. Beyaz renkli kısmın EDS analizi Çizelge 4.3'de yeralmaktadır

Çizelge 4.3: SLS-3 numunesi beyaz kısmının EDS analizi .

Element	Ağırlık, %
O	45.09
F	1.04
Na	6.63
Al	3.67
Si	32.63
Ca	0.18
Zn	5.72
Sb	0.35
Ce	4.69

Şekil 4.14'de opal camda bulunan bir partikül görülmektedir. Bu partikülün Ce içeriği Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi çok yüksektir. Camın içerisinde bulunan CeO_2'in opalleşme üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14: SLS-3 numunesinde beyaz renkli opal kısımda partikül boyutu yaklaşık 1 μ civarında olup Ce içeriği çok yüksek.

Çizelge 4.4: Şekil 4.14'de görüntüsü yeralan partikülün EDS analizi .

Element	Ağırlık, %
O	36.39
F	0.64
Na	6.89
Al	2.83
Si	22.62
Zn	6.18
Ce	24.44

4.2.2 Praseodmiyum oksit ve neodmiyum oksit içeren camlar

Çizelge 3.6'da bileşimleri verilen SLS-4, 5 ve 6 no.lu numuneler oksit formunda sırasıyla praseodmiyum, neodmiyum ve praseodmiyum ile neodmiyumu camda birlikte içeren numuneler olup Şekil 3.6'da yeralan fotokimyasal proses uygulanmıştır.

4.2.2.1 Görsel inceleme

SLS-4 (Pr_2O_3:%0.04) numunesi renksiz olup camın kalınlaştığı bölgede hafif sarımsılık görülmektedir.

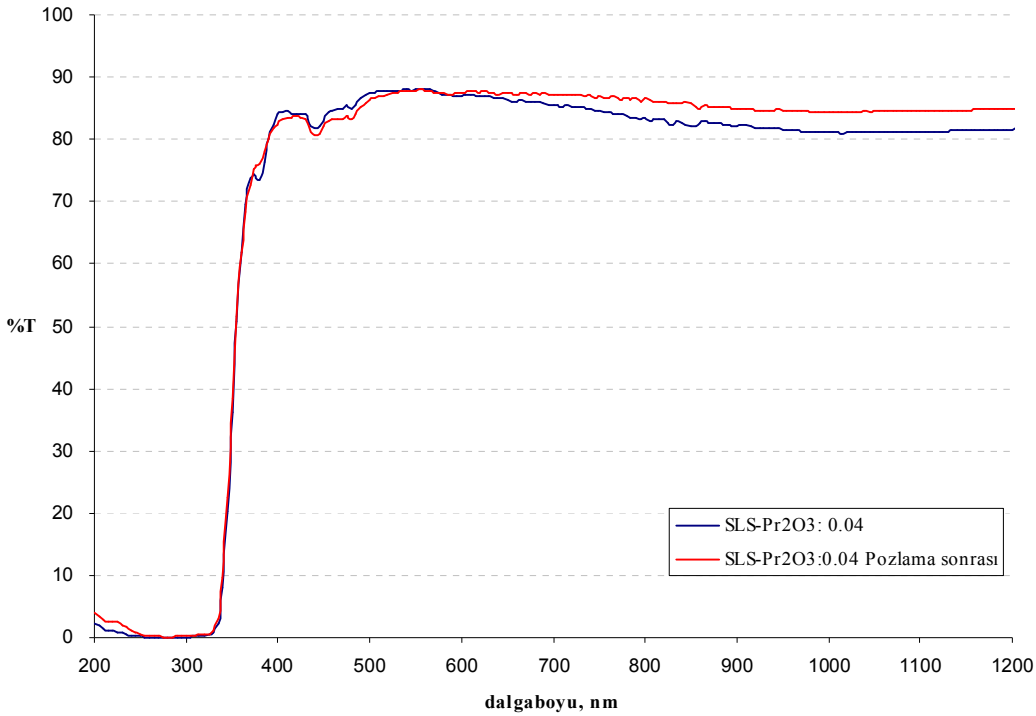
SLS-5 (Nd_2O_3:%0.06) numunesi renksiz olmasına karşın, cam kalınlığının artışıyla, içeriğinde bulunan Nd_2O_3 etkisiyle hafif lila renk dikkati çekmektedir.

SLS-6 (Pr_2O_3:%0.04 +Nd_2O_3:%0.04) ergitiş numunesi de yine renksiz ancak içeriğinde bulunan lantanidlerin etkisiyle hafif yeşilimsidir.

4.2.2.2 Spektroskopik analiz

SLS-4 numunesine ait spektrum Şekil 4.15'de yeralmaktadır.

Pr_2O_3'un maksimum absorpsiyonunun bulunduğu 440 nm'de camın %geçirgenlik değerinin azalmış olduğu, absorpsiyonunun arttığı görülmektedir.



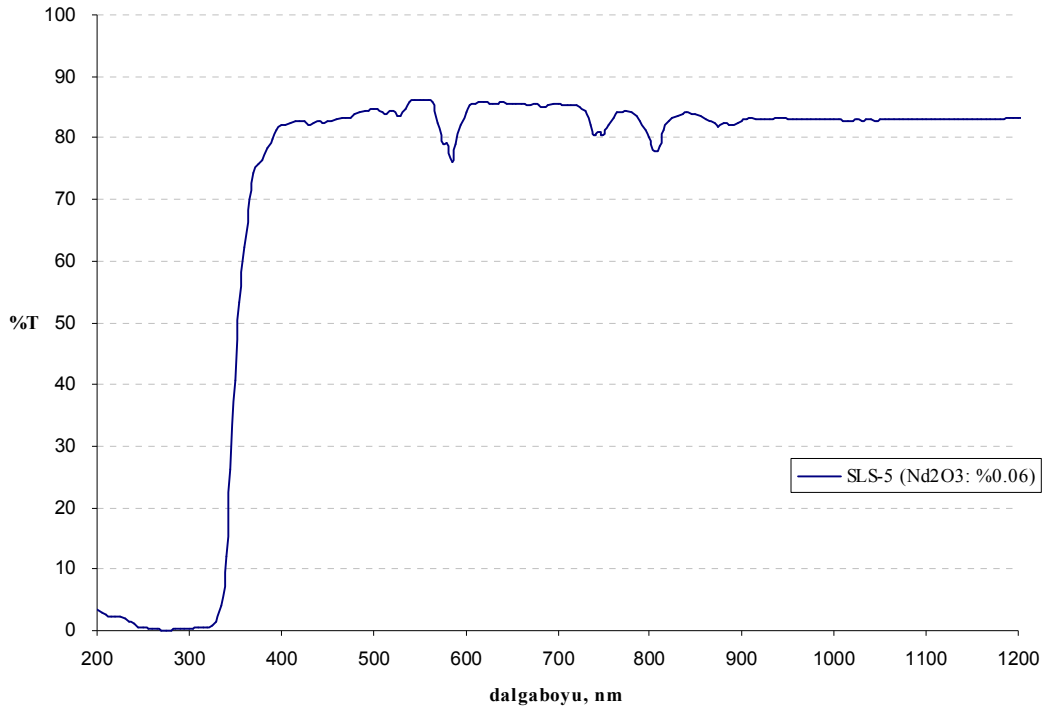
Şekil 4.15: SLS-4 numunesine ait pozlama öncesi ve sonrası 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi (standart kalınlık: 10 mm)

.

Bu numunede Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses sonrası camdaki Pr_2O_3'un maksimum absorpsiyonunun bulunduğu 440 nm'den başlayan, bu dalga boyundaki kadar güçlü olmasa da absorpsiyonunun bulunduğu 482, 469 ve 588 nm'ye kadar devam eden absorpsiyonun artması sonucu camda renklenme hafif artmıştır.

Burada ilgi çekici başka bir durum da fotokimyasal proses sonrası camda bulunan Fe^{2+} değerinin azalması ve bunun cam renginin sararması üzerinde etkisi olmasıdır. Camda solarizasyonun etkilerinin incelendiği daha önceki çalışmalarda soz konusu değişimin camın içeriğinde bulunan CeO_2 yardımıyla oluştuğu belirlenmiştir [4, 6].

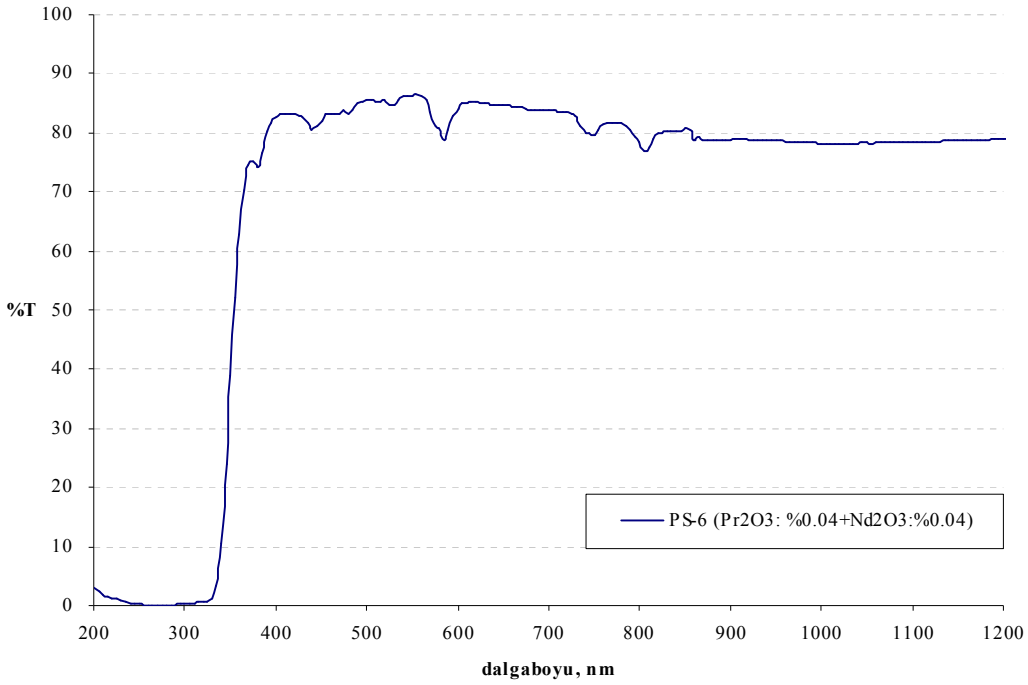
SLS-5 numunesinin spektrumu Şekil 4.16'da görülmektedir. Burada Nd_2O_3'in görünür bölgede maksimum absorpsiyona sahip olduğu 584 nm dalgaboyunda camın absorpsiyon miktarının arttığı açıkca görülmektedir.



Şekil 4.16: SLS-5 numunesine ait pozlama sonrası, 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi(standart kalınlık: 10 mm)

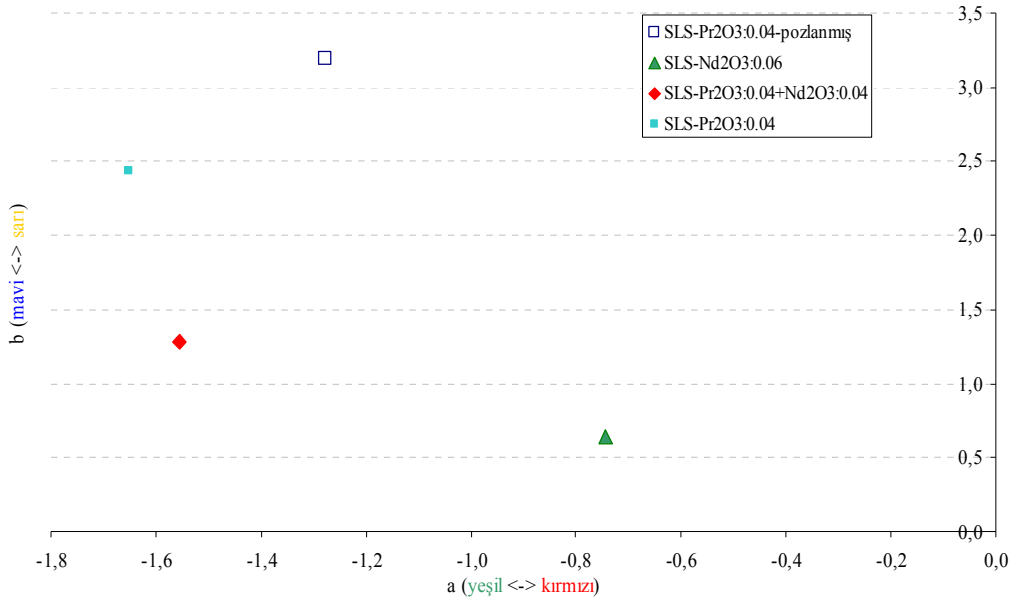
SLS-5 deneysel numunesinin Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses sonrası rengi sararmış, mavimsiliği azalmıştır. Nd_2O_3'in soda-kireç camlarında lila renge neden olduğu bilinmektedir.

SLS-6 numunesinin içeriğinde bulunan Pr_2O_3 ve Nd_2O_3 nedeniyle cam rengi çok hafif yeşilimsi olmuştur. Praseodmiyum camda yeşil renk, neodmiyum ise mavi-morumsu kırmızı renge neden olmaktadır. Her iki lantanidin de camdaki demiroksit miktari düşük olan (<%0.100) renksiz cam için kullanım sınırına yaklaşıldığı görülmektedir. Bu numuneye ait 10 mm standart kalınlığa dönüştürülerek çizilen spektrum Şekil 4.17'de yeralmaktadır.



Şekil 4.17: SLS-6 kodlu numuneye ait 200-1200 nm dalgaboyu arası %geçirgenlik değerinin değişimi(standart kalınlık: 10 mm)

Pr_2O_3 ve/ya Nd_2O_3 içeren camların L.a.b. renk diagramındaki konumları Şekil 4.18'de verilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi Pr_2O_3 içeren soda-kireç matrisine sahip camlar yeşilimsi, Nd_2O_3 içeren camlar ise mavi-morumsu renge sahiptir. L.a.b diagramında bu lantanidlerin etkileri görülmektedir.



Şekil 4.18: SLS-4 numunesinin fotokimyasal öncesi ve sonrası, SLS-5 ve SLS-6 numunelerinnin fotokimyasal proses sonrasına ait renk değerlerinin L.a.b. diagramındaki konumları (standart kalınlık: 10 mm)

Şekil 4.18'de görüldüğü üzere, SLS-4 numunesinde fotokimyasal proses sonrası cam rengi sararmıştır. Nd_2O_3 içeren soda-kireç matrisli camların renklerinin mavimsi lila tonunda olması SLS-5 ve SLS-6 numunelerinin renklerinin SLS-4 numunesine göre daha az sarı, daha mavi olmasına neden olmuştur.

4.2.3 Holmiyum oksit içeren numuneler

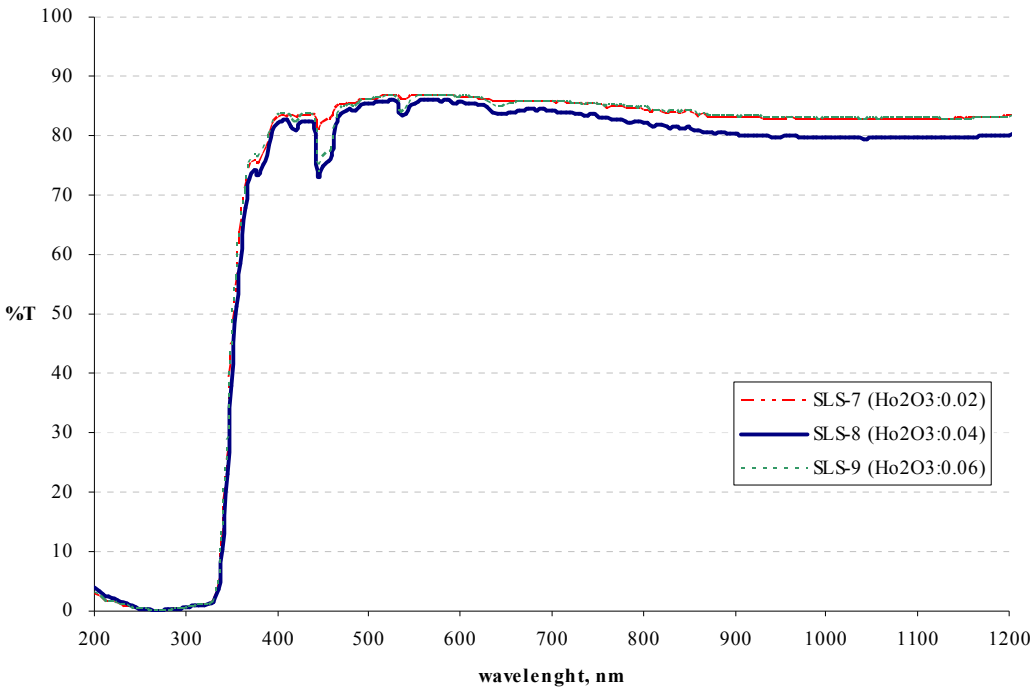
4.2.3.1 Görsel inceleme

Bu seride yeralan, Ho_2O_3 içeren tüm numunelerde fotokimyasal proses öncesi ve sonrasında görsel farkedilecek derecede renk değişimi görülmemiş, renksiz olarak kalmıştır.

4.2.3.2 Spektroskopik inceleme

Numunelerde teorik olarak hedeflenen Ho_2O_3 farkları Şekil 4.19'da açıkca görülmektedir. Ho_2O_3'in en yüksek absorpsiyona sahip olduğu 445 nm dalgaboyunda Ho_2O_3 artışına paralel olarak %geçirgenlik grafiği aşağıya kaymış, yani bu noktalarda absorpsiyonu artmıştır.

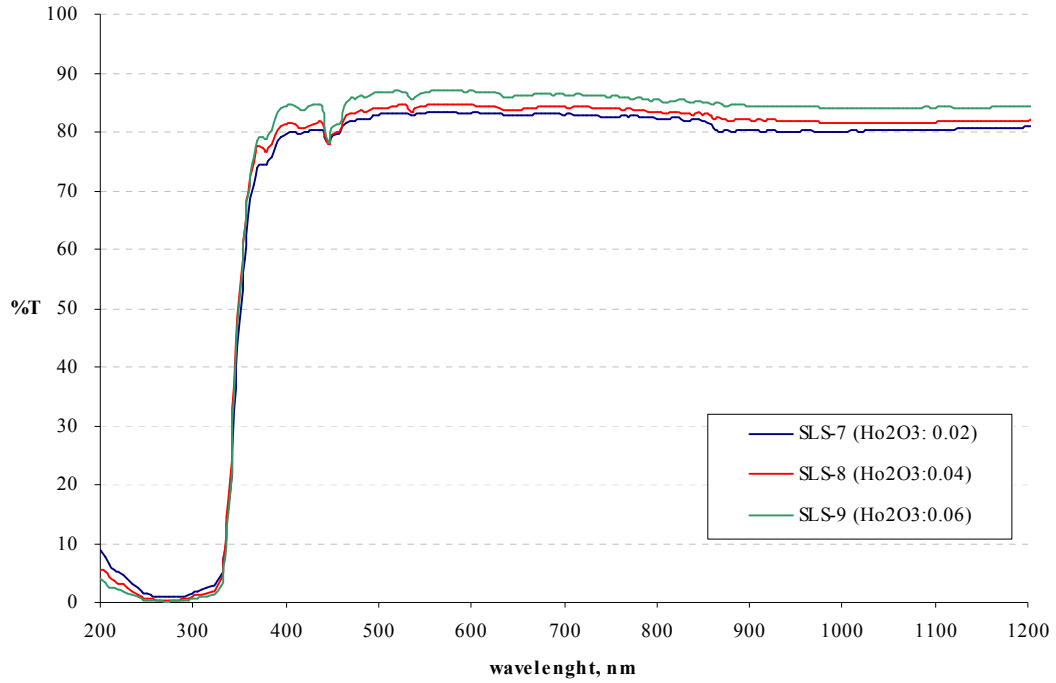
Ce_2O_3 ve Er_2O_3'ten sonra spektrumun UV bölgesinde en yüksek absorpsiyona sahip olan Ho_2O_3'in fotokimyasal proseste uygulanan UV ışınından etkilenmesi beklenmesine karşın uygulama sonrası etkinin düşük düzeyde kaldığı görülmüştür. Buna neden olarak, Ce_2O_3 ve Er_2O_3'in UV bölgedeki absorpsiyon katsayılarının Ho_2O_3'den yüksek olduğu (UV bölgede lineer absorpsiyon katsayısı, Er_2O_3'in (379 nm'de) 1.10, Ho_2O_3'in (361 nm'de) 0.36), bunun da fotokimyasal proses sonucunu etkilediği belirlenmiştir.



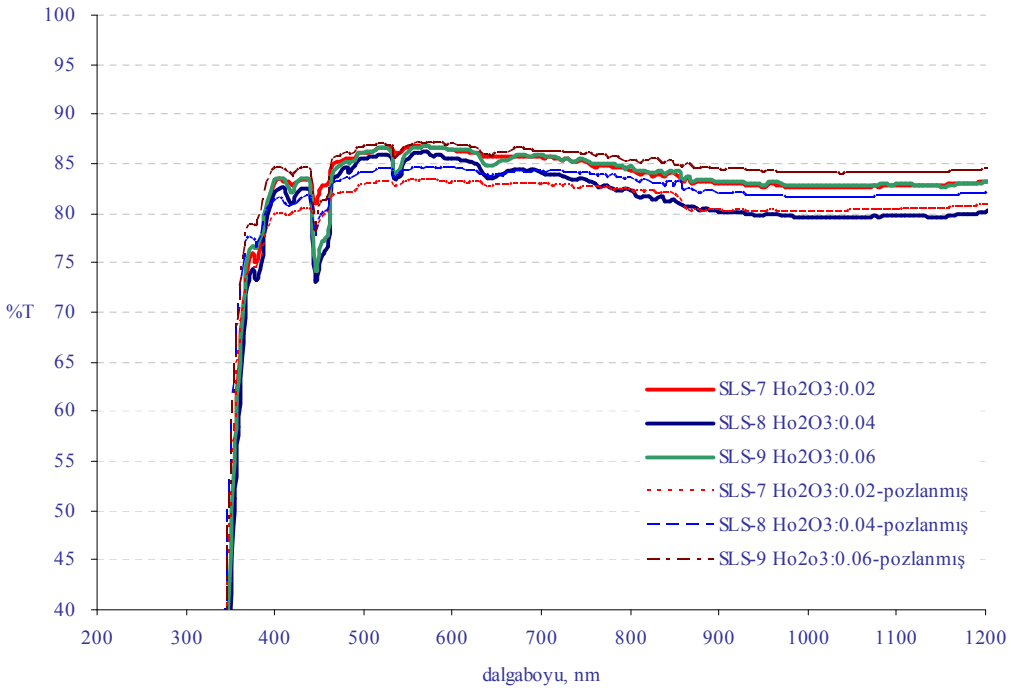
Şekil 4.19: Fotokimyasal proses öncesi farklı Ho_2O_3 miktarlarına sahip numunelerin %geçirgenlik değerinin dalgaboyuna göre değişimi (standart kalınlık: 10 mm)

Şekil 4.19'da Ho_2O_3 teorik bileşimle paralel olarak maksimum lineer absorpsiyon katsayısının olduğu 445 nm dalgaboyundaki absorpsiyon artışı görülmektedir.

Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses sonrası tüm Ho_2O_3 içeren numunelerin spektrumları Şekil 4.20'de verilmiştir.



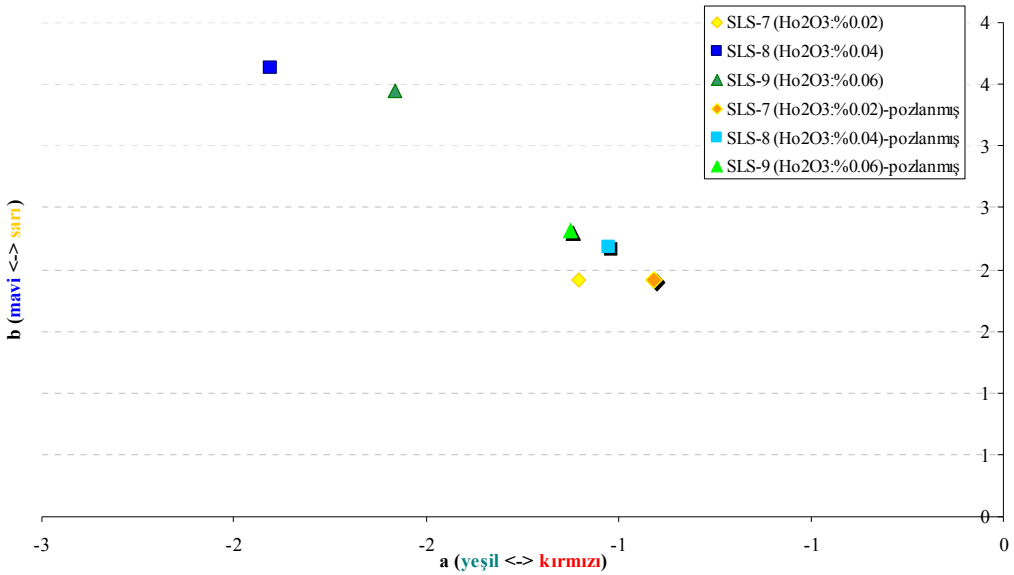
Şekil 4.20: Ho_2O_3 içeren numunelerin fotokimyasal proses sonrası spektrumları(standart kalınlık: 10 mm)



Şekil 4.21: Ho_2O_3 içeren numunelerin fotokimyasal proses öncesi ve sonrası spektrumları (farklı skalada) (standart kalınlık: 10 mm)

Şekil 4.21'de daha detaylı görüldüğü üzere, SLS-7 (Ho_2O_3:%0.02) numunesinin UV pozlama sonrası %geçirgenlik değerinin azaldığı, diğer 2 numunede ise arttığı görülmektedir. Göz ile fark edilmeyen bu değişim spektroskopik analizle belirlenebilmiştir. Ancak, sözkonusu değişim bu çalışmada amaçlanan miktardan düşüktür.

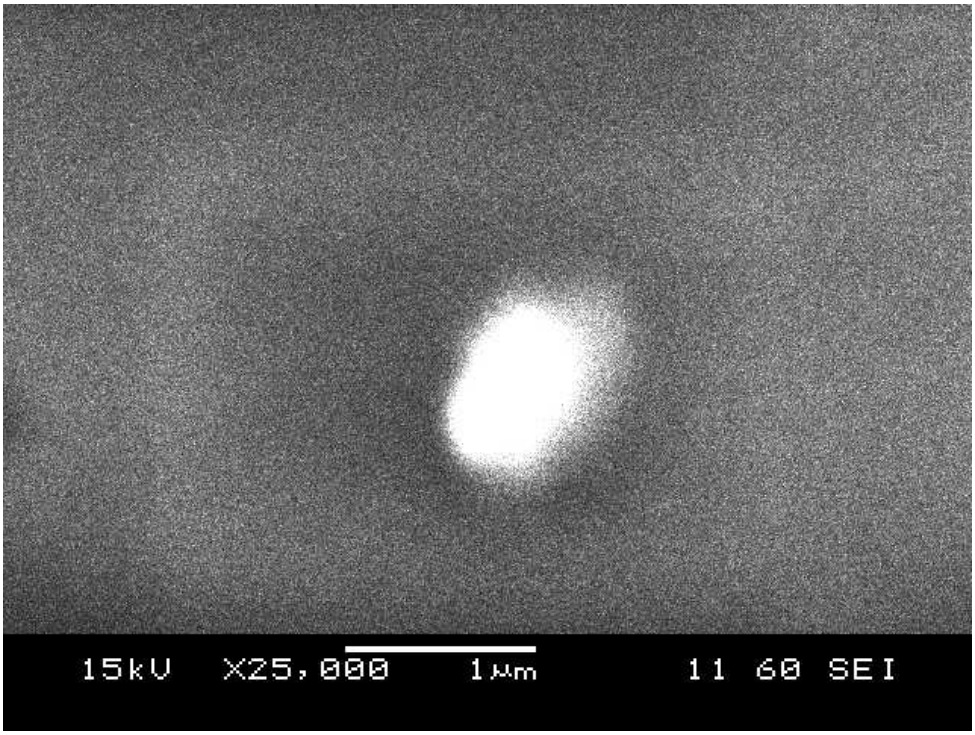
Şekil 4.22'de fotokimyasal proses öncesi ve sonrası numunelerin L,a,b diagramındaki konumları görülmektedir. Ho_2O_3 artışıyla camın geçirgenliğinin ve %parlaklık değerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.22: Ho_2O_3 içeren numunelerin fotokimyasal proses öncesi ve Şekil 3.6'da verilen adımların uygulaması sonrası renk diagramındaki konumları.

4.2.3.3 EDS ve SEM analizi

SLS-8 (Ho_2O_3:%0.04) numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi aşağıda verilmektedir. Şekil 4.23'de yeralan Ho partikülün EDS analizi Çizelge 4.5'de verilmektedir.



Şekil 4.23: SLS-8 numunesinde Holmiyum partikülü.

Çizelge 4.5: Şekil 4.23'de yeralan SLS-8 camında Ho partikülünün EDS analizi

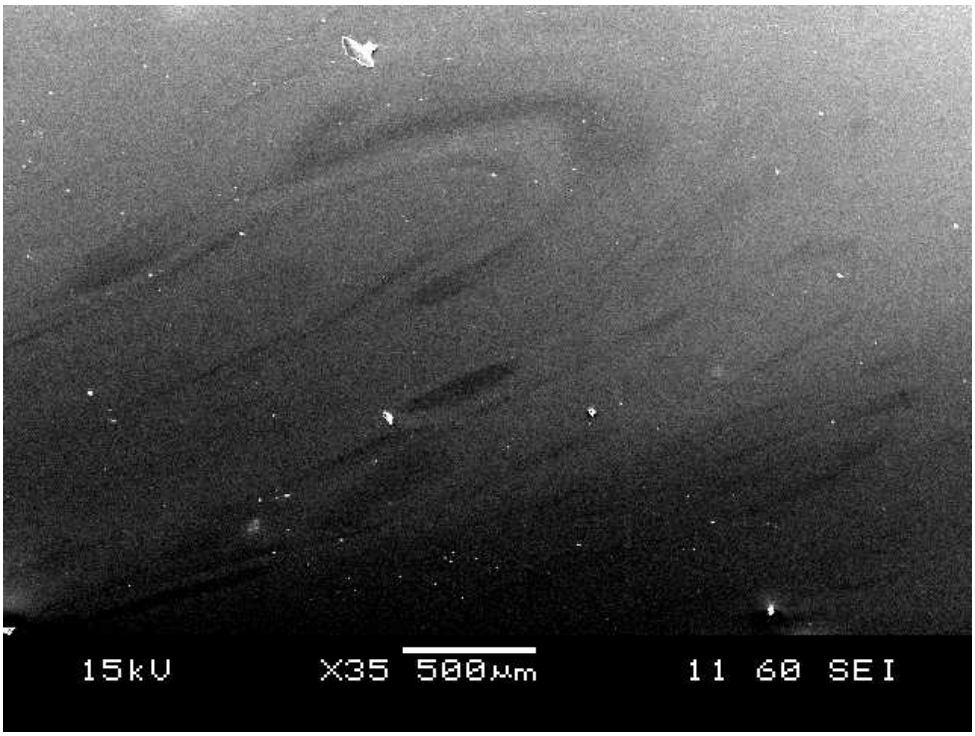
	Ağırlık,%
O	44.70
Na	5.34
Mg	1.90
Al	4.48
SiO_2	28.99
Cl	0.74
Ca	8.15
Zn	5.84
Ag	0.00
Ce	0.15
Ho	0.47

Çizelge 4.5'de %0.04 Ho_2O_3 içeren SLS-8 numunesinde şekil 4.23'de görüntüsü yeralan SEM incelemesinde seçilen bir partikül analizlenmiş ve camın genelinin aksine Holmiyumca zengin olduğu görülmüştür. Aynı numunenin genel görünümünden analiz Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6: SLS-8 camı genel görünümünden EDS analizi.

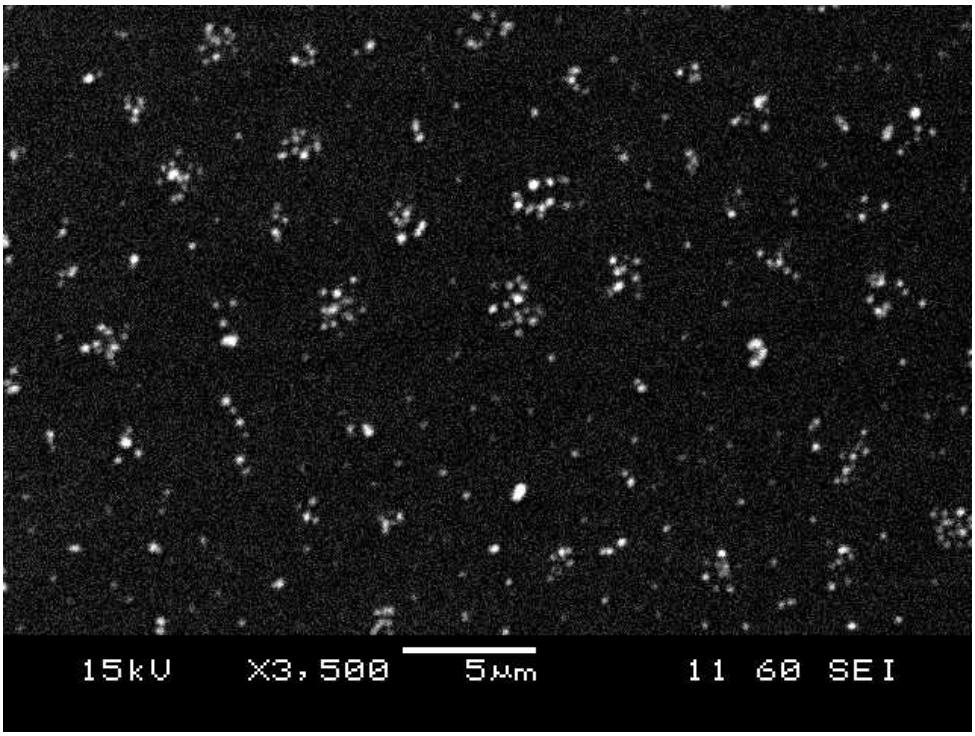
	Ağırlık,%
O	45.48
Na	6.90
Mg	1.84
Al	1.47
Si	32.20
Cl	0.33
Ca	6.48
Zn	5.11
Ag	0.00
Ce	0.05
Ho	0.14

SLS-8 numunesinde inhomejen olduğu görülen bölge belirlenmiştir. Bu bölgeye ait SEM görüntüsü şekil 4.24'da verilmiştir.



Şekil 4.24: SLS-8 numunesi içerisinde homojen olmayan dağılım

Şekil 4.25'da yeralan SEM görüntüsünde koyu renkli bölgenin analizi Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.25: SLS-8 numunesinden genel görünüm

Şekil 4.25'de açık renkli bölgeler faz ayrışması sonucu meydana gelmiştir.

Çizelge 4.7: Şekil 4.25'de yeralan SLS-8 numunesinin koyu ve açık renkli bölgenin EDS analizleri.

	Bileşik% *Koyu renkli bölge*	**Bileşik%** *Açık renkli bölge*
O	45.68	46.89
F	0.28	0.44
Na	6.68	6.74
Mg	1.16	1.94
Al	3.26	0.59
Si	33.27	34.85
Cl	0.16	0.38
K	0.25	0.00
Ca	4.28	7.52
Br	4.75	0.42
Ag	0.00	0.00
Ce	0.07	0.04
Ho	0.17	0.17

Çizelge 4.7'den anlaşılacağı üzere, Şekil 4.25'de yeralan koyu ve açık renk bölgelerin Br oranlarındaki fark yanısıra faz ayrışması nedeniyle mikroyapıda bu görünümün oluştuğu düşünülmektedir.

4.2.4 Erbiyum oksit içeren numuneler

4.2.4.1 Görsel inceleme

SLS-10 (Er_2O_3:%0.04) numunesi renksizdir. Bu numunede kullanılan Er_2O_3 miktarı ticari camlarda demiroksit kirlenmesi nedeniyle oluşan yeşilimsi rengin giderilmesi için camın fiziksel renksizleştirilmesi amacıyla kullanılan miktar seviyesidir.

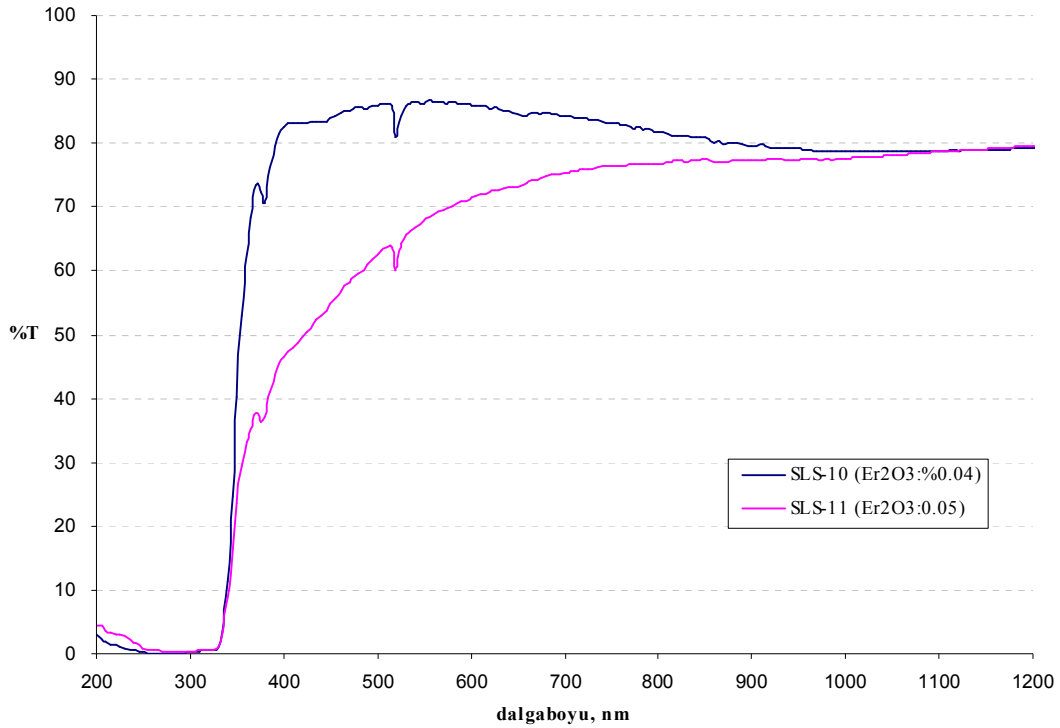
Daha sonraki numunelerde Er_2O_3 miktarı arttırılmıştır. Er_2O_3 soda-kireç matrisinde camda pembemsi renge neden olmaktadır. SLS-11 (Er_2O_3:%0.05) numunesinde fotokimyasal proses sonrası camda hafif opaklaşma başlamış, ancak renkte pembeleşme görülmemiştir.

SLS-12 (Er_2O_3:%0.06) numunesinde ise fotokimyasal proses sonrası opak olması nedeniyle geçirgenlik analizi yapılamamıştır. Sözkonusu numunede, Er_2O_3 artışıyla renk pembeye kaymıştır.

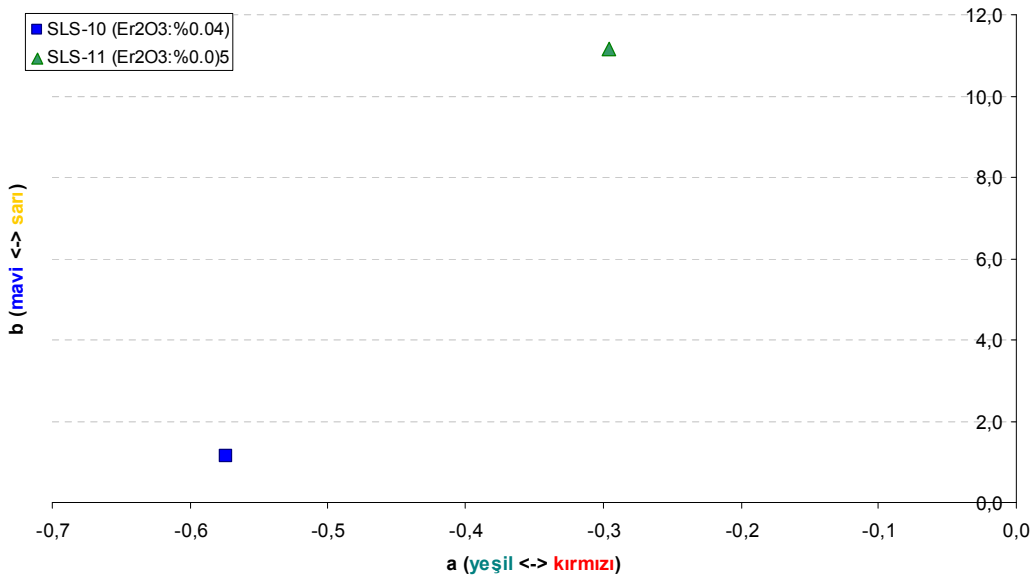
4.2.4.2 Spektroskopik analiz

SLS-10, SLS-11 ve SLS-12 numunelerinden ışık geçirgenliği olan ilk 2 numunenin spektrometrik analizi yapılabilmiştir.

Farklı Er_2O_3 içeriğine sahip SLS-10 ve SLS-11 numunelerine ait Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses sonrası spektrumlar Şekil 4.26'da verilmiştir



Şekil 4.26: SLS-10 ve SLS-11 numunelerine ait Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses sonrası spektrumları(standart kalınlık: 10 mm)



Şekil 4.27: SLS- 10 ve SLS-11 kodlu numunelerin renk değerlerinin L.a.b diagramındaki konumları(standart kalınlık: 10 mm)

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'den camdaki Er_2O_3 artışına paralel olarak rengin daha sarı ve kırmızılaştığı, yeşillik ve maviliğinin azaldığı görülmektedir.

SLS-11 numunesinin orta kısmında hafif opaklanma olması sonucu cam geçirgenliği Şekil 4.26'da görüldüğü üzere, azalmıştır. Burada, Er_2O_3 miktarının artışına paralel olarak fotokimyasal proses sonrası camın opaklaşması artmıştır.

SLS-12 numunesinde ise fotokimyasal proses sonrası opak olması nedeniyle geçirgenlik analizi yapılamamıştır. Sözkonusu numunede, Er_2O_3 artışıyla renk pembeye kaymıştır.

4.3 Spektrometrik Olarak Lantanid Miktarlarının Hesaplanması

Daha önce sözü edildiği üzere, bu çalışmada kullanılan lantanidlerin camdaki gerçek miktarlarını belirlemek üzere kimyasal analizi yapılamamıştır. Bu nedenle spektrofotometrik değerler kullanılarak lantanid miktarları formül 3.18 ve çizelge 3.9'da yeralan soda-kireç matrisli camlarda lantanidlerin absorpsiyon spektraları yardımıyla hesaplanmaya çalışılmıştır.

Oksit formunda neodmiyum, praseodmiyum, holmiyum ve erbiyum içeren camlarda teorik lantanid miktarları ve spektral yöntemle hesaplanan miktarlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8: Oksit formunda Praseodmiyum, Neodmiyum, Holmiyum ve Erbiyum içeren numunelerin teorik lantanid miktarları ve absorpsiyon spektrası yardımıyla hesaplanan miktarları

	SLS-4	**SLS-5**	**SLS-6**	**SLS-7**	**SLS-8**	**SLS-9**	**SLS-10**	**SLS-11**
Pr_2O_3 (teorik/absorpsiyon hesabıyla)	0.04 / 0.19	-	0.04 / 0.21				-	-
Nd_2O_3 (teorik/absorpsiyon hesabıyla)	-	0.06 / 0.10	0.04 / 0.08				-	
Ho_2O_3 (teorik/absorpsiyon hesabıyla)				0.02 / 0.06	0.04 / 0.08	0.06 / 0.10		
Er_2O_3 (teorik/absorpsiyon hesabıyla)	-	-	-				0.04 / 0.13	0.05 / 0.42

Pr_2O_3'un en yüksek absorpsiyonunun bulunduğu 440 nm yakınında çok güçlü olmasa da Nd_2O_3'un da absorpsiyonu bulunmaktadır. Bu nedenle yalnızca Pr_2O_3 kullanılan

numunenin absorpsiyon spektrası yardımıyla bulunan Pr_2O_3 değeri, Pr_2O_3 yanısıra Nd_2O_3 de içeren numuneden düşük olmuştur.

Aynı durum Nd_2O_3 için de geçerli olsa da Nd_2O_3'un en yüksek değere sahip olduğu dalgaboyundaki absorpsiyon katsayısının Pr_2O_3'un en yüksek değere sahip olduğu dalgaboyundaki katsayısının yaklaşık üçte biri olması nedeniyle etkisi de daha düşük olmuştur.

Er_2O_3'in en yüksek absorpsiyona sahip olduğu 379 nm dalgaboyuna yakın (380 nm)de Fe^{3+} absorpsiyonu bulunması nedeniyle absorpsiyon spektrası yardımıyla yapılan hesaplarda miktarlar çok yüksek olmuştur. Burada Fe^{3+} ve Er_2O_3 'in absorpsiyonunun çakıştığı, bu nedenle birbirinin hesaplarını etkilediği bilinmektedir. SLS-12 numunesinin opalleşmesi nedeniyle ışık geçirgenliği analizi yapılamamış, dolayısıyla absorpsiyon hesabıyla içeriğindeki Er_2O_3 hesaplanamamıştır.

Farklı miktarda Ho_2O_3 içeren SLS-7, 8 ve 9 ergitiş numunelerinde, fotokimyasal proses öncesi spektrometrik analizlere göre, Ho_2O_3 içerikleri aynı metodla hesaplanmış ve sonucu Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8'de yeralan lantanid miktarları ile teorik değerler arasında bağıntı kurulabileceği görülmektedir. Camda teorik Ho_2O_3 miktarının artışına paralel olarak spektrofotmetrik miktarı da artmaktadır.

5. DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında sodyum silikat matrisinde ve içeriğinde çeşitli elementler bulunan bilinen bileşime sahip ışığa duyarlı camın soda-kireç cam matrisine uyarlanması amaçlanmıştır.

Geleneksel yöntemlerle, ticari kalitede ana cam hammaddeleriyle hazırlanan cam harmanı 1450 ^{o}C'de 2-5 saat arası ergitildikten sonra şekillendirilmiş, tavlanmış ve fotokimyasal prosese hazır hale getirilmiştir.

Bu aşamaların detayları her numune için 3.Bölümde verilmiştir.

Daha sonra standart olarak tanımlanan ve eğer varsa, farklı yapılan uygulamalar öncesi ile sonrası cam renginde ve geçirgenliğinde oluşan farklar göz ve spektrometre yardımıyla incelenmiştir.

NaSi-1 kodlu numunenin fotoğrafı Şekil 5.1'de görülmektedir. Numuneye maskeleme yapılmış orta kısımda açık renkli bölgeye daha kısa süreyle UV lamba uygulanmıştır. Bu işlem sonrası numunede renk farkı oluşmuştur. Buradan, fotokimyasal prosesin süresinin camın rengi üzerinde etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1: NaSi-1 numunesinin farklı pozlama süresi ile rengindeki değişim

Deneysel numunelerden geçirgenlik özelliğini koruyan

- SLS-4 (Pr_2O_3:%0.04),
- SLS-5 (Nd_2O_3:%0.06),
- SLS-6 (Pr_2O_3:%0.04+Nd_2O_3:%0.04)
- SLS-7 (Ho_2O_3:%0.02)
- SLS-8 (Ho_2O_3:%0.04)
- SLS-9 (Ho_2O_3:%0.06),
- SLS-10 (Er_2O_3:%0.04)
- SLS-11 (Er_2O_3:%0.05)

camları Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR spektrometre kullanılarak incelenmiştir. Numunelerde 200-2500 nm dalgaboyu arasında % geçirgenliğin değişimi izlenmiştir. Cam örneklerin harmanına eklenen ve absorpsiyon nokta ya da bantları literatürde bulunan iyonlar incelenmiş, Bölüm 2.2.4'de yeralan prensipler ve eşitlikler kullanılarak, cam dünyasında kabul edilen uluslararası standartlar yardımıyla camların renk ve optik performansları aynı baza getirilip karşılaştırılabilmesi amacıyla 10 mm standat kalınlığa çevrilmiştir. Rengin sayısal ifadesinde kullanılan değerler parametreler ASTM 308-06, optik performansları ise EN 410:1998 standardına göre hesaplanmıştır.

Spektrofotometrik analizi yapılan NaSi-0 numunelerinin renk performans değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir

Çizelge 5.1: NaSi-0 numunesinde farklı renklere sahip bölgelerin renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)

	Sarı kısım	**Beyaz kısım**	**Yeşil kısım**
x	0,5002	0,3150	0,2277
y	0,4696	0,3233	0,4357
%Parlaklık	39,1	88,4	5,4
L*	68,86	95,32	27,89
a*	10,2099	-1,0635	-35,7952
b*	90,9299	3,5127	10,0042
Fe^{2+}	0,0059	0,0013	0,0170

Çizelge 5.1'de yeralan değerlerden yeşil kısımda % parlaklık değeri düşüktür. Bu parametre ile yakın ilişkisi olan % geçirgenlik değerinin de düşük olmasına neden olmuştur. Fe^{2+} değerindeki farklar Şekil 4.1'de yeralan spektrumlarda kolaylıkla görülmektedir.

Çizelge 5.2'de praseodmiyum oksit ve neodmiyum oksit içeren camlara ait renk değerleri yer almaktadır.

Çizelge 5.2: SLS-4, 5 ve 6 numunelerine ait renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)

	SLS-4 *Pr_2O_3:0.04 (pozlama öncesi)*	**SLS-4** *Pr_2O_3:0.04*	**SLS-5** *Nd_2O_3:0.06*	**SLS-6** *Pr_2O_3:0.04+ Nd_2O_3:0.04*
x	0,3123	0,3142	0,3102	0,3103
y	0,3217	0,3229	0,3178	0,3195
%Parlaklık	87,4	87,2	83,9	84,5
L*	94,89	94,83	93,39	93,65
a*	-1,6510	-1,2780	-0,7447	-1,5557
b*	2,4394	3,1987	0,6381	1,2790
Fe^{2+}	0,0061	0,0042	0,0050	0,078

Nd_2O_3 içeren numunenin renginin mavi-morumsu olduğu x,y ve a,b değerlerinden anlaşılmaktadır. "b" değerinin düşük olması rengin daha mavi, yüksek olması ise sarı olduğunu göstermektedir.

Fotokimyasal proses öncesi ve sonrası %0.04 Pr_2O_3 içeren SLS-4 numunesi renginde yeşillik azalmış, sarılık artmıştır. Ancak, bu tez çalışmasında amaçlanan değişim için yeterli olmamıştır. Burada %Pr_2O_3:0.04 miktarı camın renksizliğini etkilemeyecek düzeyde olup bu miktarın üzerinde camda renksizlik sağlanamayacaktır.

Diğer taraftan, SLS-4 numunesine uygulanan, Şekil 3.6'da detayları verilen fotokimyasal proses ile ticari camlarda kullanılan hammaddelerde safsızlık olarak bulunan demiroksitin neden olduğu istenmeyen yeşilimsi rengin etkisini azaltmada yeni bir yöntem olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Aşağıda yeralan Çizelge 5.3'de ise Ho_2O_3 içeren numunelerin renk değerleri bulunmaktadır.

Çizelge 5.3: Holmiyum oksit içeren numunelere ait fotokimyasal proses öncesi renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)

	SLS-7 *Ho_2O_3:0.02*	**SLS-8** *Ho_2O_3:0.04*	**SLS-9** *Ho_2O_3:0.06*
x	0,3123	0,3141	0,3142
y	0,3207	0,3242	0,3236
%Parlaklık	86,4	85,3	86,0
L*	94,47	93,99	94,32
a*	-1,1038	-1,9065	-1,5803
b*	2,0360	3,6359	3,4436
Fe^{2+}	0,0052	0,0070	0,0050

Çizelge 5.4: Holmiyum oksit içeren numunelere ait Şekil 3.6'da verilen fotokimyasal proses adımları sonrası renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)

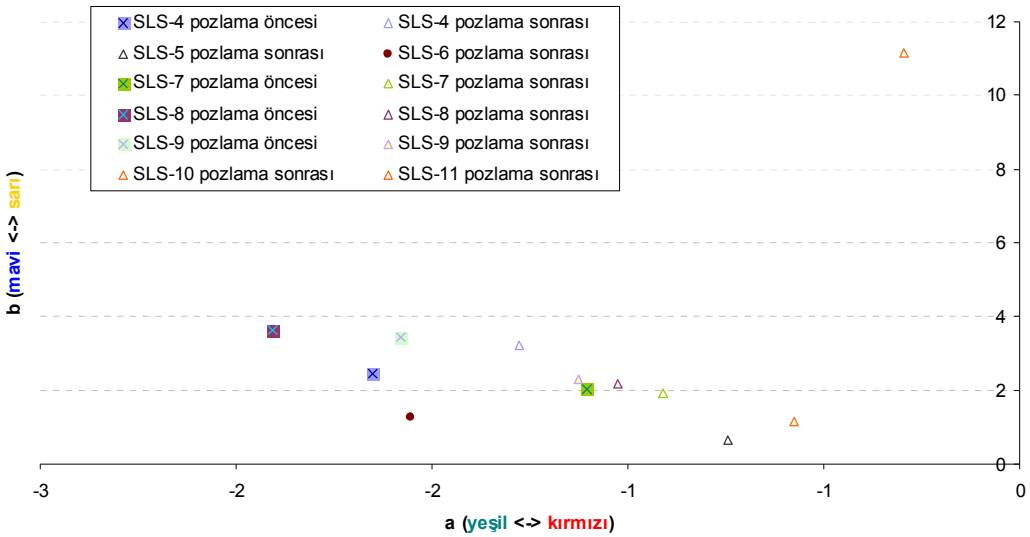
	SLS-7 *Ho_2O_3:0.02*	**SLS-8** *Ho_2O_3:0.04*	**SLS-9** *Ho_2O_3:0.06*
x	0,3124	0,3127	0,3128
y	0,3204	0,3209	0,3212
%Parlaklık	83,1	84,2	86,6
L*	93,06	93,55	94,58
a*	-0,9087	-1,0245	-1,1247
b*	1,9161	2,1780	2,3119
Fe^{2+}	0,0066	0,0058	0,0044

Çizelge 5.3 ve 5.4'de yeralan renk parametreleri karşılaştırıldığında fotokimyasal proses sonrası %0.02 ve %0.04 Ho_2O_3 içeren numunelerde %parlaklık değerinin sırasıyla 3,3 ve 1.1 puan kadar azaldığı görülmektedir. Buna karşın %0.06 Ho_2O_3 içeren numunede %geçirgenlik değeri artmış, cam rengi de daha nötr renge doğru kaymıştır.

Yine, Şekil 3.6'da yeralan adımlarla uygulanan fotokimyasal proses sonrası Er_2O_3 içeren numunelerden geçirgenliği olan, %0.04 ve %0.05 Er_2O_3 içeren numunelerin renk değerleri Çizelge 5.5'de yeralmaktadır. %0.05 Er_2O_3 içeren numunenin orta kısmında opalleşme başladığı, bunun da %parlaklık ve L değerinin düşmesine neden olduğu Çizelge 5.5'de görülmektedir. Ayrıca, Er_2O_3 artışına paralel olarak camda opalleşmenin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.5: Erbiyum oksit içeren numunelere ait renk değerleri (standart kalınlık: 10 mm)

	SLS-10 Er_2O_3:0.04	**SLS-11** Er_2O_3:0.05
x	0,3114	0,3318
y	0,3187	0,3391
%Parlaklık	85,8	67,6
L*	94,23	85,82
a*	-0,5740	-0,2955
b*	1,1554	11,1713
Fe^{2+}	0,0075	0,0082



Şekil 5.2: SLS-4-11 numunelerinin a,b renk diyagramındaki konumları (standart kalınlık: 10 mm)

Renk analizleri yapılan lantanid içeren SLS-4 -11 numununelerinin Çizelge 5.2-5.5'de yeralan a,b değerlerinin renk diyagramındaki konumları Şekil 5.2'de görülmektedir.

Deneysel numunelerin teorik kimyasal bileşimleri ise Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6: SLS 4-12 numunelerinin teorik kimyasal bileşimleri (%Ağ.)

	SLS-4	**SLS-5**	**SLS-6**	**SLS-7**	**SLS-8**	**SLS-9**	**SLS-10**	**SLS-11**	**SLS-12**
SiO_2	63.07	63.05	63.03	63.09	63.07	63.05	63.07	63.06	63.05
Al_2O_3	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86
CaO	8.21	8.21	8.21	8.21	8.21	8.21	8.21	8.21	8.21
MgO	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31
Na_2O	14.01	14.01	14.01	14.01	14.01	14.01	14.01	14.01	14.01
ZnO	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
Ag^+	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100
I^-	0.0390	0.0390	0.0390	0.0390	0.0390	0.0390	0.0390	0.0390	0.0390
F^-	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
Br^-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Cl^-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Sb_2O_3	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
SnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
CeO_2	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Ho_2O_3	**-**	-	-	**0.02**	**0.04**	**0.06**	-	-	-
Er_2O_3	**-**	**-**	-	-	-	-	**0.04**	**0.05**	**0.06**
Pr_2O_3	**0.04**	**-**	**0.04**	-	-	-	**-**	**-**	**-**
Nd_2O_3	**-**	**0.06**	**0.04**	-	-	-	**-**	**-**	**-**

Çizelge 5.7: **:** SLS 4-11 numunelerinin maksimum absorpsiyon spektrası yardımıyla içerdikleri lantanid miktarları (hesaplama ile)

	SLS-4	**SLS-5**	**SLS-6**	**SLS-7**	**SLS-8**	**SLS-9**	**SLS-10**	**SLS-11**
Pr_2O_3	0.19		0.21					
Nd_2O_3		0.10	0.08					
Ho_2O_3				0.06	0.08	0.10		
Er_2O_3							0.13	0.42

Çizelge 5.7'de spektrofotometrik değerler kullanılarak yapılan hesaplamalarla (bölüm 4.9) lantanid miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 5.6 ve 5.7'de yeralan lantanid miktarları ile teorik değerler arasında bağıntı kurulabileceği görülmektedir. Özellikle sözkonusu iyonların en yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olduğu dalga boyuna yakın başka bir iyonun absorpsiyonunun olmadığı durumda hesaplanan değer gerçek değere yakın olmaktadır.

Bu çalışmada Ho_2O_3 içeren SLS-7, 8, 9 ergitiş numunelerinde benzer durum vardır ve teorik değerlerdeki artışa paralel spektral yöntemlerle yapılan hesaplama sonucu elde edilen değerler aynı oranda artış göstermektedir.

Diğer taraftan, Pr_2O_3'un en yüksek absorpsiyonunun bulunduğu 440 nm yakınında çok güçlü olmasa da Nd_2O_3'un da absorpsiyonu bulunmaktadır. Bu nedenle yalnızca Pr_2O_3 kullanılan numunenin absorpsiyon spektrası yardımıyla bulunan Pr_2O_3 değerinin Pr_2O_3 yanısıra Nd_2O_3 de içeren numuneden düşük olduğu görülmüştür.

Absorpsiyon katsayılarının büyüklüğü ve birbirine yakın olmalarıyla ilişkili olarak, benzer durum Nd_2O_3 için de geçerli olsa da Nd_2O_3'un en yüksek değere sahip olduğu dalgaboyundaki absorpsiyon katsayısının Pr_2O_3'un en yüksek değere sahip olduğu dalgaboyundaki katsayısının yaklaşık üçte biri olması nedeniyle etkisinin daha düşük olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada ana cam bileşiminin soda-kireç cam matrisine uyarlanmasının ardından özellikle UV bölgede ya da buraya yakın bölgede absorpsiyonu bulunan lantanidler cama renk vermeyecek miktarlarda eklenerek öncelikle fotokimyasal işlem öncesi değerlendirilmiştir. Ardından,lantanid dopantları içeren camlar standart olarak tanımlanan fotokimyasal prosesten geçirilerek bunun etkileri incelenmiştir.

Ce_2O_3 ve Er_2O_3'ten sonra spektrumun UV bölgesinde en yüksek absorpsiyona sahip olan Ho_2O_3'in fotokimyasal proseste uygulanan UV ışınından etkilenmesi beklenmesine karşın uygulama sonrası etkinin düşük düzeyde kaldığı görülmüştür. Buna neden olarak, Ce_2O_3 ve Er_2O_3'in UV bölgedeki absorpsiyon katsayılarının Ho_2O_3'den yüksek olduğu {UV bölgede lineer absorpsiyon katsayısı, Er_2O_3'in (379 nm'de) 1.10, Ho_2O_3'in (361 nm'de) 0.36}, bunun da fotokimyasal proses sonucunu etkilediği belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında Şekil 3.6'da belirtilen standart olarak uygulanan fotokimyasal proses adımları dışında uygulanan UV pozlamalar ve detayları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8: Şekil 3.6'da belirtilen fotokimyasal proses adımları dışında uygulanan UV pozlamalar ve cam üzerindeki etkileri

Numune no.	**İşlem ve sonucu**
NaSi-0	75 sn pozlandı, maskelenen kısım opalleşti*
NaSi-1	75 sn pozlandı, renk kızıl-kırmızı*
	20 sn maskeli + 115 sn maskesiz pozlanan kısım kızıl-kahve, 135 sn pozlanan kısım koyu kızıl-kahve
	180 sn maskeli + 20 sn maskesiz pozlanan kısım çok açık turuncu, 200 sn pozlanan kısım açık turuncu
NaSi-2	180 sn maskeli + 20 sn maskesiz pozlanan kısım çok açık sarı, 200 sn pozlanan kısım açık sarı
NaSi-3	180 sn maskeli + 20 sn maskesiz pozlanan kısımda da, 200 sn pozlanan kısımda da renk değişimi gözlenmedi
SLS-1	75 sn pozlandı, renkte hafif sararma, bulanıklaşma, inhomojen opalleşme*
SLS-2	180 sn maskeli + 20 sn maskesiz pozlanan kısımda da, 200 sn pozlanan kısımda da gözle görülür renk değişimi gözlenmedi ancak spektrometrik olarak fark belirlendi.
SLS-3	
SLS-4	
SLS-5	
SLS-6	
SLS-7	
SLS-8	
SLS-9	
SLS-10	
SLS-11	
SLS-12	
SLS-13	180 sn maskeli + 20 sn maskesiz pozlanan kısımda da, 200 sn pozlanan kısımda cam opalleşti ve pembeleşti

*Bu 3 numunenin ikinci ısıl işlemi sırasında tavlama fırınında bir problem olmuş ve sıcaklık kontrolsüz olarak 730 ^oC'ye kadar yükselmiştir.

Şekil 3.6'da yeralan fotokimyasal proses adımları dışında yapılan uygulamalar aşağıda sıralanmıştır:

1. Şekil 3.6'da yeralan standart fotokimyasal prosesten sonra sıcaklık etkisi incelenmiştir. Birinci ısıl işlemdeki 520 ^{o}C sıcaklık önce 600 ^{o}C'ye, daha sonra 650 ^{o}C ve 680 ^{o}C'ye arttırılarak sıcaklık artışının NaSi-3 numunesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. NaSi-2 bileşimine göre 650 ^{o}C'den 680 ^{o}C'ye yükselişte cam opalleşmiştir.
2. NaSi-3 numunesinde UV pozlama süresi ve sıcaklığın etkisini görmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Oda sıcaklığında 140 saniye, ardından 180 ^{o}C'de 43 saniye pozlanan numune 450 ^{o}C'de 15 dakika ve 520 ^{o}C'de 1 saat bekletilmiştir. Ardından fırın sıcaklığı 300 ^{o}C'ye düşürülerek 6 dakika daha bu sıcaklıkta pozlanmıştır. Numunede tüm pozlama süresince numune tutucu olarak kullanılan refrakter malzemenin iç kısmında kalan bölüm renksiz/açık kızıl, doğrudan UV ışınıyla karşılaşan kısımsa kızıl renklenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur.
3. Şekil 3.6'da yeralan fotokimyasal proses adımlarında belirtildiği gibi pozlanan %1 Cl içeren SLS-3 no.lu numune standart fotokimyasal proseste renklenmemiştir. Bunun üzerine oda sıcaklığında 30 saniye daha pozlanmıştır. Ardından 450 ^{o}C'de 15 dakika ve 680 ^{o}C'de 1 saat ısıl işlem uygulanan numune 300 ^{o}C'de 2 dakika daha UV pozlanmıştır. Numunede tüm pozlama süresince numune tutucu olarak kullanılan refrakter malzemenin iç kısmında kalan bölüm renksiz/açık kızılkahve, doğrudan UV ışınıyla karşılaşan kısımsa kızılkahve renkli opale dönüşmüştür.

Aynı fotokimyasal işlemler uygulanan örneklerden opalleşen numuneler yarı/saydam kalan numunelere göre cam-seramik davranışı göstererek, kırılma toklukları ve yumuşama sıcaklıkları yükselmiş, 650 ^{o}C de deforme olmamışlardır. Buna neden olarak mikroyapıdaki değişiklikler gösterilebilir [16].

6. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında camın UV radyasyonla renklendirilmesi amacıyla bileşimsel anlamda deneysel çalışmalar yapılması ve fotokimyasal proses için düzenek kurularak sözkonusu camın eldesi hedeflenmiştir. Yalnızca deneysel düzeyde olmayıp kitlesel cam üretimine uyarlanabilmesi için cam bileşimi soda-kireç-silis cam matrisine uyarlanmış ve fotokimyasal prosesin cam üretim hatlarında uygulanabilirliğine dikkat edilmiştir.

Işığa duyarlı soda kireç camlarının üretimi ve karakterizasyonu konulu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar yanısıra öneriler de aşağıda verilmiştir.

1. Daha önce sodyum silikat matrisinde bulunan ışığa duyarlı camlar soda kireç camı matrisinde elde edilmiştir. Mevcut ticari düzcam bileşimine gümüş, alkali oksit, florür ve klorür, bromür ve iyodür grubundan en azından birini içeren ve Ce_2O_3 kullanımıyla UV radyasyonun aktinik radyasyon etkisi gösterdiği ışığa duyarlı camlar üretilmiştir.

2. Soda kireç cam matrisine uyarlanan ışığa duyarlı camların bileşimine çeşitli lantanidlerin eklenmiştir. Ho_2O_3, Er_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 lantanid iyonlarının cama eklendiği miktarlarda görünür bölgede renk üzerinde etkisi olmayacak miktarlar belirlenmiş, fotokimyasal proses sonrası numunelerin maskelenerek bir kısmının renksiz ve saydam kalması amaçlanmıştır. Yukarıda sıralanan lantanidlerin cam üzerindeki ve fotokimyasal proses sonrası etkisi incelenmiştir. Işığa duyarlı camların bileşiminde Ho_2O_3, Er_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 lantanidlerin soda-kireç silis matrisli camlarda etkisinin daha önce irdelenmediği görülmüştür.

3. Fotokimyasal proses için doğrusal akımlı kısa Hg arkına sahip, 2000 W gücünde UV lamba kullanılmıştır. Söz konusu proses için, ticari olarak bulunmayan, bir

sistem tasarlanmış ve ilk kez kullanılmıştır. Fotokimyasal proseste kullanılan UV lambanın koruyucu kutusu, soğutma sistemi, elektrik bağlantısı yapılmış ve güvenlik önlemlerine de dikkat edilerek kullanıma alınmıştır. Tasarımı yapılan bu sistem mevcut koşullar içerisinde problemsiz çalışmaktadır.

4. Farklı bileşimlerde olup, tekrarlanan deneylerle fotokimyasal prosesin ikinci ısıl işleminde sıcaklığın 680 ^{o}C ve üzerine yükselmesiyle numunelerin opalleştiği görülmüştür. Bunun camın mikroyapısındaki dizilimin farklılaşmasından ve kristal büyümesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. Işığa duyarlı camların soda-kireç camı matrisinde ve içerisine çeşitli lantanidler dope edilerek üretimi ve karakterizasyonu çalışmasında UV bölgede absorpsiyonu olmasına karşın Ho_2O_3'in kullanılan miktarlarda kayda değer etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, teorik kullanım miktarının %0.06 seviyesinden arttırılması durumunda ışığa duyarlılık üzerinde etkisinin olabileceği düşünülmektedir. Ancak, bu çalışmada camın istenen bölgelerinde renklenme olmaması amaçlandığı için camın ilk üretimi sonrasında da cam renginin olabildiğince yüksek geçirgenlikte olması hedeflenmiştir. Bu nedenle camın rengini etkileyecek seviyelerde lantanid kullanımından sakınılmıştır.

6. Diğer taraftan, SLS-4 (Pr_2O_3:%0.04) numunesine uygulanan Şekil 3.6'da detayları verilen fotokimyasal proses ile ticari camlarda kullanılan hammaddelerden safsızlık olarak bileşimde bulunan demiroksitin neden olduğu istenmeyen yeşilimsi rengin etkisini azaltmada yeni bir yöntem olarak değerlendirilebileceği, bu konuda yeni çalışmalar yapılmasında yarar olduğu düşünülmektedir.

7. Bu tez çalışmasında deneysel çalışması yapılan ve üretim koşulları belirlenen ışığa duyarlı camların ticari anlamda cam üretiminde kullanılması planlanmaktadır

KAYNAKLAR

[1] Stookey D., Beall G.H. ve Pierson J.E., Ekim 1978, *Full-color photosensitive glass,* , J.Appl.Phys 49(10), *511-4 5123.*

[2] Pierson, Joseph E. Ve Stookey, Stanley D., 1977 Method for making photosensitive colored glasses US Patent, No:US4057408, dated 08.11.1977

[3] Trotter, D. Nisan 1991, *Photochromic and Photosensitive Glass*, Scientific American, pp.56-61.

[4] Vogel, W., 1985, Chemistry of Glass, The American Ceramic Society,Inc.

[5] Rawson, H., 1991 Glasses and Their Applications, The Institute of Metals

[6] Volf, M.B., 1990, Technical approach to glass, Glass Science and Technology, V.10, Elsevier Science Publishing Company.

[7] http://www.ufotr.com/test/ufo_img/inf_sablon.jpg alındığı tarih: 25.08.2008

[8] Bamford, C.R., 1977, Colour generation and control in glass, Glass Science and Technology 2, Elsevier

[9] http://www.istanbul.edu.tr/fen/astronomy/egitim/agay/ders/spek/S4115.gif alındığı tarih: 25.08.2008

[10] Hunt R.W.G. 1987, Measuring Colour, Ellis Horwood Limited

[11] Nassau, Kurt, 1983 The Physics and Chemistry of Color, The Fifteen Causes of Color, John Wiley & Sons

[12] www.bilyap.com.tr/images/marine_light4.gif alındığı tarih: 26.08.2008

[13] Weyl, Woldemar A. 1959, Coloured Glasses, Dawson's of Pall Mall, London

[14] Volf, M.B., 1984, Chemical Approach to Glass, Glass Science and Technology, V.7, Elsevier Science Publishing Company

[15] Lakatos, T.,1976, Viscosity-temperature relations in glasses composed of SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-Li_2O-CaO-MgO-BaO-ZnO-PbO-B_2O_3, *Glasteknisk Tidskrift, 31:3, 51-54*

[16] Imanieh, M.H., Yekta, B.E. ve Marghussian, V. 2008, *Effect of X-ray irradiation on solarization and crystallization of photosensitive glasses containing Ce, Sb, Sn and Ag,* Journal of non-crystalline solids, vol. 354, no.31, pp. 3752-3755

EKLER

EK 1

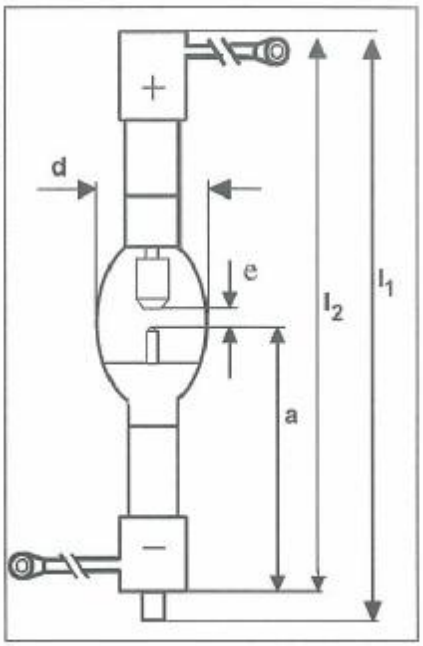
Technical Information
No. FO 5097
Edition: 06/02 - subject to change
Substitutes: Edition 11/01
Status: valid

Mercury Short Arc Lamp
for Microlithography

HBO® 2001 W/CIL

■ Product description

The OSRAM HBO® 2001 W/CIL is a direct current mercury short arc i-line lamp designed for the manufacture of integrated circuits (microlithography). This lamp type emits a very high radiant intensity in the ultraviolet and visible wavelength range and is especially suited for use in Canon equipment (e.g. FPA 3000 i4, i5, i5+, iw).



■ Technical data

Order reference	HBO®	2001 W/CIL
Rated lamp wattage	W	2,000
Rated lamp voltage	V	26
Rated lamp current (=)	A	77
Ignition voltage (cold)	kV_S	max. 30
Radiant intensity (wave length range 365 ± 2,5nm)	mW/sr	6,000
Electrode gap e (cold)	mm	4.5
Lamp length (overall) l_1	mm	327 / max. 329
Lamp length l_2	mm	307 / max. 309
Bulb diameter d	mm	62
LCL a	mm	148.75
Guaranteed life	h	1,500
Base		• Cathode: SFa 33.5-10/50 with cable connection (M6) • Anode: SF 33.5/50 with cable connection (M8)

■ Lamp operation

Maximum permissible base temperature	°C	200
Cooling		forced base cooling
Burning position		vertical, anode (+) up

■ Safety Instruction

Because their high luminous efficacy, the UV radiation which they emit and the high pressure within the lamp, HBO® lamps must be operated within enclosed, purpose-built housings. When a lamp breaks, mercury is released. Particular safety regulations must be paid attention (for details please request technical information sheet no. FO 4574).

EK 2

Guidelines for Power Supplies and Igniters
No. DO GL-85

Mercury Short Arc Lamps

HBO® 2000W NI, NIL
HBO® 2001W/NI, NIL
HBO® 2001W/CIL

Edition 09/06 - subject to change
Supersedes edition 03/01
Status: valid

1. Lamp operating characteristics

			HBO 2000W/NI HBO 2000W/NIL	HBO 2001W/NI HBO 2001W/NIL	HBO 2001W/CIL
Lamp voltage					
Voltage range of a new lamp	U_L	V	25.5 ... 28.5	24.5 ... 27.5	23 ... 25
Reference voltage	U_{Ref}	V	27	26	24.5
Max. voltage increase in the course of lamp life	ΔU_L	V	<2	<2	<2
Run-up value shortly after ignition	U_{Start}	V	12	12	12
Base voltage (computational)	U_0	V			
Internal resistance (static)	R_i	Ω			
Lamp current					
Current range of a new lamp	I_L	A	61.4 ... 68.6	63.6 ... 71.4	77 ... 87
Reference current	I_{Ref}	A	64.8	67.3	82
Maximum value for run-up	I_{Lmax}	A	76 ... 84	76 ... 84	110
Minimum value for run-up	I_{Lmin}	A	80	80	100
Maximum allowed ripple	rI_{Lss}	%	5	5	5
Lamp wattage					
Rated wattage	P_L	W	1745 ... 1755	1745 ... 1755	1950 ... 2050
Reference wattage	P_{Ref}	W	1750	1750	2000
Maximum value	P_{Lmax}	W	1850	1850	2050
Minimum value	P_{Lmin}	W	1250	1250	1500

2. Requirements for electronic power supply

DC-operation				
Minimum lamp supply voltage				
at I_L = 0 A (open circuit voltage)	U_0	V	80	
at I_L = 1 A	U_1	V	79	
AC-operation				
Minimum open circuit voltage at I_L = 0 A	U_0	V	AC operation not allowed	
Inrush conditions				
Maximum peak of inrush current	I_{Smax}	A	400	
Maximum allowed additional charge during ignition	Q_{Smax}	As	160	

3. Requirements for igniters (superimposed-pulse igniters with MHz oscillations)

Minimum peak value of surge voltage	U_{Smin}	kV	20
Load capacity range (for ignitors with AC voltage control)	C_2	pF	5 ... 25
Minimum number of sparks per mains half-wave	F_{Amin}		3
Minimum operating time	T_{Amin}	s	0.1
Minimum pulse width at 0.9 U_{Smin}	t_{PWmin}	µs	0.1
Maximum continuous current to be handled	I_{max}	A	87

4. Requirements for DC-igniters

Minimum peak value of surge voltage	U_{Zmin}	V	/
Minimum capacity of ignition capacitor	C_1	µF	/

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Arca İyiel

Doğum Yeri ve Tarihi: Kırıkhan, 1971

Adres: Yenimahalle Fırın Sokak, 16/8 Beşiktaş, 34530, İstanbul

Lisans Üniversite: Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- İyiel, A.; Taş, A.C. and Timuçin M.; 1995, Synthesis and Characterization of Barium Ferrite Powder by Homogeneous Precipitation. *Poster presentation*, American Ceramic Society Basic Science Fall Meeting, New Orleans, USA, November 1995.
- İyiel, A.; 1997: Synthesis and Characterization of Barium Ferrite Powder as Radar Absorbing Material. *M.Sc. Thesis*, M.E.T.U., January 1997.
- İyiel, A; Aydın, E., 2000: A Destructive Method for Refractory Evaluation with Informative Results. *Oral presentation*, International Commission on Glass - Annual Meeting, Amsterdam, the Netherlands, 15-19 May, 2000.
- Oran,M; İyiel, A., 2006: Numerical Simulation of Color Change Process in Forehearths. Oral presentation, 8th European Society on Glass Science and Technology Conference, Sunderland, U.K., 10-14 September 2006.
- İyiel, A.; Aydın S. and Yücel, O., 2008: Synthesis and Characterization of Soda-Lime-Silica Photosensitive Glasses. Oral presentation, 14th International Congress on Metallurgy and Materials (IMMC2008) , 16-18 October 2008, Istanbul, Turkey
- İyiel, A.; Aydın S. and Yücel, O. 2009: Production and Characterization of Soda-Lime Photosensitive Glasses. Poster presentation, 2009 TMS Annual Meeting & Exhibition, February 15-19, 2009, San Francisco, Cal. U.S.A.