

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

CAM ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELERİN MİNERAL  
SINIRLAMALARININ BELİRLENMESİ

Pelin AKKAYA

JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ankara  
2024

Her hakkı saklıdır

## ÖZET

Doktora Tezi

### CAM ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELERİNİN MİNERAL SINIRLAMALARININ BELİRLENMESİ

Pelin AKKAYA

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU

Cam üretiminde kullanılan ham maddelerin mineralojik, petrografik ve kimyasal/fiziksel bakımdan sağlaması gereken spesifikasyonların irdelenip değerlendirildiği bu tez çalışması kapsamında başlıca kuvars, feldspat, kalker, dolomit gibi ham maddeler ve bu ham maddelerin içerdiği mineral safsızlıklar incelenmiştir. Türkiye’de bulunan pek çok ham madde içermiş olduğu farklı mineral safsızlıklarından dolayı cam sanayiinde kullanılamamaktadır. Çünkü bu mineral safsızlıklar, kritik tane boyutlarının üzerinde cam üretiminde hataya sebep olmaktadır. Cam hatası; bir cam matriks içindeki veya cam matriks tarafından çevrelenmiş katı veya gaz kalıntı içeren kapanımlardır. Kaynağına göre cam hataları; fırın, ergitme, ham madde, üretim sonrası ikincil işlemler vb. kaynaklı olabilmektedir. Ham madde kaynaklı cam hatalarının engellenmesinde ham madde seçimi mineral safsızlığı sebebiyle oldukça önem taşımaktadır. Cam üretiminde fırın yapısı, sıcaklığına, akışına bağlı olarak ham maddelerin içerdiği ağır minerallerden (kromit, sillimanit, apatit, topaz, zirkon gibi) bazıları adet ve boyutları sebebiyle cam ergiyik içinde çözünemez; dolayısıyla cam bünyesinde hata oluşumu gözlemlenmektedir. Bu sebeple kullanılan ham maddelerin içerdiği mineral safsızlıklar ve bunların mineralojik ve kimyasal açıdan bileşimlerinin belirlenmesi ihtiyaç haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında cam sanayinde kullanılan ham maddelerin ve içermiş olduğu mineral safsızlıkların mineralojisi ve jeokimyası çalışılarak cam üretimi için gerek ham maddenin gerekse mineral safsızlıkların kimyasal ve mineralojik bakımdan cam üretimindeki davranışları incelenmiştir. Ham maddelerin içeriğinde sık karşılaşılan farklı boyutlardaki (200 µm, 250 µm, 300 µm) mineral safsızlıkların, ergiyik cam içinde farklı sıcaklıklardaki (1350°C, 1400°C, 1450°C) boyut değişimi tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında incelenen minerallerin (kuvars, kromit, disten ve turmalin), cam ergiyik içinde tamamen çözünme süreleri yorumlanmıştır.

**Haziran 2024, 113 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Ham madde, cam, kum, kuvars, kromit, ağır mineral, safsızlık (kapanım), mineraloji

## ABSTRACT

PhD Thesis

### DETERMINATION OF MINERAL LIMITATION OF RAW MATERIALS IN THE GLASS PRODUCTION

Pelin AKKAYA

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU

The raw materials such as quartz sand, feldspar, limestone, dolomite used in glass production were examined in terms of mineralogical, petrographic, and chemical/physical aspects. In order to reveal the behavior in glass melt, the mineral impurities contained in these raw materials were examined. Many raw materials found in Türkiye cannot be used in the glass industry due to the impurities, in the form of different mineral compositions, they contain. These impurities cause defects in glass production above critical grain sizes. Glass defect; an inclusion containing solid or gas residue within a glass matrix or surrounded by a glass matrix. Glass defects are classified according to their source: furnace, melting, raw materials, post-production secondary processes, etc. Raw material selection is important in preventing raw material-related glass defects due to mineral impurities. In glass production, depending on the furnace structure, temperature, and flow some of the heavy minerals (such as chromite, sillimanite, apatite, topaz, zircon) contained in the raw materials cannot be dissolved in the glass melt due to their number and grain size; therefore, defect formation is observed within the glass. For this reason, it is necessary to determine the inclusions contained in the raw materials used and their mineralogical and chemical compositions. The mineralogy and geochemistry of the raw materials used in the glass industry and the mineral impurities they contain were studied, and the chemical and mineralogical behavior of both the raw materials and the inclusions in glass production were examined. The size changes of mineral impurities of different sizes (200  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ ), which are frequently encountered in the content of raw materials, at different temperatures (1350°C, 1400°C, 1450°C) in molten glass were determined. In the light of these data, the duration of the dissolvment of the examined minerals (quartz, chromite, kyanite and tourmaline) in the glass melt was interpreted.

**June 2024, 113 pages**

**Key words:** Raw materials, glass, sand, quartz, chromite, heavy mineral, impurity, mineralogy

## TEŞEKKÜR

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda, 2017-2024 yılları arasında hazırladığım doktora tezime engin bilgisi ve değerli tavsiyeleriyle çok önemli katkılarda bulunan ve lisans hayatıma başladığım ilk yıldan doktoramı bitirdiğim süreye kadar her alanda bana yol gösteren, desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda, akademik hayatım boyunca bana destek olan, laboratuvar çalışmalarında bana yol gösteren değerli hocam sayın Doç. Dr. Kıymet DENİZ YAĞCIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Şişecam Bilim Teknoloji ve Tasarım Merkezi, Malzeme Analiz ve Karakterizasyon Müdürü değerli yöneticim sayın Burak İZMİRLİOĞLU'na tezime desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana olan sevgi ve desteklerinden dolayı sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Pelin AKKAYA

Ankara, Haziran 2024

## İÇİNDEKİLER

|                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------|------|
| TEZ ONAY SAYFASI                                               |      |
| ETİK.....                                                      | i    |
| ÖZET.....                                                      | ii   |
| ABSTRACT .....                                                 | iii  |
| TEŞEKKÜR .....                                                 | iv   |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                           | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                          | 9    |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                        | 14   |
| 1. GİRİŞ.....                                                  | 1    |
| 1.1 Çalışmanın Amacı .....                                     | 6    |
| 1.2 Önceki Çalışmalar .....                                    | 6    |
| 1.3 Materyal ve Yöntem .....                                   | 8    |
| 1.3.1 Kum kimyasal analizi ve kızdırma kaybı tayini .....      | 9    |
| 1.3.2 Kum numunelerinin genel mineralojik incelemesi.....      | 11   |
| 1.3.3 Kum numunelerinin mineral incelemesi .....               | 13   |
| 1.3.3.1 Kuvars minerali .....                                  | 14   |
| 1.3.3.2 Kromit minerali .....                                  | 16   |
| 1.3.3.3 Sillimanit/disten/andaluzit minerali.....              | 19   |
| 1.3.3.4 Turmalin minerali.....                                 | 22   |
| 1.3.4 Isıtıcı tabla (hot stage) cihazı .....                   | 23   |
| 2. CAM VE CAM YAPISI.....                                      | 26   |
| 2.1 Camın Tanımı .....                                         | 26   |
| 2.2 Cam Türleri .....                                          | 27   |
| 2.2.1 Soda-kireç-silika camı .....                             | 29   |
| 2.2.2 Borosilikat cam .....                                    | 30   |
| 2.2.3 Kurşunlu cam.....                                        | 31   |
| 2.2.4 Cam elyaf.....                                           | 31   |
| 2.3 Camın Özellikleri.....                                     | 32   |
| 2.3.1 Camın fiziksel özellikleri.....                          | 32   |
| 2.3.2 Camın mekanik özellikleri .....                          | 34   |
| 2.3.3 Isıl özellikler .....                                    | 34   |
| 2.3.4 Optik özellikler.....                                    | 35   |
| 2.4 Camın Yapısı ve Bileşenleri.....                           | 36   |
| 2.4.1 Ağ yapıcılar .....                                       | 37   |
| 2.4.2 Ara oksitler.....                                        | 37   |
| 2.4.3 Ağ yapı düzenleyiciler .....                             | 38   |
| 2.5 Cam Harmanı .....                                          | 38   |
| 2.5.1 Cam harmanında yer alan ham maddeler ve cam kırığı ..... | 38   |
| 2.5.1.1 Kum.....                                               | 40   |
| 2.5.1.2 Feldspat.....                                          | 42   |
| 2.5.1.3 Dolomit.....                                           | 43   |
| 2.5.1.4 Kalker .....                                           | 44   |
| 2.5.1.5 Soda.....                                              | 45   |
| 2.5.1.6 Cam kırığı.....                                        | 46   |
| 2.6 Cam Üretimi.....                                           | 47   |

|                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3. CAM HATALARI.....</b>                                                                | <b>50</b>  |
| 3.1 Yapısına Göre Cam Hataları.....                                                        | 50         |
| 3.2 Kaynağına Göre Cam Hataları .....                                                      | 52         |
| 3.2.1 Ham madde kaynaklı cam hataları.....                                                 | 52         |
| 3.2.1.1 Harman hammaddelerinden ortaya çıkan cam hataları.....                             | 52         |
| 3.2.1.2 Harman ve cam kırığının kirlenmesinden kaynaklanan cam hataları .....              | 54         |
| 3.2.2 Refrakter kaynaklı cam hataları.....                                                 | 57         |
| 3.2.3 Ergitme kaynaklı cam hataları.....                                                   | 58         |
| 3.2.4 Diğer işlemler kaynaklı cam hataları.....                                            | 59         |
| <b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>                                                        | <b>60</b>  |
| 4.1 Kuvars Minerali Deneyleri .....                                                        | 60         |
| 4.1.1 200 µm kuvars minerali 1350°C sıcaklık deneyleri .....                               | 60         |
| 4.1.2 200 µm kuvars minerali 1400°C sıcaklık deneyleri .....                               | 62         |
| 4.1.3 200 µm kuvars minerali 1450°C sıcaklık deneyleri .....                               | 63         |
| 4.1.4 250 µm kuvars minerali 1350°C sıcaklık deneyleri .....                               | 64         |
| 4.1.5 250 µm kuvars minerali 1400°C sıcaklık deneyleri .....                               | 65         |
| 4.1.6 250 µm kuvars minerali 1450°C sıcaklık deneyleri .....                               | 66         |
| 4.1.7 200 µm ve 250 µm kuvars minerali için tane boyutu değişimi<br>karşılaştırması.....   | 67         |
| 4.2 Kromit Minerali Deneyleri .....                                                        | 71         |
| 4.2.1 200 µm kromit minerali 1350°C sıcaklık deneyleri .....                               | 71         |
| 4.2.2 200 µm kromit minerali 1400°C sıcaklık deneyleri .....                               | 72         |
| 4.2.3 200 µm kromit minerali 1450°C sıcaklık deneyleri .....                               | 73         |
| 4.2.4 250 µm kromit minerali 1350°C sıcaklık deneyleri .....                               | 74         |
| 4.2.5 250 µm kromit minerali 1400°C sıcaklık deneyleri .....                               | 75         |
| 4.2.6 250 µm kromit minerali 1450°C sıcaklık deneyleri .....                               | 76         |
| 4.2.7 200 µm ve 250 µm kromit minerali için tane boyutu değişimi<br>karşılaştırması.....   | 77         |
| 4.3 Sillimanit/Disten/Andaluzit Minerali Deneyleri .....                                   | 80         |
| 4.3.1 250 µm disten minerali 1350°C sıcaklık deneyleri.....                                | 81         |
| 4.3.2 250 µm disten minerali 1400°C sıcaklık deneyleri.....                                | 82         |
| 4.3.3 250 µm disten minerali 1450°C sıcaklık deneyleri.....                                | 83         |
| 4.3.4 300 µm disten minerali 1350°C sıcaklık deneyleri.....                                | 84         |
| 4.3.5 300 µm disten minerali 1400°C sıcaklık deneyleri.....                                | 85         |
| 4.3.6 300 µm disten minerali 1450°C sıcaklık deneyleri.....                                | 86         |
| 4.3.7 250 µm ve 300 µm disten minerali için tane boyutu değişimi<br>karşılaştırması.....   | 87         |
| 4.4 Turmalin Minerali Deneyleri .....                                                      | 90         |
| 4.4.1 200 µm turmalin minerali 1350°C sıcaklık deneyleri.....                              | 91         |
| 4.4.2 200 µm turmalin minerali 1400°C sıcaklık deneyleri.....                              | 92         |
| 4.4.3 200 µm turmalin minerali 1450°C sıcaklık deneyleri.....                              | 93         |
| 4.4.4 250 µm turmalin minerali 1350°C sıcaklık deneyleri.....                              | 94         |
| 4.4.5 250 µm turmalin minerali 1400°C sıcaklık deneyleri.....                              | 95         |
| 4.4.6 250 µm turmalin minerali 1450°C sıcaklık deneyleri.....                              | 96         |
| 4.4.7 200 µm ve 250 µm turmalin minerali için tane boyutu değişimi<br>karşılaştırması..... | 97         |
| <b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                       | <b>102</b> |
| <b>6. SORUNLAR VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ.....</b>                                                 | <b>106</b> |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| <b>KAYNAKLAR .....</b> | <b>108</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>   | <b>111</b> |



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                                               |                   |
|-----------------------------------------------|-------------------|
| %                                             | Yüzde             |
| °C                                            | santigrat derece  |
| µm                                            | mikron            |
| Al                                            | Alüminyum         |
| As                                            | Arsenik           |
| Au                                            | Altın             |
| Ca                                            | Kalsiyum          |
| Ce                                            | Seryum            |
| Cr                                            | Krom              |
| Cu                                            | Bakır             |
| Fe                                            | Demir             |
| gr                                            | Gram              |
| HCl                                           | Hidroklorik asit  |
| K                                             | Potasyum          |
| KNO <sub>3</sub>                              | Potasyum Nitrat   |
| kg                                            | Kilogram          |
| Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | Lityum Tetraborat |
| Mg                                            | Magnezyum         |
| Na                                            | Sodyum            |
| NaNO <sub>3</sub>                             | Sodyum Nitrat     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | Sodyum Sülfat     |
| Pt                                            | Platin            |
| Sb                                            | Antimon           |
| Si                                            | Silisyum          |
| Ti                                            | Titanyum          |

### **Kısaltmalar**

|     |                                         |
|-----|-----------------------------------------|
| EDS | Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu            |
| XRF | X-ışını floresans spektrometresi        |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 Magma kristalizasyonunu gösteren Bowen Reaksiyon serisi (Bowen, 1956) .....                                                                                        | 3  |
| Şekil 1.2 Kumtaşınnın rekristalizasyonu ve kuvarsit kayacı oluşumu.....                                                                                                      | 3  |
| Şekil 1.3 Folk, 1968’e göre kumtaşı sınıflaması.....                                                                                                                         | 4  |
| Şekil 1.4 Pettijohn vd., 1973’e göre kumtaşı sınıflaması.....                                                                                                                | 5  |
| Şekil 1.5 Kuvars minerali atomik yapısı .....                                                                                                                                | 9  |
| Şekil 1.6 Yalıköy kumu XRD spektrumu .....                                                                                                                                   | 11 |
| Şekil 1.7 Bilecik kumu XRD spektrumu.....                                                                                                                                    | 12 |
| Şekil 1.8 Rusya menşeli kumun XRD spektrumu.....                                                                                                                             | 12 |
| Şekil 1.9 Mısır menşeli kumun XRD spektrumu.....                                                                                                                             | 13 |
| Şekil 1.10 Kuvars taneciklerinin mikroskop altındaki görünümü .....                                                                                                          | 14 |
| Şekil 1.11 Kuvars mineralinin sıcaklık basınç ilişkileri (Howie, vd., 1992) .....                                                                                            | 15 |
| Şekil 1.12 Türkiye kuvars yatakları haritası (Anonim, 2021 (a)) .....                                                                                                        | 16 |
| Şekil 1.13 Kromit minerali mikroskop görüntüsü.....                                                                                                                          | 17 |
| Şekil 1.14 Bilecik kumundan ayrıştırılan ağır mineraller içindeki kromit minerallerinin stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüleri.....                                     | 17 |
| Şekil 1.15 Türkiye’nin ofiyolitleri, ofiyolitli karışıkları ve metamorfik masifleri (MTA, 2002, Yılmaz ve Yılmaz, 2013). .....                                               | 18 |
| Şekil 1.16 Türkiye kromit yatakları haritası (Anonim, 2021 (b)).....                                                                                                         | 19 |
| Şekil 1.17 Susuz alüminasilikat mineralleri polimorfları (Holdaway, 1971) .....                                                                                              | 20 |
| Şekil 1.18 Rusya menşeli kum numunesinden ayrıştırılan ağır mineraller içindeki andalusit/kyanit/sillimanit minerallerinin stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüleri ..... | 21 |
| Şekil 1.19 Turmalin mineralleri mikroskop görüntüsü .....                                                                                                                    | 22 |
| Şekil 1.20 a) Cihazın genel görüntüsü, b) ısıtma ünitesi yakın görünüm, c) soğutma ünitesi su haznesi, d) deney düzeneği genel görünüm .....                                 | 24 |
| Şekil 1.21 Deney sisteminin genel görüntüsü .....                                                                                                                            | 25 |
| Şekil 2.1 Kristalin (a) ve amorf (b) yapının atomal dizilişi .....                                                                                                           | 27 |
| Şekil 2.2 SiO <sub>4</sub> - tetrahedron yapısı (Mitchell, 2004) .....                                                                                                       | 28 |
| Şekil 2.3 Soda kireç silika cam yapısı.....                                                                                                                                  | 30 |
| Şekil 2.4 Borosilikat cam yapısı .....                                                                                                                                       | 31 |
| Şekil 2.5 Soda-kireç-silis camında viskozitenin sıcaklıkla değişimi .....                                                                                                    | 33 |
| Şekil 2.6 Kum ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü.....                                                                                                                   | 40 |

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.7 Tane şekli sınıflaması .....                                                                                                          | 41 |
| Şekil 2.8 Feldspat minerallerinin sınıflandırılması (Van der Plas,1966) .....                                                                   | 42 |
| Şekil 2.9 Feldspat ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü .....                                                                                | 43 |
| Şekil 2.10 Dolomit ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü .....                                                                                | 44 |
| Şekil 2.11 Kalker ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü.....                                                                                  | 45 |
| Şekil 2.12 Soda ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü.....                                                                                    | 46 |
| Şekil 2.13 Arkadan ateşlemeli rejeneratif fırın ve bileşenleri (Aydın, 2012) .....                                                              | 49 |
| Şekil 2.14 Yandan ateşlemeli rejeneratif fırını ve bileşenleri (Aydın, 2012) .....                                                              | 49 |
| Şekil 3.1 Kristalin taş hatalarına ait örnek stereo mikroskop görüntüleri.....                                                                  | 50 |
| Şekil 3.2 Dügme hatasına ait örnek stereo mikroskop görüntüsü.....                                                                              | 51 |
| Şekil 3.3 Damar hatasına ait örnek stereo mikroskop görüntüsü.....                                                                              | 51 |
| Şekil 3.4 İçi gaz dolu (a) ve katı depozitli (b) habbe hatalarına ait örnek stereo mikroskop görüntüleri.....                                   | 52 |
| Şekil 3.5 Silika taş hatası örneklerine ait stereo mikroskop görüntüleri.....                                                                   | 54 |
| Şekil 3.6 Kromit mineralinin camdaki dönüşüm süreci.....                                                                                        | 55 |
| Şekil 3.7 Camda bulunan kromit hatasının stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüsü.....                                                         | 56 |
| Şekil 3.8 Camda andaluzit/disten/sillimanit minerali kaynaklı alüminasilikat taş hatasına ait stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüleri ..... | 57 |
| Şekil 3.9 Refrakter kaynaklı cam hatalarına ait mikroskopik görüntüler .....                                                                    | 58 |
| Şekil 3.10 Devitrifikasyon kaynaklı cam hatalarına ait mikroskop görüntüleri .....                                                              | 59 |
| Şekil 4.1 Kuvars mineralinin (200 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                                   | 61 |
| Şekil 4.2 Kuvars mineralinin 200 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                                 | 61 |
| Şekil 4.3 Kuvars mineralinin (200 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                                   | 62 |
| Şekil 4.4 Kuvars mineralinin 200 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                                 | 62 |
| Şekil 4.5 Kuvars mineralinin (200µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                                    | 63 |
| Şekil 4.6 Kuvars mineralinin 200 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                                 | 63 |
| Şekil 4.7 Kuvars mineralinin (250 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                                   | 64 |
| Şekil 4.8 Kuvars mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                                 | 64 |

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.9 Kuvars mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                       | 65 |
| Şekil 4.10 Kuvars mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 65 |
| Şekil 4.11 Kuvars mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 66 |
| Şekil 4.12 Kuvars mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 66 |
| Şekil 4.13 Kuvars mineralinin 200 µm boyut değişim sıcaklık grafiği .....                                                           | 67 |
| Şekil 4.14 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 200 µm kuvars minerali tane boyutu için dR/dT değerlerinin karşılaştırılması..... | 68 |
| Şekil 4.15 Kuvars mineralinin 250 µm boyut değişim sıcaklık grafiği .....                                                           | 69 |
| Şekil 4.16 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm kuvars minerali tane boyutu için dR/dT değerlerinin karşılaştırılması..... | 70 |
| Şekil 4.17 Kromit mineralinin (200 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 71 |
| Şekil 4.18 Kromit mineralinin 200 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 71 |
| Şekil 4.19 Kromit mineralinin (200 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 72 |
| Şekil 4.20 Kromit mineralinin 200 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 72 |
| Şekil 4.21 Kromit mineralinin (200 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 73 |
| Şekil 4.22 Kromit mineralinin 200 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 73 |
| Şekil 4.23 Kromit mineralinin (250 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 74 |
| Şekil 4.24 Kromit mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 74 |
| Şekil 4.25 Kromit mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 75 |
| Şekil 4.26 Kromit mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 75 |
| Şekil 4.27 Kromit mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....                      | 76 |
| Şekil 4.28 Kromit mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                                    | 76 |
| Şekil 4.29 Kromit mineralinin 200 µm boyut değişim sıcaklık grafiği .....                                                           | 77 |

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.30 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 200 µm tane boyutu için dR/dT değerlerinin karşılaştırılması..... | 78 |
| Şekil 4.31 Kromit mineralinin 250 µm boyut değişim sıcaklık grafiği .....                                           | 79 |
| Şekil 4.32 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm tane boyutu için dR/dT değerlerinin karşılaştırılması..... | 80 |
| Şekil 4.33 Disten mineralinin (250 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....      | 81 |
| Şekil 4.34 Disten mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                    | 81 |
| Şekil 4.35 Disten mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....      | 82 |
| Şekil 4.36 Disten mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                    | 82 |
| Şekil 4.37 Disten mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....      | 83 |
| Şekil 4.38 Disten mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                    | 83 |
| Şekil 4.39 Disten mineralinin (300 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....      | 84 |
| Şekil 4.40 Disten mineralinin 300 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                    | 84 |
| Şekil 4.41 Disten mineralinin (300 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....      | 85 |
| Şekil 4.42 Disten mineralinin 300 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                    | 85 |
| Şekil 4.43 Disten mineralinin (300 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....      | 86 |
| Şekil 4.44 Disten mineralinin 300 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri.....                    | 86 |
| Şekil 4.45 Disten mineralinin 250 µm boyut değişim sıcaklık grafiği .....                                           | 87 |
| Şekil 4.46 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm tane boyutu için dR/dT değerlerinin karşılaştırılması..... | 88 |
| Şekil 4.47 Disten mineralinin 300 µm boyut değişim sıcaklık grafiği .....                                           | 89 |
| Şekil 4.48 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 300 µm tane boyutu için dR/dT değerlerinin karşılaştırılması..... | 90 |
| Şekil 4.49 Turmalin mineralinin (200 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....    | 91 |
| Şekil 4.50 Turmalin mineralinin 200 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri .....                 | 91 |

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.51 Turmalin mineralinin (200 $\mu\text{m}$ ) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....     | 92  |
| Şekil 4.52 Turmalin mineralinin 200 $\mu\text{m}$ boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri .....                   | 92  |
| Şekil 4.53 Turmalin mineralinin (200 $\mu\text{m}$ ) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....     | 93  |
| Şekil 4.54 Turmalin mineralinin 200 $\mu\text{m}$ boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri .....                   | 93  |
| Şekil 4.55 Turmalin mineralinin (250 $\mu\text{m}$ ) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....     | 94  |
| Şekil 4.56 Turmalin mineralinin 250 $\mu\text{m}$ boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri .....                   | 94  |
| Şekil 4.57 Turmalin mineralinin (250 $\mu\text{m}$ ) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....     | 95  |
| Şekil 4.58 Turmalin mineralinin 250 $\mu\text{m}$ boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri .....                   | 95  |
| Şekil 4.59 Turmalin mineralinin (250 $\mu\text{m}$ ) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri.....     | 96  |
| Şekil 4.60 Turmalin mineralinin 250 $\mu\text{m}$ boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri .....                   | 96  |
| Şekil 4.61 Turmalin mineralinin 200 $\mu\text{m}$ boyut değişim-sıcaklık grafiği.....                                            | 98  |
| Şekil 4.62 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 200 $\mu\text{m}$ tane boyutu için $dR/dT$ değerlerinin karşılaştırılması..... | 99  |
| Şekil 4.63 Turmalin mineralinin 250 $\mu\text{m}$ boyut değişim-sıcaklık grafiği.....                                            | 100 |
| Şekil 4.64 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 $\mu\text{m}$ tane boyutu için $dR/dT$ değerlerinin karşılaştırılması..... | 101 |
| Şekil 5.1 Kuvars mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre .....                                                           | 104 |
| Şekil 5.2 Kromit mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre .....                                                           | 105 |
| Şekil 5.3 Disten mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre .....                                                           | 105 |
| Şekil 5.4 Turmalin mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre.....                                                          | 105 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 1.1 Kum numunelerinin kantitatif kimyasal XRF analizi ve kızdırma kaybı<br>tayini sonuçları ..... | 10  |
| Çizelge 2.1 Cama renk veren ajanlar (Aktaş, 2018) .....                                                   | 36  |
| Çizelge 2.2 Camda oksitlerin ham madde kaynakları.....                                                    | 39  |
| Çizelge 5.1 Minerallerin tane boyutunda meydana gelen değişim .....                                       | 103 |



## 1. GİRİŞ

Cam, ergimiş durumdan katı hale kristalleşme olmadan soğumuş yani amorf yapıya sahip, termodinamik açıdan kararsız, yüksek viskoziteli, kırılgan bir malzemedir (ASTM, 1945). Cam üretimi birden fazla ve karmaşık procesten oluşmaktadır. Cam üretiminin ilk aşaması cam harmanı olarak adlandırılan, ham maddelerin belirli boyut ve miktarlarda katı halde karıştırılmasıyla elde edilen karışımla başlamaktadır. Cam harmanında yer alan ham maddeler, üretim sonunda elde edilecek olan camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan belirler. Sıcaklık, fırında kalma süresi, harmanın kimyasal bileşimi gibi farklı parametrelerle son üründe istenen özelliklere ulaşılır.

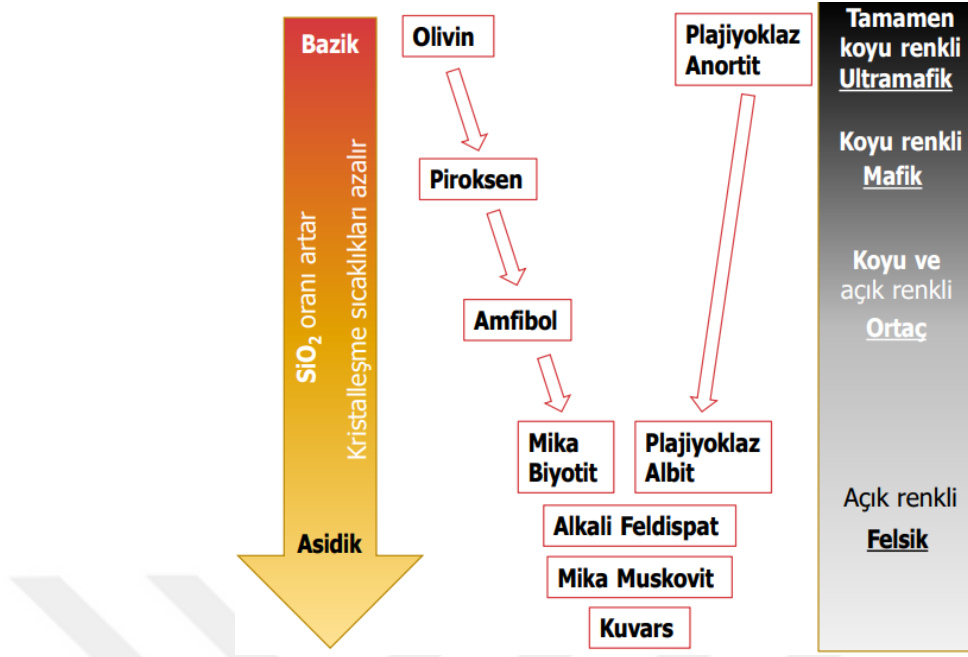
Cam harmanına katılacak ham maddelerinin kalite konusunda oluşturulan spesifikasyonları, tamamen alınacak ürün camın kalite seviyesine göre hesaplanmaktadır. Dolayısıyla cam ambalaj, düzcamlar ya da züccaciye ürünü kalitelerine göre ham maddelerin kimyasal içeriklerinde farklılıklar söz konusu olabilir. Ancak ham maddelerde bulunan bazı safsızlıklar, ürün kalitesinden bağımsız olarak üretimde problem yaratmaktadırlar. Çünkü bir cam ergitme fırını, yaklaşık olarak 1450 °C sıcaklığa sahiptir ve ham madde içinde bulunabilecek bazı mineraller bu sıcaklıklarda erгийemez, çözünemez. Bu mineraller için belirlenen kritik tane boyutları ise, ham madde kabul kriterleri ve günümüzde sürdürülebilirlik, kaynakların daha verimli kullanılması bakımından önem arz etmektedir.

Madencilik sektörü, her sanayi kolu için bir cevherin arama, çıkarma ve işletmesi konusunda zincirin en önemli halkasıdır. Her bir madenin işletme metotları, ürün kazanma verimleri farklılık göstermektedir ve cevherin sanayiye kazandırılması konusunda optimizasyon çalışmaları önem taşımaktadır. Cevherin arama sondajlarının değerlendirilmesi ve rezerv/tenör hesabı yapılmasından sonra maden ürün gamının genişletilmesi ya da cevherin sanayiye kazandırılması konusunda cevher hazırlama proseslerinin uygulanması kaçınılmazdır. Cam endüstrisi için cevher hazırlama süreçleri kritik önem taşımaktadır. Cevherlerin yeraltından çıkarılması ile beraber madenin ekonomik ömrü de ortaya konur. Ancak kalite spesifikasyonlarına göre cevherin içinde doğal yapısından gelebilecek safsızlıkların tespiti ve kritik adet ve boyutlarının

belirlenmesi, madenin ömrünün uzatılması bakımından oldukça kritiktir. Madenin bulunduğu bölgenin jeolojisi, ürün kalitesini ve hatta işletme metotlarını doğrudan etkilemektedir. Bölgenin jeolojisine göre kurulacak işletme parametreleri; manyetik seperasyon, scrubb, flotasyon gibi sıralanabilir. Flotasyonda seçilecek reaktif ise ürüne göre seçilmektedir.

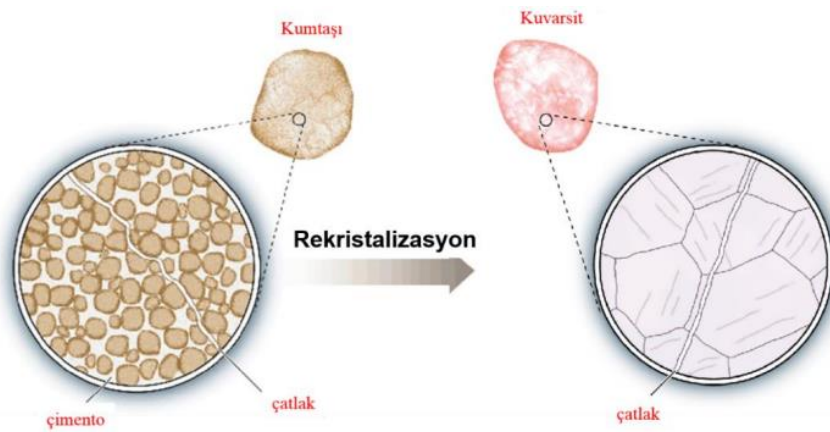
Cam üretiminde kullanılan başlıca ham madde, kuvars kaynağı olarak kumdur. Kum kaynağı olarak kumtaşı, kuvarsit gibi kuvarsça zengin olan kaynak kayalar kullanılmaktadır. Cam ham maddesi olan kum, cevher hazırlama süreçleri ile kayaçlardan elde edilebilmektedir. Kuvars minerali oluşumuna göre magmatik, metamorfik ya da sedimanter kökenlidir.

Magmatik kuvarslar, pegmatitik ya da hidrotermal kökenli olabilir; ancak cam üretimi için demir içerikli mineral/kapanım içermesi istenmemektedir. Magmanın sıcaklığı azaldıkça ferromagnezyen silikatlar diziliminin kristallendiği ve sodyum miktarlarının arttığı plajiyoklaz feldspatların kristallendiği iki koldan oluşan Bowen reaksiyon serisine göre kuvars, en son kristallenen mineraldir (Şekil 1.1, Bowen, 1956). Kristalizasyon diferansiyasyon sırasında önce demir, krom, kalsiyum ve magnezyum silikatlar oluşur. Sıcaklığın azalmasıyla ve bu elementler ergiyik magmadan ayrılır ve felsik kayaçları oluşturan mineraller oluşur. Bu sebeple, son aşamada oluşan kuvarslar, içerdikleri mineral kapanım bakımından saf özelliktedirler. Ancak cam üretiminde kullanılabilimleri için rezerv bakımından süreklilik teşkil etmesi gerekmektedir.



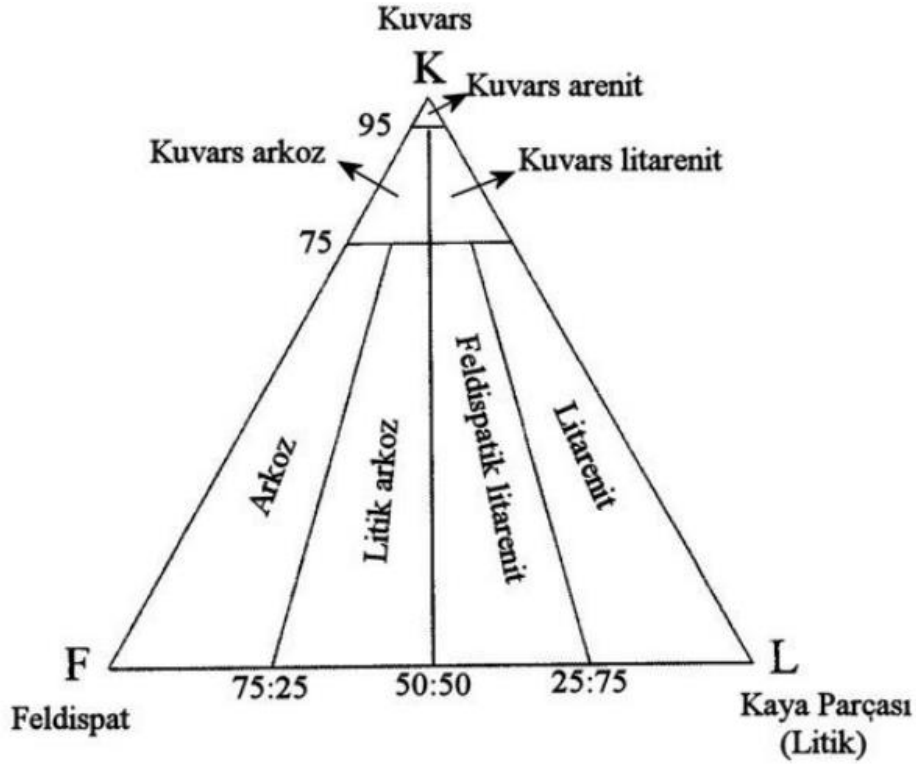
Şekil 1.1 Magma kristalizasyonunu gösteren Bowen Reaksiyon serisi (Bowen, 1956)

Metamorfik kökenli kuvarslar cam üretiminde kullanılabilir kalitede kuvarsit kayacından elde edilmektedir. Kuvarsit, genel anlamda kumtaşının rekristalizasyonu ile oluşmaktadır (Şekil 1.2). Rekristalizasyon, metamorfizma sırasında, köken kayada bulunan kristallerin sıcaklık ve basınç gibi metamorfik etmenlerle çözünmeden, daha ideal ve iyi gelişmiş olarak yeniden kristallenmesi olayıdır.



Şekil 1.2 Kumtaşının rekristalizasyonu ve kuvarsit kayacı oluşumu

Sedimanter kökenli kuvarslar oluşumları itibariyle kumtaşından elde edilmektedir. Kumtaşları, belirli tane boyutuna sahip kayaç parçaları ve/veya minerallerin kimyasal bir çimento veya kil bir matriks ile bağlanması sonucu oluşan karasal kökenli kırıntılı sedimanter kayaçlardır (Pettijohn vd. 1973 ve Folk 1968). Kumtaşı sınıflamasında iki ayrı referans baz alınmaktadır (Şekil 1.3 ve Şekil 1.4). Cam üretiminde kullanılabilir bir sedimanter kökenli kuvars için kirlilik içermemesi, beraberinde kil, ağır mineral vb. taşımamış olması gerekmektedir. Feldspatik kumtaşları, cam üretiminde kullanılabilir kategoridedir, ancak matriks olarak kil içermesi cam üretiminde sorun teşkil edeceğinden istenmemektedir. Dolayısıyla >%95 kuvars içeren kuvars arenit cam üretiminde değerlendirilebilir bir kuvars kaynağıdır.



Şekil 1.3 Folk, 1968'e göre kumtaşı sınıflaması



## 1.1 Çalışmanın Amacı

Cam üretiminde kullanılan ham maddelerin mineralojik ve kimyasal/fiziksel bakımdan irdelenip değerlendirildiği bu çalışma, ham maddeler içindeki safsızlıkların ergiyebilir kritik sınırlarının belirlenmesini amaçlamaktadır. Türkiye’de bulunan pek çok ham madde içermiş olduğu farklı mineral bileşimindeki kapanımlarından dolayı cam üretiminde kullanılamamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada farklı kökenli kuvars kumu kaynaklarından ayrıştırılan farklı minerallerin cam üretimindeki çözünme davranışları bu çalışmada ortaya konmuştur.

Cam üretiminde karşılaşılan en büyük problemlerden biri cam hatalarıdır. Cam hatası; bir cam matriks içindeki veya cam matriks tarafından çevrelenmiş katı veya gaz inklüzyon içeren kapanımlardır. Kaynağına göre cam hataları; fırın, ergitme, ham madde, üretim sonrası ikincil işlemler vb. kaynaklı olabilmektedir. Ham madde kaynaklı cam hatalarının engellenmesinde ham madde seçimi ve kullanılan mineralin safsızlığı oldukça önem taşımaktadır. Cam üretiminde fırın yapısı, sıcaklığına, akışına bağlı olarak ham maddelerin içerdiği ağır minerallerden (granat, kromit, disten, sillimanit, andaluzit, zirkon gibi) bazıları adet ve boyutları sebebiyle ergiyemez; dolayısıyla cam bünyesinde hata oluşumuna neden olurlar. Ham madde kaynaklı cam hatalarının engellenmesi amacıyla ham maddelerden safsızlık olarak gelen minerallerin cam üretimindeki tane boyut değişimleri ortaya konmuştur.

## 1.2 Önceki Çalışmalar

Cam gerek fiziksel özellikleri gerekse kimyasal özellikleri sayesinde günümüze kadar çok sayıda araştırma ve geliştirme çalışmalarına konu olmuştur. Cam harmanının birden fazla bileşenden oluşması ve bu bileşenlerin oranlarının farklı kombinasyonlarının farklı özelliklerde cam oluşturmaları, cam endüstrisinde sınırsız bir araştırma ve geliştirme imkânı sunmaktadır.

Camın birincil ham maddesi olan kuvars taneciğinin çözünme davranışı şimdiye kadar birden fazla kez incelenmiştir. Hatta bu incelemeler sonucunda silika çözünme davranışı deneysel veriler ışığında modellenmesi yapılmıştır (Hrma vd., 2010). Daha önceden yapılan çalışmalarda bu çalışmaya konu olan ısıtıcı tabla (Hot Stage) cihazı ile mikroskop altında görsel olarak çözünme davranışını gözlemleyen bir çalışma yapılmamıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, kum tanesinin fırın içerisinde belirli aralıklarla fotoğrafı çekilmiş ve çeşitli ölçeklendirme metotlarıyla tane boyutunda meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Kumdan yapılan peletler deney sıcaklıklarında fırından çıkartılarak yapının karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopunda incelemesi yapılmış, ardından kum peletinden X-ışını Kırınımı (XRD) için numune alınmış ve XRD analizi ile silikanın faz analizi yapılmıştır (Jackson ve Mills, 1997).

Yapılan çalışmalarda önceden belirlenmiş sabit kompozisyona sahip cam harmanlarına alümina, süktroz gibi farklı kimyasallar eklenerek ergitme kinetiği incelenmiş, çözünen silika tanesinin çevresinde bir çözünme tabakasının varlığından bahsedilmiş ve bu tabaka sıcaklık artış hızı, konsantrasyon ve ilk tane boyutu gibi parametrelere göre formülize edilmiştir (Hrma vd., 2011).

Geçmişte yapılan çalışmaların gösterdiği üzere cam üretiminde en zor ergiyen ham maddelerden bir tanesi silika kaynağı olan kuvars mineralidir. Ergime sıcaklığı 1723°C olmakla birlikte, daha düşük sıcaklıklarda harman içerisinde difüzyon kontrollü olarak çözünme sergilemektedir (Oran ve Şengel, 1997). Yine geçmişte yapılan çalışmalardan yapılan bir çıkarımla, nispeten daha düşük tane boyutuna sahip bir kuvars daha büyük boyutlu bir taneden daha hızlı bir ergime göstermektedir. Nispeten daha yüksek sıcaklıklarda yapılan ergitme deneylerinde görüldüğü üzere, sıcaklık artışı ile tanecik daha hızlı bir ergime performansı göstermiştir.

Literatür taramalarında kuvarsın ergitme deneyleri defalarca gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda kuvarsın tane boyutu sıcaklık ve zaman parametrelerine göre ergime performansı ayrı ayrı çözümlenmiştir (Sereiratana vd., 2014).

Yine önceki çalışmalarda ergitme deneylerine konu olan kuvars tek bir tane olarak değil, sıkıştırılmış pelet halinde incelenmiştir. Yapılan başka çalışmada ise sıcaklık, tane boyutu ve zaman parametrelerine göre kum peletlenerek kül fırınına yerleştirilmiş, yüksek sıcaklıklarda boyut değişimini gözlemlemek için belirli aralıklarla fırın dışarısından fotoğraf çekilmiş, fotoğraflardaki peletin boyut değişimi gözlemlenmiştir (Hrma vd., 2010).

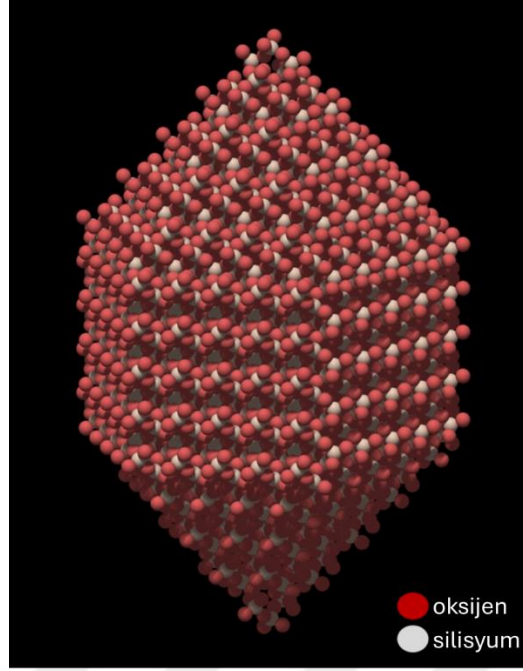
Başka bir çalışmada ise, küçük çaplı bir pota içerisinde kum eritili yapılmış, yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde eritilen harmanlar kül fırınından çıkarılarak fotoğraflanmış ve ardından taramalı elektron mikroskopunda (SEM) fotoğraflanmıştır. Yapılan SEM analizinde kuvars tanesi merkezinden çözünme bölgesine doğru line-scan tarama tekniği kullanılmış ve bu sayede konsantrasyon farkı ve çözünme bölgesi kompozisyonu belirlenmiştir (Schweiger vd., 2010).

### **1.3 Materyal ve Yöntem**

Ham maddelerin içinde bulunan mineral safsızlıkların ergiyik cam içindeki tane boyut değişimlerini konu alan bu çalışma kapsamında ilk adım olarak camın esas ham maddesi olan kum yani kuvars minerallerindeki sıcaklık-zaman ilişkisi incelenmiştir. Bu kapsamda gerek kuvars mineralinin tayini için gerek incelenen diğer mineral safsızlıkların incelenmesi için kullanılan metotlar verilmektedir. Çalışmanın devamında, bu kum ham maddelerinden ayrıştırılan cam üretiminde hata oluşumuna sebep olduğu bilinen mineral safsızlıklar incelenmiştir.

Kuvars minerali, kaynağı olan kum ham madde numuneleri öncelikle kimyasal ve mineralojik bakımdan analizlenmiş ve içerikleri tayin edilmiştir.

SiO<sub>2</sub> formülüne sahip kuvars minerali, atomik yapısı ve bileşenleri gereği yaklaşık 1700 °C ergime sıcaklığına sahiptir (Şekil 1.5). Ancak cam üretiminde kuvars kumu ile birlikte kullanılan diğer ham maddeleri çözünmesine katkıda bulunarak 1450 °C'de çözünerek cam ergiyiğe katılmaktadır.



Şekil 1.5 Kuvars minerali atomik yapısı

Kuvars kumu ham maddesinin kimyasal kompozisyonu, doğrudan nihai ürün olan cam kompozisyonunu (Si, Fe, Al gibi bileşenleri) etkilemekle birlikte, cam ergitme fırını içinde kumun çözünme koşullarını ve camın fiziksel özelliklerini de etkilemektedir. Cam üretiminde, kullanılacak ham maddelerin kimyasal kompozisyonuna göre elde edilmek istenen nihai cam kompozisyonu referans alınarak ham madde karışımının miktarları belirlenmektedir. Kum içindeki demir, alümina, alkali içeriklerine göre diğer bir cam ham maddesi olan feldspat ya da sodaya müdahale edilebilmektedir. Dolayısıyla her bir ham maddenin ayrı ayrı kimyasal analizi önem teşkil etmektedir.

### 1.3.1 Kum kimyasal analizi ve kızdırma kaybı tayini

Şişecam Camiş Madencilik Yalıköy Tesisi, Bilecik Tesisi kumu ile Rusya ve Mısır menşeli kum numunelerinden, X-ışını Floresans spektrometresi (XRF) analizi örnek hazırlanmıştır. Etüvde  $110 \pm 5$  °C’de kurutulmuş numune tungsten karbür havanda 60 s öğütülüp 0,1 mg duyarlıkla, 1 g numune + 4 g lityum tetraborat ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) tartıldıktan sonra agat havanda 5 dk karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışım, alaşım (Au %5 - Pt %95) krozeeye konulup kapağı kapatılarak  $1150 \pm 25$  °C’deki fırında 10 dk eritişe tabi

tutulmuştur. Eritiş tamamlandıktan sonra ergiyik, kapağa dökülüp soğuduktan sonra analiz başlatılmıştır.

Kızdırma kaybı tayini için öğütölüp vezin kabına konulmuş numune  $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde 1 saat kurutulmuştur. Ayrıca bu sırada  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' lik fırında saf Pt kroze sabit tartıma getirilmiştir. Fırından çıkarılan kroze ve etüvden çıkarılan numune oda sıcaklığına gelince boş kroze tartımı ve krozeye numuneden 3 g konulduktan sonraki tartımı alınmıştır. İçinde numune bulunan kroze  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki fırında 1 saat bekletildikten sonra hesaplama formülüne göre % KK olarak hesaplanmıştır. Çizelge 1.1'de kantitatif XRF analiz sonuçları ile kızdırma kaybı tayini sonuçları verilmiştir.

$$\%KK = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

**m<sub>1</sub>** : Boş krozenin tartımı

**m<sub>2</sub>** : Kroze + Numunenin tartımı

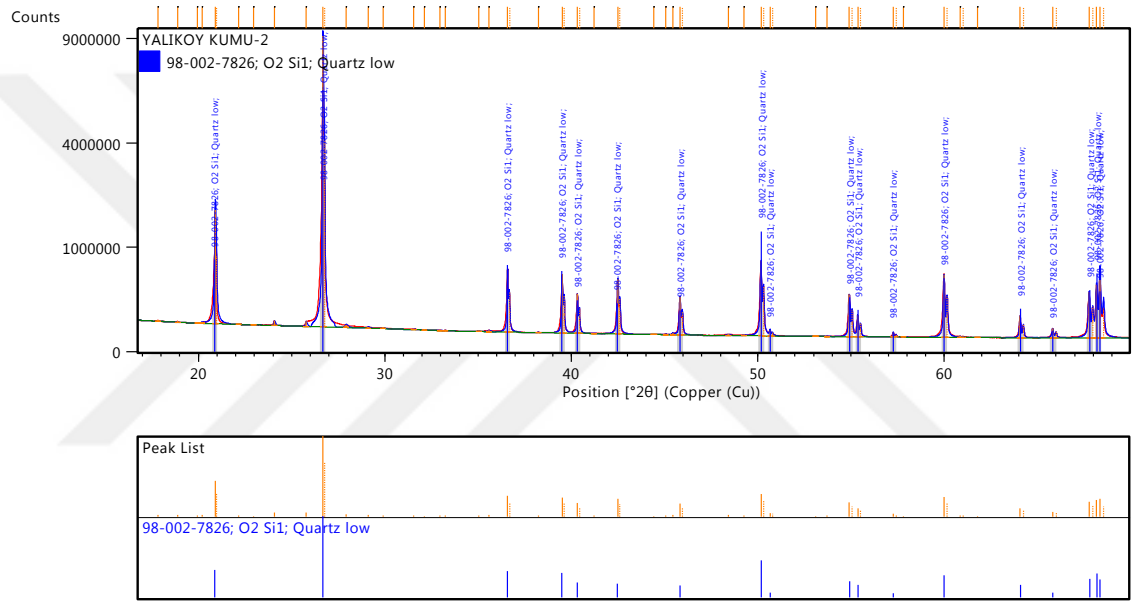
**m<sub>3</sub>** : Son tartım

Çizelge 1.1 Kum numunelerinin kantitatif kimyasal XRF analizi ve kızdırma kaybı tayini sonuçları

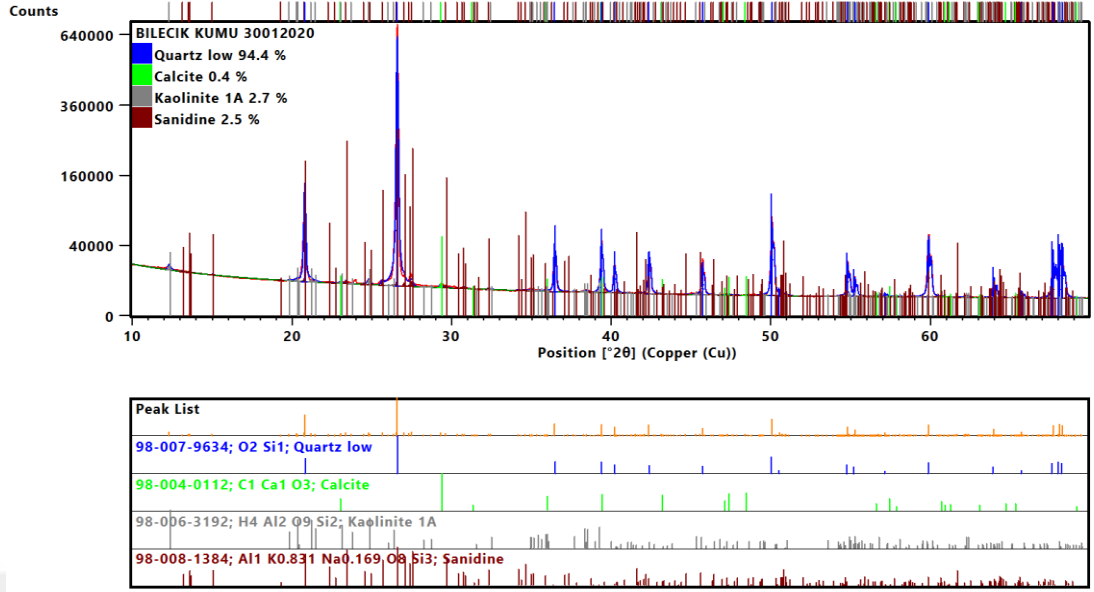
| Numune       | % SiO <sub>2</sub> | % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % TiO <sub>2</sub> | % CaO | % MgO | % Na <sub>2</sub> O | % K <sub>2</sub> O | % KK |
|--------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------|-------|---------------------|--------------------|------|
| Yalıköy kumu | 99,62              | 0,14                             | 0,017                            | 0,049              | 0,02  | <0,01 | 0,02                | 0,05               | 0,08 |
| Bilecik kumu | 96,24              | 2,13                             | 0,101                            | 0,042              | 0,12  | 0,01  | 0,01                | 0,66               | 0,70 |
| Rusya kumu   | 99,80              | 0,06                             | 0,044                            | 0,015              | 0,01  | <0,01 | 0,02                | 0,01               | 0,04 |
| Mısır kumu   | 99,64              | 0,14                             | 0,014                            | 0,033              | 0,02  | <0,01 | <0,01               | 0,00               | 0,15 |

### 1.3.2 Kum numunelerinin genel mineralojik incelemesi

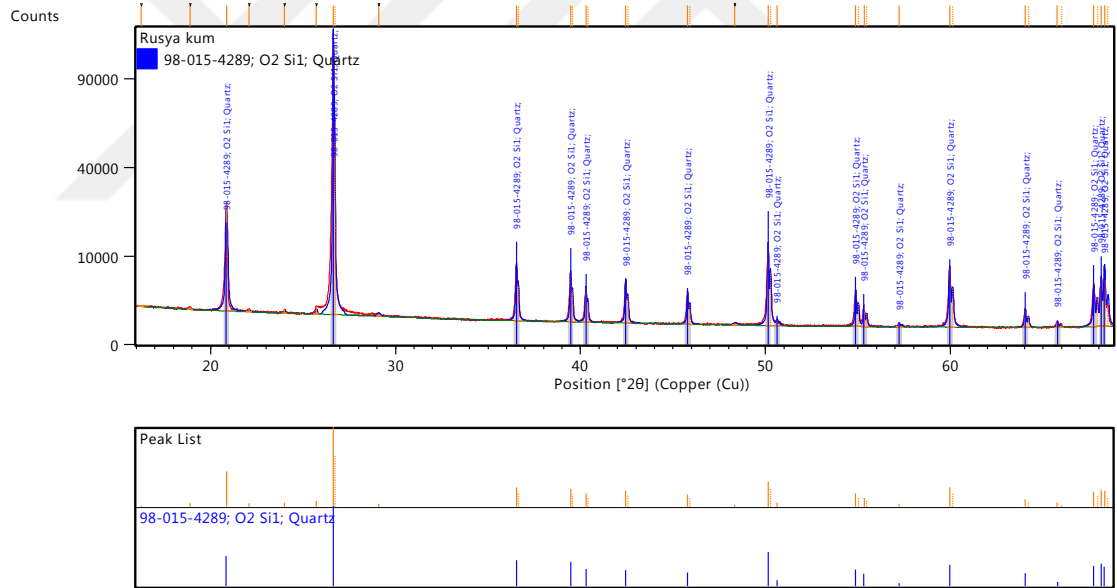
Şişecam Camiş Madencilik Yalıköy Tesisi, Bilecik Tesisi kumu ile Rusya ve Mısır menşeli kum numuneleri X-ışını Kırınımı analizi amacıyla tungsten karbür havanda 60 s öğütülüp uygun numune tutucularda sıkıştırılarak Panalytical Empyrean X-Ray Kırınımı cihazı ile analize tabi tutulmuştur. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde Highscore Plus yazılımı ile faz tayini yapılmıştır (Şekil 1.6, Şekil 1.7, Şekil 1.8, Şekil 1.9).



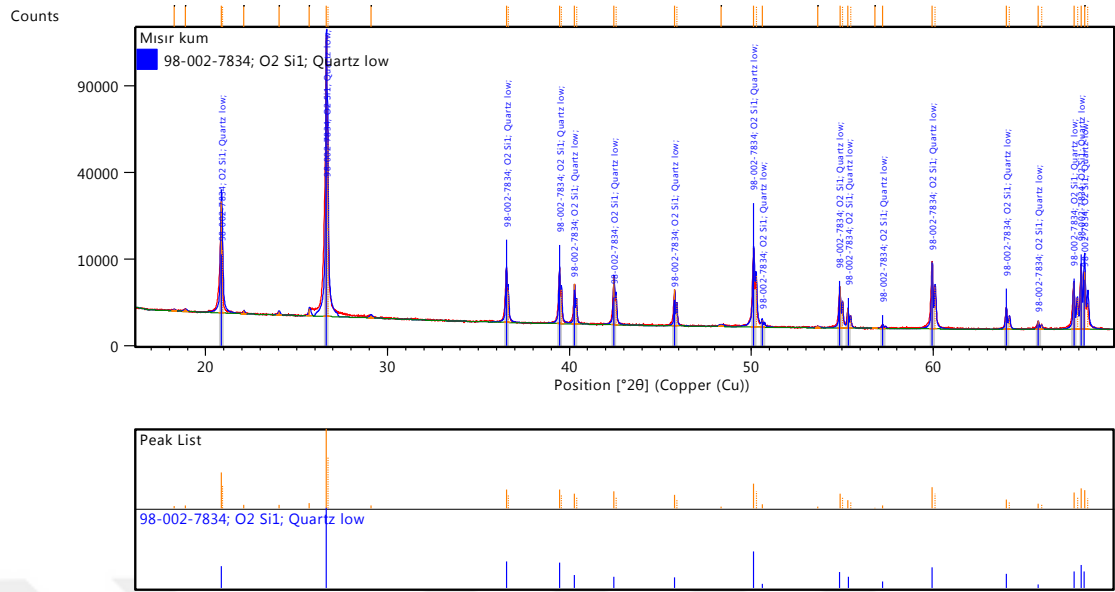
Şekil 1.6 Yalıköy kumu XRD spektrumu



Şekil 1.7 Bilecik kumu XRD spektrumu



Şekil 1.8 Rusya menşei kumun XRD spektrumu



Şekil 1.9 Mısır menşeli kumun XRD spektrumu

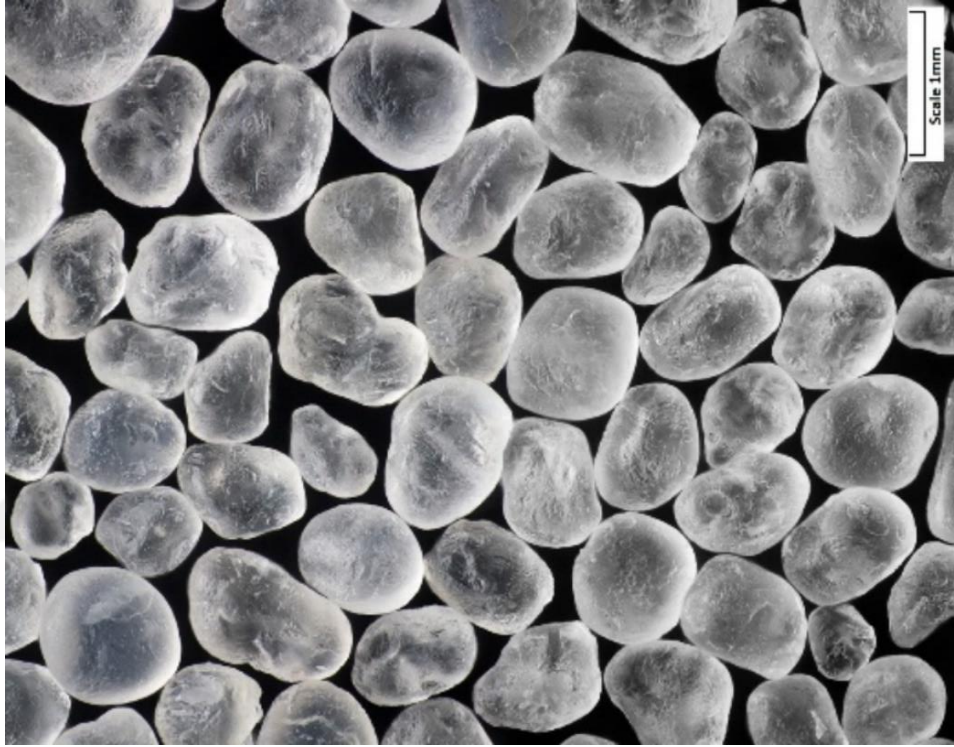
### 1.3.3 Kum numunelerinin mineral incelemesi

Cam üretiminde kullanılan ham maddeler, uygun metotlarla ayrıştırılarak mineral safsızlıkları incelenmektedir. Örneğin kum ve feldspat ham maddesi, yoğunluğu  $2,97 \text{ g/cm}^3$  olan Tetrabromoethane sıvısında çöktürüldükten sonra çöken kısımdaki mineraller alınarak ayrıştırılmaktadır. Kalker ve dolomit ham maddeleri, hidroklorik asitte çözündürüldükten sonra çözünmeyen kısım alınarak ayrıştırılmaktadır. Son olarak soda ham maddesi ise suda çözündürülerek ayrıştırılmaktadır. Tez kapsamında deneyleri yapılan mineraller, bu metotlarla ayrıştırılan ham maddelerden elde edilmiştir.

Yalıköy kumuna ait kuvars mineralleri, Bilecik kumundan ayrıştırılan kromit mineralleri, Rusya menşeli kumdan ayrıştırılan disten mineralleri ve Mısır kumundan ayrıştırılan turmalin mineralleri ile çalışma kapsamındaki deneyler tamamlanmıştır.

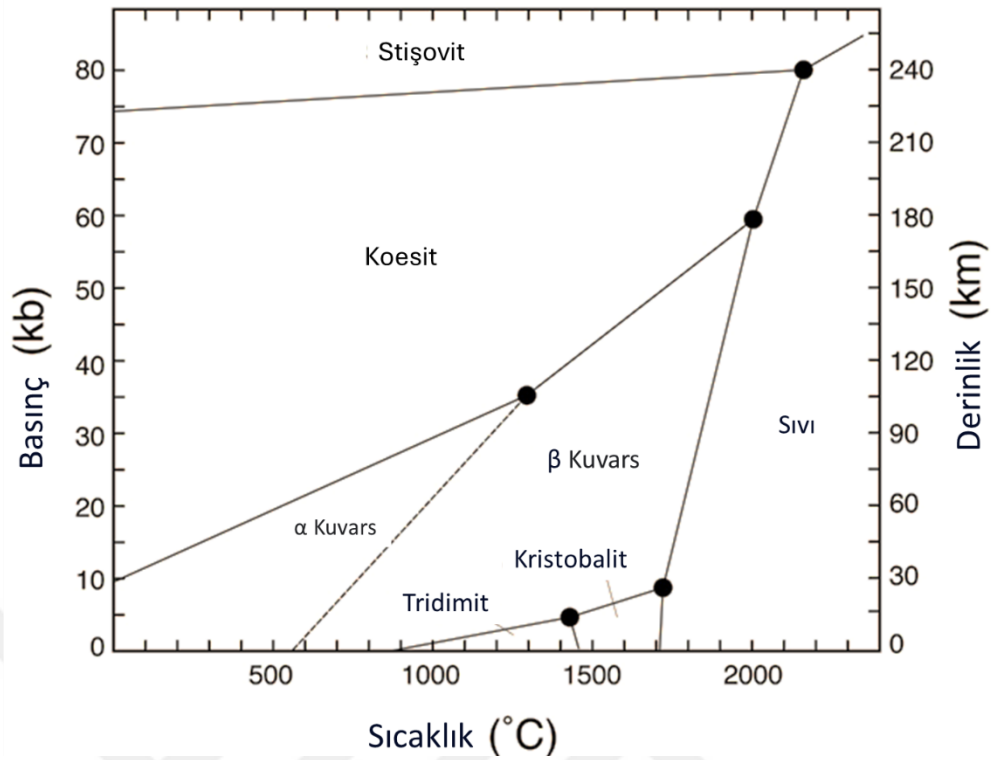
### 1.3.3.1 Kuvars minerali

Kuvars minerali, silisyum ve oksijen atomlarından oluşan, yer kabuğunda en sık görülen kayaç oluşturan bir mineraldir. Silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) yapısına sahip beyaz, şeffaf renkli ve özgül ağırlığı  $2,65 \text{ g/cm}^3$  olup kimyasal ve mekanik ayrışmaya karşı dayanıklıdır (Şekil 1.10).



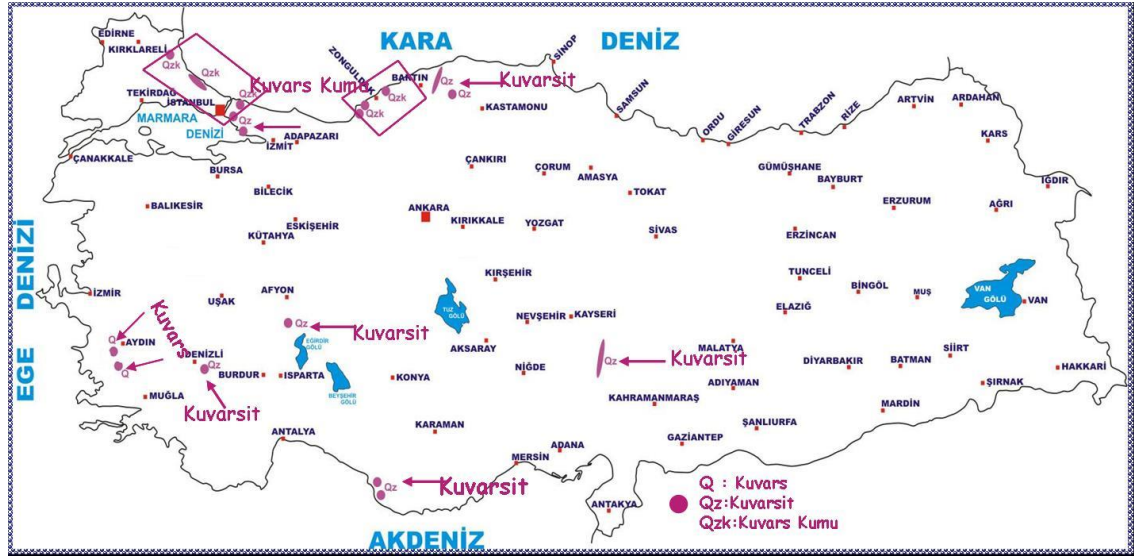
Şekil 1.10 Kuvars taneciklerinin mikroskop altındaki görünümü

Yapısına göre kuvarsın iki formu vardır:  $\alpha$ -kuvars (düşük sıcaklıkta oluşmuş trigonal) ve  $\beta$ -kuvars (Mysen ve Richet, 2005). Kuvars mineralinin  $1710^\circ\text{C}$ 'de eriyen  $\text{SiO}_2$ ,  $870^\circ\text{C}$ 'ye kadar kuvars,  $870^\circ\text{C}$ - $1470^\circ\text{C}$  arasında tridimit ve  $1470^\circ\text{C}$ - $1710^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda ise kristobalit formunda bulunmaktadır (Şekil 1.11, Howie, vd., 1992).



Şekil 1.11 Kuvars mineralinin sıcaklık basınç ilişkileri (Howie, vd., 1992)

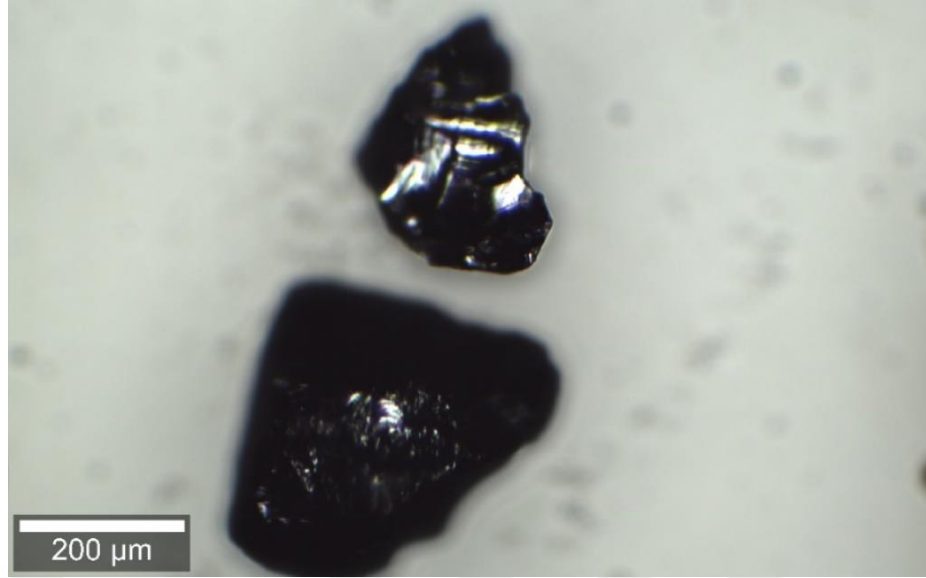
Kuvars minerali yer kabuğunun en yaygın mineralidir ve kökeni sedimanter, magmatik ve metamorfik olabilmektedir. Sedimanter kuvarslar, çört ve kuvars kumlarıdır. Magmatik kuvarslar plütonik, damar ya da volkanik kuvarslar olabilmektedir. Metamorfik kuvarslar ise şistik veya rekristalize kuvarslardır. Cam üretiminde kullanılan kuvars minerali genel olarak ulaşılabilirliği ve rezervi dolayısıyla kuvarsitlerden elde edilmektedir (Anonim, 2021 (a), Şekil 1.12).



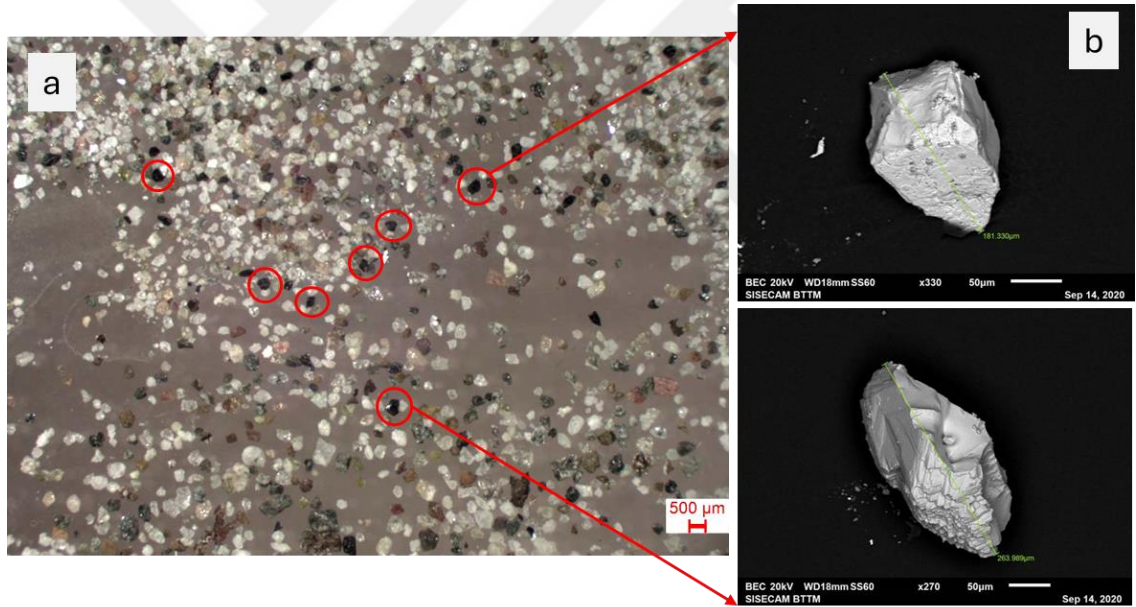
Şekil 1.12 Türkiye kuvars yatakları haritası (Anonim, 2021 (a))

### 1.3.3.2 Kromit minerali

Kromit,  $AB_2X_4$  ( $FeO \cdot Cr_2O_3$ ) formülüne sahip spinel grubuna ait bir mineraldir (Winchell, 1941). Ağır bir mineral olan kromitin özgül ağırlığı  $4,5-5 \text{ g/cm}^3$  olup, rengi parlak siyahtan yeşile kadar değişmektedir (Şekil 1.13 ve Şekil 1.14, Klein ve Barbara, 2007). Formülde genellikle ferröz demirin yerine magnezyum, krom iyonunun yerine ise ferrik ve alüminyum iyonları kullanılır (Klein ve Barbara, 2007). Magnezyum elementi, magnezyokromit ( $MgCr_2O_4$ ) ile katı bir çözelti oluşturduğundan değişken miktarlarda demirin yerini alabilir. Alüminyum elementinin ikamesi de meydana gelebilir ve bu da hersinit ( $FeAl_2O_4$ ) yapısının oluşmasına yol açar. Kimyasal bileşimi bölgelere göre değişiklik gösterebilir, örneğin Türkiye için:  $Cr_2O_3$ :%18-62,  $Fe_2O_3$ :%2-30,  $Al_2O_3$ :%10-3,  $MgO$ :%9-18 gibidir (Souza vd., 2012).



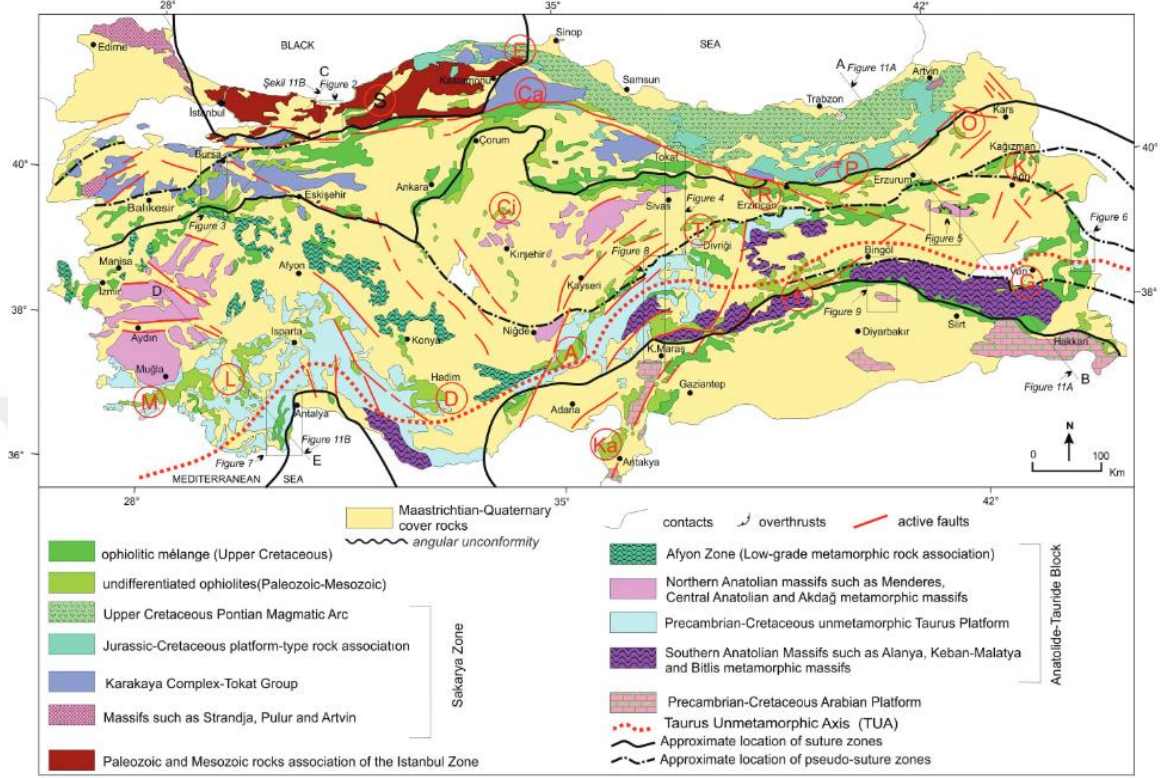
Şekil 1.13 Kromit minerali mikroskop görüntüsü



Şekil 1.14 Bilecik kumundan ayrıştırılan ağır mineraller içindeki kromit minerallerinin stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüleri

Kromit yatakları genel olarak dünit, peridotit, gabro gibi mafik ve ultramafik kayalardan oluşan ofiyolitik birimler içerisinde birikmektedir. Türkiye'de krom yatakları ağırlıklı olarak Eskişehir-Bursa, Çankırı, Erzincan, Guleman-Hatay, Burdur-Fethiye Bölgesi civarında görülmektedir (Şekil 1.15, MTA, 2002, Yılmaz ve Yılmaz, 2013). İzmir-Ankara-Erzincan Kenet Kuşağı kuzeydeki Sakarya Zonu'nu Türkiye'nin

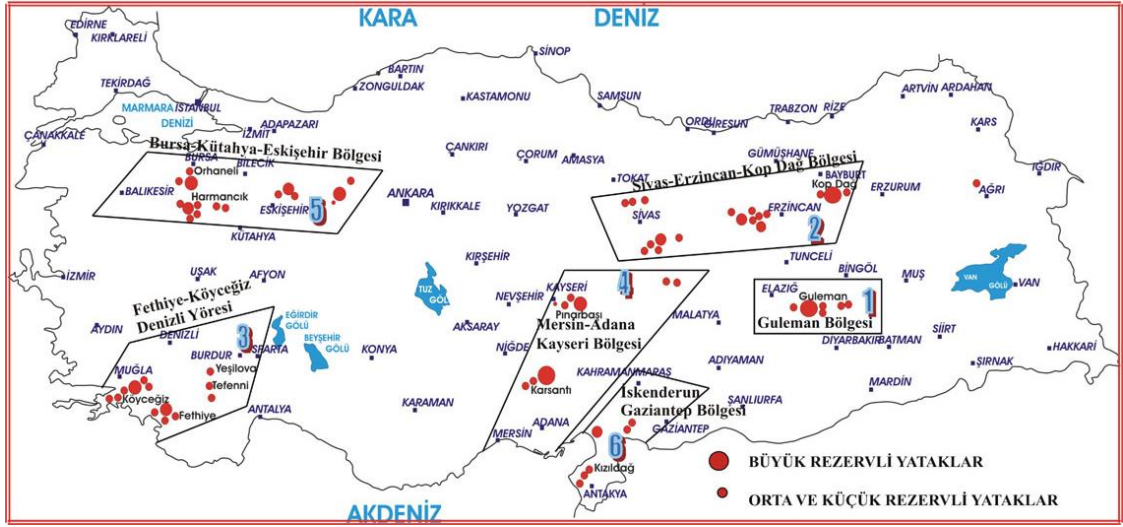
güneyindeki Anatolid-Torid kıta bloğundan ayırır (Radwany vd., 2017, Çelik vd., 2011).



Şekil 1.15 Türkiye'nin ofiyolitleri, ofiyolitli karışıkları ve metamorfik masifleri (MTA, 2002, Yılmaz ve Yılmaz, 2013).

Ofiyolitik birimlerin bulunduğu önemli bölgeler daireler içinde kırmızı büyük harflerle gösterilmiştir. A- Aladağ (Doğu Toroslar), Ç- Çangaldağ ve Kargı (Orta Pontitler), Çi- Çiçekdağı (Orta Anadolu), D- Dipsizgöl (Hadim- Orta Toros), E- Elekdag ve Küre (Batı Pontitler), G- Gevaş (Van, Doğu Anadolu), İ- İspendere-Kömürhan, Guleman (Doğu Toroslar), K- Kağızman (Ağrı, KD Anadolu), Ka- Kızıldağ (Antakya, Doğu Akdeniz), M- Marmaris (GB Toroslar), O- Oltu (KD Anadolu), P- Pulur ve Kopdağı (Doğu Pontitler), T- Tecer and Divriği (Orta Anadolu'nun doğusu), R- Refahiye (Erzincan), S- SunniceÇele (Batı Pontitler).

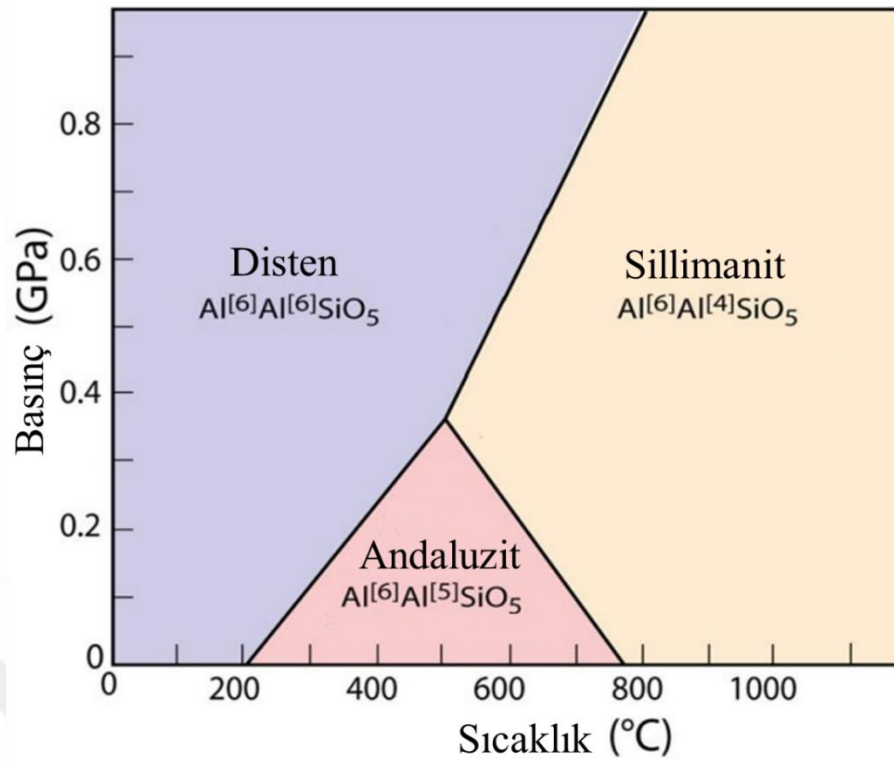
Türkiye, Alp-Himalaya Dağ Kuşağı'nda yer almakta olup jeolojik durumu nedeniyle ofiyolit kuşağının geniş bir yüzeylemesine sahiptir (Anonim, 2021 (b), Şekil 1.16). Bu sebeple kromit minerali Türkiye için önem taşımaktadır.



Şekil 1.16 Türkiye kromit yatakları haritası (Anonim, 2021 (b))

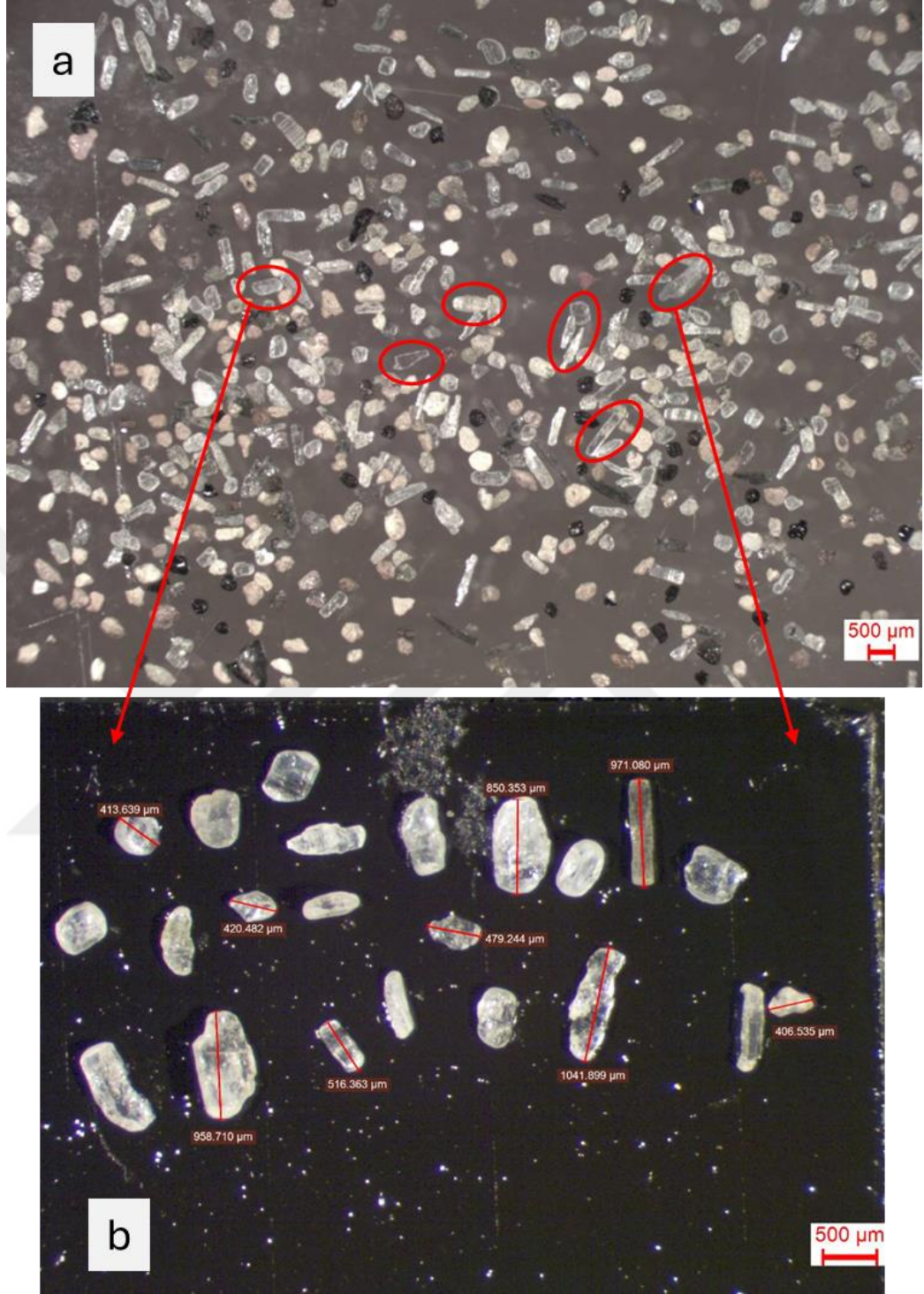
### 1.3.3.3 Sillimanit/disten/andaluzit minerali

Bir alüminyum silikat minerali olup kendisiyle aynı kimyasal bileşime ( $Al_2O_3.SiO_2$ ) sahip iki polimorfu daha bulunmaktadır: sillimanit ve andaluzit (Tanner, 2017, Öztürk, 2017). Düşük basınçta (<4 kbars) ilerleyen metamorfizmada ilk andaluzit, sonra disten, daha sonra sillimanit oluşur. Andaluzit sadece üçlü noktanın altındaki basınçlarda oluşabilir; sillimanit ise sadece üçlü noktanın üzerindeki sıcaklıklarda oluşabilir (Şekil 1.17, Holdaway, 1971).



Şekil 1.17 Susuz alüminasilikat mineralleri polimorfları (Holdaway, 1971)

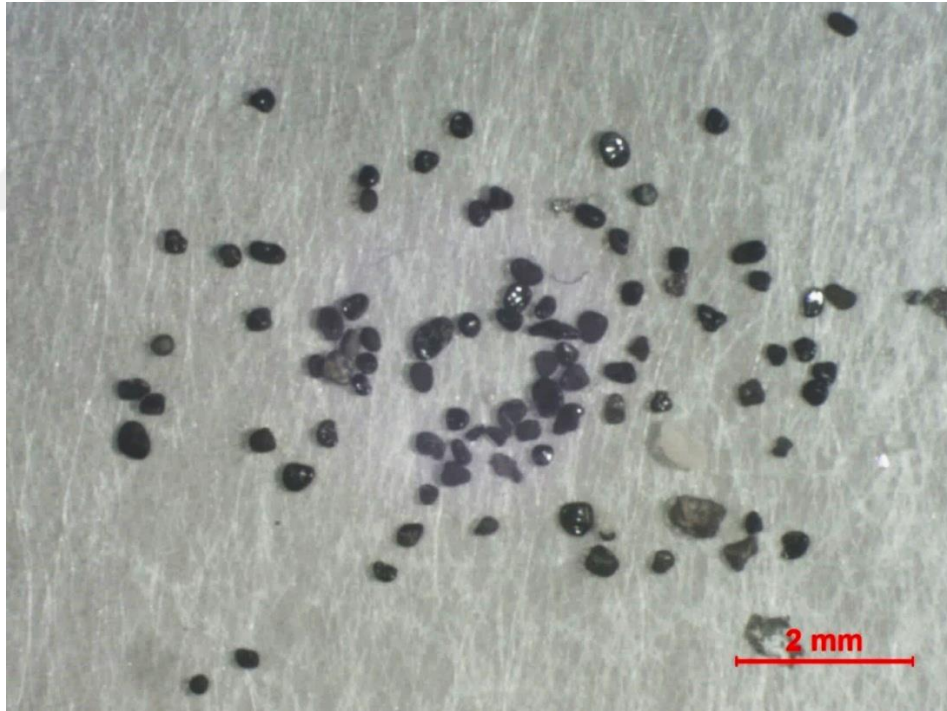
Sillimanit mineral ailesi, uzun ince tane şekli ve beyaz/şeffaf rengi ile karakteristiktir ve düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahip olduğu için refrakter sanayisinde kullanılmaktadır (Şekil 1.18).



Şekil 1.18 Rusya menşei kum numunesinden ayrıştırılan ağır mineraller içindeki andalusit/kyanit/sillimanit minerallerinin stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüleri

#### 1.3.3.4 Turmalin minerali

$XY_3Z_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(O,OH)_3(O,OH,F)$  yapısına sahip olup element içeriklerine göre sınıflandırılmış 14 farklı türü bulunmaktadır (Hawthorne ve Henry, 1999). Turmalin en yaygın olarak granitik kayalarda, özellikle pegmatitlerde, aplitlerde ve ilgili hidrotermal damarlarda görünür kristaller olarak bulunur. Ayrıca metamorfik kayalarda aksesuar faz olarak ve tortul kayalarda kırıntılı tanecik olarak bulunur. Schorl-dravite serisinin turmalinleri genellikle siyah veya kahverengi görünür ve ilk bakışta piroksenlere ve amfibollere benzeyen prizmatik bir yapı gösterir (Şekil 1.19). Elbait gibi diğer turmalin türleri kayalarda daha az bulunur ve çoğunlukla pegmatitlerde bulunur. Elbait, şeffaflığı ve geniş renk yelpazesi (pembe, kırmızı, yeşil ve mavi) nedeniyle süs taşı olarak tercih edilmektedir.

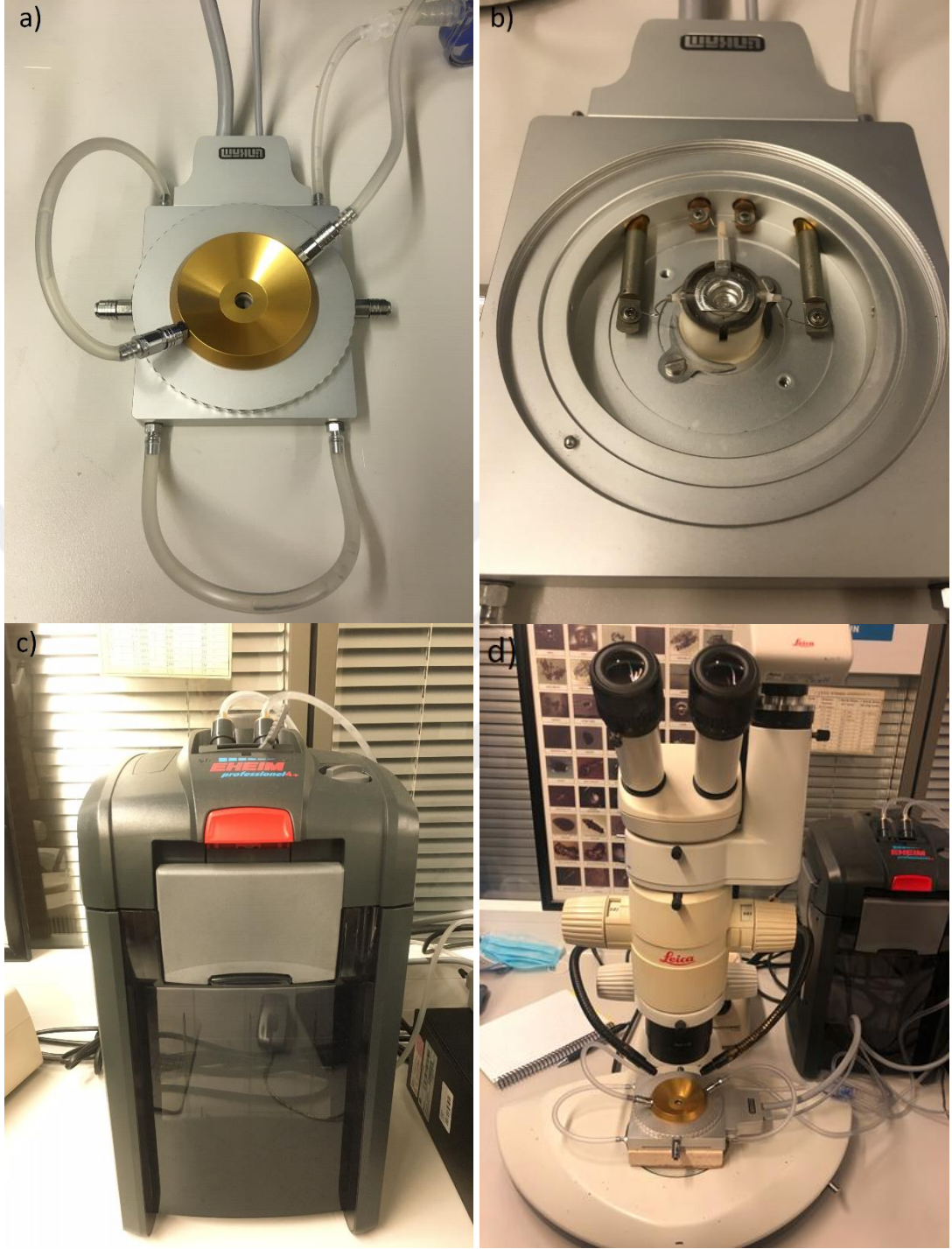


Şekil 1.19 Turmalin mineralleri mikroskop görüntüsü

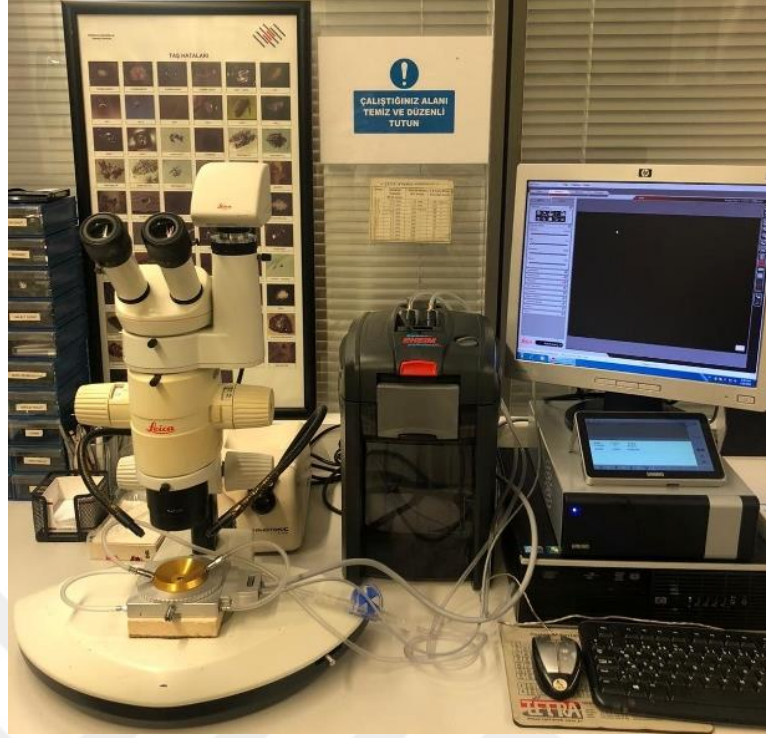
Turmalin minerali, pegmatitik yataklarda zenginleşmektedir. Magmatik kristalleşmenin son dönemlerinde, (henüz kristallenememiş olan) kalıntı ergiyiğin uçucular bakımından aşırı zenginleşmiş olduğu pegmatitik evrede, kalıntı ergiyik içinde yığılma yapmış olan bileşenlerin kristallenmesiyle oluşmaktadır.

#### 1.3.4 Isıtıcı tabla (hot stage) cihazı

Isıtıcı tabla (hot stage) cihazı yüksek sıcaklıklar altında minerallerin ergime performansını görüntüleme imkanı veren, ısıtma ve soğutma ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşan, programlama sayesinde istenilen sıcaklıkta istenilen sürede bekleme imkanı veren yüksek teknolojiye sahip cihazdır (Anonymous, 2020 (a), Şekil 1.20 ve Şekil 1.21). Cihaz ısıtma ünitesi sayesinde 1500°C'ye kadar ısıtma yaparken mikroskop altında gözlem yapma imkanı sunmaktadır. Cihaz ısıtma ünitesi ve soğutma ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşur. Cihazın soğutma ünitesi içerisinde 7,4 lt su bulunduran hazne ve bu suyu cihazın ısıtma ünitesi üzerinden geçirerek ısıtma ünitesinin fazla ısınmasını önleyen sirkülasyon pompasından oluşur. Cihazın ısıtma ünitesi 120gr numuneyi 200°C/dk 1500°C sıcaklığa çıkarabilme kapasitesine sahiptir (Browne, 2020). Isıtma ünitesinde platin potalar kullanıldığı gibi seramik potaların ya da safir lamaların da kullanımı mümkündür, yapılan çalışmalar kapsamında %95 Pt - %5 Au alaşımlı potalar kullanılmıştır. Isıtma ünitesinin üst kısmında yer alan gözetleme camı sayesinde mikroskop altında gözlem yapılmaktadır.



Şekil 1.20 a) Cihazın genel görüntüsü, b) ısıtma ünitesi yakın görünüm, c) soğutma ünitesi su haznesi, d) deney düzeneği genel görünüm



Şekil 1.21 Deney sisteminin genel görüntüsü

Yapılan çalışmalarda cihaz oda sıcaklığından 1350°C, 1400°C ve 1450°C sıcaklıklara ilk 10°C/dk hızında ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda ortalama 3 saat boyunca gözlem yapılmıştır.

## 2. CAM VE CAM YAPISI

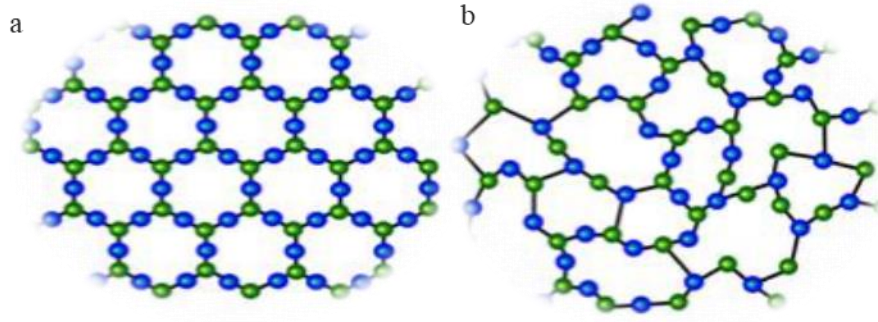
Cam, yarısaydam veya saydam, genellikle sert ve kırılğan, sıvıların muhafazasına imkân veren, inorganik yapıda olup amorf bir ağ yapısına sahip malzemedir. Çok eski zamanlardan beri inşaat malzemesi, süs eşyası ve kesici alet yapımı gibi çok fazla alanda kullanılmakta olup günümüzde en çok kullanılan malzemelerden biridir. Gelişen teknoloji ile geçmişe kıyasla cam malzemeler depolamada ve dayanıklılık özellikleri nedeniyle yüksek teknoloji ürünlerinde oldukça sık kullanılmaya başlanmıştır.

Gündelik hayatta nano boyutta fiber optik kablolardan yüzlerce metre yüksekliğe sahip olan gökdelenlerin dış kaplamasına kadar cam ürünler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu geniş kullanım yelpazesi sayesinde diğer rakiplerinden gerek kullanım oranı gerekse fiziksel özellikleriyle bir adım öne çıkmaktadır.

### 2.1 Camın Tanımı

Cam, kristallenmemiş, rijit koşullarda soğutulmuş inorganik ergime ürünüdür (ASTM 1945). Diğer bir tanım ile ergimiş halden katı hale kristalizasyon olmaksızın soğuyabilen, termodinamik olarak kararsız, yüksek viskoziteli, kırılğan ve amorf yapıli malzemelerdir (Vogel, 1994; Shelby, 2005; Rao 2002).

Cam malzemeler, kristalin malzemelerin aksine uzun değil kısa mesafeli bir düzene sahip ve periyodik olarak tekrar eden düzenli bir yapıya sahip olmayan yani amorf malzemelerdir (Şekil 2.1, Shelby, 2005; Rao 2002, Varshneya, 2019).



Şekil 2.1 Kristalin (a) ve amorf (b) yapının atomal dizilişi

Camlar yüksek sıcaklıkta yüksek olan viskoz yapısını koruyabilen sıvılar olup, normal sıcaklıkta kristalleşmeden katılaşabilen, katı cisimlerin mekanik özellikleri yanında sıvı cisimlerin özelliklerini de gösteren inorganik yapıya sahip silikat sistemidir. Camın ana maddesi saydamlık özelliği sağlayan, amorf bünye içinde erimiş ve dağılmış durumda bulunan silisyum dioksittir ( $\text{SiO}_2$ ).

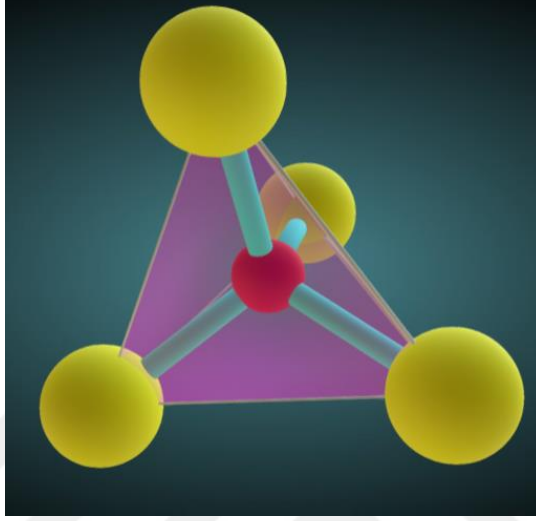
Camlar amorf yapıya sahip, özellikle yanal mekanik etkilere, ısı değişikliklerine ve atmosfer etkilerine karşı dayanımı yüksek olan, güneş radyasyonuna geçirimli, ışığı düzgün kırma indisine sahip, yarısaydam olabileceği gibi genellikle saydam olan yapı malzemeleridir. Işık geçirgenliği, yansıtma, güneş ısı, renk, ısınma enerjisi ve gürültü kontrolü ile güvenlik gibi çevresel taleplere cevap verdiği gibi renklendirme, temperleme, laminasyon, yalıtım camı üniteleri gibi ikincil işlemlere de cevap verebilmektedir (Güldiren, 2016).

## 2.2 Cam Türleri

Cam malzemeler başlıca kimyasal bileşenlerine göre, üretim yöntemlerine göre ve kullanım amaçlarına göre olmak üzere birçok kompozisyona sahip olabilmektedir. Günümüzde en yaygın olarak silika esaslı camlar kullanılmaktadır. Silika esaslı camlarda, cam yapıcı oksit olarak  $\text{SiO}_2$  içermektedir.

$\text{SiO}_2$ 'nin yapısı silisyum ve oksijen atomlarının oluşturduğu tetrahedral bir yapı olup merkezde bulunan  $\text{Si}^{4+}$  ve onu çevreleyen köşelerde  $\text{O}^{2-}$  iyonları  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedronunu

oluştururlar (Mitchell, 2004). İki  $\text{Si}^{4+}$  iyonu bir  $\text{O}^{2-}$  iyonunu kullanarak köşelerden bağlanmış şekilde üç boyutlu yapıyı oluşturur (Şekil 2.2). Paylaşılan bu oksijen, tetrahedronların birbirleri ile birleşmesini sağladığı için köprü yapıcı oksijen olarak adlandırılır (Rao, 2002; Kahnt, 1996).



Şekil 2.2  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedron yapısı (Mitchell, 2004)

Üç farklı polimorfa sahip olan  $\text{SiO}_2$ , benzer şekilde  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedronlarından oluşmaktadır.  $1710^\circ\text{C}$ 'de eriyen  $\text{SiO}_2$ ,  $870^\circ\text{C}$ 'ye kadar kuvars,  $870^\circ\text{C}$  -  $1470^\circ\text{C}$  arasında tridimit ve  $1470$ - $1710^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda ise kristobalit formunda bulunmaktadır (Mysen ve Richet, 2005).

$\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  iyonları arasındaki bağın çok kuvvetli olması sebebiyle iyonların hareketleri oldukça kısıtlıdır. Ergimiş durumda oldukça yüksek viskoziteye sahip olan  $\text{SiO}_2$ 'nin ergime sıcaklığının altına hızla soğutulması sonucu iyonlar düzene girmek için yeterli süreyi bulamaz ve tetrahedronların yapı içinde tekrarlanabilirliği olmaksızın rastgele dağılması sonucu camsı yapı oluşur. Cam yapıdaki tetrahedronların bağ açılarının sabit olmaması, yapı içerisinde düzensiz şekilde ve farklı boyutta arayer boşluklarının oluşmasına neden olur.  $\text{SiO}_2$  yapısına katılan diğer iyonlar genellikle bu boşluklarda serbest şekilde yer alırlar.

Günümüzde en yaygın üretilen ve kullanılan silika esaslı camlar aşağıda sıralanmaktadır:

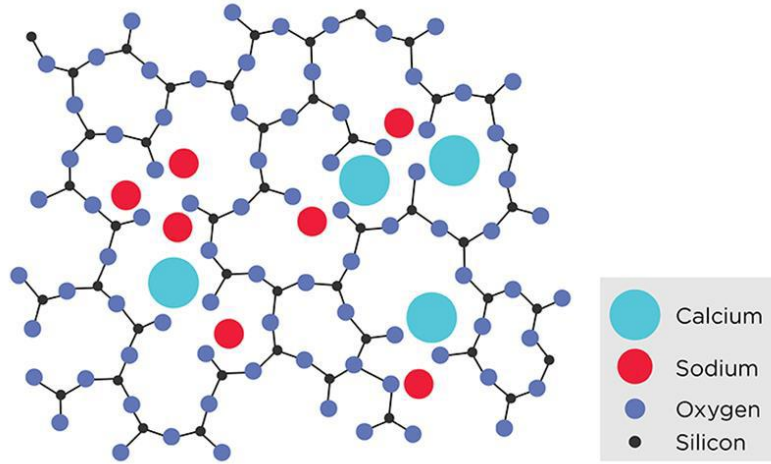
- Soda-kireç-silika camı
- Borosilikat camı
- Kurşunlu cam
- Cam elyaf

### 2.2.1 Soda-kireç-silika camı

Yapısında %72 oranında silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), %14 sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), %11 kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) ve %3 diğer mineraller içeren cam türüdür. En yaygın kullanım alanına sahip cam türüdür. İsmi içeriğinde yüksek oranda bulunan silikadan alır. Bu cam türü genellikle düzcam diye adlandırılan pencere camı, otomotiv camı, cam ambalaj, bazı züccaciye mamuller gibi camların üretiminde kullanılır.

İyi bir cam yapıcı olan  $\text{SiO}_2$ , camın viskozitesi ve ergime sıcaklığının yanı sıra kimyasal dayanımını ve ısı şok direncini artırır.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  gibi şebeke yapısını modifiye edici oksitler, camlarda istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere veya camın üretim koşullarının gerektirdiği bazı faktörlere göre bileşime belirli oranlarda ilave edilirler (Anonymous, 2024).

Yapıya katılan çok sayıda modifiye edici oksit iyonları, genel olarak Si-O bağlarının kopmasına ve yapıda köprü yapmayan oksijen iyonlarının oluşmasına sebep olarak elektriksel yükün dengelenmesini sağlayacak şekilde şebeke yapısındaki boşluklarda yer alırlar (Kahnt, 1996). Örnek olarak,  $\text{Na}^+$  iyonları, köprü yapmayan oksijen iyonlarıyla zayıf bağlandığı için cam yapı içinde kolaylıkla hareket edebilmektedir.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının ise, daha kuvvetli bağ yapmaları sebebiyle, yapı içerisindeki hareketleri sınırlıdır ve bu sebeple camın elektriksel iletkenliğinin düşmesine sebep olurlar. Dolayısıyla, yapıya katılan modifiye edici oksitler, ara oksitler ve bu oksitlerin oranlarına göre  $\text{SiO}_2$  şebeke yapısı bozularak, çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere farklı bileşimlerde silika esaslı camlar geliştirilmiştir (Şekil 2.3).



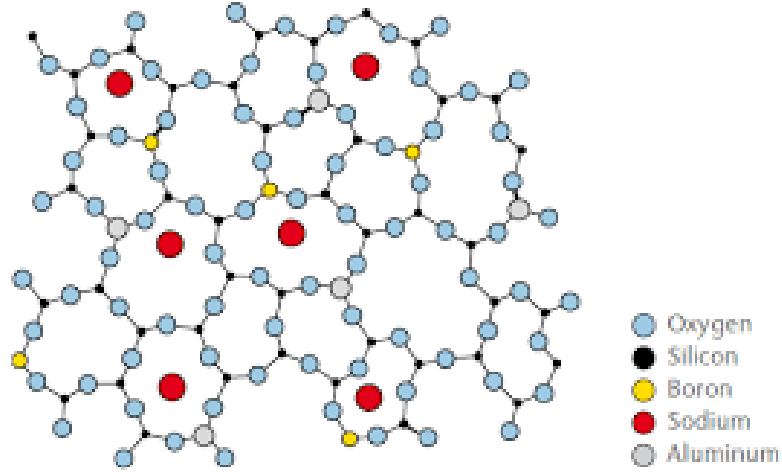
Şekil 2.3 Soda kireç silika cam yapısı

Günümüzde soda-kireç-silika camına uygulanan ikincil işlemlerle katma değer katılabilmektedir. Cam yüzeyine yapılan kaplamalar sayesinde ısı/ışık yalıtımı, estetik özellikler kazandırılmaktadır. Boya gibi ikincil diğer işlemlerle dekor ve estetik özellik kazandırılmaktadır. İşlevsellik bakımından laminasyon prosesiyle (birkaç camın polivinilbutiral-PVB- ile yapıştırılıp preslenmesi) sağlamlık/kurşun geçirmez özellik kazandırılabilmektedir. Otomotiv camlarında rezistans, boya, kaplama gibi işlemler uygulanmaktadır. Aynı zamanda temperleme işlemiyle (bu işleme özel ısıtma sistemleri ile camların 600°C – 650°C arasındaki sıcaklıklara getirilip ani olarak hava ile soğutulması) camın dış yüzeylerine sıkıştırma gerilmesi (kompresyon), cam ortasına ise dolaylı bir çekme gerilmesi (tansiyon) kazandırılarak cam kırıldığında en az zarar vermesi sağlanmaktadır.

### 2.2.2 Borosilikat cam

Yapısında %81 silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), %13 bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), %4 sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ve %2 diğer oksitler bulunur (Talimian, 2016). Isıl genleşme katsayısının çok düşük olması nedeniyle ısıl şoklara karşı dayanıklılık gösteren bir malzemedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık gerektiren endüstrilerde sıklıkla kullanılırlar. Ayrıca borosilikat camlar yüksek kimyasal ve termal dirence sahiptir. Yapısında bulunan bor oksit sayesinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve yüksek mukavemete sahiptir (Şekil 2.4). Elektrikli fırın

camlarında, pişirme tepsilerinde, sağlık sektöründe, laboratuvar malzemelerinde ve endüstride yüksek sıcaklığın olduğu yerlerde kullanılan camlardır.



Şekil 2.4 Borosilikat cam yapısı

### 2.2.3 Kurşunlu cam

Yapısında %60 silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), %24 kurşun oksit ( $\text{PbO}$ ), %13 potasyum oksit ( $\text{K}_2\text{O}$ ) bulunduran ve %3 diğer mineralleri bulunduran cam türüdür. İsmi yapılarında bulunan kurşun oksitten alır. Cam ev eşyası mamullerinde kullanımı oldukça kısıtlıdır, süs eşyası olarak üretilen cam mamuller kurşunlu cam kompozisyonuna sahip olabilmektedir.

### 2.2.4 Cam elyaf

Temel olarak cam elyaf eritilmiş haldeki camın çok çok küçük deliklerden eritilerek akıtılıp sertleştirilmesi ile üretilir. Isı iletim düzeyleri düşük, mekanik dayanımları yüksek olduğundan cam elyafı denen bu maddeler ile diğer kimyasal ve maddeler ile birleştirilerek birçok kompozit malzeme üretilmektedir.

Son derece dayanıklı bir yapıya sahip olan ve son yıllarda çok daha fazla olarak kullanılan bir yapı malzemesidir.

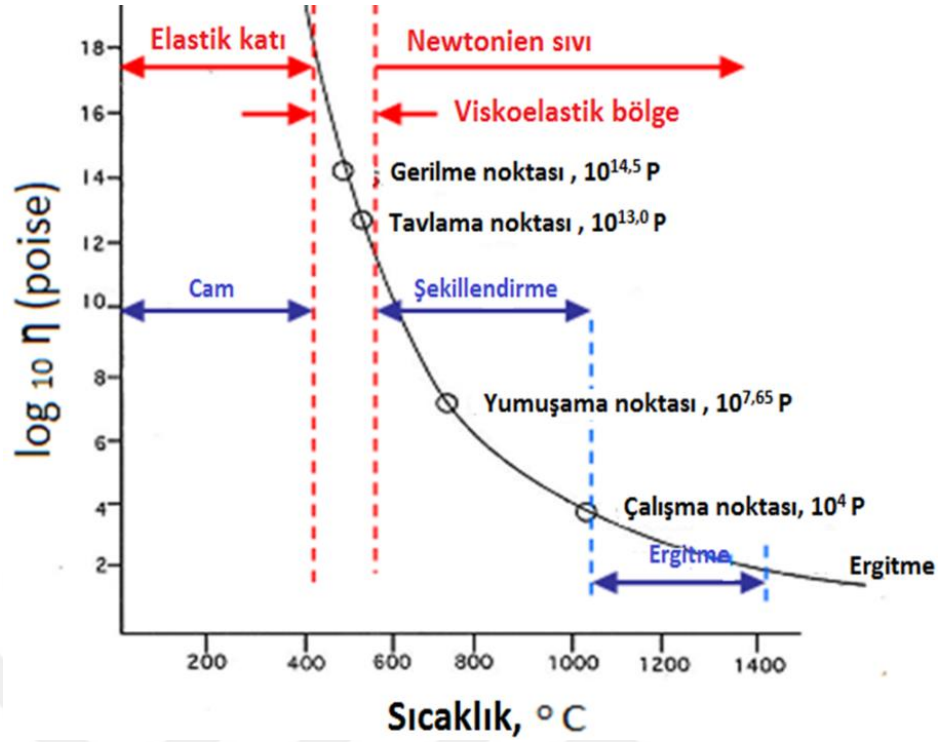
## **2.3 Camın Özellikleri**

Cam malzemelerin kullanım alanı çok geniş olduğu için, bu kullanım alanlarına ait birçok özelliği bir arada bulundurmaktadır. Sıcaklığa, basınca ya da rengine göre farklı özelliklere sahiptir.

### **2.3.1 Camın fiziksel özellikleri**

Cam kristallenmeyen, kırılğan ve kırılma anına kadar elastik davranan bir malzeme olup, kırılması esnasında cam yüzeyinde küçük çatlaklar oluşur ve bu çatlaklar gözle görülemez.

Camın şekillendirilmesindeki en önemli etkenlerden birisi viskozitedir (Şekil 2.5). Viskozite, akışkanların akıcılığa (deformasyona) karşı gösterdikleri dirençtir. Viskozite; cam oluşturabilme kabiliyeti, ergime, afinasyon, homojenleşme, şekillendirme, tavlama gibi parametreleri doğrudan etkilemektedir. Ergime sırasında viskozite düşüktür. Şekillendirme sonunda, ürünün şeklini korumasına olanak verecek kadar yüksektir. Oda sıcaklığında viskozite o kadar yüksektir ki cam bu sıcaklıklarda katı kabul edilir (Anonymous, 2020 (b)).



Şekil 2.5 Soda-kireç-silis camında viskozitenin sıcaklıkla değişimi

Oda sıcaklığında cam yoğunluğu cam kompozisyonundaki değişimleri tespit etmek için kolay ve çabuk ölçülen bir özelliktir. Alkali ve toprak alkali miktarlarındaki değişimler, yoğunluk ölçüm sonuçlarındaki sapmalardan kolaylıkla tespit edilir. Cam yoğunluğunun mutlak değeri; cam kompozisyonuna ve camın ısı geçmişi (soğuma hızına) bağlıdır.

Bir diğer önemli fiziksel özellik ise camın yüzey gerilimidir. Yüzey gerilimi, sıvıların yüzeyinde oluşan ve yüzeyin esnek bir zar gibi davranmasını sağlayan kuvvettir. Diğer bir deyişle sıvının yüzey tabakasına dik içeri yönelik olarak uygulanan ve yüzey moleküllerini sıvının içine çekmeye çalışan kuvvettir. Yüzey gerilimi cam üretiminde; ergiyik cam-fırın refrakterleri ilişkisinde, şekillendirme sırasında kalıp-cam ilişkisinde, düzcama cam-kalay banyosu ilişkisinde, üretim sonrası mamullerin yüzeylerinin maruz kaldığı sıvılarla olan ilişkilerinde önem taşımaktadır.

### 2.3.2 Camın mekanik özellikleri

Bir camın elastik modülü, uygulanan stres altında ne kadar deforme olacağını ve hangi yönde deforme olacağını ifade etmektedir.

Bir malzemenin gücü, kırılmadan önce ne kadar strese dayanabileceğini gösterir. Camlarda ve diğer malzemelerde bu değer kompozisyon, şekil ve hatta yüzey kalitesi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Sertlik, bir malzemenin çizilmeye, kırılmaya veya başka bir malzemenin keskin kenarları nedeniyle kalıcı olarak deforme olmaya karşı direnç gösterme yeteneğidir.

Bir camın kimyasal direnci, ilgili kimyasallara maruz kaldığında veya bunlara daldırıldığında dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Camların asitlere ve bazlara nasıl tepki verdiğini anlamak önemlidir, ancak suda veya havadaki nemde bozunup bozunmadıklarını bilmek de aynı derecede önemlidir. Tipik olarak, camın yalnızca yüzey katmanı suya veya diğer sıvılara maruz kaldığında etkilenir. Silika, soda-kireç silikatlar ve borosilikatlar da dahil olmak üzere ticari camların çoğu yüksek kimyasal dayanıklılığa sahiptir. Bunun nedeni, bu camların atomlar arasında güçlü bağlara sahip olması ve ağ bağlantısının yüksek olmasıdır.

### 2.3.3 Isıl özellikler

Bir camın termal özelliklerini kompozisyonu ve üretim şekli belirlemektedir. Camlar ısıtıldığında az miktarda genişleyecektir. Genel olarak daha düşük termal genişleme katsayısına (CTE) sahip camlar termal gerilimlere daha iyi dayanabilir.

Termal iletkenlik, bir malzemenin ısıyı ne kadar iyi ilettiğini gösterir. Çoğu camın oldukça düşük ısı iletkenliği vardır, bu da ısı emicilerden çok ısı yalıtıcıları gibi davrandıkları anlamına gelir.

Cam, kullanım alanı ya da ortam şartlarına bağılı olarak hızlı sıcaklık değişimlerine maruz kalıyorsa kırılmasını önlemek için yüksek termal şok direncine sahip olması gerekir.

Isı kapasitesi, bir camın sıcaklığını yükseltmek için ne kadar ısıya ihtiyaç olduğunu gösterir. Isı kapasitesi, camın termal iletkenliği bilgisi ile birleştğinde, camın termal dengeye ne kadar hızlı ulaşacağı konusunda bilgi vermektedir.

Hızlı soğuma nedeniyle oluşan iç gerilimlerin ortadan kaldırılması için cam ürünlerinin cam üreticisi tarafından tavllanması gerekir. Diğer durumlarda üreticiler, parçayı ısıyla güçlendirerek veya temperleyerek cama kontrollü miktarda basınç ve çekme gerilimi uygular; bu, camın termal ve mekanik direncini artırmaktadır.

#### **2.3.4 Optik özellikler**

Bir malzemeye gelen ışığın malzeme tarafından geri yayılmasına yansıma denir. Saydam katıların yansıtma oranı düşük olduğu söylenebilir. Bir malzemenin yüzeyine gelen ışınlar, kütle içerisinde ilerlerken kısmen emilir, şiddeti azalır ve buna ışığın absorbe olması denir.

Kırılma indisi, cam-hava arayüzünde ne kadar ışığın yansıtıldığını ve iletildiğini ve ayrıca kırıldığı açıyı belirler. Işın izleme programlarında ışığın yolunu ve çıkışını belirlemek için kullanılır.

Absorbsiyon, ışığın bir madde içerisinde geçerken azalmasıdır. Tersine, iletim onu geçen ışık miktarıdır. Şeffaf malzemeler için yansıma genellikle yüzeyde meydana gelir ve dalga boyunun ve kırılma indisinin bir fonksiyonudur.

Bir camın algılanan rengi, ışık kaynağının çıkışı, camın iletimi ve insan gözünün tepkisi ile belirlenir. Bu, nesnel olarak üç koordinatlı renklilik değeriyle tanımlanır. Camın

renğinin ışığın kırması ile ilişkisine ek olarak cam ham maddesi olarak kullanılan birtakım bileşenler, renk verme ya da renksizleştirme etkisine sahiptir.

Camları renklendirmek için genel anlamda demir oksit, krom oksit, kobalt oksit, bakır oksit ve mangan oksit kullanılmaktadır.

Camdaki demir;  $Fe^{+2}$  formunda seviye kızılötesi bölgede 1050 nm dalga boyuna sahiptir ve görünür bölgede 500 nm dalga boyuna doğru devam eder, bu sayede mavi-yeşil renk elde edilir. Cama  $Cr^{+3}$  mavimsi yeşil rengi verirken  $Cr^{+6}$  sarımsı yeşil rengi vermektedir. Kobalt, cama mavi renk verir. Bakır, camlarda renksiz  $Cu^{+}$  ve turkuaz mavisi rengini veren  $Cu^{+2}$  şeklinde bulunur. Mangan oksit, +2 değerlikte renksizken, +3 değerlikte eflatun rengini vermektedir. Renksizleştirme ajanları ise; arsenik oksit  $As_2O_3$ , antimon oksit  $Sb_2O_3$ ,  $NaNO_3$  ve  $KNO_3$ , seryum oksit  $CeO_2$  gibi oksitlerdir (Çizelge 2.1, Aktaş, 2018).

Çizelge 2.1 Cama renk veren ajanlar (Aktaş, 2018)

| <b>Metal Oksitler</b>                           | <b>NTE</b> | <b>Metaller</b> |
|-------------------------------------------------|------------|-----------------|
| $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ Hematit, manyetit, vüstit | Ce         | Cu              |
| $Cr^{+3}$ , $Cr^{+6}$ Kromit                    | Nd         | Au              |
| $Co^{+2}$ Kobalt oksit                          | Pr         | Ag              |
| $Mn^{+2}$ , $Mn^{+3}$ Mangan oksit              | Er         |                 |
| Cu                                              | Ho         |                 |
| Ni                                              |            |                 |
| V                                               |            |                 |

## 2.4 Camın Yapısı ve Bileşenleri

Cam harmanında birden fazla sayıda ham madde yer alırken bunlar görevleri bakımından 3 ana grup altında sınıflandırılmaktadır.

- Cam (ağ) yapıcılar ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ )
- Ağ yapı düzenleyiciler ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ )
- Ara oksitler ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ )
- Diğer ajanlar (renklendiriciler)

#### 2.4.1 Ağ yapıcılar

Ağ yapıcıların başında  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  gelmektedir. Cam üretiminde başlıca kuvars kumundan elde edilen  $\text{SiO}_2$ , silika kaynağı bir başka ham madde olan feldspattan da elde edilmektedir. Kuvars, kendi başına yüksek bir ergime sıcaklığına ( $1710^\circ\text{C}$ ) sahiptir. Bu oksit kuvvetli Si-O bağları oluşturması nedeniyle her koşulda camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini yükselterek camın sağlamlığını artırmakta ve genleşmeyi düşürmektedir.

$\text{B}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak boraks pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ve borik asit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) kullanılmaktadır. Bor, camda düşük sıcaklık viskozitesini artırır. Yumuşama noktasından ergime bölgesine kadarki bölgede de viskoziteyi önemli ölçüde düşürür. Dolayısıyla camın ergime sıcaklığını düşürücü etkiye sahiptir.

#### 2.4.2 Ara oksitler

Ara oksitler, kendileri bağ yapmasa da oluşan silika ağ yapısında çok kolaylıkla yer alabildiği için kuvvetli bağlar yapar ve bu nedenle camın ergime sıcaklığını yükseltir. Bu oksitlere alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) örnek verilebilir. Alümina kaynağı olarak genellikle feldspat ham maddesi kullanılmaktadır. Albit türü feldspat ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) hem sodyum hem alümina kaynağı olarak kullanılmaktadır. Viskoziteye etkisi yönünden  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  gibi alkali oksitlerin karakterinde olmasına karşın, viskoziteyi düşürücü etkisi içinde yer aldığı sisteme ve  $\text{PbO}$  yüzdesine bağlı olarak çok fazla olmaktadır (Paul, 1982).

### 2.4.3 Ağ yapı düzenleyiciler

Bu kategoride alkali oksitler ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) ve toprak alkali oksitler ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) bulunmaktadır. Alkali oksit kaynakları feldspat ve soda olmakla birlikte toprak alkali oksit kaynağı dolomit ve kalkerdir.  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  cam yapıcı oksit moleküllerindeki bağları parçalayıp zayıflattıkları için camın ergime sıcaklığını düşürürler.  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$  ağ yapıcılardan  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün etkisine benzer etki göstererek düşük sıcaklıklarda viskoziteyi önemli ölçüde arttırıp, yüksek sıcaklıklarda düşürürler.

## 2.5 Cam Harmanı

Cam yapımındaki ham maddeler, istenen camın kompozisyonunu vermelidir. Farklı ham maddeler uygun oranlarda karıştırılarak oluşturulan karışıma cam harmanı denilmektedir. Yüksek kaliteli ve verimli cam üretiminin temeli uygun ham madde seçimine dayanmaktadır. Nihai ürün seçimi yapılırken, üretim için gereken özel ergitme ve şekillendirme prosesleri ve maliyet beraber dikkate alınmalıdır. Cam harmanında başta silisyum dioksit kaynağı olan kum/kuvarsit olmak üzere çok sayıda ham madde bulunmaktadır.

- Ham madde ucuz fakat kaliteli olmalıdır.
- Ham madde kaynağı işletmeye yakın olmalıdır.
- Kimyasal kompozisyonu sabit olmalıdır.
- Tane boyutu dağılımı cam harman yapımına uygun olmalıdır.
- Ham madde çevreye zararlı ağır mineraller içermemelidir.
- İstenmeyen oksitleri/safsızlıkları içermemelidir.

### 2.5.1 Cam harmanında yer alan ham maddeler ve cam kırığı

Cam harmanında çok sayıda ham madde kaynağı bulunmaktadır. Bunların farklı oranlarda kombin edilmesiyle nihai ürün karakteri de değişmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Camda oksitlerin ham madde kaynakları

| <b>SiO<sub>2</sub></b>                                             | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                                                                                                       | <b>CaO</b>                                           | <b>MgO</b> |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------|
| Kum<br>Kuvarsit<br>Feldspat<br>Yüksek fırın cürufu                 | Feldspat<br>Kalsine alümina<br>Nefelin siyenit<br>Yüksek Fırın cürufu<br>Feldspatik kum<br>Spodümen<br>Alüminyum hidrat<br>Kum<br>Kaolen | Kalker<br>Dolomit<br>Kolemanit<br>Kalsiyum sülfat    | Dolomit    |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>                                             | <b>K<sub>2</sub>O</b>                                                                                                                    | <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                    |            |
| Soda<br>Sodyum sülfat<br>Sodyum nitrat<br>Sodyum borat<br>Feldspat | Potasyum karbonat<br>Potasyum nitrat<br>Feldspat                                                                                         | Boraks anhidrit<br>Boraks<br>Borik asit<br>Kolemanit |            |

Başlıca cam ham maddeleri:

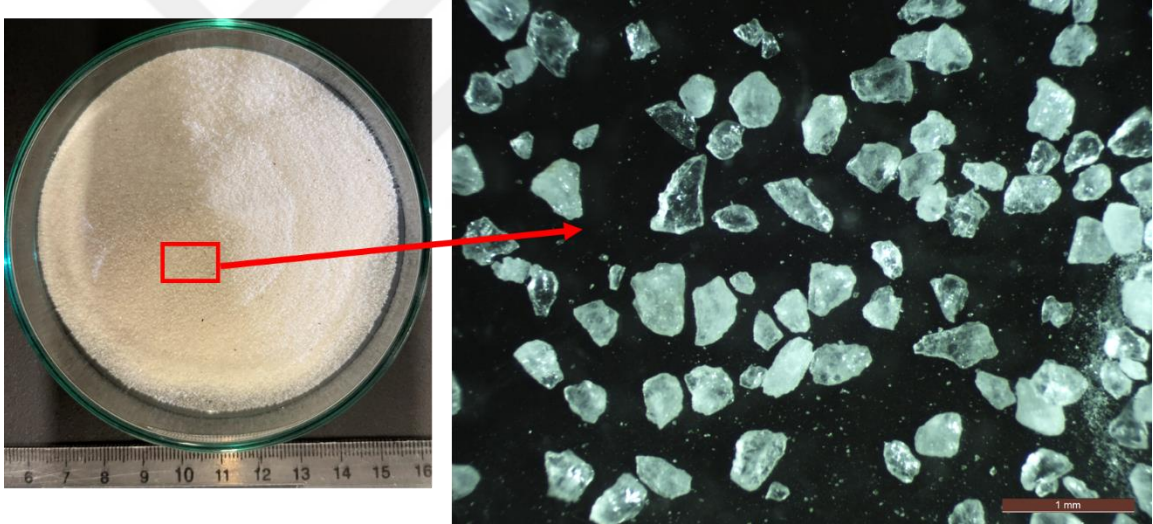
- Kum
- Feldspat
- Dolomit
- Kalker
- Soda

En sık kullanılan bu ham madde kaynaklarının dışında, harman içerisinde başka ham madde kaynakları da bulunmaktadır. Bir ham madde birden fazla oksit ihtiyacını karşılayabildiği gibi bir oksit de birden fazla ham madde içerisinde bulunabilir. Silisyum dioksit kaynağı için kum, kumtaşı, feldspat veya yüksek fırın cürufu kullanılabilir ancak bunların silisyum dioksit yüzdeleri farklı olacağı için optimum fiyat/performans oranını veren kaynaklar kullanılmaktadır. Alüminyum oksit kaynağı olarak feldspat, nefelin siyenit; kalsiyum oksit kaynağı olarak kalker ve dolomit kullanılmaktadır. Ham madde kaynaklarında farklı oksitlerin bulunması özellikle ergitme performansı için oldukça önemli olduğundan ham madde seçimi cam üretiminin en önemli aşamalarından biridir.

Cam üretiminde istenen nihai ürün kimyasal kompozisyonuna göre ham maddelerin bir tartım reçetesi yapılmaktadır. Her bir ham maddenin kimyasal kompozisyonuna göre ne kadar harmana konması gerektiği hesaplanmalıdır.

### 2.5.1.1 Kum

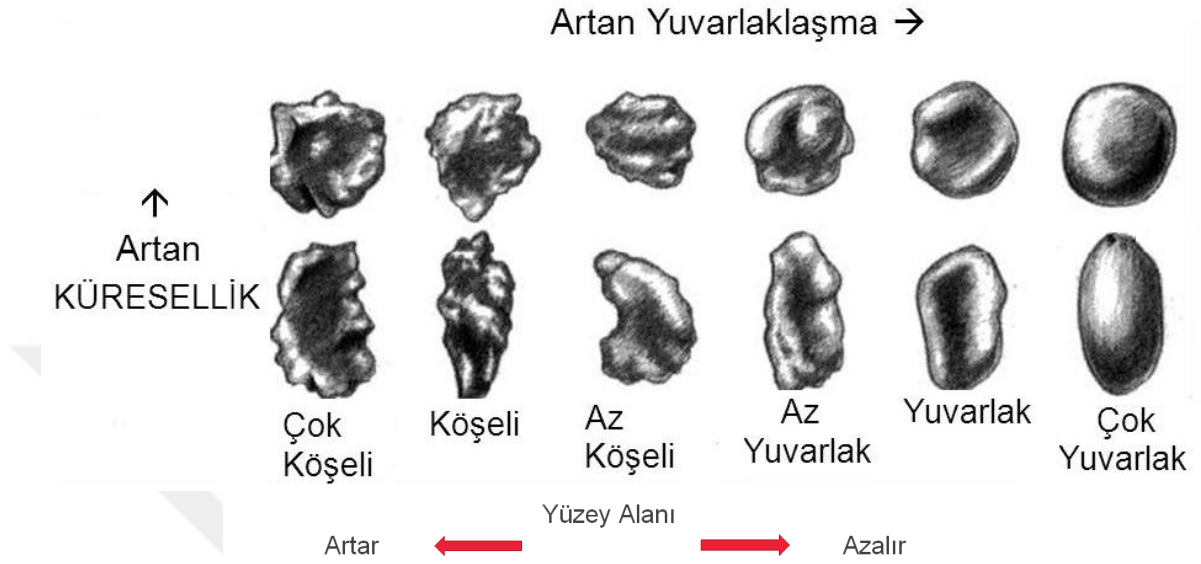
Kum, cam harmanında en yüksek oranda yer alan ham madde kaynağıdır (Şekil 2.6). Kum ham maddesi, elde ediliş ve kökenine göre farklılıklar barındırır. Cam üretiminde kullanılan kumun kaynağı, kuvars, kumtaşı, kuvarsit ya da sedimanter kum kaynaklı olabilmektedir. Kuvars madenciliği açık işletme metodu ile yapılmakta olup kuvarsit, kumtaşı ocaklarında kırma, eleme, manyetik seperasyon, flotasyon gibi cevher hazırlama metotları kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 Kum ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü

Kaynağına göre farklı kuvars kumları, farklı mineral safsızlıklar ve cam ergitme fırınında farklı çözünme durumları sergileyebilirler. Çözünmeyi etkileyen en önemli parametre, kuvars taneciklerinin yüzey alanıdır. Yüzey alanı arttıkça, kuvars taneciğinin çözünme hızı da artmaktadır. Kum tanelerinin çözünme performansları tane şekillerine göre farklılık gösterir; çünkü harmandaki soda ile reaksiyon, tane şekillerine göre hızlanacaktır. Köşeli tanelerde yüzey alanı arttığı için harmandaki soda ile temas daha kolay dolayısıyla ergime de daha hızlı olacaktır. Yuvarlak ve küresel tanelerde ise

yüzey alanı az olduğu için ergimenin daha yavaş olması beklenmektedir (Şekil 2.7). Ancak tane şekli ile birlikte tane boyutu dağılımı ve kumun içerdiği safsızlıklar da ergimeyi etkilemektedir.



Şekil 2.7 Tane şekli sınıflaması

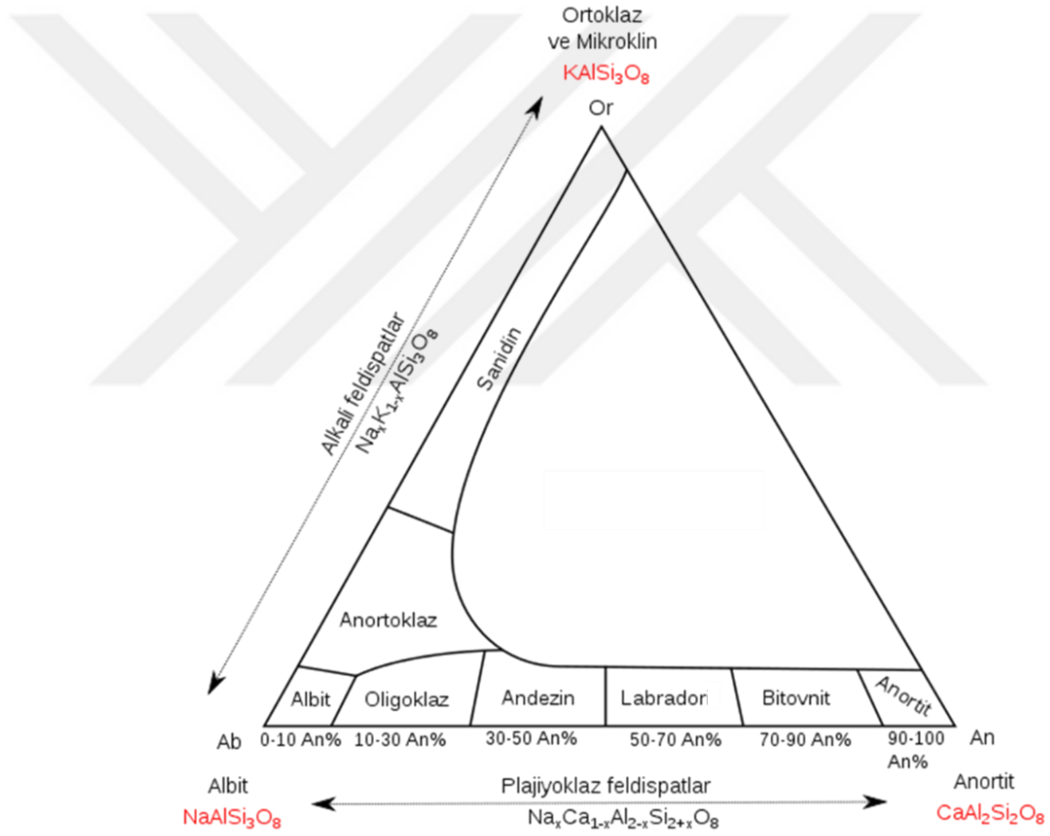
Tüm kum çeşitleri genel olarak yüksek oranda silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) içerir. Bunun yanında doğal bir ham madde olan kum, magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ), kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) gibi çok sayıda element oksitleri içerir. Kimyasal ve mineralojik içeriğine göre cam ham maddesi olan kum; kuvars kumu, feldspatik kum gibi farklı adlandırılmaktadır.

Kum ham maddesinin içerdiği oksitlerin yüzdelerinin farklı olmasının yanında cam üretim prosesi için bir parametresi de kumun tane boyutudur. Kumun tane boyutunun küçük olması veya olması gerekenden daha büyük olması segregasyona (boyutsal ayırma) yol açabileceği gibi fırına girdiğinde tozumaya da yol açabileceğinden, kumun tane boyutu cam üretiminin en önemli noktalarından bir tanesidir (Pettjohn vd., 1987).

### 2.5.1.2 Feldspat

Feldspatlar kimyasal bileşim ve yapıları açısından iki ana gruba ayrılmaktadırlar (Şekil 2.8, Van der Plas,1966). Kimyasal içeriklerine ve kristal yapılarına göre sınıflandırılan feldspat mineralleri:

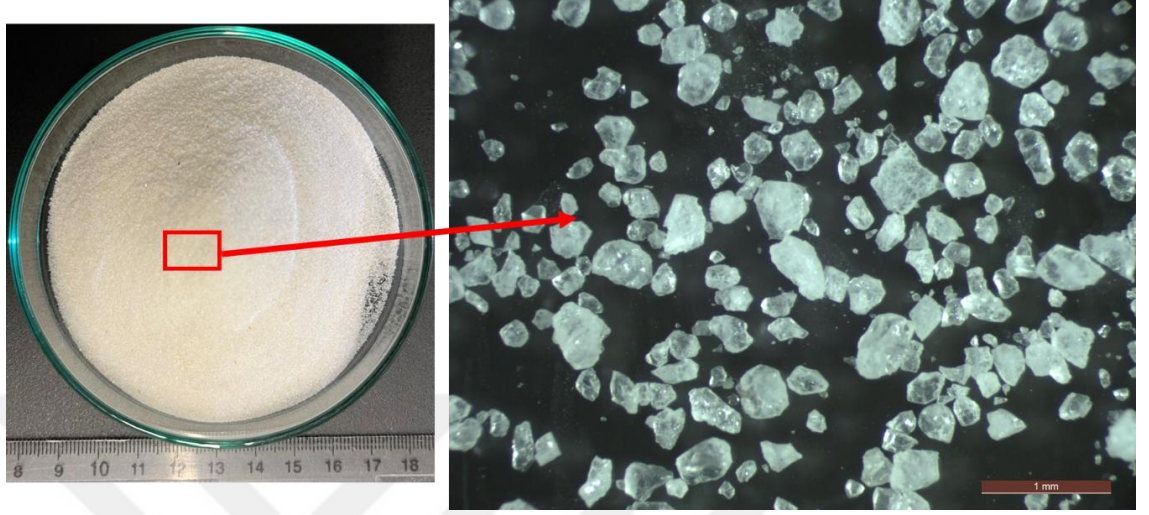
- Alkali Feldspatlar (ortoklaz, sanidin, adularya, anortoklaz)
- Plajiyoklaz Feldspatlar (albit, oligoklaz, andezin, labrador, bitovnit, anortit)



Şekil 2.8 Feldspat minerallerinin sınıflandırılması (Van der Plas,1966)

Feldspat grubu minerallerden albit-anortit 1122°C - 1550°C erimekle beraber plajiyoklazlar 1450°C’de tamamen erimektedir (Howie, vd., 1992, Deer, vd., 2001).

Cam üretiminde  $\text{Na}_2\text{O}$  kaynağı olmaları sebebiyle Na-feldspat mineralleri (albit) kullanılmaktadır (Şekil 2.9).

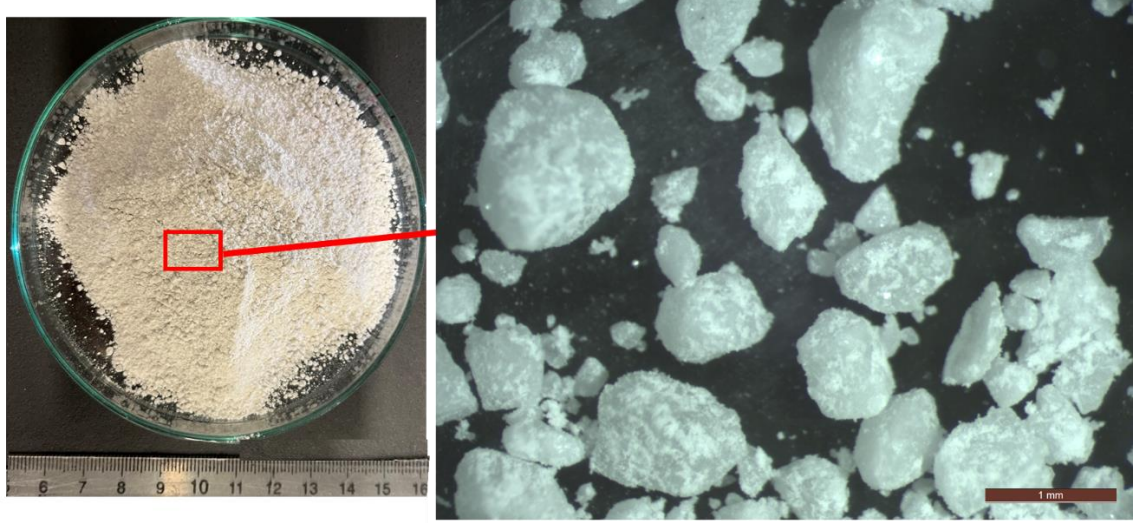


Şekil 2.9 Feldspat ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü

Cam üretiminde kullanılacak feldspat üretimi için açık ocak madenciliği ile yapılmakta, kalite artırma amaçlı olarak kuru manyetik ayırma işlemi ile mika (biyotit, muskovit) ve demir oksit mineralleri ayrılabilir.

#### 2.5.1.3 Dolomit

Saf dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  bileşimli dolomitten oluşur. Teorik olarak %30 CaO, %22 MgO ve %48  $\text{CO}_2$  bileşimindedir. Dolomitler açık işletme yöntemi maden ocaklarında elde edilir, kırılıp öğütüldükten sonra cam endüstrisinde kullanılır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Dolomit ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü

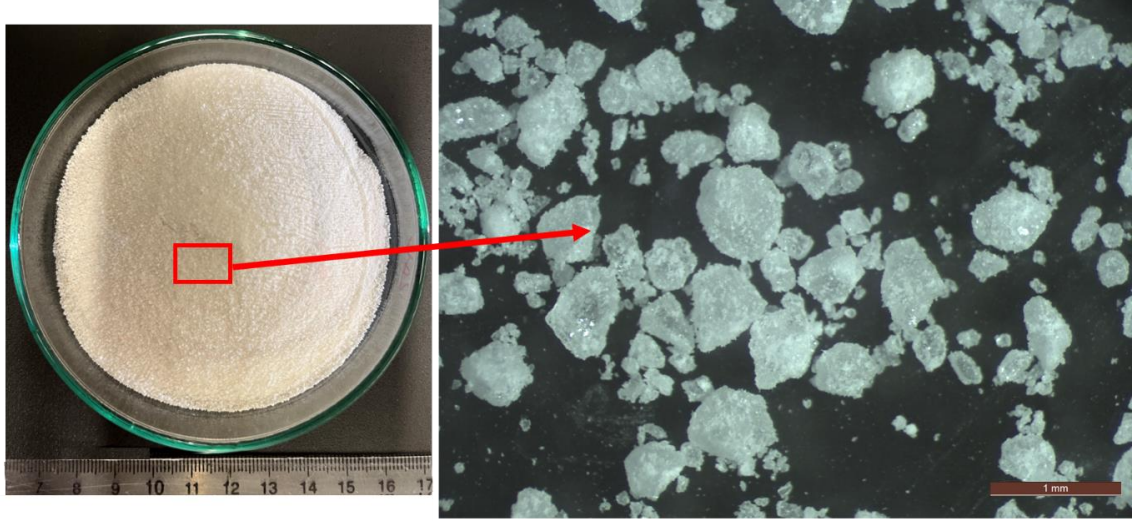
Cam harmanında dolomit kullanımının amaçları:

- Cam yapısını sağlamlaştırmak
- Soda miktarını azaltmak
- Ergime sıcaklığını düşürmek
- Afinyonu hızlandırmak (cam ergiyik içindeki habbelerin atılmasına yardımcı olmak)
- Cam ergiyiğin viskozitesini düşürdüğü için çalışma sıcaklığını da düşürmek

#### 2.5.1.4 Kalker

Kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ ) en çok bulunan şekli kalsittir. Kalker, cam harmanında kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) kaynağıdır. Beyaz renkli kalsit mineralleri içeren kalker ham maddesi, teorik olarak %56  $\text{CaO}$  içermektedir (Şekil 2.11).

Düşük sıcaklıkta ( $950^\circ\text{C}$ ) bünyesindeki  $\text{CO}_2$  uçarak geriye  $\text{CaO}$  kalır.  $\text{CO}_2$ , erimiş camın homojenizasyonuna olumlu etki etmektedir.



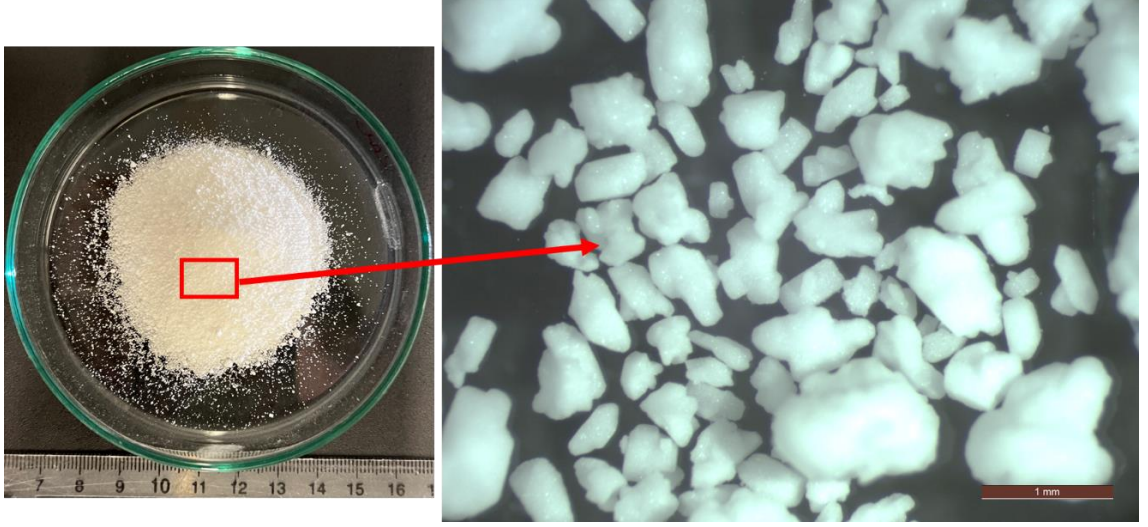
Şekil 2.11 Kalker ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü

### 2.5.1.5 Soda

$\text{Na}_2\text{O}$  kaynağı olarak kullanılmakta olan soda, beyaz renkli kristaller şeklindedir ve silikanın çözünmesini hızlandırmakta dolayısıyla cam harmanının ergime sıcaklığını düşürmektedir (Şekil 2.12). Soda eldesi sentetik (Solvay prosesi) ya da doğal kaynaklardan (trona ham maddesinden) yapılabilir (Gözke, 2006).

Soda, kimyasal bileşimi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  olan; beyaz, kristalin, higroskopik bir tozdur. Soğuk suda olarak çözülebilir. Erime noktası  $851^\circ\text{C}$ 'dir. Soda, farklı iki yoğunlukta hafif soda külü ve ağır soda külü olarak tedarik edilebilmektedir.

- Ağır Soda: Dökme yoğunluğu  $0.96\text{-}1.06\text{ gr/cm}^3$  arasında değişir. Ağır soda külü üretimi, hafif soda külünün hidratasyonu ile sağlanır. Ağır soda külü düşük toz ihtiva eden serbest akışlı bir maddedir ve daha pahalı olmasına rağmen genel olarak toz oranının dezavantaj olarak kabul edildiği cam ve demir-çelik endüstrisinde “kuru” olarak kullanılmaktadır.
- Hafif Soda: Dökme yoğunluğu  $0.51\text{-}0.62\text{ gr/cm}^3$  arasında değişir. Karbonasyon kulelerinden veya vakum kristalizatörlerinden kazanılan çökmüş soda külü daha ince taneli ve daha az serbest akışkanlıdır. Düşük sıcaklıklarda çabuk çözünme özelliğinden dolayı suda çözünme gerektiren durumlarda kullanılır.



Şekil 2.12 Soda ham maddesinin makro ve mikro görüntüsü

Cam harmanında soda kullanımının amaçları:

- Ergimeyi kolaylaştırıcıdır.
- Camın ısı genleşme katsayısını artırır.

Ancak sodanın camda kullanımının dezavantajı kimyasal dayanımı düşürmesidir.

#### 2.5.1.6 Cam kırığı

Cam kırığı, camın küçük parçalara ayrılmasıyla oluşur. Endüstriyel cam üretiminde genel olarak kontrollü şekilde cam harmanına cam kırığı da eklenmektedir. Böylece cam kırığının ergime sıcaklığı cam harmanının ergime sıcaklığına nispeten daha düşük ( $800^{\circ}\text{C}$ ) olması sebebiyle ergitme maliyeti düşmekte ve baca gazı emisyonları azalmaktadır. Cam kırığının harman içerisindeki yüzdesi nihai ürünün özelliklerine bağlı olarak farklılık gösterir. Düzcamlar ve züccaciye kalitesinde işletmeler kendi cam kırıklarını (üretim sırasında açığa çıkan cam kırıkları) kullanmaktadır. Cam ambalaj üretiminde ise geri dönüşüm kumbaralarından veya çeşitli tedarikçilerden toplanan atık camlar kullanılabilir. Cam kırığı kullanılmasının harmana oranla daha kolay ergimesi sayesinde enerji tasarrufu, ham madde tasarrufu sağlaması ve doğal ham madde kaynaklarının daha uzun süre kullanılabilmesini sağlaması, fırın içinde ham

madde kaynaklı oluşan tozmayı ve segregasyonu azaltması ile bu sayede fırın yıpranmasını azaltması, toplanıp fırına geri verilmesi ile çevre kirliliğini önlemesi gibi avantajları vardır.

Cam, %100 geri dönüşebilen bir malzemedir. Kullanılmış olan şişe gibi cam ambalajların geri dönüşüme katkısı oldukça fazladır. Tekrar tekrar kullanılabilme özelliği, sadece ekonomik faktörler değil aynı zamanda çevresel faktörler de göz önünde bulundurulduğunda camı alternatif malzemeler arasında bir adım öne çıkarmaktadır. Camı oluşturan oksit maddeler yüksek sıcaklıklara çıkıldığında tekrardan ergiyik hale gelir ve ergiyik cama tekrar katılırlar. Cam kırıkları ana hatlarıyla beyaz, bal ve yeşil olmak üzere üç sınıfta toplanır ve üretilmek istenen camın rengine uygun cam kırığı rengi seçilerek cam geri dönüşümü yapılır. Geri dönüşüm cam kırığının aşağıda verilen faktörler çerçevesinde belli bir kalitede olması gerekir:

- Kirlilikler
  - Seramikler, taşlar, porselen (cam ergitme fırınında ergiyemezler)
  - Demir ve demir dışı metaller (cam ergitme fırınında ergiyemezler)
  - Özel cam türleri (cam kompozisyonuna etki eder)
  - Organik kalıntılar (camın indirgenliğini/rengine etki eder)
- Renk
- Rutubet
- Tane boyu ve tane boyu dağılımı

## 2.6 Cam Üretimi

Günümüzde cam üretimi endüstriyel sürekli fırınlarda yüksek tonajlarda yapıldığı gibi uygun ham maddeler karıştırılarak küçük ölçeklerde günlük fırınlarda veya laboratuvarlarda da gerçekleştirilebilir. Endüstriyel cam fırınlarında çok büyük ölçekte ve devamlı bir üretim hattı ile üretim yapılmaktadır. Endüstriyel fırınlarda sürekli üretim olup yakılan bir fırın yaklaşık olarak 10-15 yıl süreyle çalışmaktadır. Ancak bazı özel durumlarda fırınlar planlanan durum dışında durdurulur. Cam üretimi, farklı ham maddelerin karışımı olan cam harmanı ergitme fırınına beslenmesiyle başlar, fırın

içerisinde yaklaşık 1450-1500°C sıcaklıklarda ergiyik hale gelmesiyle devam eder ve el ile tutulabilir sıcaklıkta olan cam çekme hattında son bulur.

Cam fırını, cam türü, tonaj, çekiş, kompozisyon gibi parametrelere göre farklı yapılarda inşa edilebilmektedir. Düzcamlar, cam ev eşyası, cam ambalaj, cam elyaf gibi farklı cam türlerinin farklı üretim süreçleri vardır. Ayrıca, tüketilen enerji çeşidine göre de fırın tipi/üretim süreci değişkenlik göstermektedir.

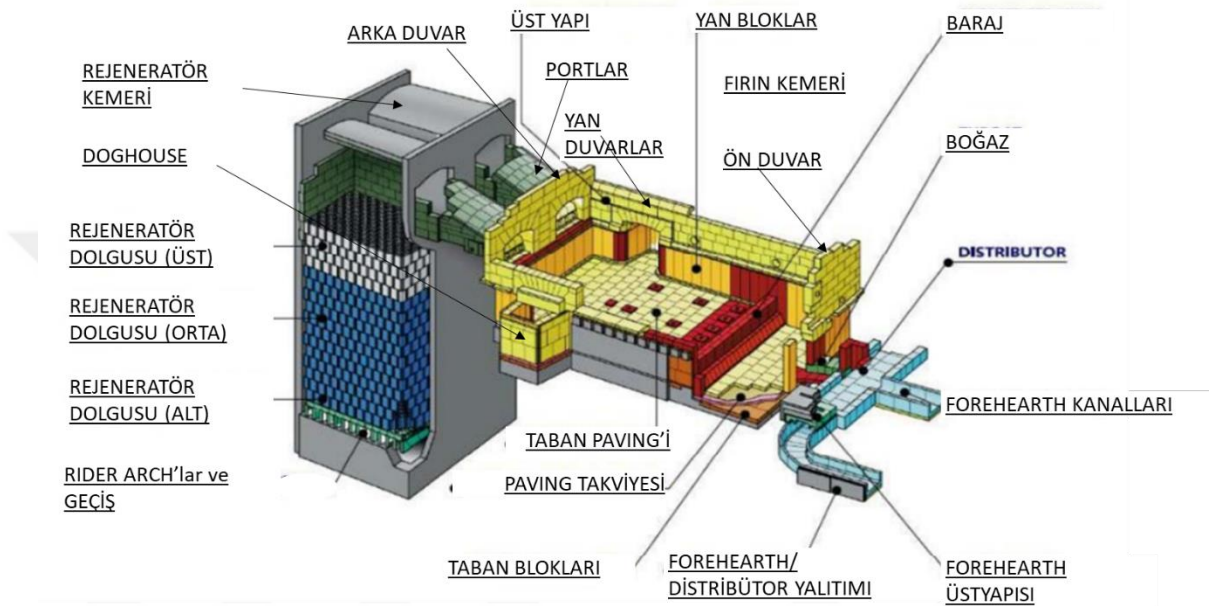
Bir sürekli cam ergitme fırını aşağıdaki bölümlerden oluşur:

- Ergitme havuzu (melting tank) yan bloklar, doghouse ve tabandan oluşur.
- Üstyapı (combustion chamber) arka duvar, göğüs duvarı (breast wall), ön duvar (Ridge Wall, front Wall) ve kemer (crown) oluşur.
- Ergitme havuzu ve camı çalışma havuzuna (working end veya distributor) ulaştıran boğaz (throat)
- Float camı (düzcamlar) üretiminde ergitme havuzunu çalışma havuzuna (working end, refiner) bağlayan boyun (neck, waist)
- Çalışma havuzu (working end, gathering end, nose, refiner)
- Isı değiştiriciler (rejeneratörler veya reküperatörler)

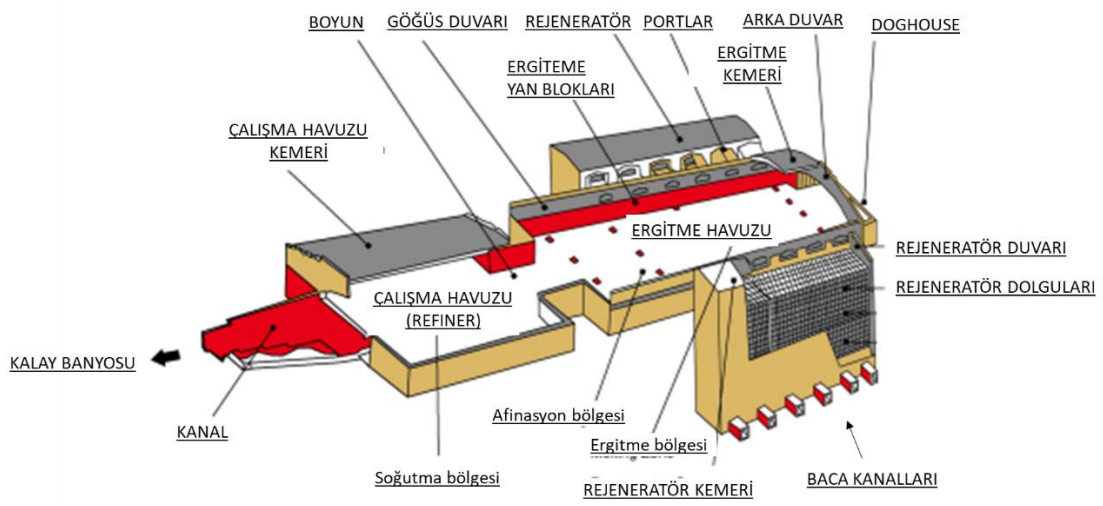
Sürekli cam ergitme fırınları sınıflandırması;

- Isı geri kazanım metoduna göre;
  - Rejeneratif fırınlar,
  - Reküperatif fırınlar
- Ateşleme yönüne göre;
  - Yandan ateşlemeli (Cross fired)
  - Arkadan ateşlemeli (End fired veya U flame)
- Ergitme ve çalışma havuzu bağlantısında göre;
  - Throat'lı fırınlar (fırın tabanından, üstü kapalı),
  - Boyunlu (cam yüzeyine kadar açık, waist)

Günümüzde ısı kazanımını daha verimli sağladığı için rejeneratif fırınlar daha çok kullanılmakta, cam ürün çeşidine göre ise arkadan ya da yandan ateşlemeli fırınlar kullanılmaktadır (Aydın, 2012). Klasik bir düzcam fırını yandan ateşlemeli rejeneratif bir fırındır (Şekil 2.13). Cam ev eşyası ve cam ambalaj fırınları ise arkadan ateşlemeli rejeneratif fırınlardır (Şekil 2.14).



Şekil 2.13 Arkadan ateşlemeli rejeneratif fırın ve bileşenleri (Aydın, 2012)



Şekil 2.14 Yandan ateşlemeli rejeneratif fırını ve bileşenleri (Aydın, 2012)

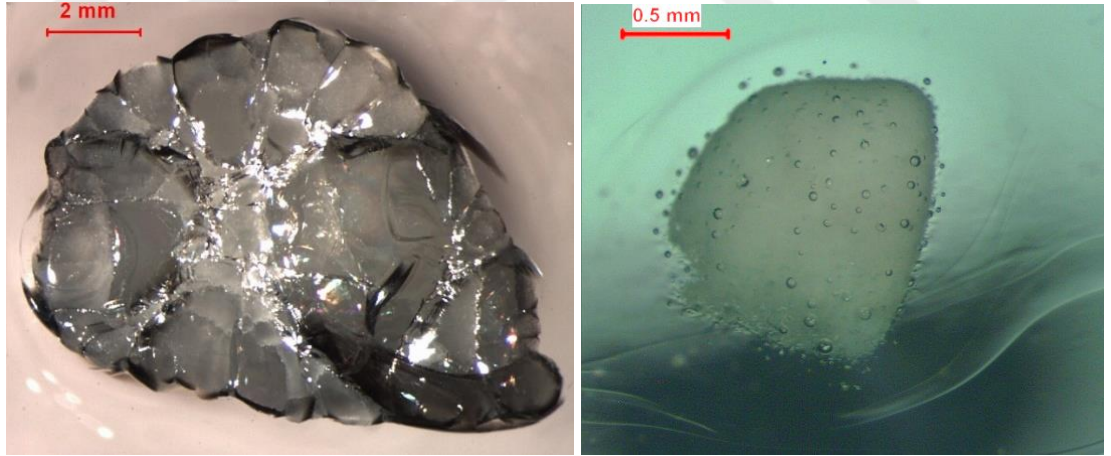
### 3. CAM HATALARI

Cam hatası, bir cam matris içindeki veya cam matris tarafından çevrelenmiş katı veya gaz inklüzyon içeren kapanımlardır. Camın kalitesini doğrudan etkileyen cam hatalarının oluşumunu önlemek cam üretiminde en önemli amaçlardan biridir. Cam hataları, yapısına göre ve kaynağına göre iki ayrı sınıflama yapılmaktadır (Aldinger vd., 2019, Aydın, 2012).

#### 3.1 Yapısına Göre Cam Hataları

##### 3.1.1 Kristalin hatalar

Taş hataları, cam içinde bulunan herhangi bir katı ya da sonradan oluşmuş kristalin malzemeleri tanımlamaktadır. Katı, ergimemiş (birincil) veya kristallenmiş (ikincil) parçacıklardır (Şekil 3.1).



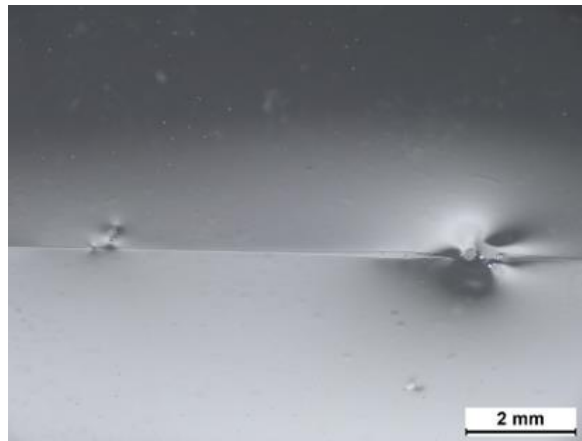
Şekil 3.1 Kristalin taş hatalarına ait örnek stereo mikroskop görüntüleri

### 3.1.2 Camsı hatalar

Camsı hatalar ise kristalin olmayan, kimyasal olarak cam kompozisyonundan farklı, fiziksel olarak camın kırılma indisinden farklı camsı bölgeler olarak tanımlanabilir. Bunlar, düğme ve damar hataları olarak sınıflandırılmaktadır. Düğme hataları, çevresini saran camla kıyaslandığında farklı kimyasal bileşimi ve kırılma indisi bulunan camsı, mercek şekilli inklüzyonlardır (Şekil 3.2). Damar hataları, çevresini saran camla kıyaslandığında farklı kırılma indisi veya rengi bulunan camsı bir hat şeklindeki inhomojenitelerdir (Şekil 3.3).



Şekil 3.2 Düğme hatasına ait örnek stereo mikroskop görüntüsü



Şekil 3.3 Damar hatasına ait örnek stereo mikroskop görüntüsü

### 3.1.3 Gaz hatalar

Habbe olarak adlandırılan gaz kabarcıklarıdır, bazen içinde depozit (kalıntı) bulundurabilmektedirler (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 İçi gaz dolu (a) ve katı depozitli (b) habbe hatalarına ait örnek stereo mikroskop görüntüleri

## 3.2 Kaynağına Göre Cam Hataları

Cam hataları, oluşum kaynağına göre; ham madde, fırın refrakterleri, ergitme, şekillendirme, tavlama, stok ve ikincil işlem kaynaklı olabilirler.

### 3.2.1 Ham madde kaynaklı cam hataları

#### 3.2.1.1 Harman hammaddelerinden ortaya çıkan cam hataları

- Çok büyük ham madde taneleri (özellikle kum tanecikleri veya alüminyum ihtiva eden malzeme)
- Ham madde kümesi (örneğin ıslak kum topaklanması) bütünüyle çözünmez
- Ham maddeleri (ve cam kırıkları) kötü karıştırma, nakliye esnasında oluşan segregasyon (ince ve iri tanelerin birbirinden ayrılması)
- Tartım hataları
- Yetersiz karıştırma

- Ham madde fizik ve kimyasında çok fazla değişkenlik
- Renkli şişelerde renklendiricilerin erimemesi

Ham madde kaynaklı taş hatalarından en sık karşılaşılan hata, erimemiş silika hatalarıdır (Şekil 3.5). Camın birincil ham maddesi kumun tane boyutu, tane şekli, fırın koşulları gibi parametreler bu hataya sebep olmaktadır. Silika taş hatası tridimit kristalleri içermekte olup, muhtemel kaynakları aşağıda verilmektedir:

- Sıcaklık düşmesi, sıcaklık dağılımının veya harman örtüsünün akış yönünün değişmesine sebep olan fırın düzensizlikleri (örneğin; yüksek çekiş hızı). Bazı camlarda, fırın düzensizlikleri veya aşırı harman yüklemesinden kaynaklanan taşların görünmesi yetersiz afinasyonun bir sonucu olarak habbe oranındaki artışla ilişkilidir.
- Taşıma (harman nakil sisteminde) sırasında oluşan harman segregasyonu.
- Yetersiz harman karışımı.
- Yüksek oranda iri tanelere sahip kum (benzer şekilde, kalker/dolomitte yüksek oranda iri kuvars tanelerinin bulunması).
- Tartım hatası nedeni ile fırına fazla miktarda kum gönderilmesi.
- Kil kirliliği, harmanın uygun olmayan oranda ısıtılması veya ince taneli feldspat nedeni ile harmandaki kumun bir bölgede birbirine bağlanması ve topaklanması.
- Yanlış ergitme kimyasının fırında silisçe zengin köpük oluşturmaları. Örneğin; harmandaki sülfat miktarının yetersiz olması veya kumdaki karbonlu (indirgen) bileşenlerin fazla olması.
- Ergitme sırasında düşük çözelti hızlarına ve/veya yüksek viskoziteye yol açan cam kompozisyonunda yapılan planlı değişimler. Örneğin; soda miktarının azaltılması.



Şekil 3.5 Silika taş hatası örneklerine ait stereo mikroskop görüntüleri

### 3.2.1.2 Harman ve cam kırığının kirlenmesinden kaynaklanan cam hataları

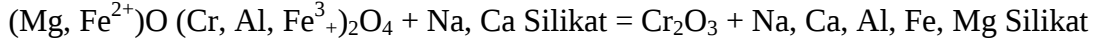
- Ham maddelerdeki ve cam kırığındaki tüm metalik veya “refrakter” parçacıkları
- Aşınmaya maruz kalan karıştırıcı ve konveyör bantlarının her türlü parçaları
- Doğal menşeli ham maddeler, çok zor çözünebilen ve bundan dolayı taş/damar şeklinde cam hatalarına yola açan bazen ağır mineraller
- Harman veya cam kırığının kirlenmesi sonucunda ortaya çıkan cam hataları, Al, Si, Zr, Ni, Fe, Cr, Cu, Ag, O elementlerini ihtiva edebilen taş veya metaller
- Taş ve porselen gibi seramik inklüzyonlar
- Metalik inklüzyonlar (demir ve demir dışı metaller)
- Silis inklüzyonlar (metalik silis) kumdaki silisin, metalik Al tarafından indirgenmesi ile
- Cam seramik ve kuvars camı inklüzyonları

Birincil ham maddelerden ortaya çıkan taşlara bazı örnekler:

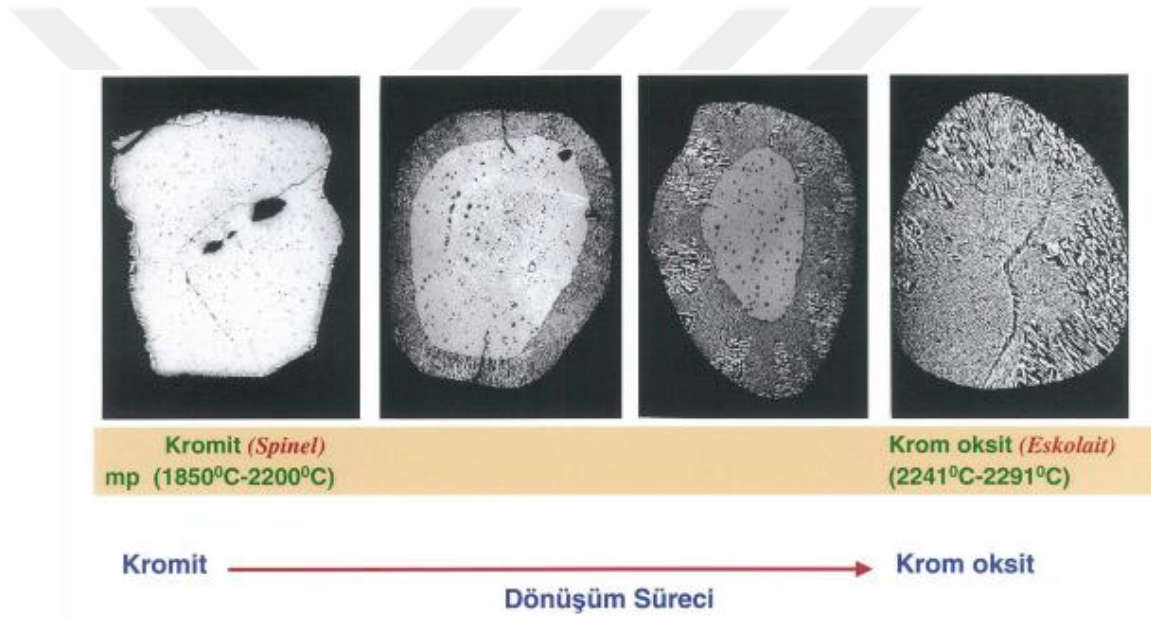
- Andalzitler /Kyanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ): Kumdaki ağır mineraller
- Albit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ): Kilin kum içerisindeki reaksiyon ürünü
- Kromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ): Kumda bulunabilen ağır mineral
- Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): Kum veya feldspatta bulunabilen ağır mineral
- Zirkon ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ): Kumda ve feldspatta bulunabilen ağır mineral

Ham maddelerde safsızlık olarak bulunan kromit minerali, camda taş hatası oluşumuna sebep olmaktadır.

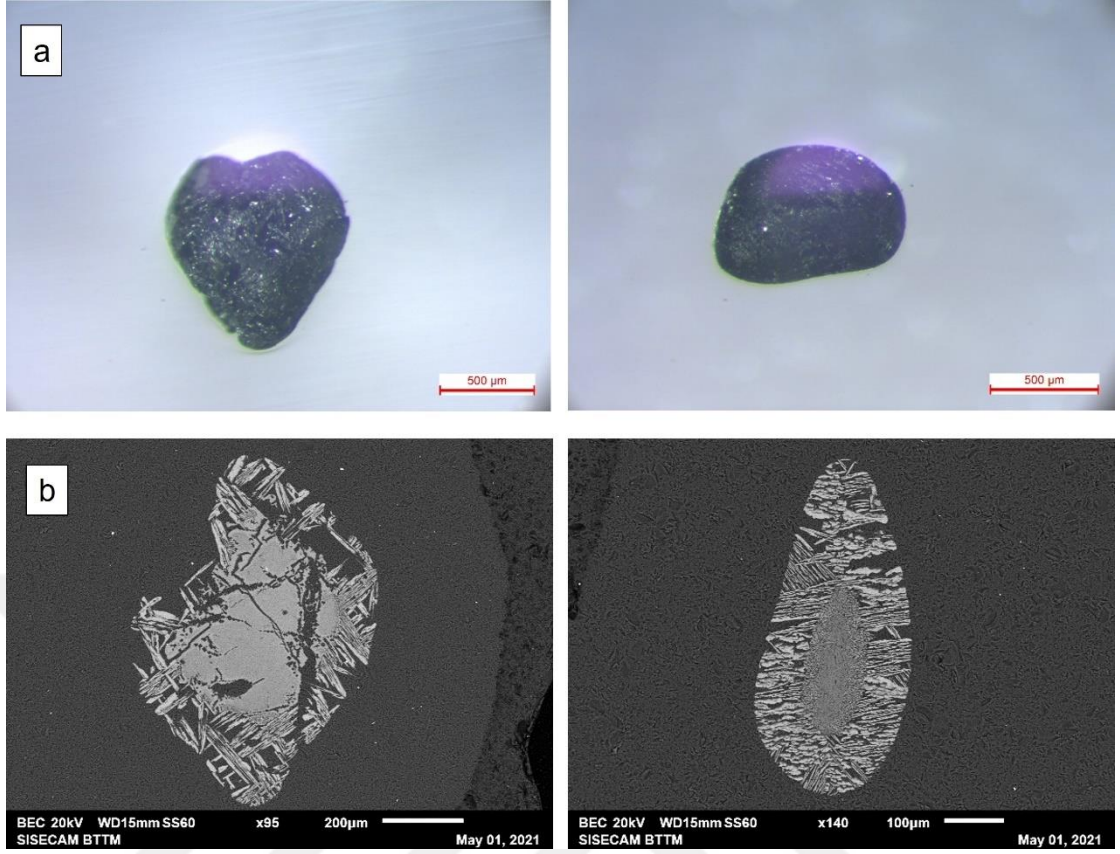
Kromit mineralinin camdaki reaksiyonu şu şekildedir:



Ergime sıcaklığı 1850-2250 °C olan kromit minerali, cam fırınında; tane boyutu, sıcaklık ve de fırında kalış süresi ile ilişkili olarak kendisinden daha yüksek ergime sıcaklığına (2241-2291 °C) sahip olan eskolait (krom oksit) fazına dönüşmektedir (Şekil 3.6, Şekil 3.7).

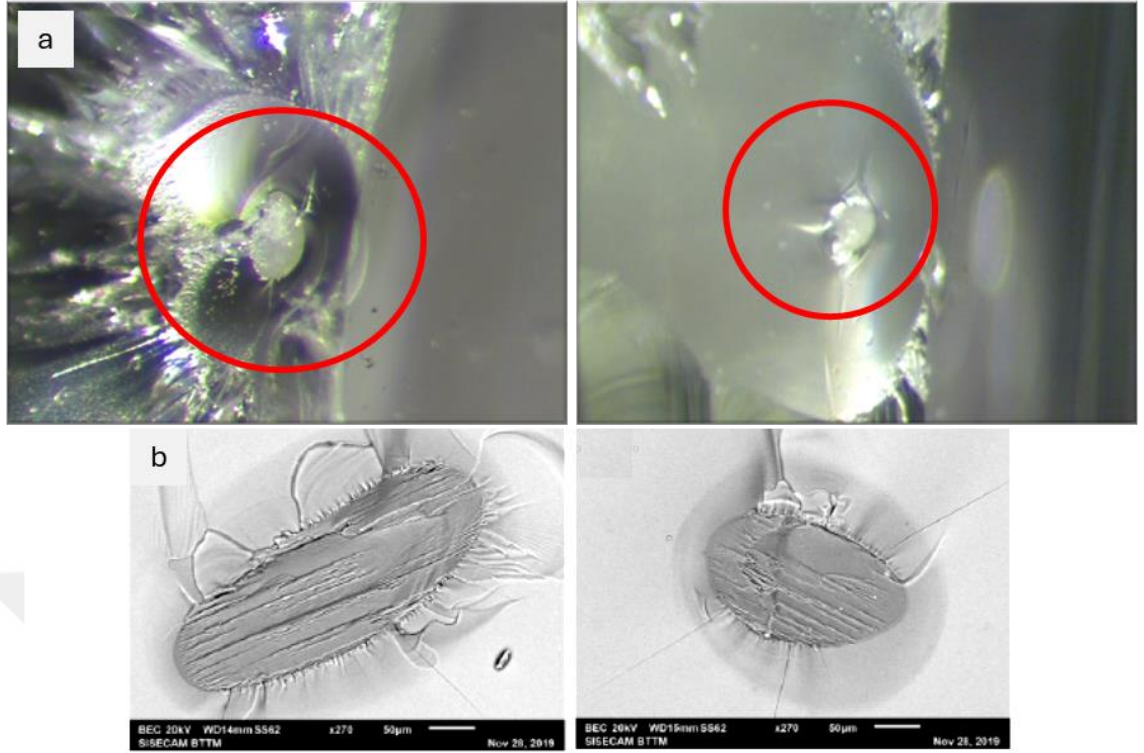


Şekil 3.6 Kromit mineralinin camdaki dönüşüm süreci



Şekil 3.7 Camda bulunan kromit hatasının stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüsü

Ham maddelerde safsızlık olarak bulunan andalusit/kyanit/siliimanit minerali, camda taş hatası oluşumuna sebep olmaktadır (Şekil 3.8).  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  kimyasal bileşimine sahip olan bu minerallerin ergime sıcaklığı yüksek olup ( $> 1300^\circ\text{C}$ ), refrakter niteliktedir.



Şekil 3.8 Camda andaluzit/disten/sillimanit minerali kaynaklı alüminasilikat taş hatasına ait stereo mikroskop (a) ve SEM (b) görüntüleri

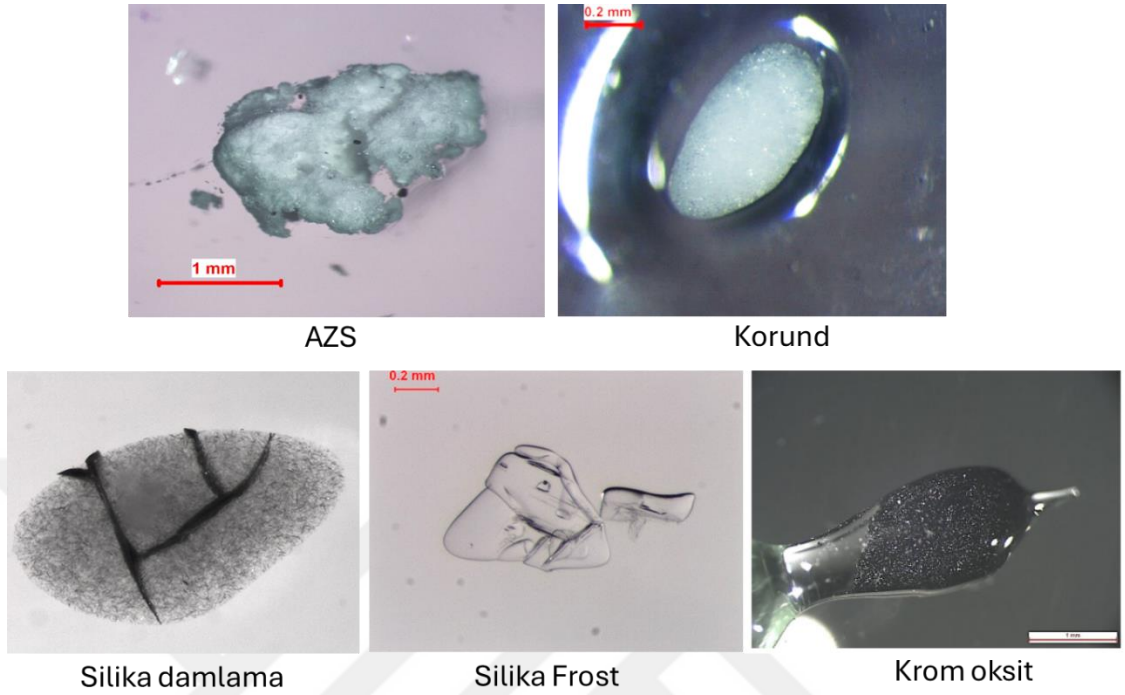
### 3.2.2 Refrakter kaynaklı cam hataları

Fırın ömrü ve şartlarına bağlı olarak karşılaşılan hatalardır. Fırın işletme koşulları ve fırın yaşı en önemli parametredir. Refrakter malzemelerin kalitesine ve kullanıldıkları yerlere göre cam hatalarını azaltmak mümkündür. Bu sebeple farklı refrakter türleri fırının farklı bölgelerinde kullanılmaktadır.

Başlıca refrakter kaynaklı taş hatalarının kaynakları aşağıda sıralanmaktadır (Şekil 3.9):

- $ZrO_2$  ihtiva eden refrakter; ağırlıklı olarak fused cast AZS, ayrıca yüksek-Zirkonyum ( $>90\% ZrO_2$ ) ve sinterlenmiş (bonded) AZS
- $SiO_2$  ihtiva eden refrakter; Silika (ağırlıklı olarak) ve Fused Silika
- $Al_2O_3$  ihtiva eden refrakter,  $\alpha$ - $\beta$ - $Al_2O_3$  (Jargal tipi)
- $MgO-Al_2O_3$  ihtiva eden refrakter, Spinel
- $Al_2O_3.SiO_2$  ihtiva eden refrakter; Şamot, Silimanit, Mullit veya yalıtım malzemesi board ya da battaniye

- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ihtiva eden refrakter, AZS-Cr, izostatik preslenmiş  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



Şekil 3.9 Refrakter kaynaklı cam hatalarına ait mikroskopik görüntüler

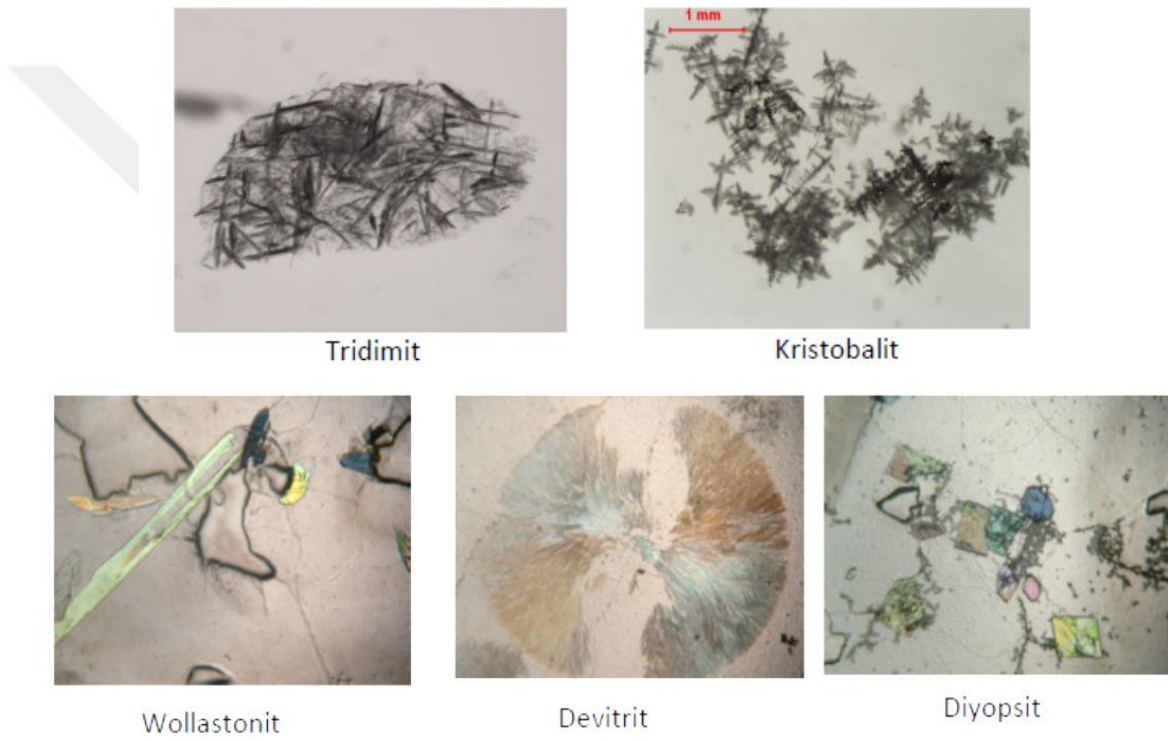
### 3.2.3 Ergitme kaynaklı cam hataları

Kirlenmemiş ham maddeler ve temiz cam kırığı kullanılsa bile, yine de kontrolsüz ergitme ve afinyasyon süreçleri, cam üründe hatalara yol açabilirler.

Özellikle eriyikte çözünmemiş kum ve çeşitli ham maddelerdeki ağır minerallerden dolayı taşlar ortaya çıkabilmektedir. Zor ergiyen ham maddelerin eriyikte tamamıyla çözünmemeleri veya ergidikten sonra cam eriyikle iyi karışmamaları nedeniyle damarlar ortaya çıkabilmektedir. Eriyiğin redoks durumunda yerel farklılıklardan dolayı farklı renkler gözlenebilmektedir. Cam, fırının içerisinde pek çok yerde kristallenebilmektedir (devitrifikasyon). Kristalizasyon, kristallenmenin başladığı sıcaklık ile kristallenme sıcaklığı adı verilen spesifik sıcaklık aralığında ortaya çıkan çekirdeklenme ve kristal büyümesinin bir sonucudur. Bu sıcaklık aralığı soda - kireç - silis camları için 800 -1100 °C arasındadır. Koşullar uygun olduğu takdirde fırının her

noktasında cam kristallenebilir. Faz denge diyagramında spesifik likidus sıcaklığının altında kristallenme başlar ve gelişir. Üzerinde ise herhangi bir kristal bulunmaz. Camda hata olarak gelen başlıca devitrifikasyon ürünleri (Şekil 3.10):

- Devitrit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ )
- $\beta$ -Vollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )
- Tridimit ( $\text{SiO}_2$ )
- Diyopsit ( $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ )



Şekil 3.10 Devitrifikasyon kaynaklı cam hatalarına ait mikroskop görüntüleri

### 3.2.4 Diğer işlemler kaynaklı cam hataları

Cam yüzeyine yapılan kaplama, dekor vb. ikincil işlemler kaynaklı hatalar oluşabilmektedir. Camın depolanma koşullarına bağlı olarak cam yüzeyinde birtakım bozulmalar meydana gelebilir, cam korozyonu denilen aşınmalar gerçekleşebilir. Isıl işlemler sonrası gerilim dolayısıyla camda kırık ve çatlaklar oluşabilir.

#### **4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

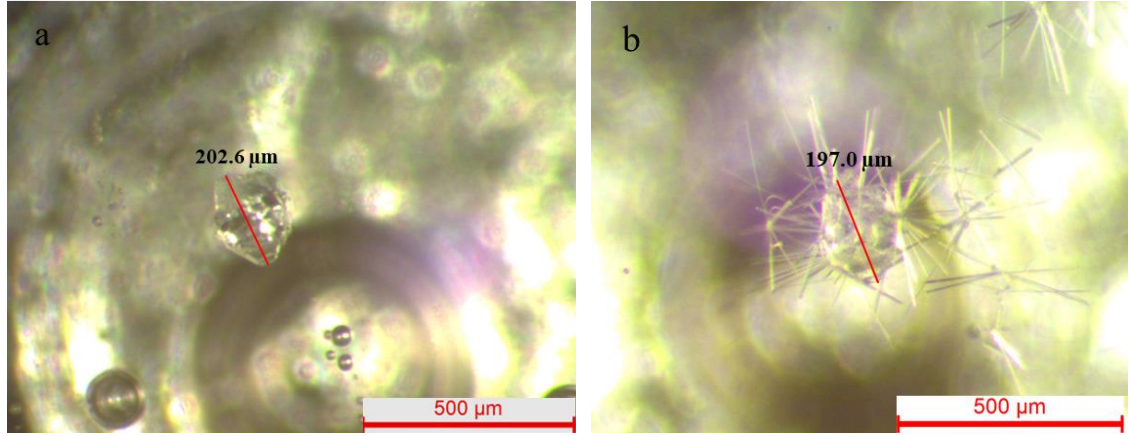
Mineral taneleri seçilirken öncelikle stereo mikroskop altında bulunan ölçek yardımı ile 200 µm, 250 µm ve 300 µm tane boyutuna yakın taneler seçilmiş, ardından Leica LAS Core yazılımı ile seçilen tanelerin mikro ölçekte boyutları ölçülmüştür. Seçilen mineral 0,1 g soda-kireç-silika camı ergitilmiş platin krozeye koyulup ve ısıtıcı tabla (Hot stage) cihazına yerleştirildikten sonra cihaz 10°C/dk hızında ısıtılmaya başlanmıştır. Hedef sıcaklığa ulaşıldığında ise her 20 dakikada bir tanecik boyutunda meydana gelen boyut değişimi gözlemlenmiştir. Her bir deney, tekrarlanabilirliği ölçmek amacıyla 2 kez tekrarlanmıştır.

Tez kapsamında camın birincil ham maddesi olan kuvars, ham maddelerde safsızlık olarak bulunan ve camda hata oluşturan kromit minerali ile andaluzit/disten/sillimanit mineralleri ve son olarak camda hata oluşturmeyen turmalin minerallerinin çözünme oranları çalışılmıştır. Çözünme reaksiyonun bir ölçüsü olan tane çapının zamanla ilişkisini ifade eden kinetik çalışma değeri  $dR/dT$  değerleri, grafiklerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Sonuçta tane boyut değişimleri belirlenerek bu minerallerin tamamen çözünme süreleri hesaplanmıştır.

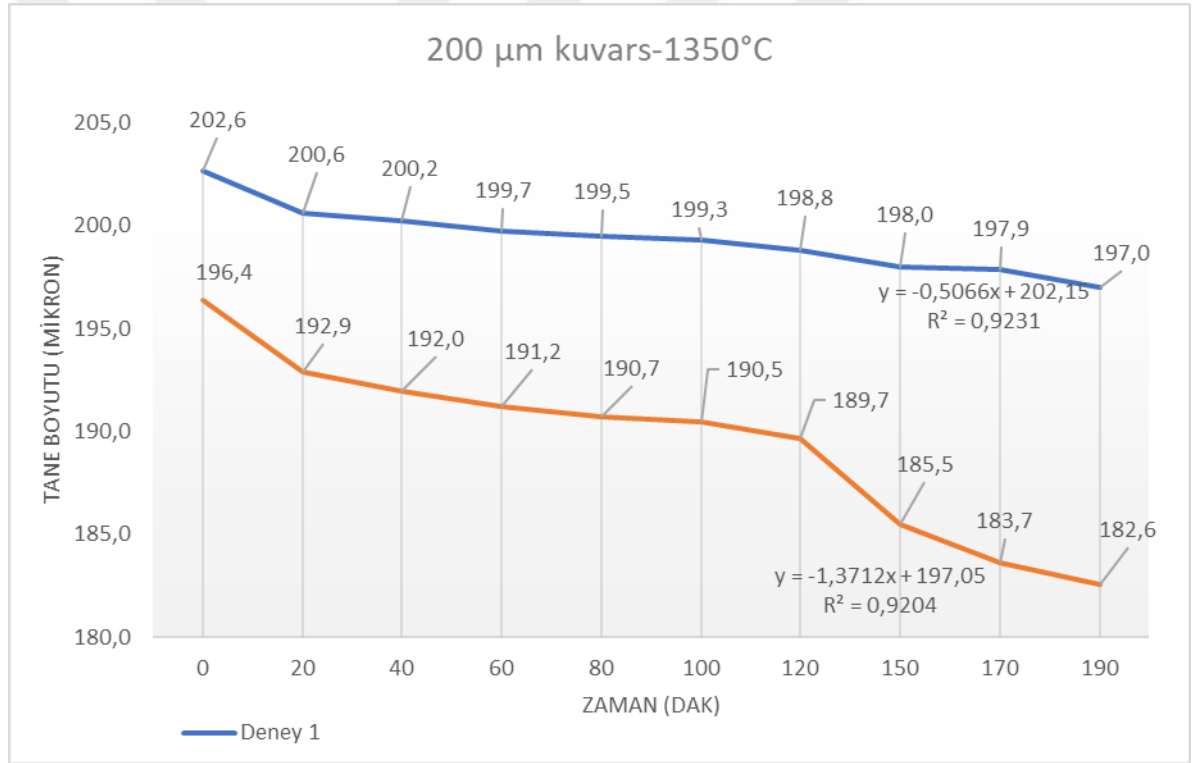
#### **4.1 Kuvars Minerali Deneyleri**

##### **4.1.1 200 µm kuvars minerali 1350°C sıcaklık deneyleri**

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 5,6 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.1, Şekil 4.2).



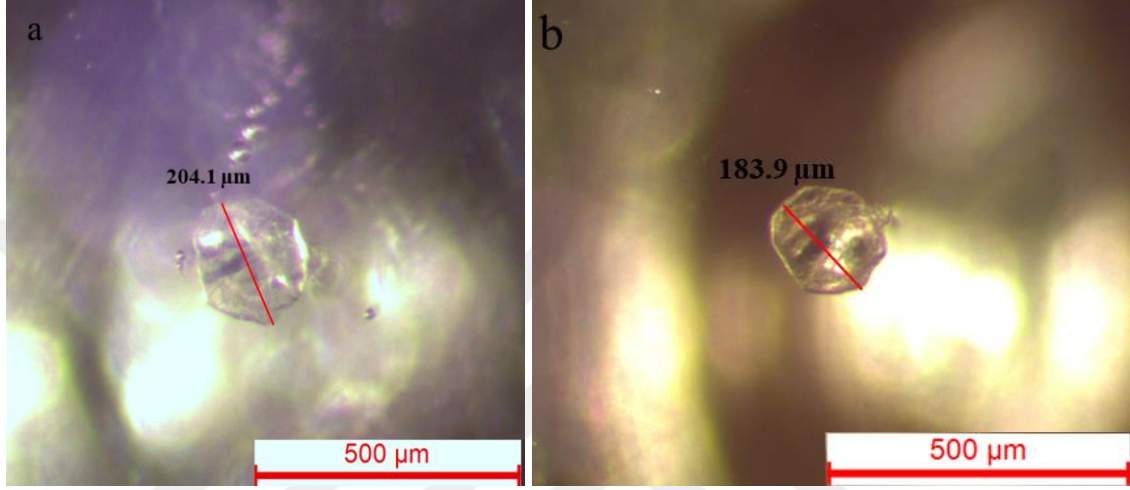
Şekil 4.1 Kuvars mineralinin (200 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



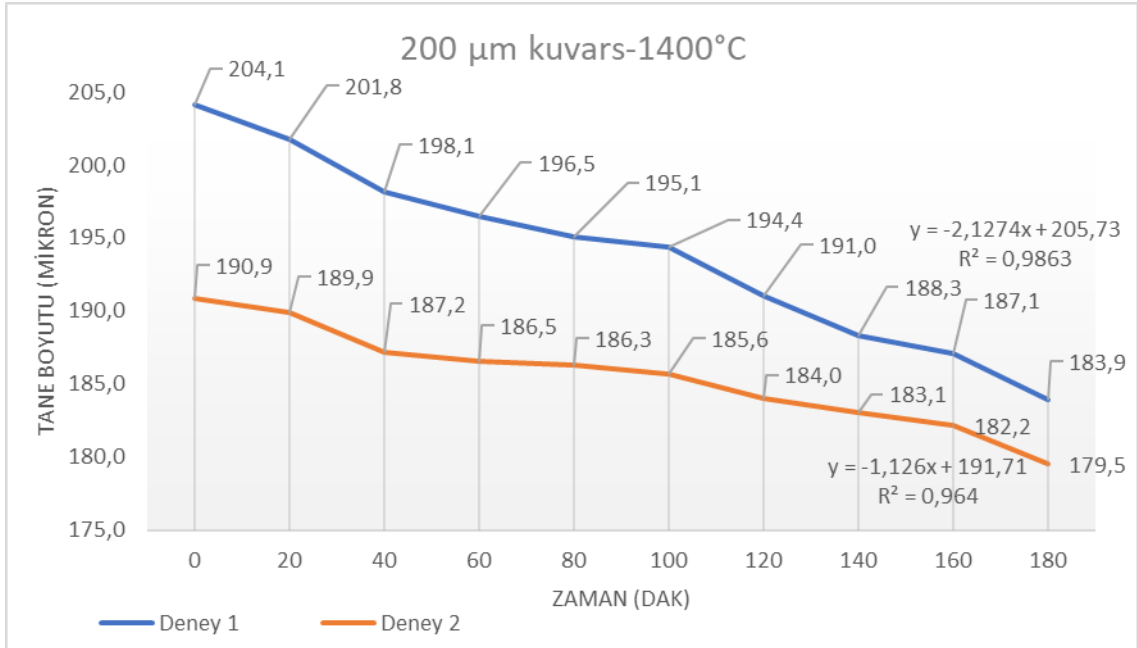
Şekil 4.2 Kuvars mineralinin 200 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.1.2 200 µm kuvars minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 20,2 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.3, Şekil 4.4).



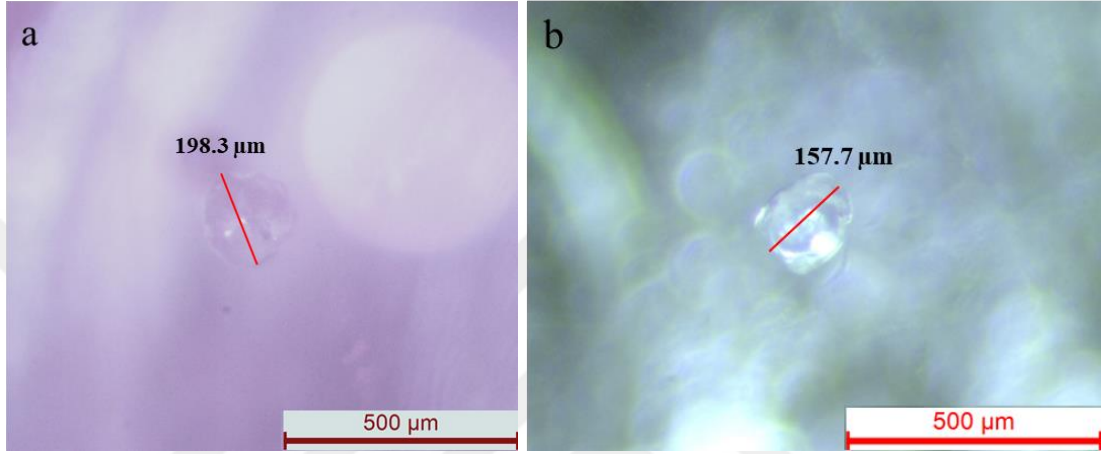
Şekil 4.3 Kuvars mineralinin (200 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



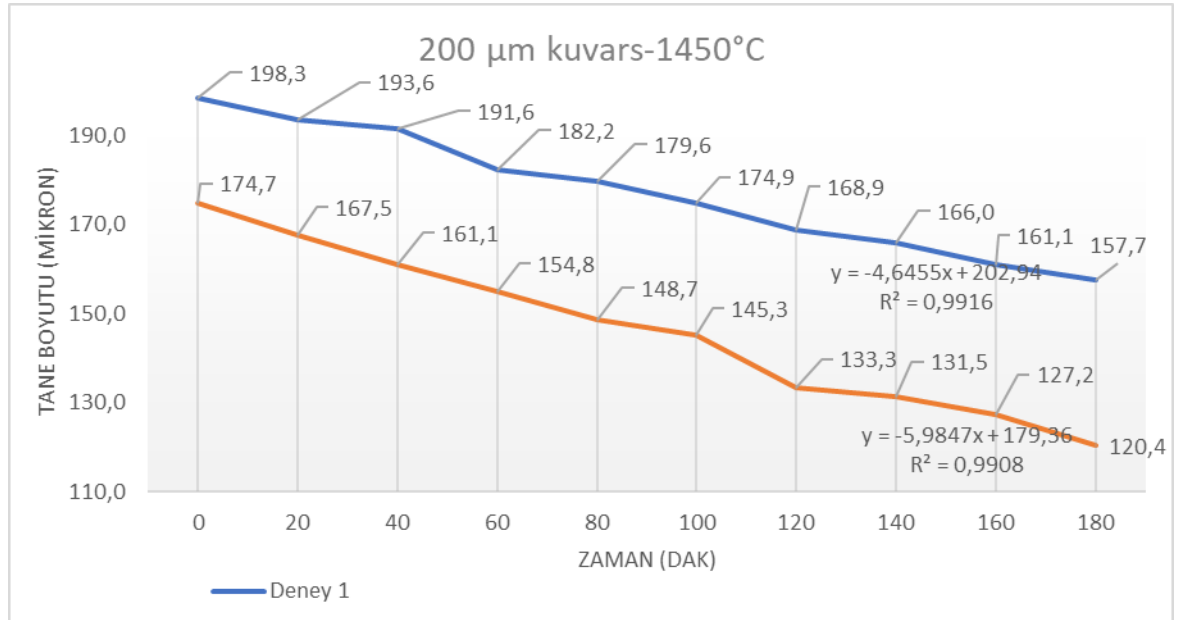
Şekil 4.4 Kuvars mineralinin 200 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.1.3 200 µm kuvars minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 40,6 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.5, Şekil 4.6).



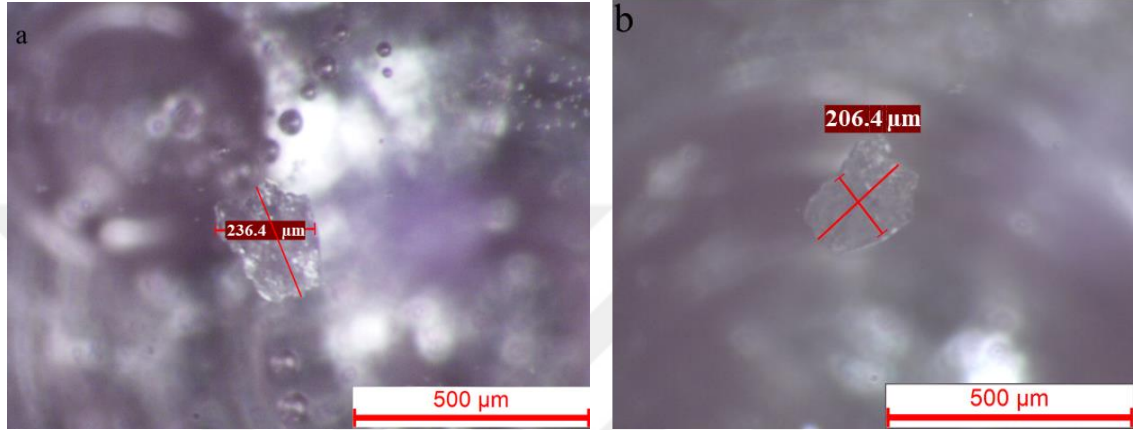
Şekil 4.5 Kuvars mineralinin (200µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



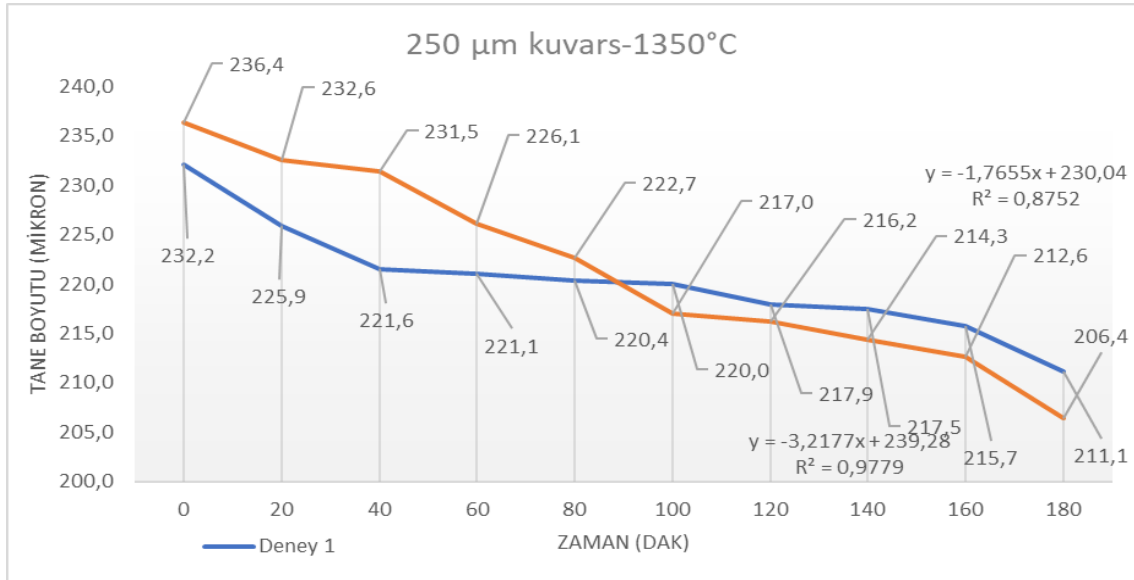
Şekil 4.6 Kuvars mineralinin 200 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.1.4 250 µm kuvars minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda tanecığın 30 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.7, Şekil 4.8).



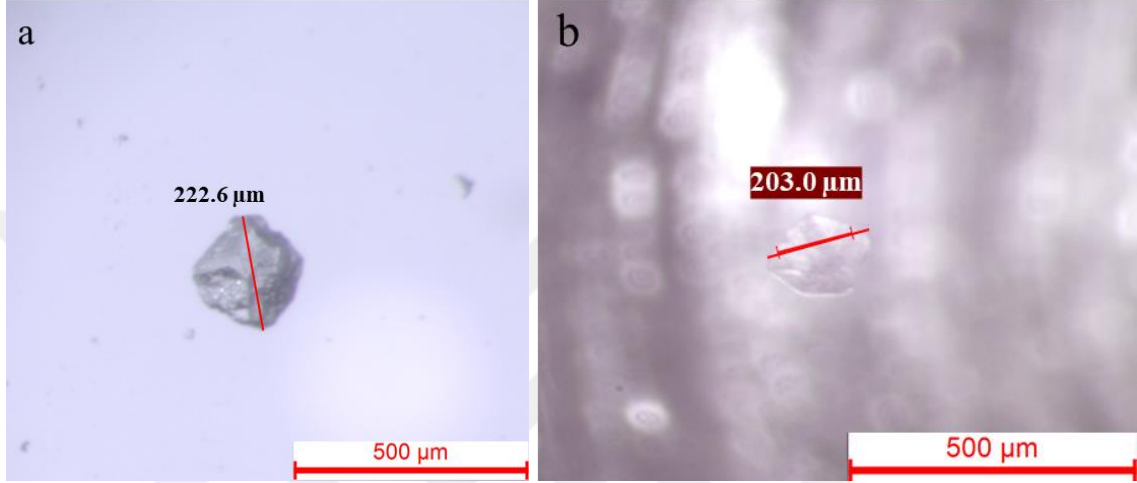
Şekil 4.7 Kuvars mineralinin (250 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



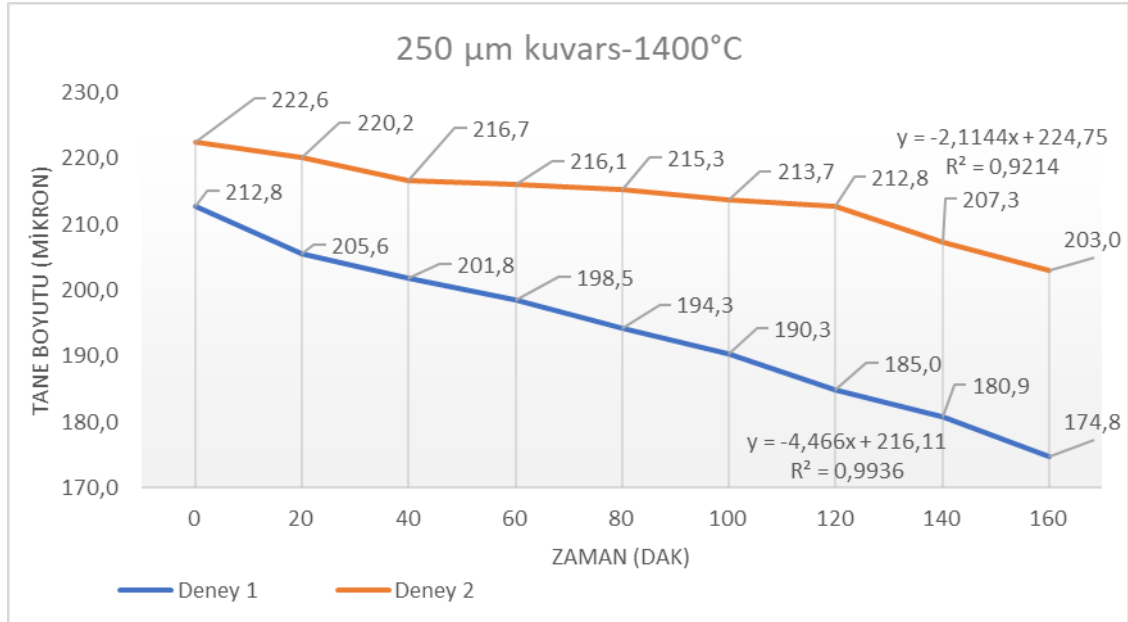
Şekil 4.8 Kuvars mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.1.5 250 µm kuvars minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 19,6 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.9, Şekil 4.10).



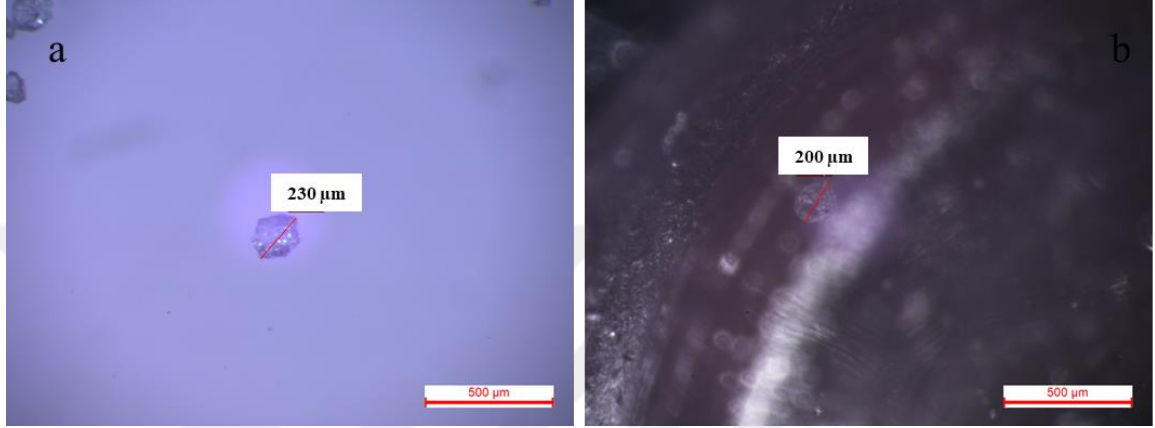
Şekil 4.9 Kuvars mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



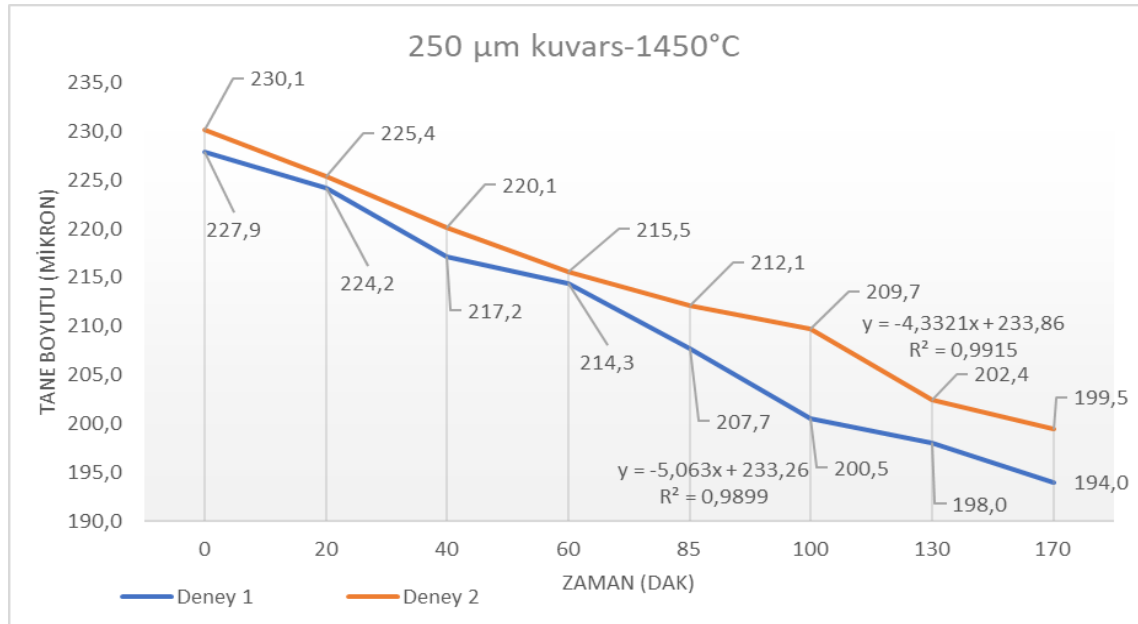
Şekil 4.10 Kuvars mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.1.6 250 µm kuvars minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 30,6 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.11, Şekil 4.12).



Şekil 4.11 Kuvars mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri

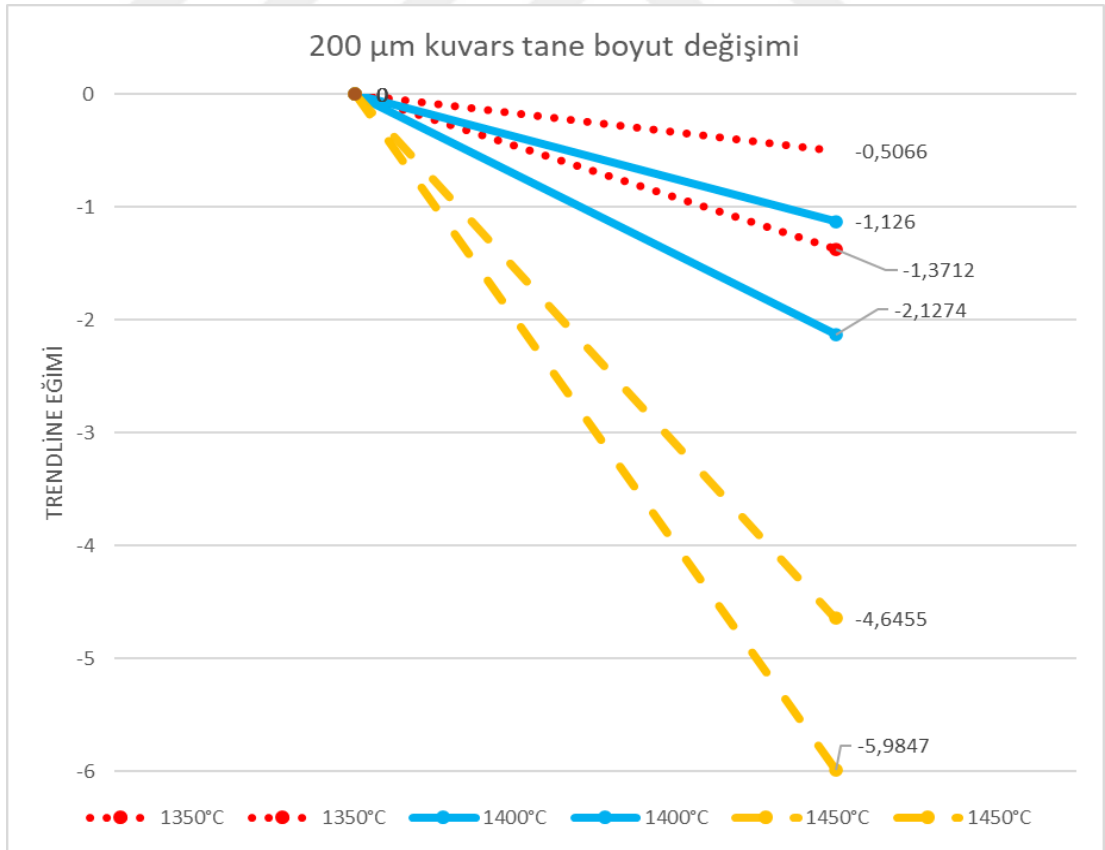


Şekil 4.12 Kuvars mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

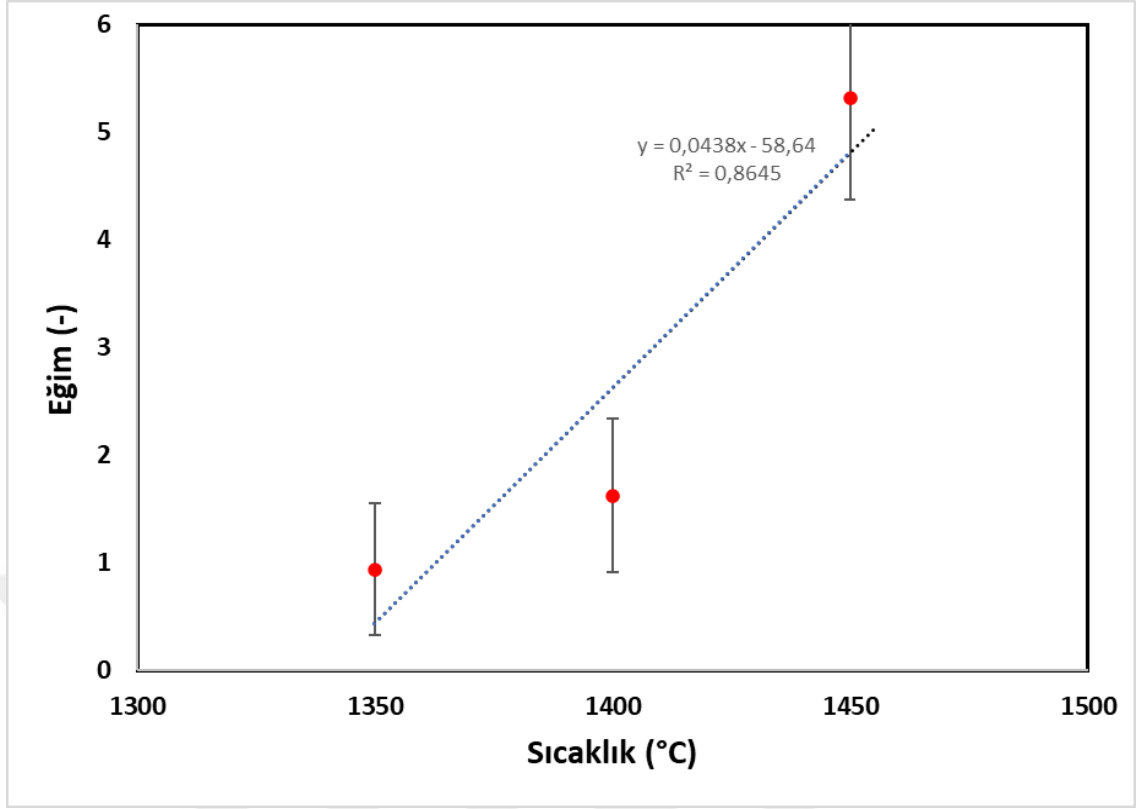
#### 4.1.7 200 µm ve 250 µm kuvars minerali için tane boyutu değişimi karşılaştırması

1350°C, 1400°C ve 1450°C sıcaklıkta yapılan deneylerdeki boyut değişimini kıyaslayabilmek için deneylerden elde edilen verilerden karşılaştırma grafikleri elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta kuvars taneciğinin camda çözünme oranı daha azdır.

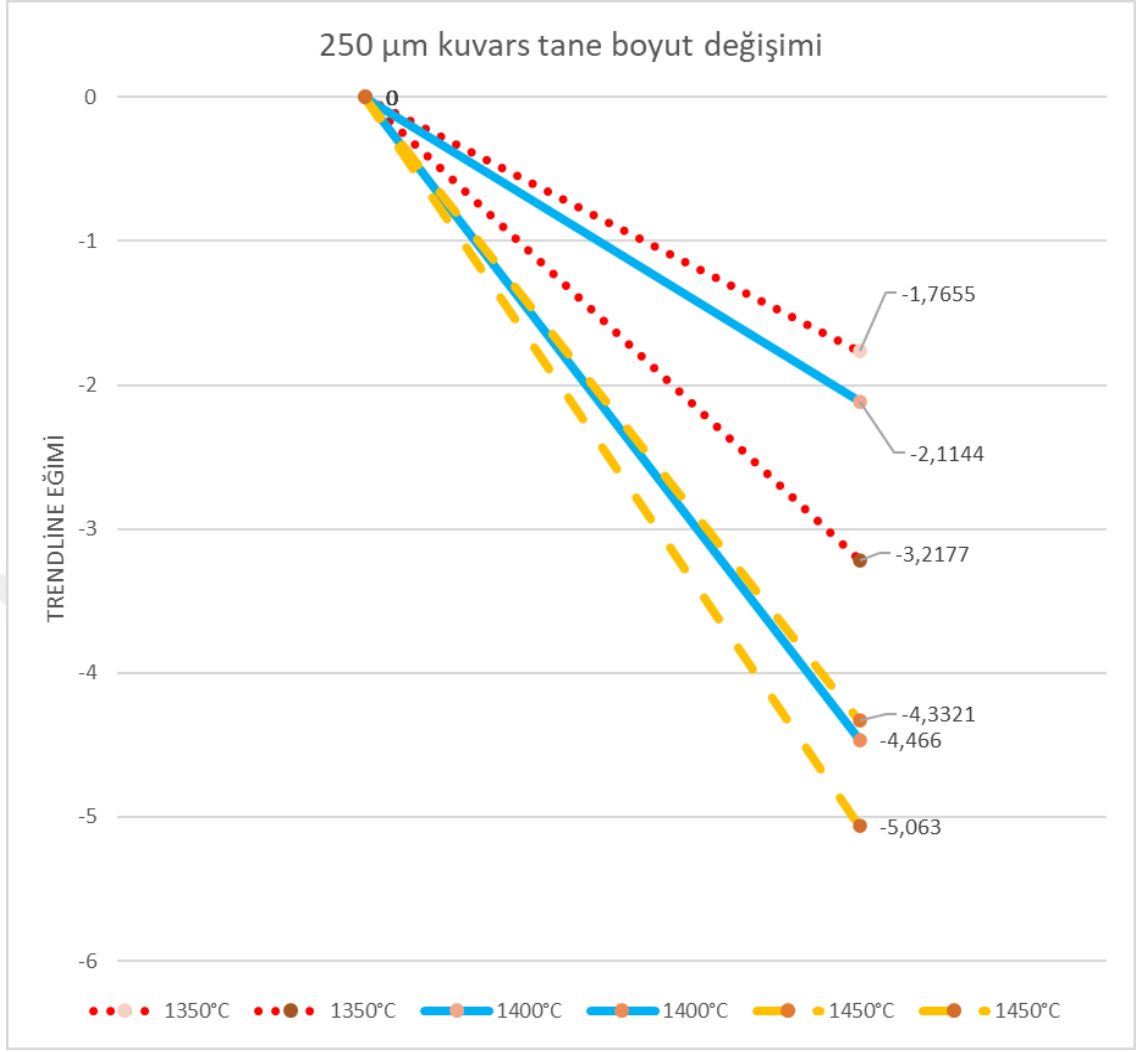
Taneciklerin farklı sıcaklıklarda göstermiş olduğu çözünme performansı 200 µm ve 250 µm tane boyutları için karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere 200 µm boyutlu tane nispeten 250 µm boyutundaki taneye göre daha hızlı bir çözünme göstermiştir. Grafiklerden elde edilen tane boyut değişimlerinin eğimleri değerlendirildiğinde en yüksek sıcaklıkta en belirgin çözünme gerçekleşmiştir. Kinetik çalışma değeri  $dR/dT$  değerleri, grafiklerin eğimlerinden hesaplanarak Şekil 4.14 ve 4.16'da sıcaklığa bağlı karşılaştırmaları yapılmıştır.



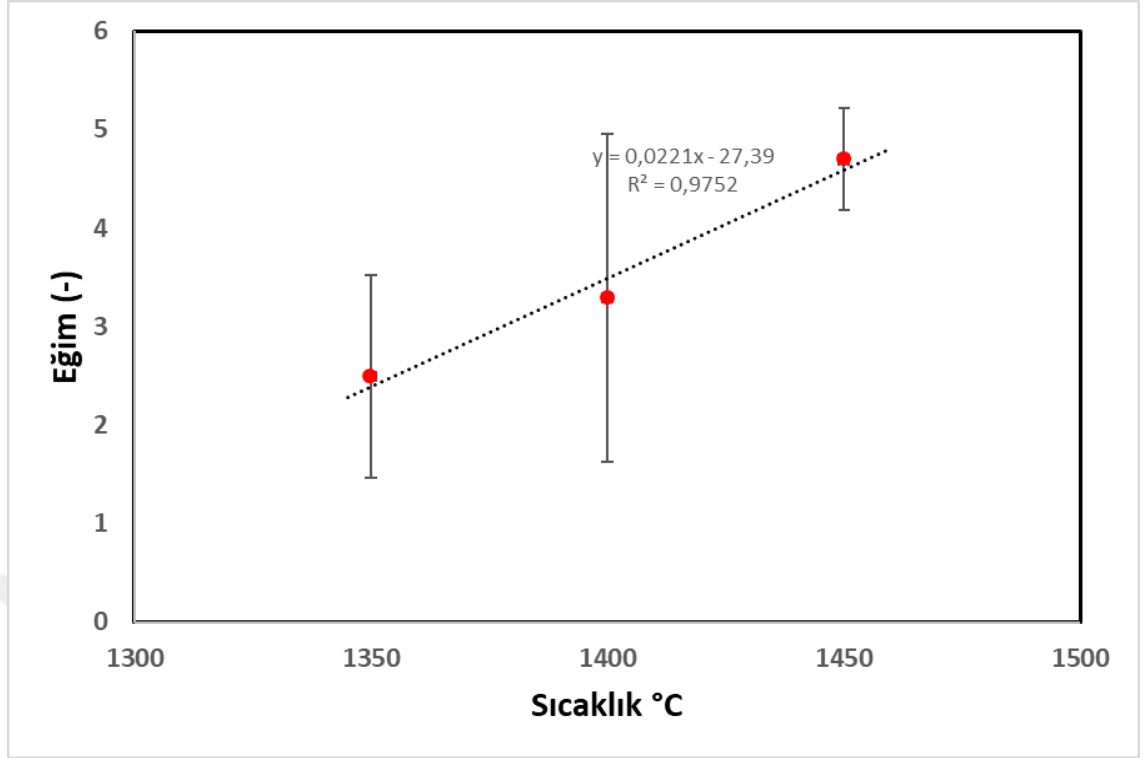
Şekil 4.13 Kuvars mineralinin 200 µm boyut değişim sıcaklık grafiği



Şekil 4.14 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 200  $\mu\text{m}$  kuvars minerali tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması



şekil 4.15 Kuvars mineralinin 250  $\mu\text{m}$  boyut değişim sıcaklık grafiği



Şekil 4.16 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm kuvars minerali tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması

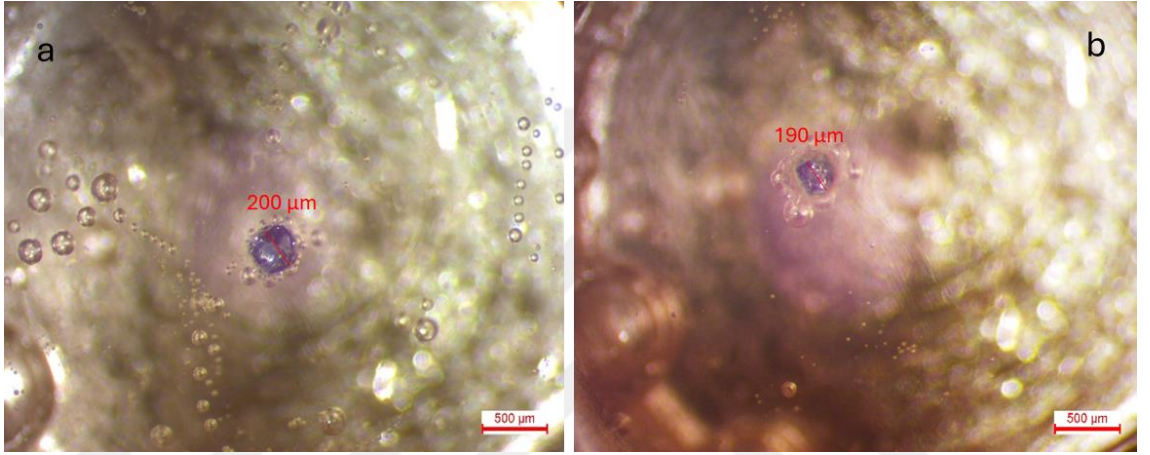
Sıcaklığın artmasıyla birlikte tane çapında meydana gelen boyut değişim hızı artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla beraber negatif değerlerde düşüş gözlemlense de mutlak değerce sayı değeri büyüdüğünden eğimin de arttığı gözlemlenmektedir.

Literatür taramalarında da sıcaklığın yükselmesi ile boyut değişim oranının arttığı görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçların da gösterdiği üzere sıcaklığın artmasıyla birlikte kuvars taneciğinin küçülmesi de artmıştır; bu da yapılan deneylerin literatürle örtüştüğünü ve teoriye uygun olduğunu göstermektedir.

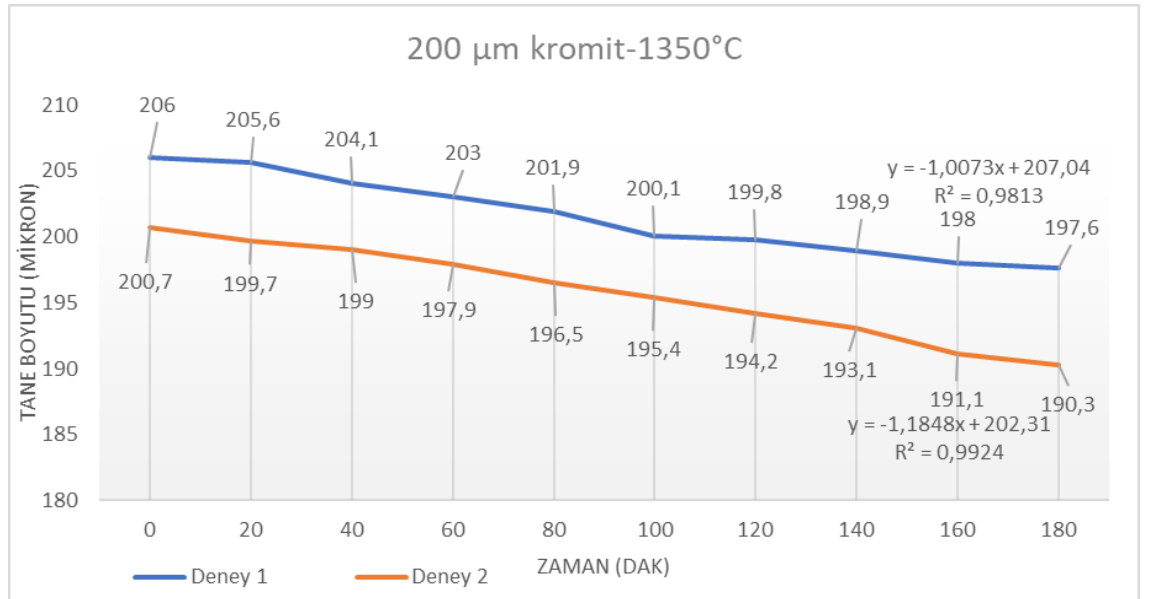
## 4.2 Kromit Minerali Deneyleri

### 4.2.1 200 µm kromit minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda kromit taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 10,4 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.17, Şekil 4.18).



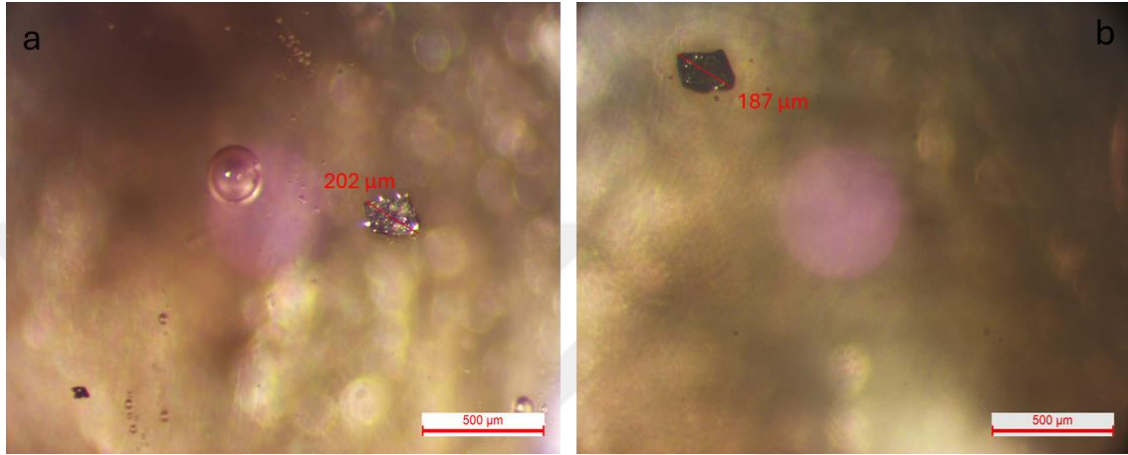
Şekil 4.17 Kromit mineralinin (200 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



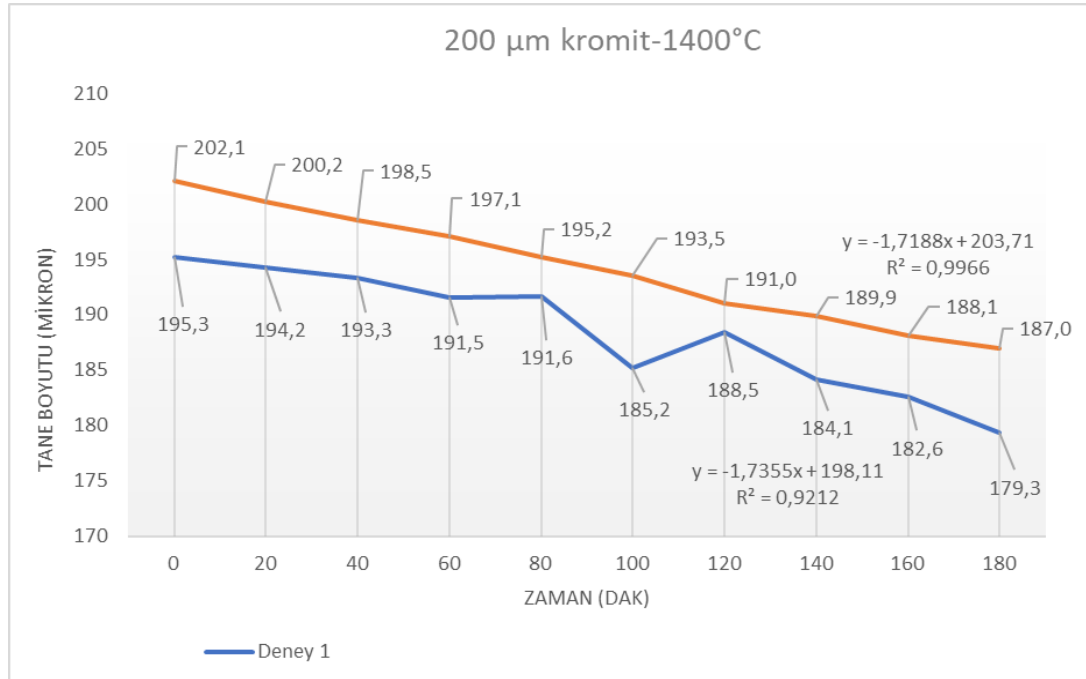
Şekil 4.18 Kromit mineralinin 200 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.2.2 200 µm kromit minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda kromit taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 15,1 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.19, Şekil 4.20).



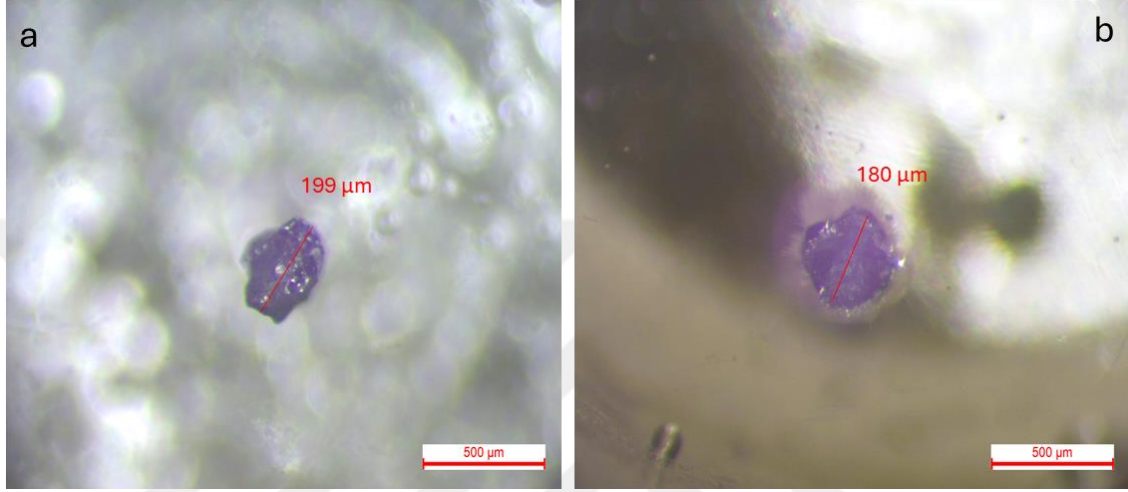
Şekil 4.19 Kromit mineralinin (200 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



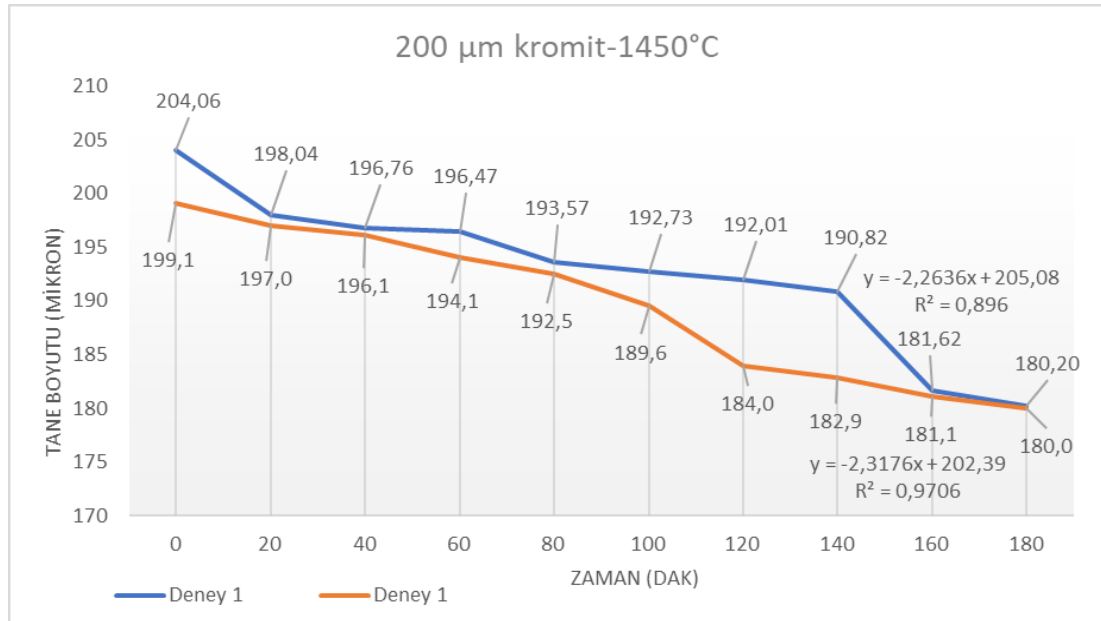
Şekil 4.20 Kromit mineralinin 200 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.2.3 200 µm kromit minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda kromit taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 10,1 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.21, Şekil 4.22).



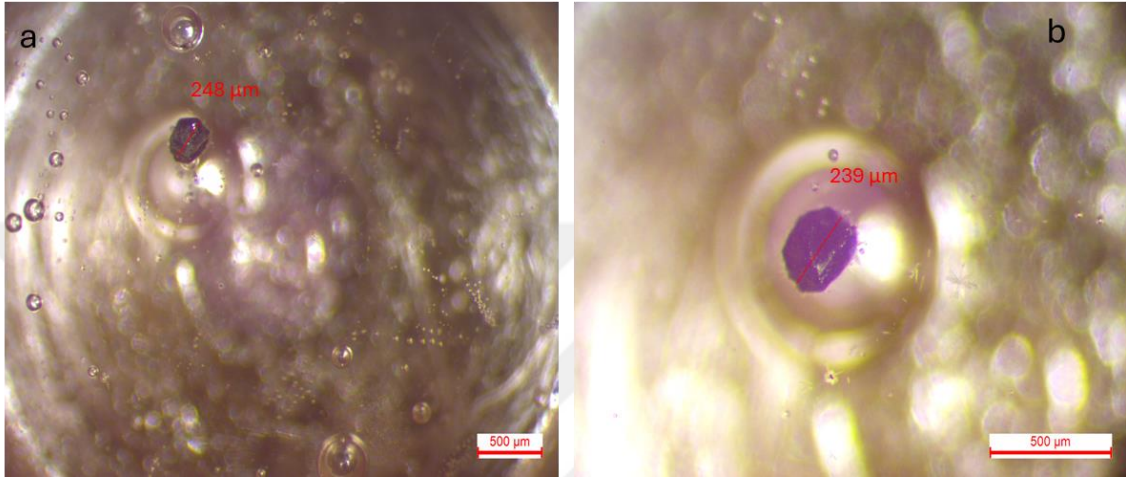
Şekil 4.21 Kromit mineralinin (200 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



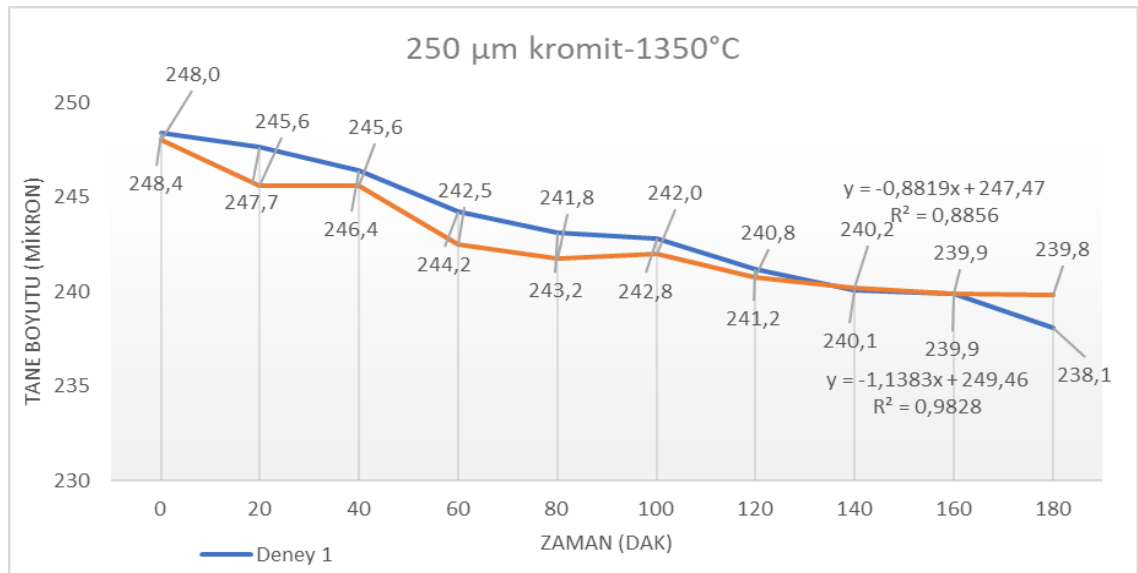
Şekil 4.22 Kromit mineralinin 200 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.2.4 250 µm kromit minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kromit taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 8,2 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.23, Şekil 4.24).



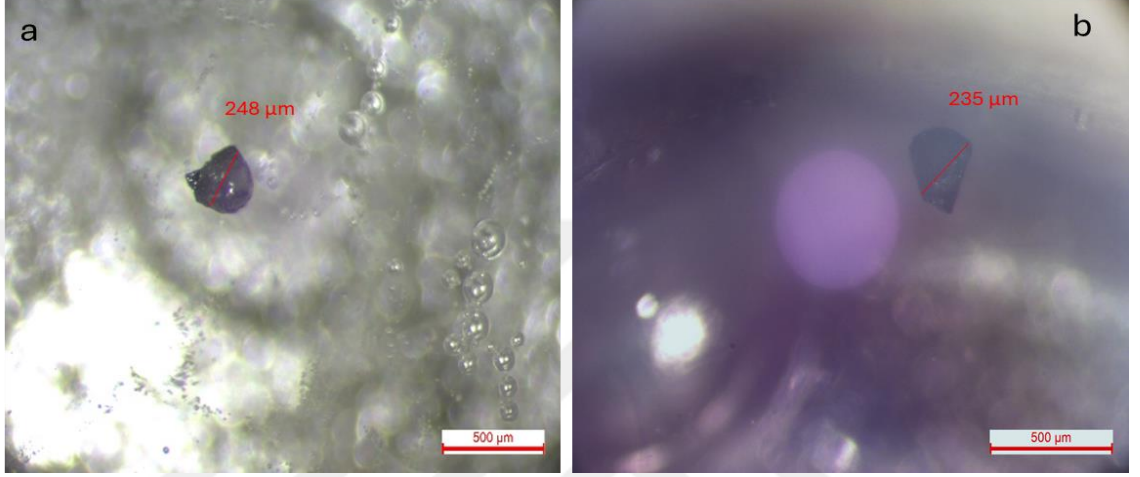
Şekil 4.23 Kromit mineralinin (250 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



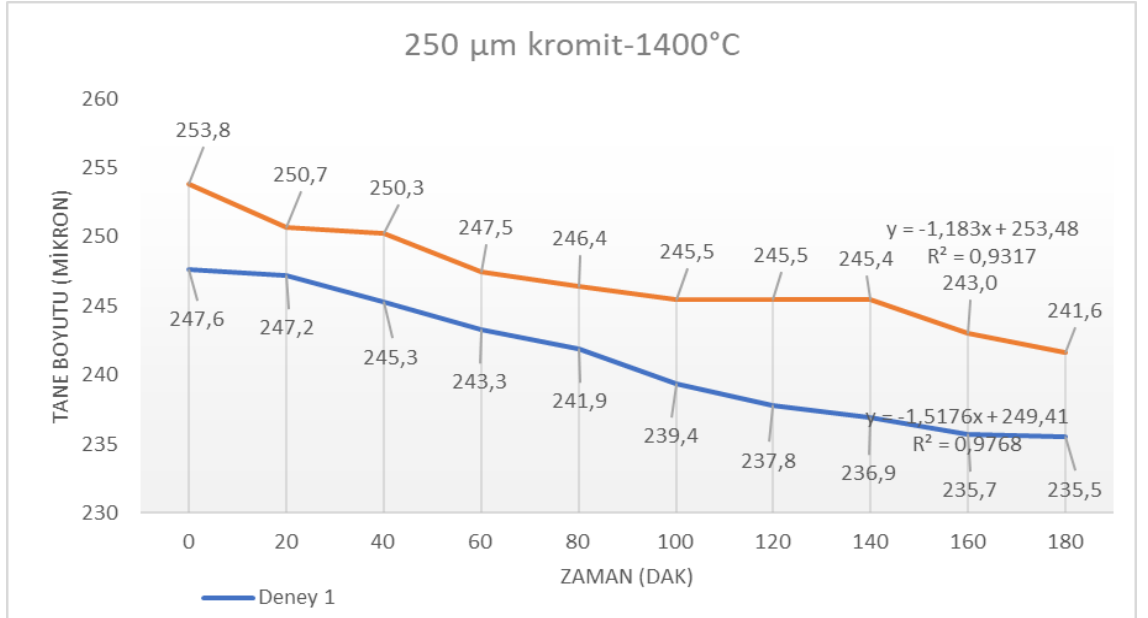
Şekil 4.24 Kromit mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.2.5 250 µm kromit minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kromit taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 12,1 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.25, Şekil 4.26).



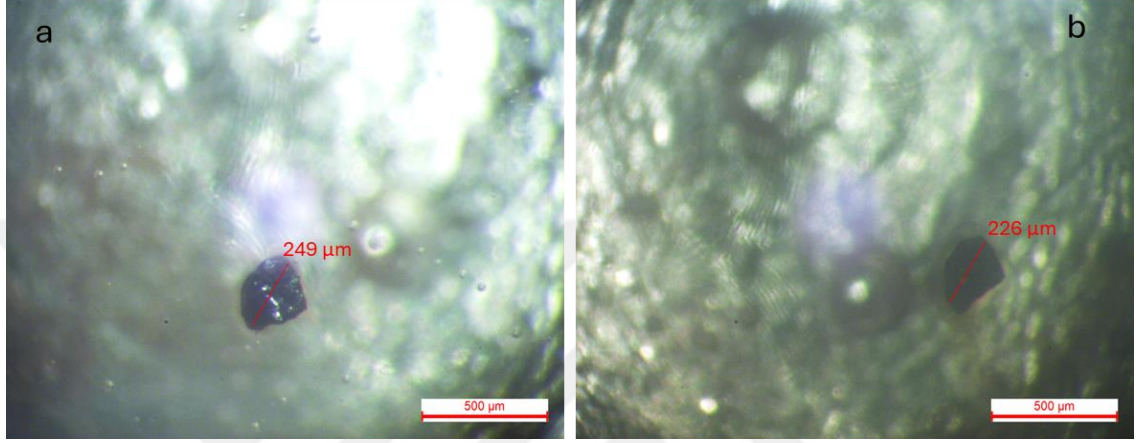
Şekil 4.25 Kromit mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



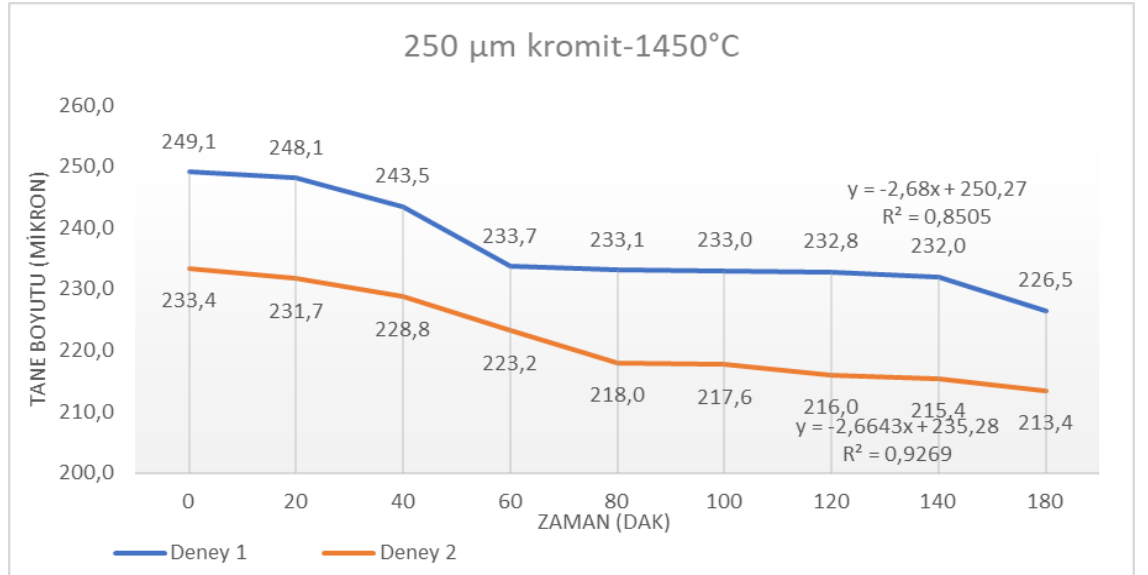
Şekil 4.26 Kromit mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.2.6 250 µm kromit minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kuvars taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 22,6 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.27, Şekil 4.28).



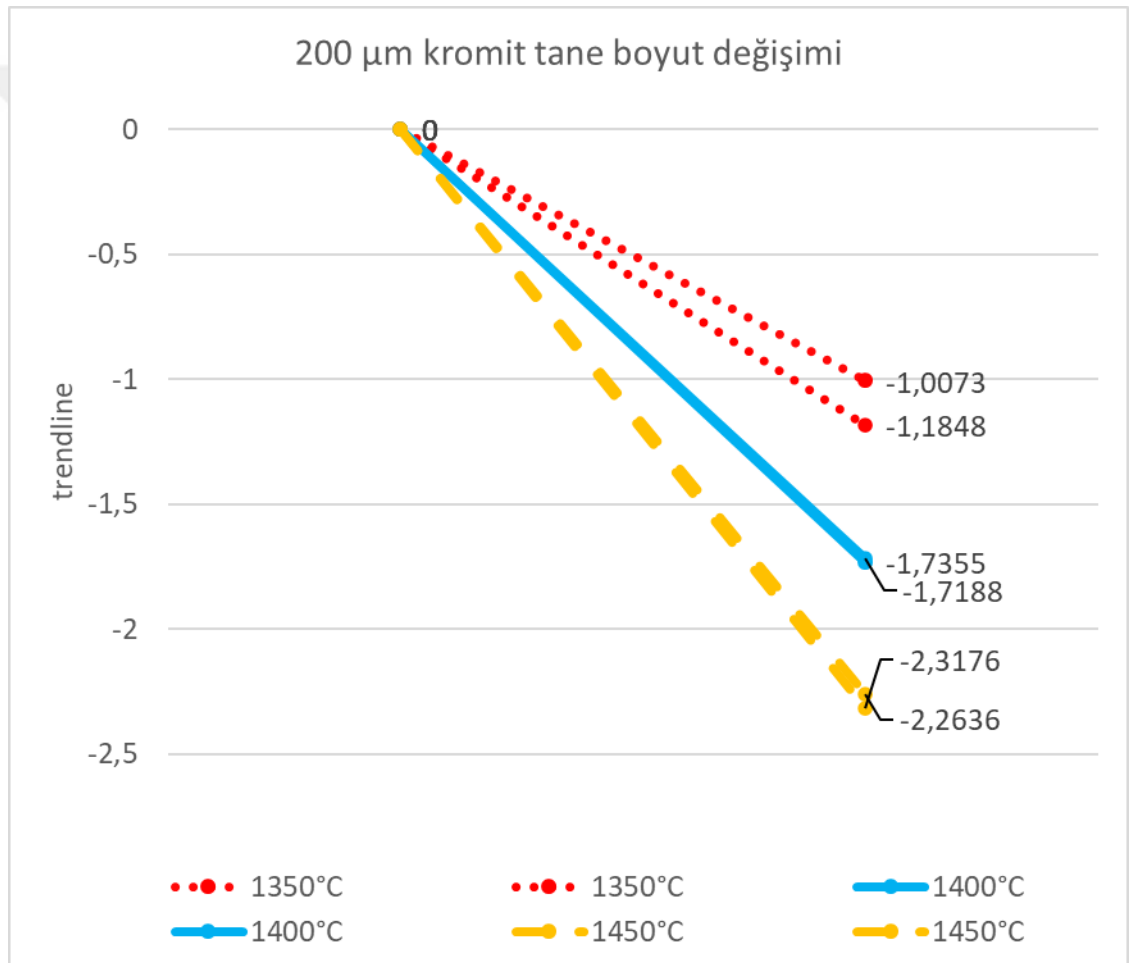
Şekil 4.27 Kromit mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



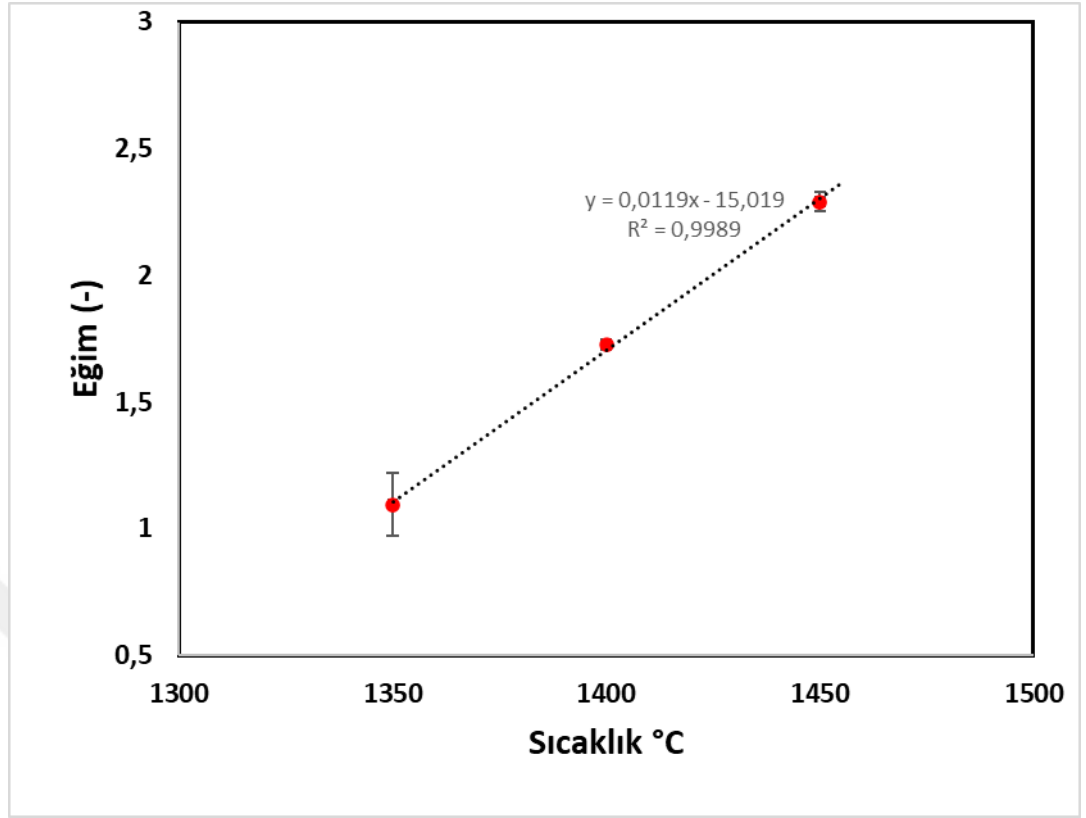
Şekil 4.28 Kromit mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.2.7 200 µm ve 250 µm kromit minerali için tane boyutu değişimi karşılaştırması

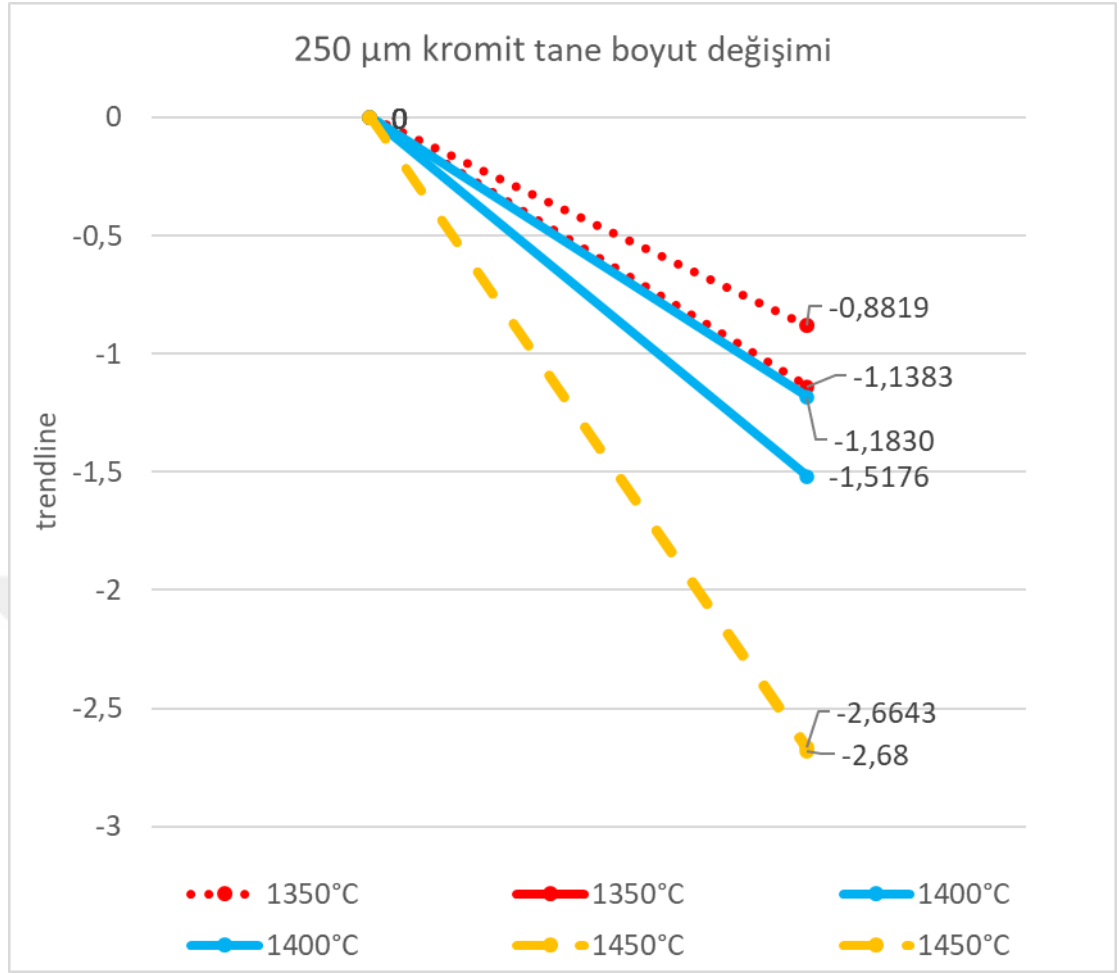
1350°C, 1400°C ve 1450°C sıcaklıkta yapılan deneylerdeki boyut değişimini kıyaslayabilmek için yukarıda yer alan verilerden elde edilen grafikler Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen tane boyut değişimlerinin eğimlerine göre en yüksek sıcaklıkta en yüksek çözünme gerçekleşmiştir. Kinetik çalışma değeri  $dR/dT$  değerleri, grafiklerin eğimlerinden hesaplanarak Şekil 4.30 ve 4.32’de sıcaklığa bağlı karşılaştırmaları yapılmıştır.



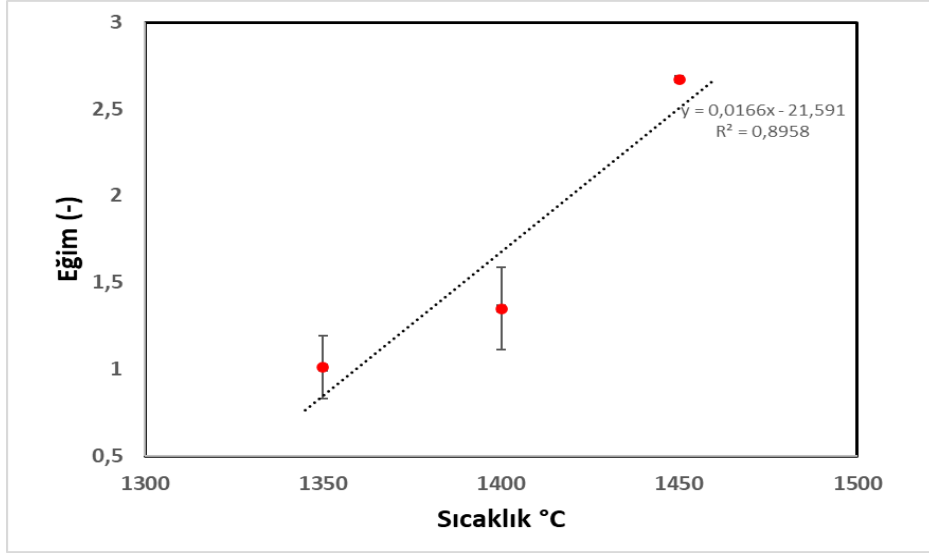
Şekil 4.29 Kromit mineralinin 200 µm boyut değişim sıcaklık grafiği



Şekil 4.30 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 200  $\mu\text{m}$  tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması



şekil 4.31 Kromit mineralinin 250  $\mu\text{m}$  boyut değişim sıcaklık grafiği



Şekil 4.32 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması

Taneciklerin farklı sıcaklıklarda göstermiş olduğu çözünme performansı 200 µm ve 250 µm için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte tane çapında meydana gelen boyut değişim hızı artmıştır. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçların da gösterdiği üzere sıcaklığın artmasıyla birlikte kromit mineralinin tane boyut küçülmesi de artmıştır.

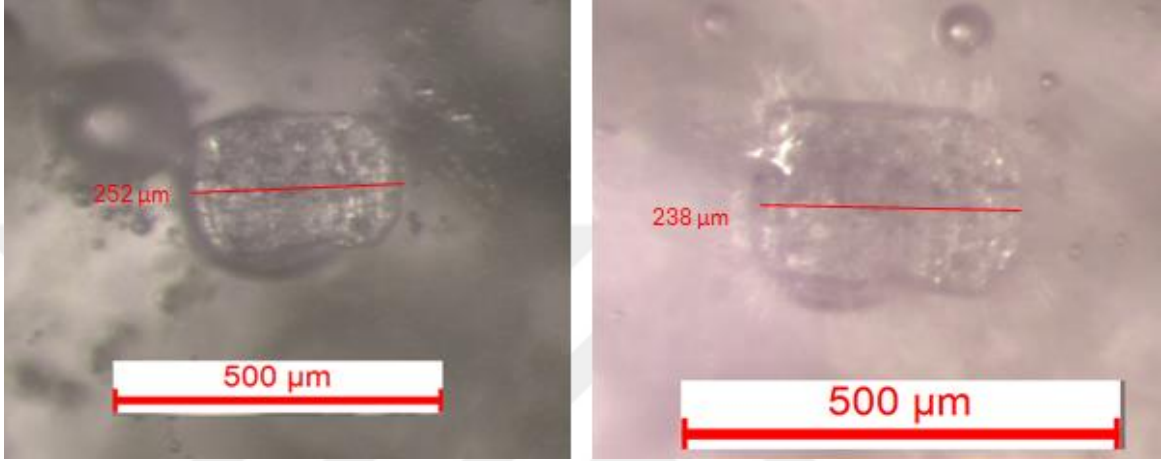
Kromit mineralinin tamamen ergimeyeceği gerekli sıcaklıklara ulaşamayacağı için bilinmektedir. Fakat tane boyut küçülmesi gözlemlenmesi cam ve kromit taneciği arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir. Kromit tanesi, sıcaklık ve cam kompozisyonuna bağlı olarak bünyesindeki alümina ve magnezyum içeriklerini atmakta, eskolait fazına dönüşmeye başlamaktadır.

#### 4.3 Sillimanit/Disten/Andaluzit Minerali Deneyleri

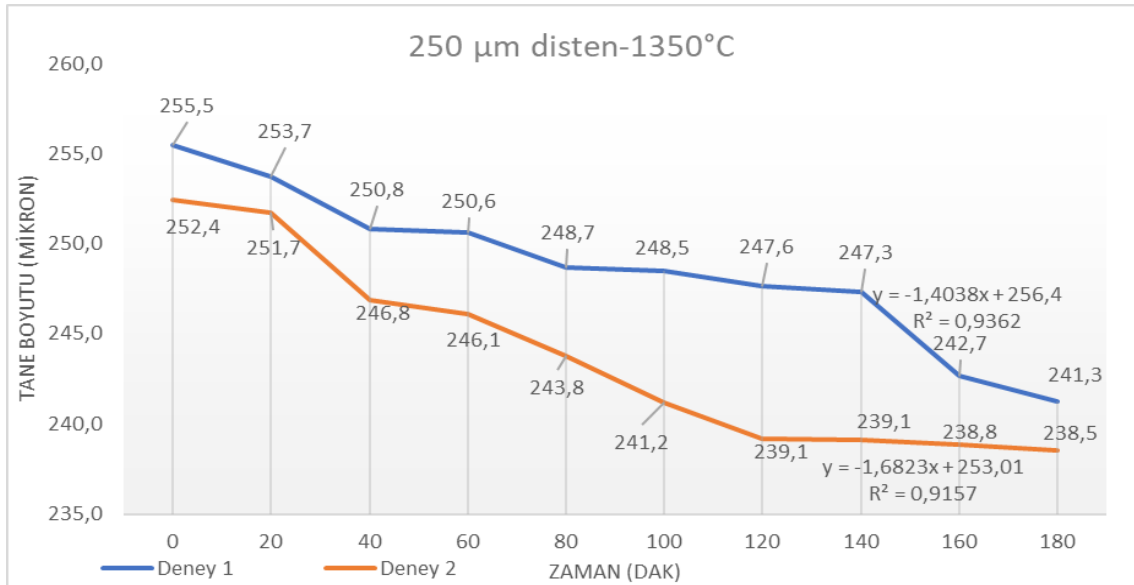
Alüminasilikat mineraller (sillimanit/disten/andaluzit) Rusya kökenli kumlarda bulunmakta ve cam üretiminde hataya sebep olmaktadır. Bu minerallerin prizmatik tane şekilli olduğu için deneyler, 250 µm boyutunda ve 300 µm boyutunda mineraller ile yapılmıştır. Özellikle sillimanit mineralleri daha uzun tane şekli sergilediğinden deneyler için disten mineralleri seçilmiştir.

#### 4.3.1 250 µm disten minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda disten taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş bu süre sonunda taneciğin 13,4 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.33, Şekil 4.34).



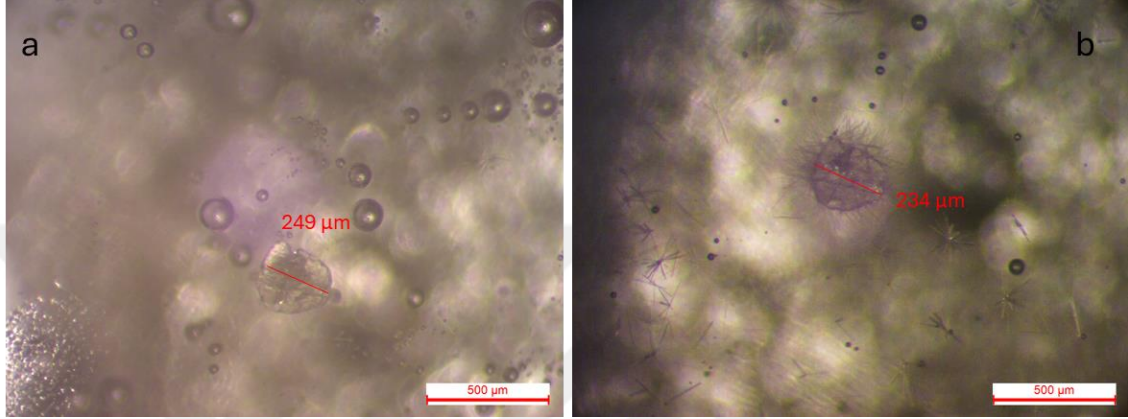
Şekil 4.33 Disten mineralinin (250 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



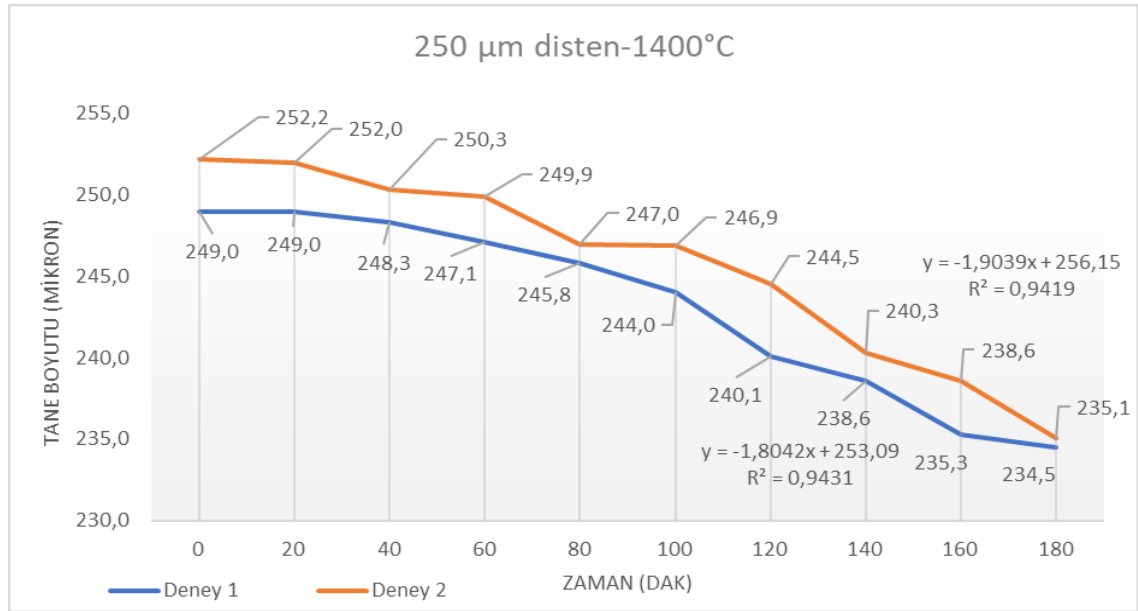
Şekil 4.34 Disten mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.3.2 250 µm disten minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda disten taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş bu süre sonunda taneciğin 14,5 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.35, Şekil 4.36).



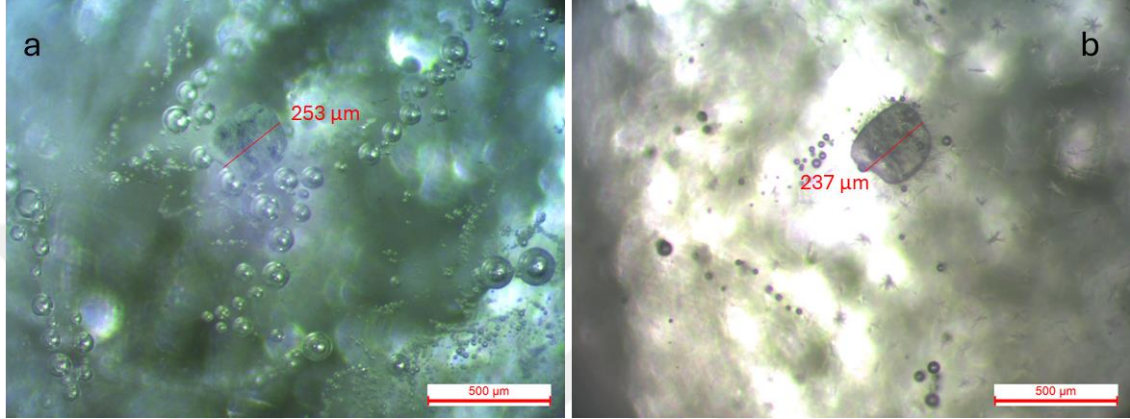
Şekil 4.35 Disten mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



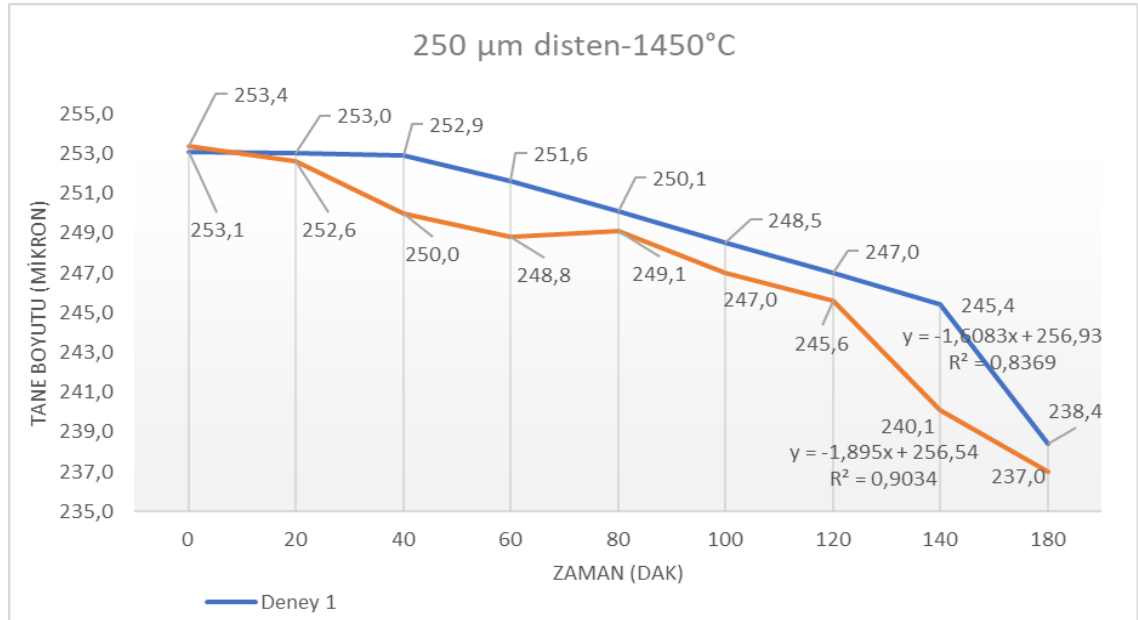
Şekil 4.36 Disten mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.3.3 250 µm disten minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda disten taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş bu süre sonunda taneciğin 15 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.37, Şekil 4.38).



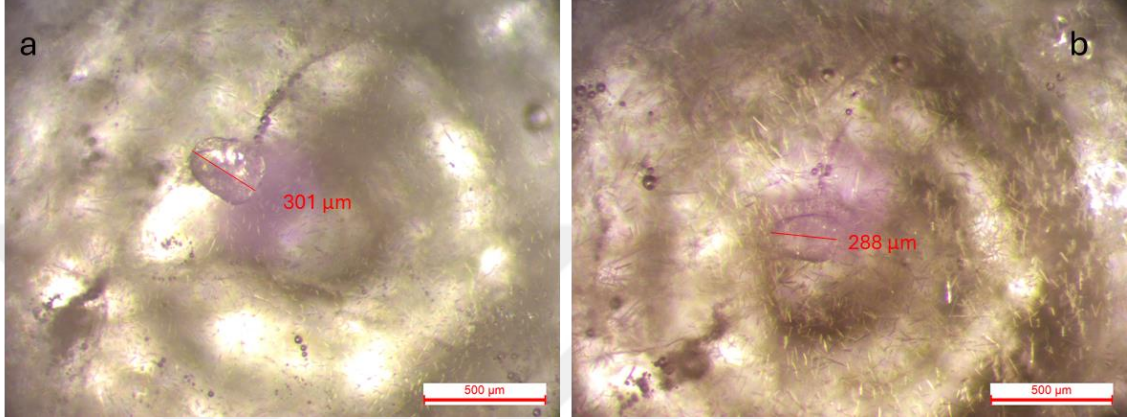
Şekil 4.37 Disten mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



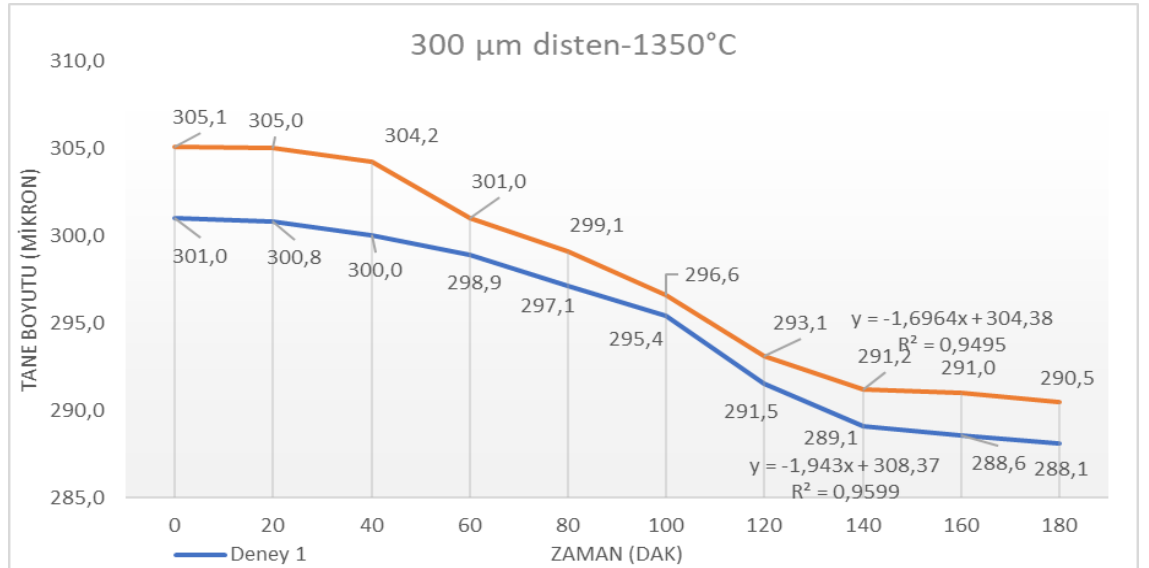
Şekil 4.38 Disten mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.3.4 300 µm disten minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda disten taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 12,9 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.39, Şekil 4.40).



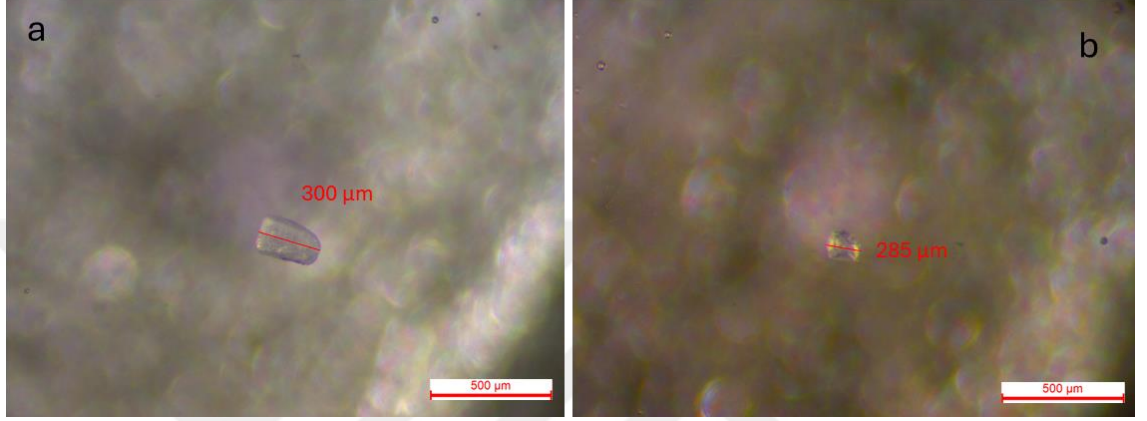
Şekil 4.39 Disten mineralinin (300 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



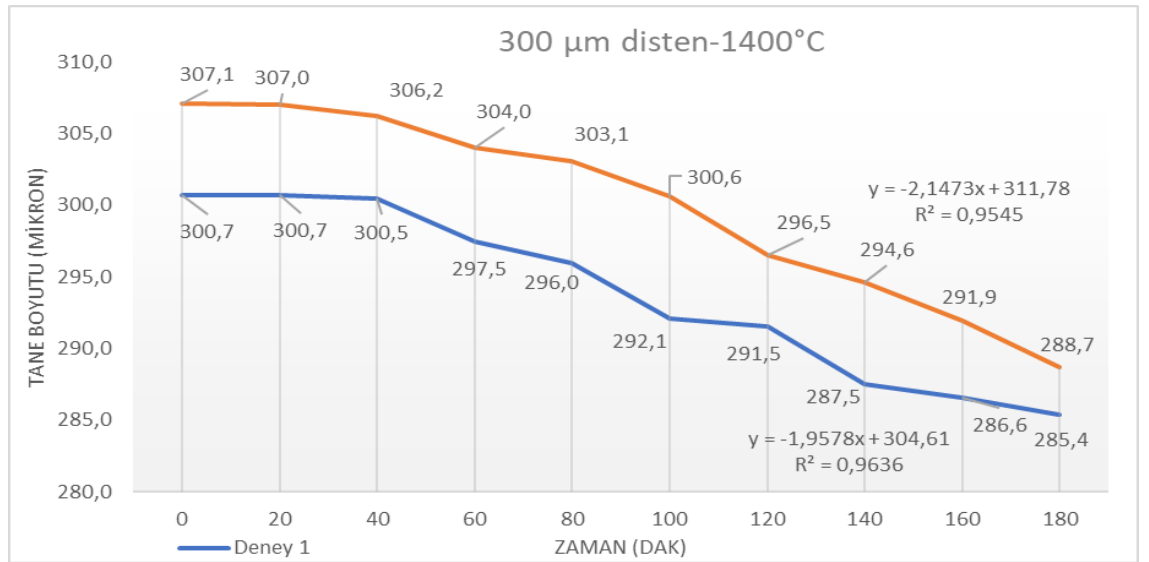
Şekil 4.40 Disten mineralinin 300 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.3.5 300 µm disten minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 300 µm boyutunda disten taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 15,3 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.41, Şekil 4.42).



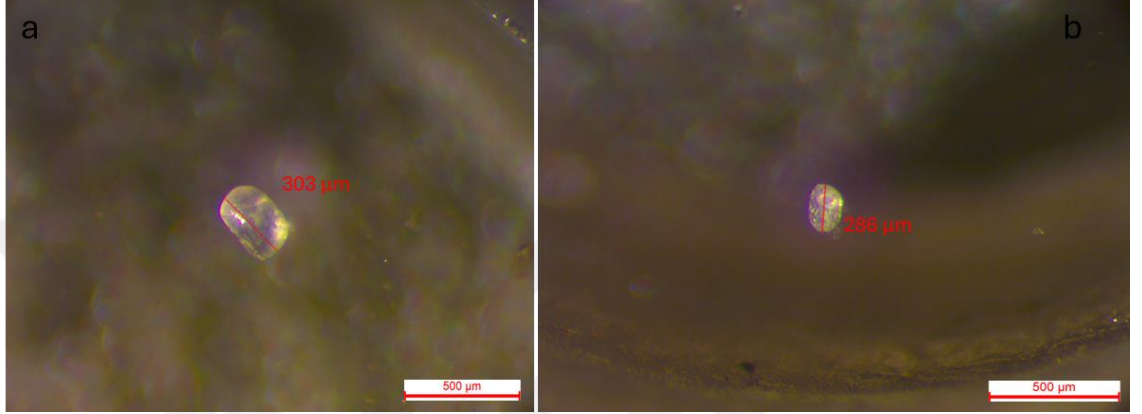
Şekil 4.41 Disten mineralinin (300 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



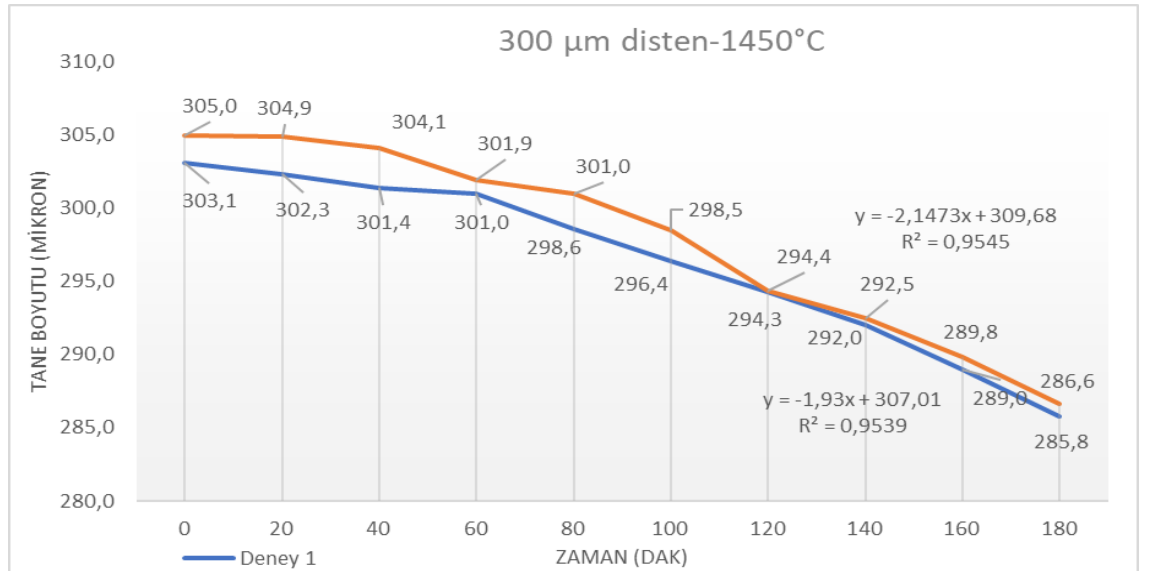
Şekil 4.42 Disten mineralinin 300 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.3.6 300 µm disten minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 300µm boyutunda disten taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 17,3 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.43, Şekil 4.44).



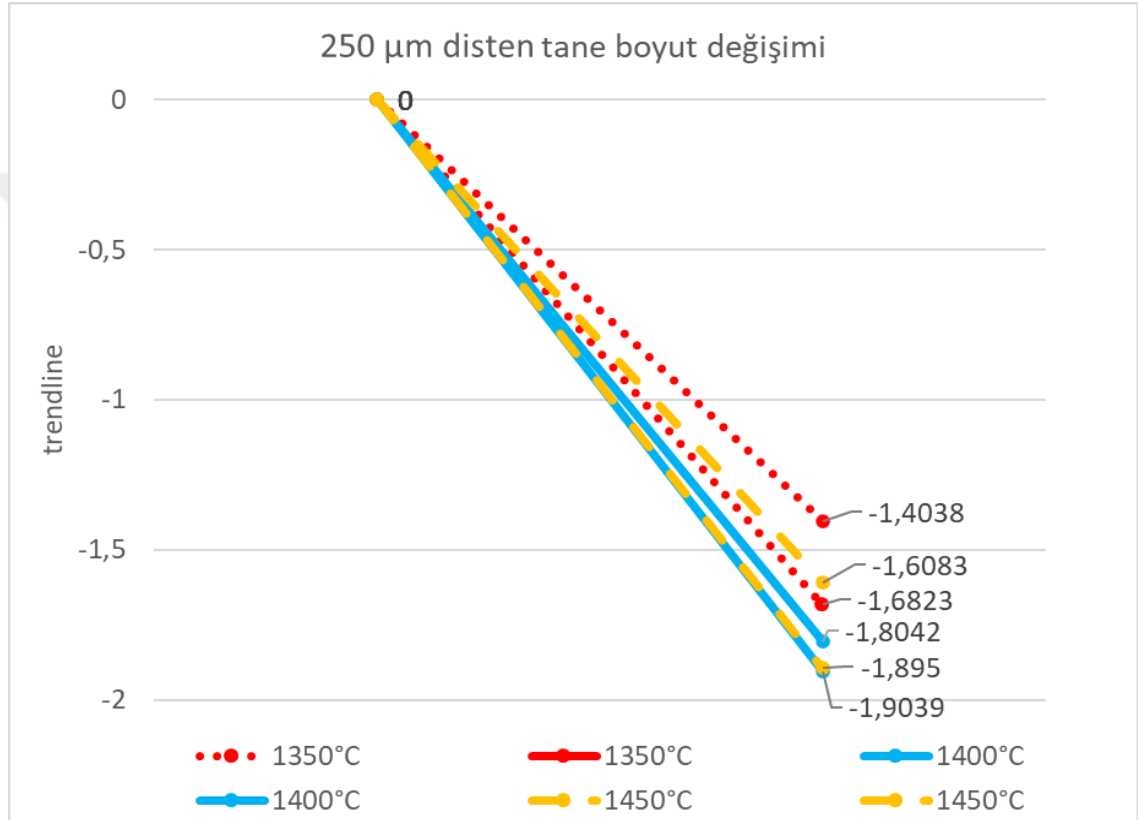
Şekil 4.43 Disten mineralinin (300 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



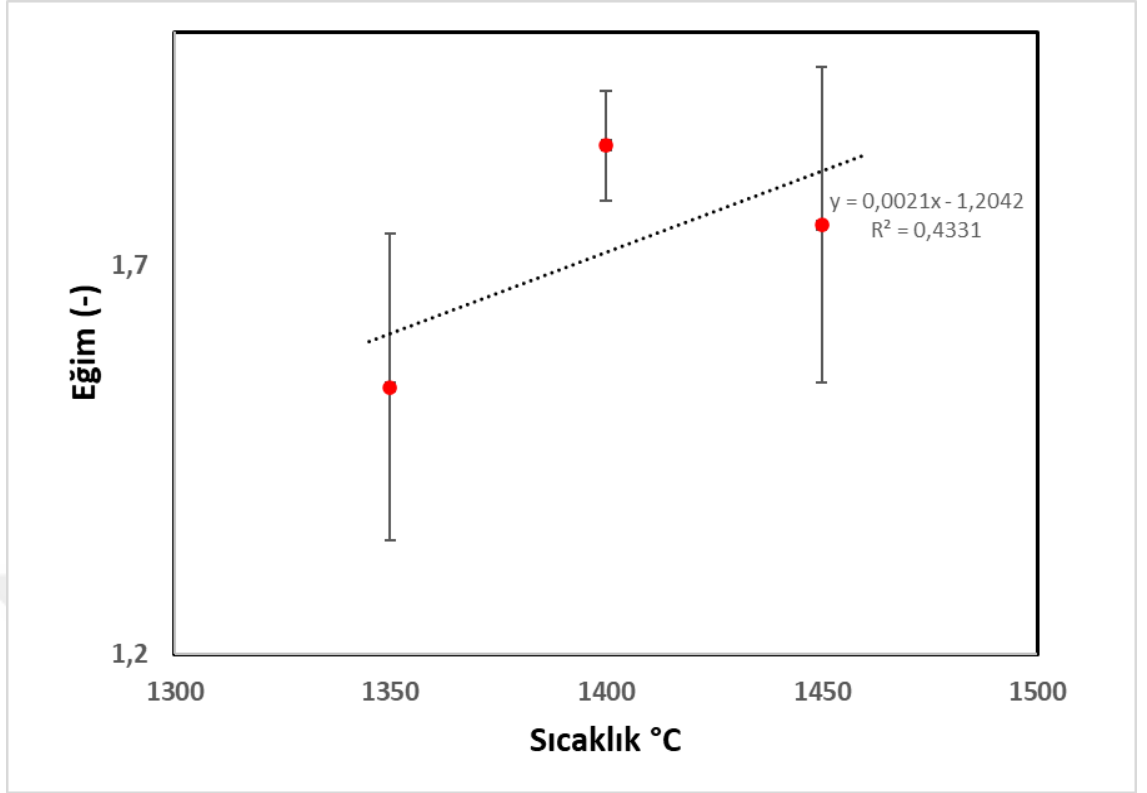
Şekil 4.44 Disten mineralinin 300 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.3.7 250 µm ve 300 µm disten minerali için tane boyutu değişimi karşılaştırması

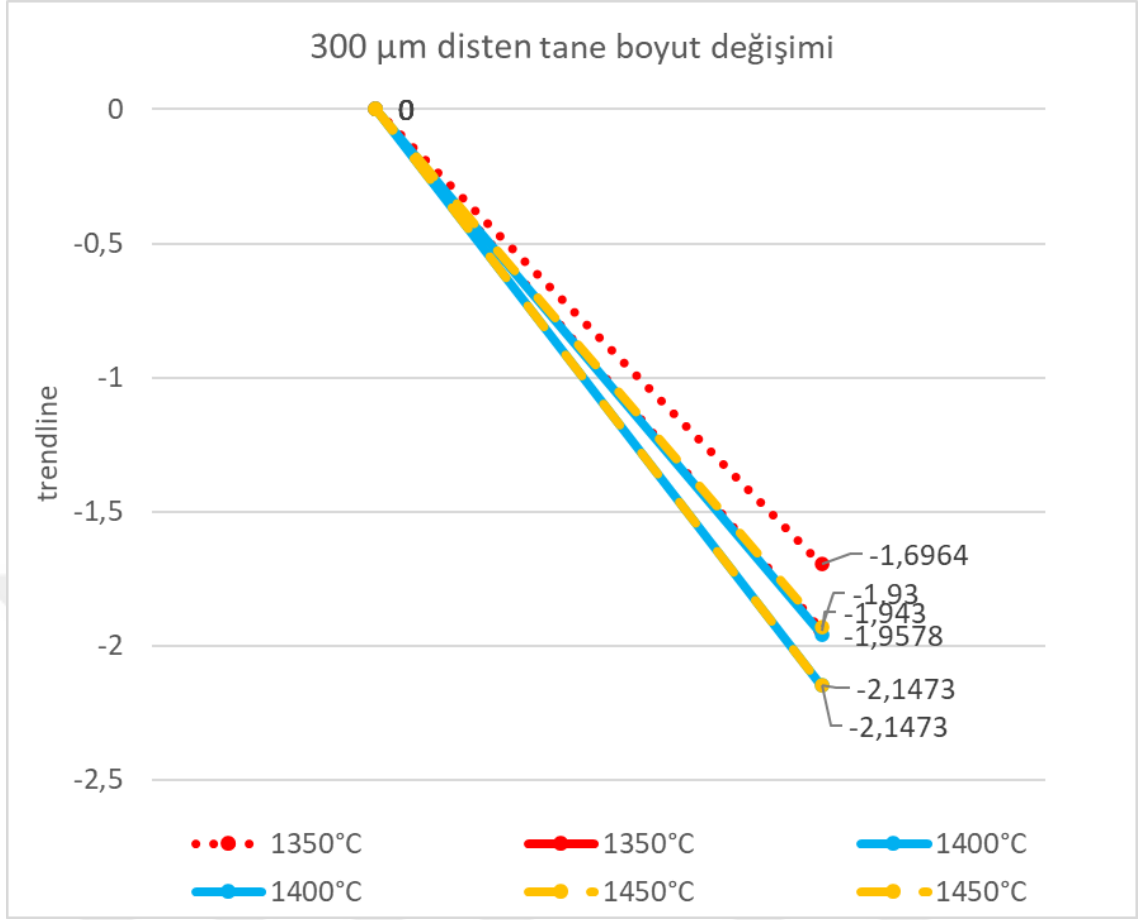
1350°C, 1400°C ve 1450°C sıcaklıkta yapılan deneylerdeki boyut değişimini kıyaslayabilmek için yukarıda yer alan verilerden Şekil 4.45, Şekil 4.47'deki grafikler elde edilmiştir. Kinetik çalışma değeri  $dR/dT$  değerleri, grafiklerin eğimlerinden hesaplanarak Şekil 4.46 ve 4.48'de sıcaklığa bağlı karşılaştırmaları yapılmıştır.



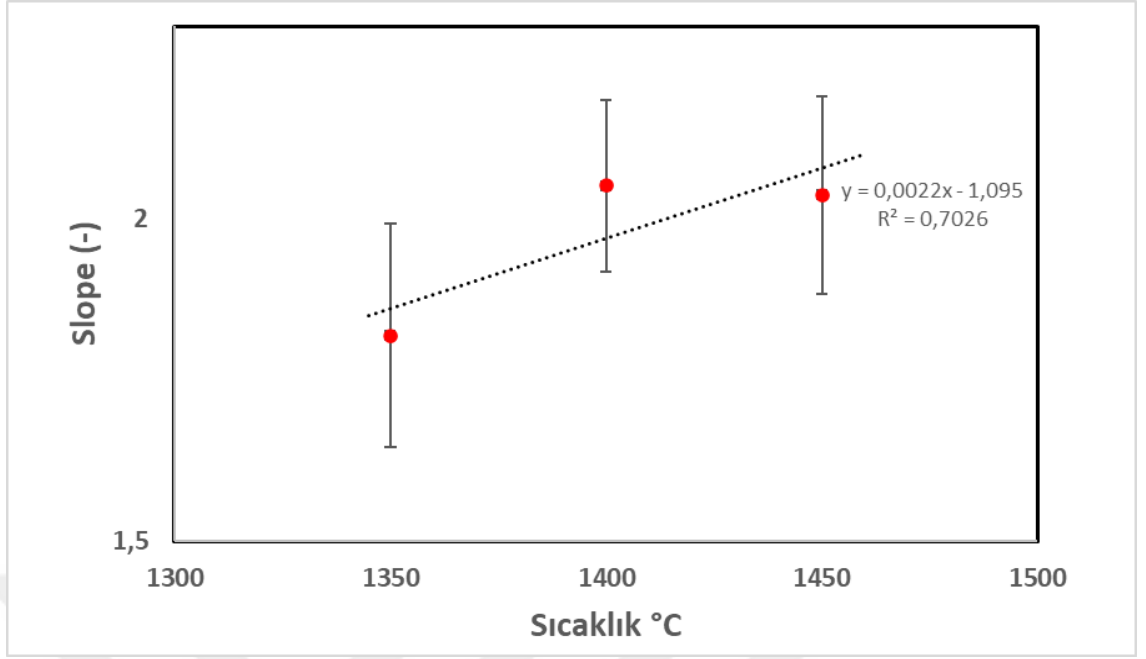
Şekil 4.45 Disten mineralinin 250 µm boyut değişim sıcaklık grafiği



Şekil 4.46 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.47 Disten mineralinin 300 µm boyut değişim sıcaklık grafiği



Şekil 4.48 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 300 µm tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması

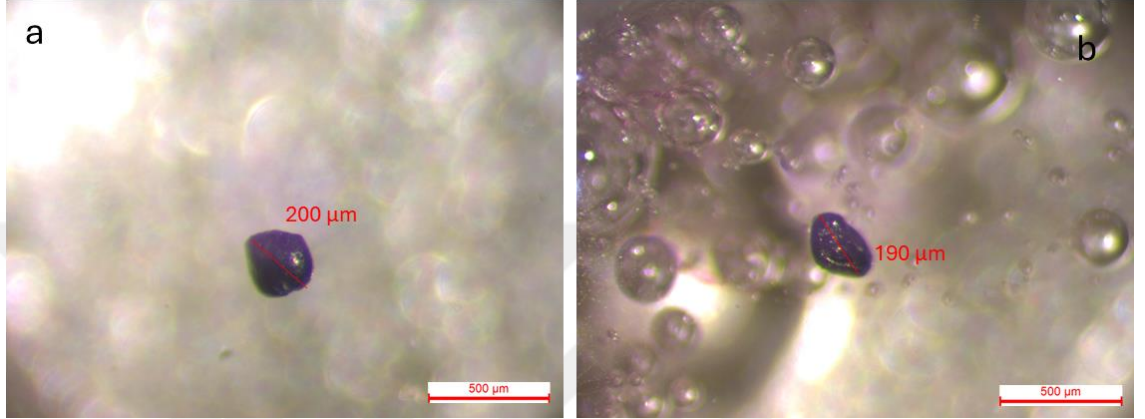
Sıcaklığın artmasıyla birlikte tane boyutunda meydana gelen boyut değişim hızı artmıştır. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçların da gösterdiği üzere sıcaklığın artmasıyla birlikte mineralin tane boyut küçülmesi de artmıştır.

#### 4.4 Turmalin Minerali Deneyleri

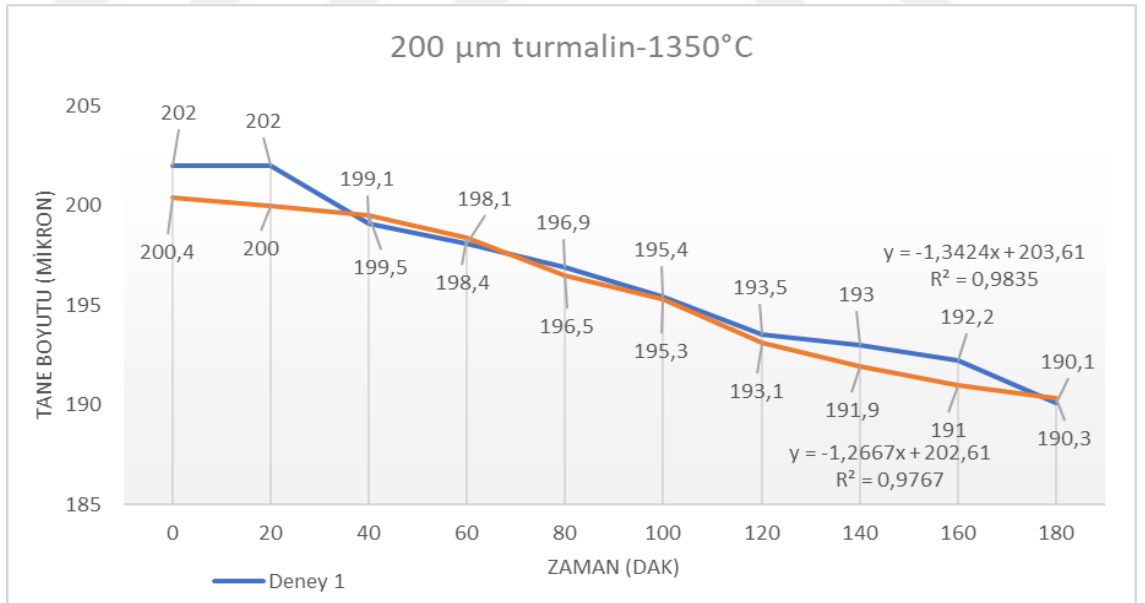
Alümina ve demir kaynağı olan turmalin mineralinin cam hatası verme potansiyeli bulunmamaktadır. Ancak kritik boyutu ve cam içinde çözünmesi araştırılmaktadır.

#### 4.4.1 200 µm turmalin minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda turmalin taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 11,9 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.49, Şekil 4.50).



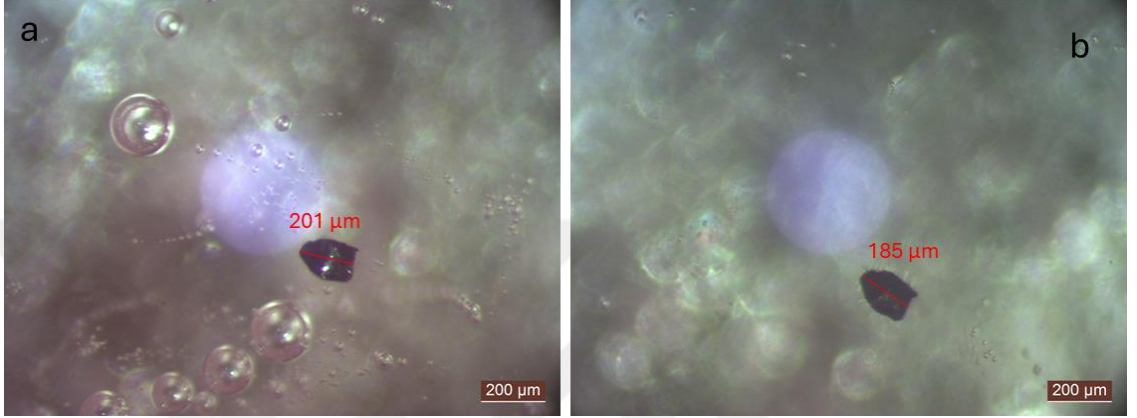
Şekil 4.49 Turmalin mineralinin (200 µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



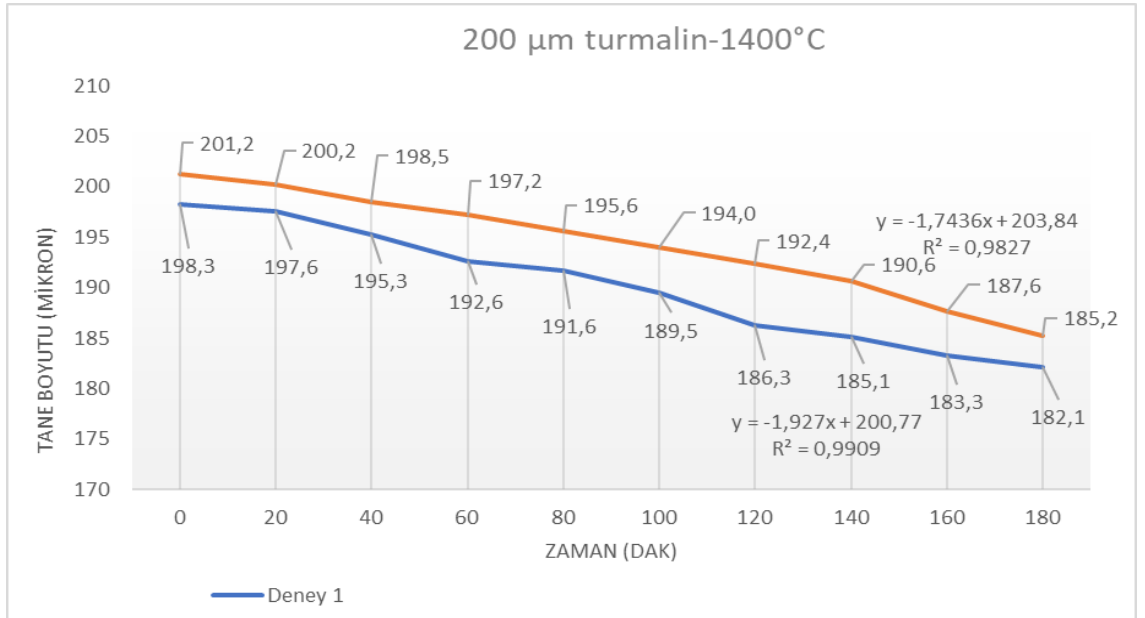
Şekil 4.50 Turmalin mineralinin 200 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.4.2 200 µm turmalin minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda turmalin taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda tanecığın 16 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.51, Şekil 4.52).



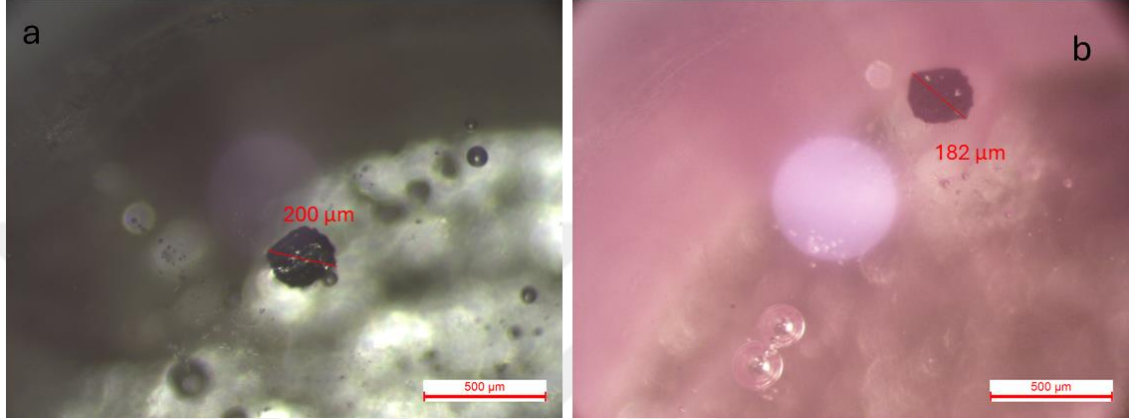
Şekil 4.51 Turmalin mineralinin (200 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



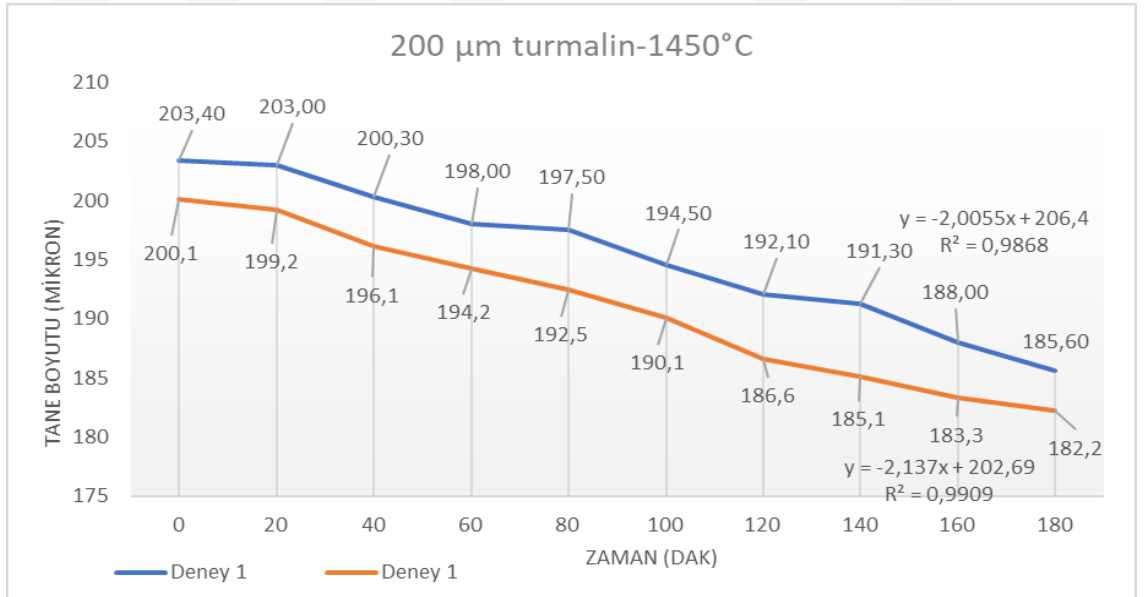
Şekil 4.52 Turmalin mineralinin 200 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.4.3 200 µm turmalin minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 200 µm boyutunda turmalin taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 17,9 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.53, Şekil 4.54).



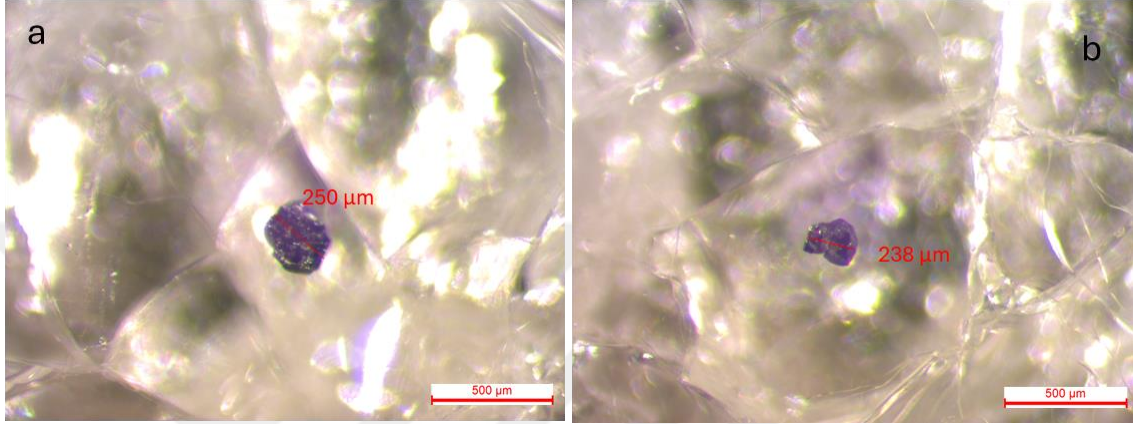
Şekil 4.53 Turmalin mineralinin (200 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



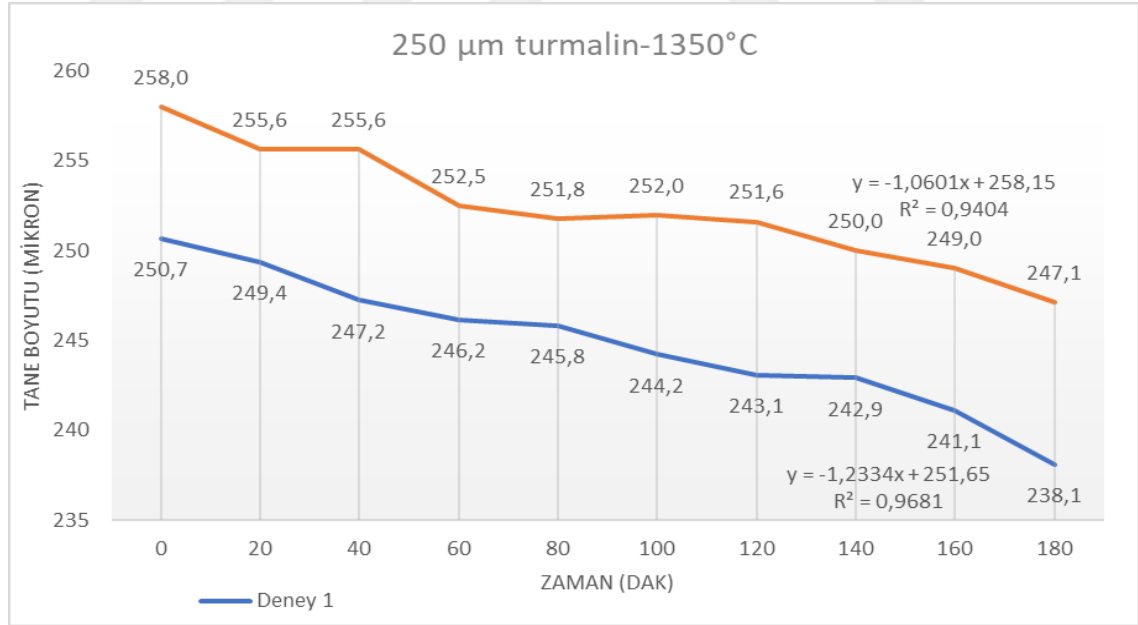
Şekil 4.54 Turmalin mineralinin 200 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.4.4 250 µm turmalin minerali 1350°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250µm boyutunda turmalin taneleri seçilmiş, 1350°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 17,3 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.55, Şekil 4.56).



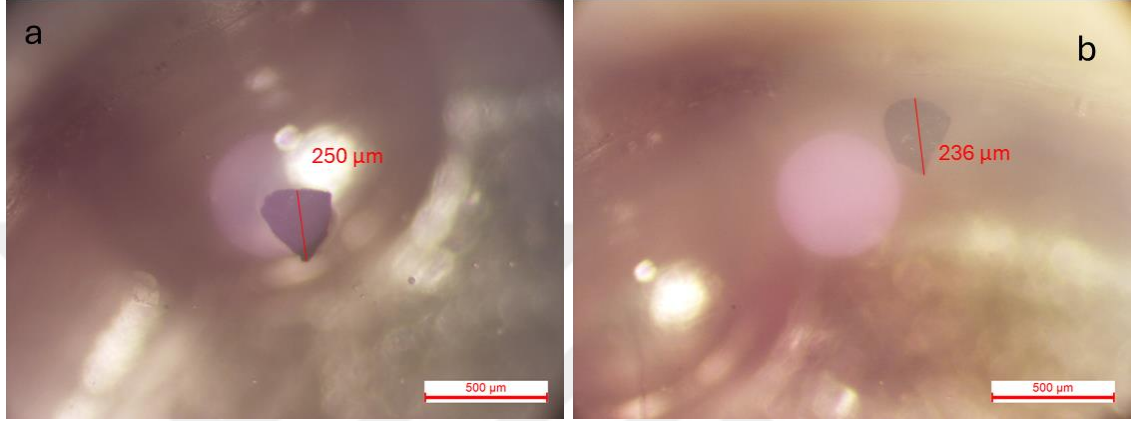
Şekil 4.55 Turmalin mineralinin (250µm) 1350°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



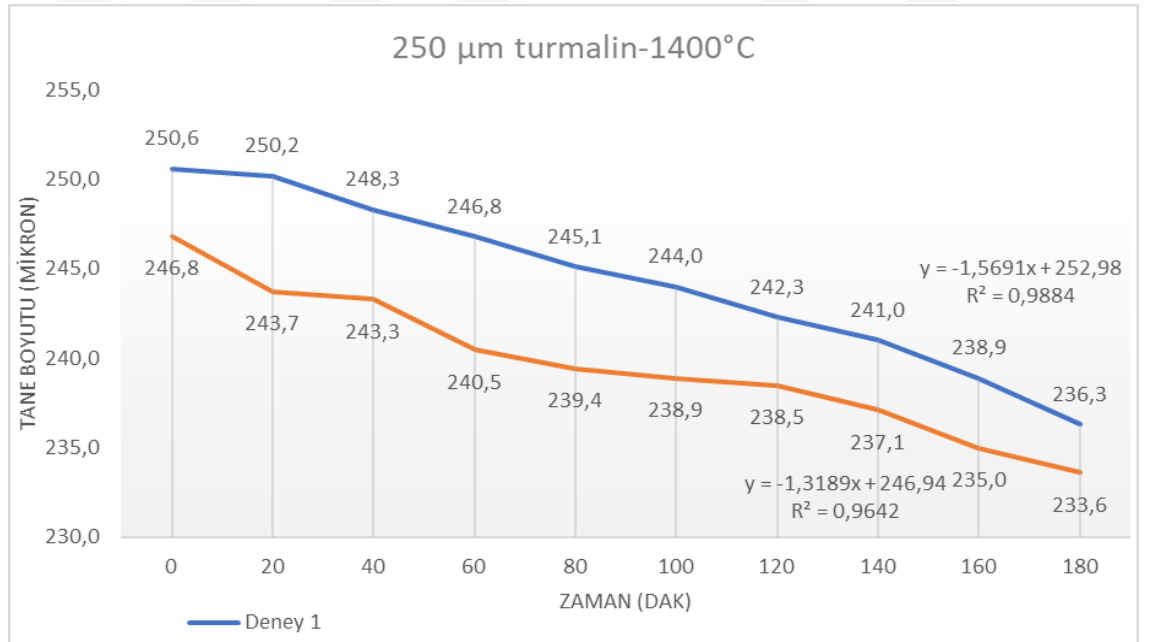
Şekil 4.56 Turmalin mineralinin 250 µm boyutu için 1350°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.4.5 250 µm turmalin minerali 1400°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda turmalin taneleri seçilmiş, 1400°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda taneciğin 14,3 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.57, Şekil 4.58).



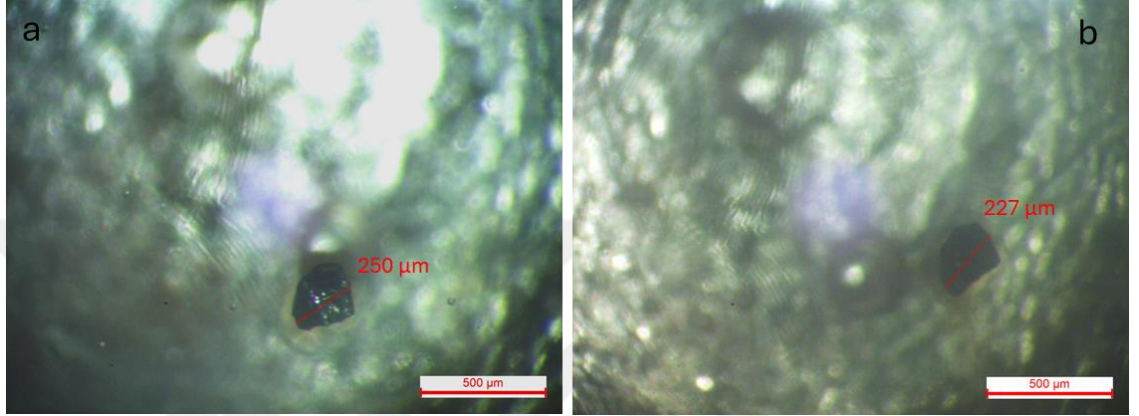
Şekil 4.57 Turmalin mineralinin (250 µm) 1400°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



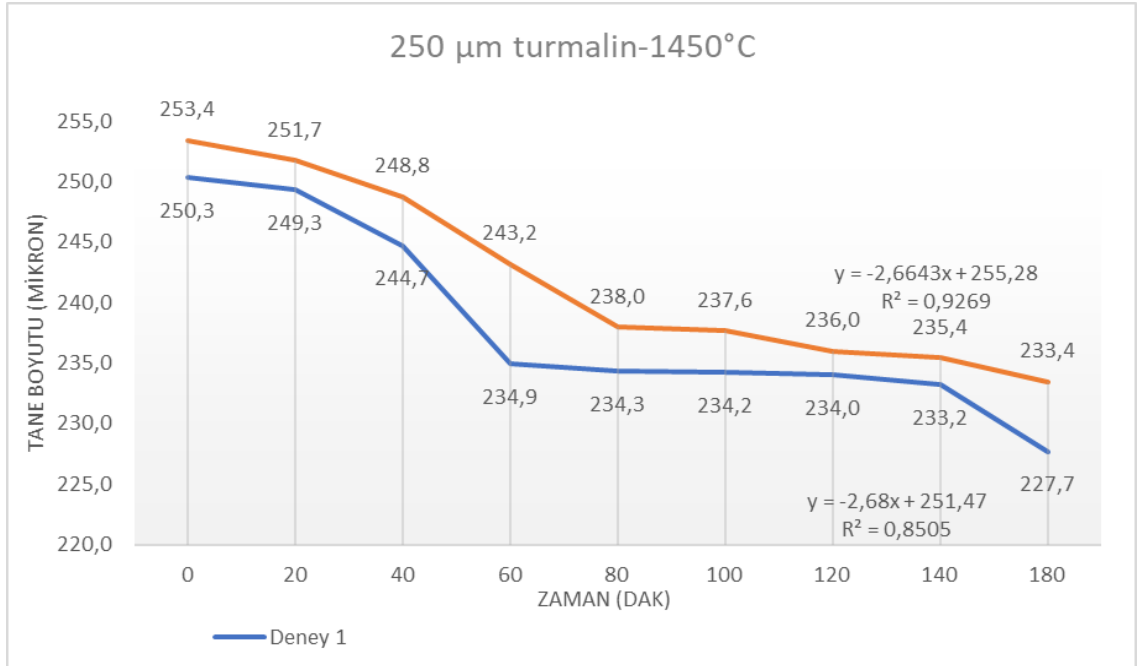
Şekil 4.58 Turmalin mineralinin 250 µm boyutu için 1400°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### 4.4.6 250 µm turmalin minerali 1450°C sıcaklık deneyleri

Mikroskop altında yaklaşık 250 µm boyutunda kromit taneleri seçilmiş, 1450°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat olarak gözlemlenmiş ve bu süre sonunda tanecığın 20 µm küçüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.59, Şekil 4.60).



Şekil 4.59 Turmalin mineralinin (250 µm) 1450°C deneyinde başlangıç (a) ve 3 saat sonundaki (b) görünüşleri



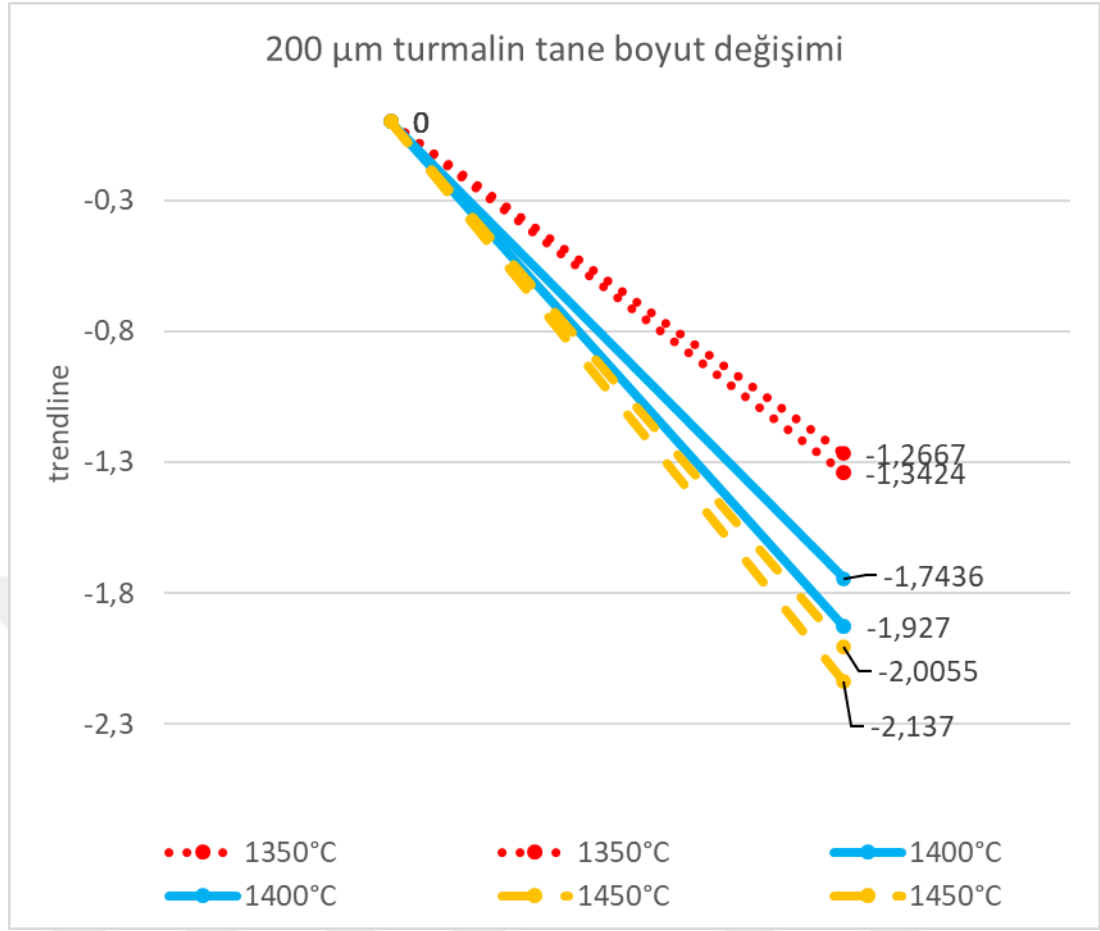
Şekil 4.60 Turmalin mineralinin 250 µm boyutu için 1450°C sıcaklıkta yapılan deney gözlemleri

#### **4.4.7 200 µm ve 250 µm turmalin minerali için tane boyutu değişimi karşılaştırması**

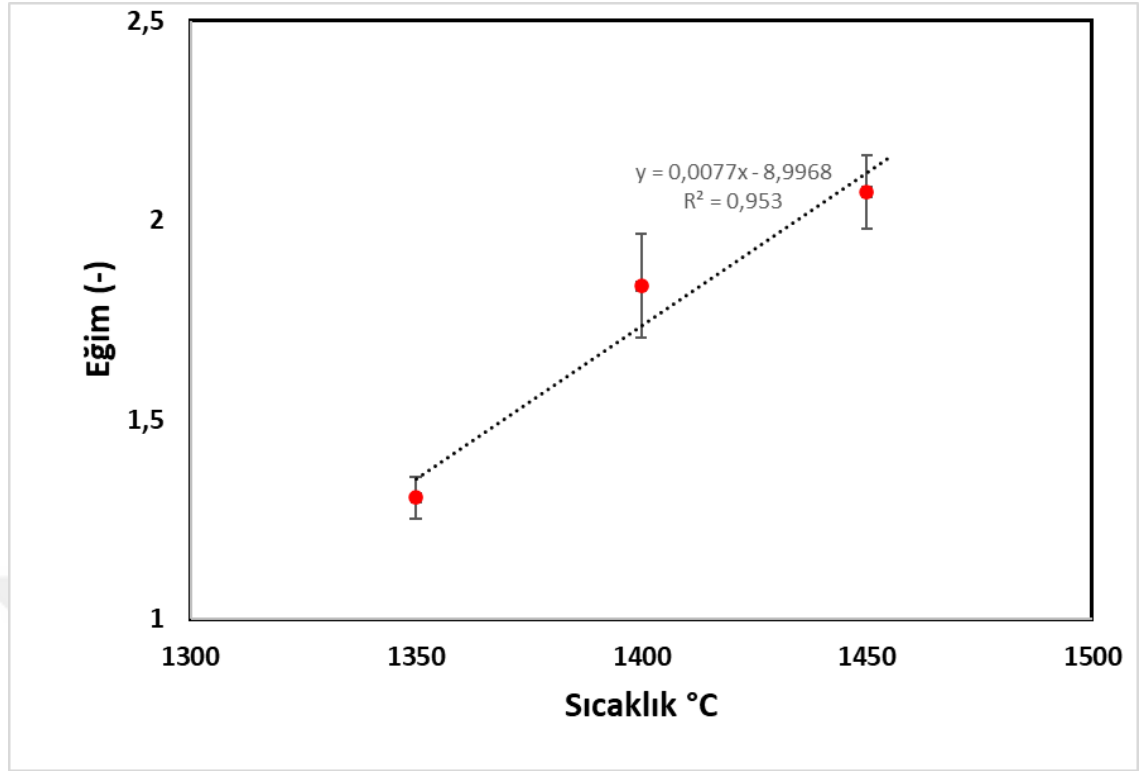
1350°C, 1400°C ve 1450°C sıcaklıkta yapılan deneylerdeki boyut değişimini kıyaslayabilmek için yukarıda yer alan verilerden karşılaştırma grafikleri elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta turmalin taneciğinin camda çözünme oranı daha azdır.

Taneciklerin farklı sıcaklıklarda göstermiş olduğu çözünme performansı 200 µm ve 250µm için karşılaştırmalı olarak Şekil 4.61, Şekil 4.63'te gösterilmiştir. Kinetik çalışma değeri  $dR/dT$  değerleri, grafiklerin eğimlerinden hesaplanarak Şekil 4.62 ve 4.64'te sıcaklığa bağlı karşılaştırmaları yapılmıştır.

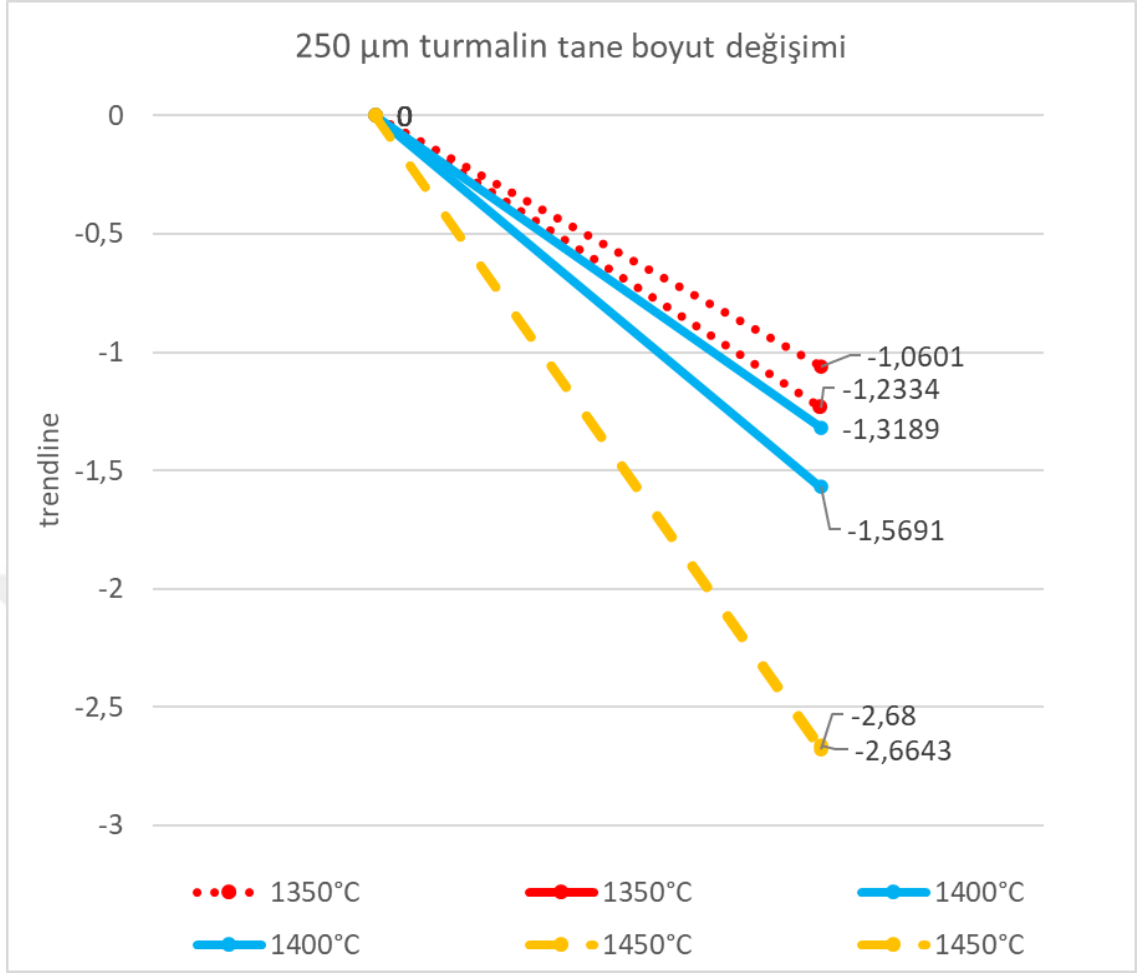
Grafiklerdeki verilere göre 200 µm boyutlu tane nispeten 250 µm boyutundaki taneye göre daha hızlı bir çözünme göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte tane çapında meydana gelen boyut değişim hızı artmıştır. Turmalin minerali, karmaşık kimyasal kompozisyonuna rağmen refrakter özellik taşımadığı için cam üretiminde cam hatası oluşturmamaktadır. Tane boyut değişimlerine gerekli cam akımları da eklenerek cam ergiyikte tamamen çözündüğü kabul edilmektedir. Turmalin mineralinin çözünmesinin bir sebebi de içeriğinde bor, flor gibi uçucu bileşenler barındırması olarak tanımlanmaktadır.



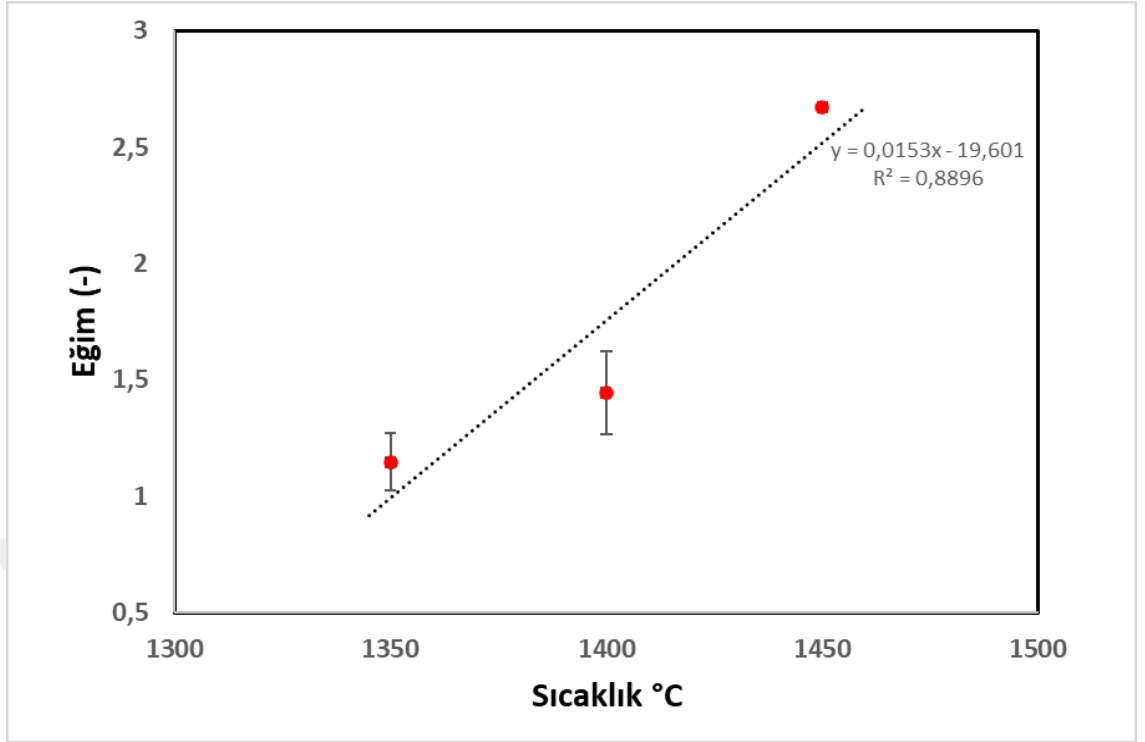
Şekil 4.61 Turmalin mineralinin 200 µm boyut değişim-sıcaklık grafiği



Şekil 4.62 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 200 µm tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması



şekil 4.63 Turmalin mineralinin 250  $\mu\text{m}$  boyut değişim-sıcaklık grafiği



Şekil 4.64 Farklı sıcaklıklarda alınan sonuçların 250 µm tane boyutu için  $dR/dT$  değerlerinin karşılaştırılması

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kuvars, kromit, disten ve turmalin mineralinin cam içindeki yüksek sıcaklıklarda tane boyut değişimi tespit edilmiştir. Tüm sonuçların tamamı Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Mineral kimyası, tane şekli, tane boyutu, cam kompozisyonu, sıcaklık, cam akımları, fırından birim zamanda çekilen cam gibi birçok parametre içinden sıcaklık ve tane boyutu ilişkisi incelenmiştir. Farklı cam kompozisyonlarında, mineraldeki tane boyut değişimi de fark edecektir. Endüstriyel cam ergitme fırınında cam akımları, yani aslında mineralin cam ergitme fırınındaki yolculuğu fırın işletme şartlarına göre değişkenlik gösterecektir. Fırından birim zamanda cam çekişi sabit tutulması istenmektedir. Ancak işletme şartları, talepler veya stok durumları, çekiş miktarını etkilemektedir. Dolayısıyla cam çekişi azaltılması ya da artırılması, mineralin cam fırınında kalma süresi ile doğrudan ilişkilidir. Cam çekişi artırıldığında mineral cam ergiyik içinde çözünmek için yeterli süreyi bulamadan ürün bünyesinde cam hatası olarak ortaya çıkabilmektedir. Mineralin tane şekli de reaksiyonu yani tane boyut değişimini etkileyen bir diğer parametredir. Tane şekli bir başka deyişle yüzey alanı cam ile mineral arasında gerçekleşen reaksiyonu doğrudan etkilemektedir.

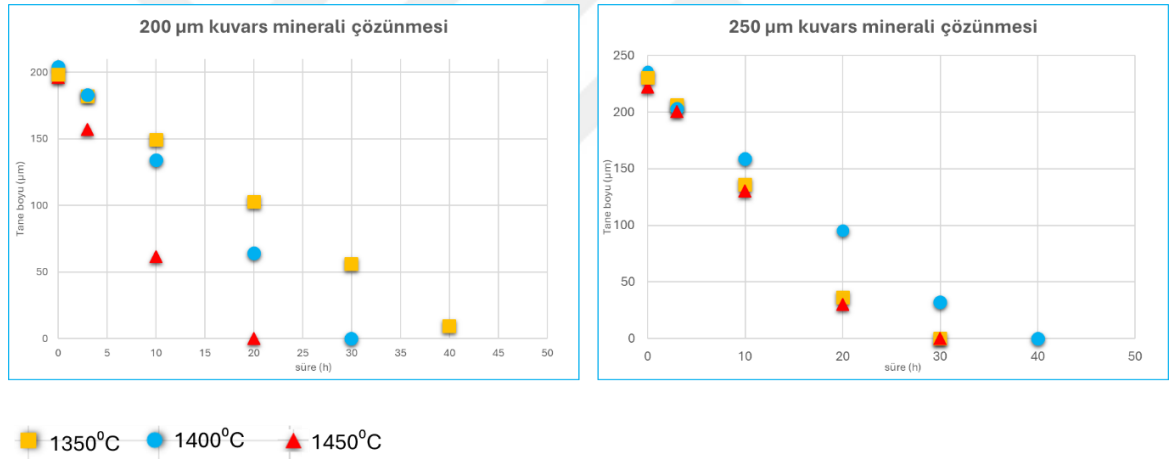
Tüm bu etmenlere rağmen, tane boyutu ve sıcaklık arası ilişkiye göre; minerallerde küçük tane boyutu ve yüksek sıcaklıkta en iyi çözünme performansı gözlenmektedir. Ancak tüm mineraller tamamen çözünmeyebilirler: faz dönüşümünü tamamlayarak refrakter özellik taşıyan alümina içerikli cam hatasına ya da doğrudan krom içerikli eskolait fazına dönüşebilmektedirler. Dolayısıyla bu gibi hiçbir zaman cam bünyesinde çözünmeyecek bu hataların, cam ergitme fırınlarına cam kırığı ile tekrar girmesi engellenmelidir.

Çizelge 5.1 Minerallerin tane boyutunda meydana gelen değişim

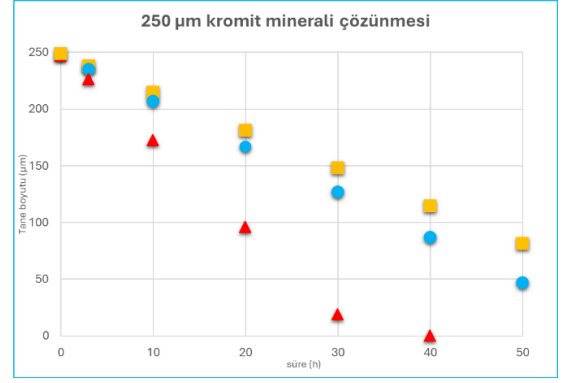
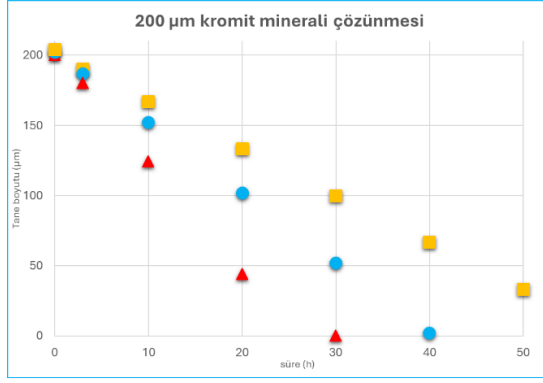
| Mineral         | Boyut Ölçümü                | 1350 °C |       | 1400 °C |       | 1450 °C |       |
|-----------------|-----------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| 200 µm kuvars   | İlk boyut (µm)              | 202,6   | 196,4 | 204,1   | 190,9 | 198,3   | 174,7 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 197,0   | 182,6 | 183,9   | 179,5 | 157,7   | 120,4 |
|                 | Fark (µm)                   | 5,6     | 13,8  | 20,2    | 11,4  | 40,6    | 54,3  |
|                 | Fark %                      | 2,8     | 7,0   | 9,9     | 6,0   | 20,5    | 31,1  |
| 250 µm kuvars   | İlk boyut (µm)              | 236,4   | 232,2 | 222,6   | 212,8 | 230,1   | 227,9 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 211,1   | 206,4 | 203,0   | 174,8 | 199,5   | 194,0 |
|                 | Fark (µm)                   | 25,3    | 25,8  | 19,6    | 38,0  | 30,6    | 33,9  |
|                 | Fark %                      | 10,7    | 11,1  | 8,8     | 17,9  | 13,3    | 14,9  |
| 200 µm kromit   | İlk boyut (µm)              | 206,0   | 200,7 | 202,1   | 195,3 | 204,6   | 199,1 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 197,6   | 190,3 | 187,0   | 179,3 | 180,2   | 180,0 |
|                 | Fark (µm)                   | 8,4     | 10,4  | 15,1    | 16,0  | 24,4    | 19,1  |
|                 | Fark %                      | 4,1     | 5,2   | 7,5     | 8,2   | 11,9    | 9,6   |
| 250 µm kromit   | İlk boyut (µm)              | 248,0   | 248,4 | 253,8   | 247,6 | 249,1   | 233,4 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 239,8   | 238,1 | 241,6   | 235,5 | 226,5   | 213,4 |
|                 | Fark (µm)                   | 8,2     | 10,3  | 12,2    | 12,1  | 22,6    | 20,0  |
|                 | Fark %                      | 3,3     | 4,1   | 4,8     | 4,9   | 9,1     | 8,6   |
| 250 µm disten   | İlk boyut µm                | 252,4   | 255,5 | 252,2   | 249,0 | 253,4   | 253,1 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut µm   | 238,5   | 241,3 | 235,1   | 234,5 | 237,0   | 238,4 |
|                 | Fark µm                     | 13,9    | 14,2  | 17,1    | 14,5  | 16,4    | 14,7  |
|                 | Fark %                      | 5,5     | 5,6   | 6,8     | 5,8   | 6,5     | 5,8   |
| 300 µm disten   | İlk boyut (µm)              | 305,1   | 301,0 | 300,7   | 307,1 | 303,1   | 305,0 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 290,5   | 288,1 | 285,4   | 288,7 | 285,8   | 286,6 |
|                 | Fark (µm)                   | 14,6    | 12,9  | 15,3    | 18,4  | 17,3    | 18,4  |
|                 | Fark %                      | 4,8     | 4,3   | 5,1     | 6,0   | 5,7     | 6,0   |
| 200 µm turmalin | İlk boyut (µm)              | 202,0   | 200,4 | 201,2   | 198,3 | 203,4   | 200,1 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 190,1   | 190,3 | 185,2   | 182,1 | 185,6   | 182,2 |
|                 | Fark (µm)                   | 11,9    | 10,1  | 16,0    | 16,2  | 17,8    | 17,9  |
|                 | Fark %                      | 5,9     | 5,0   | 8,0     | 8,2   | 8,8     | 8,9   |
| 250 µm turmalin | İlk boyut (µm)              | 258,0   | 250,7 | 250,6   | 246,8 | 253,4   | 250,3 |
|                 | 3 saat sonundaki boyut (µm) | 247,1   | 238,1 | 236,3   | 233,6 | 233,4   | 227,7 |
|                 | Fark (µm)                   | 10,9    | 12,6  | 14,3    | 13,2  | 20,0    | 22,6  |
|                 | Fark %                      | 4,2     | 5,0   | 5,7     | 5,3   | 7,9     | 9,0   |

Yüksek sıcaklıklarda ham madde içinde bulunan mineral safsızlıkların, ergiyik cam içinde çözünme süreleri baz alınarak, toplamda fırında tamamen çözünmesi için gerekli süreler hakkında hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar durgun cam ergiyik için söz konusu olup ertitme fırınında minerallerin çözünme davranışına etki eden diğer faktörler göz önünde bulundurulduğunda süreler değişiklik gösterecektir. Fırın kapasitesi, günlük cam çekiş tonajı, cam/harman kompozisyonu, mineral kimyası, ham maddelerin tane şekilleri ve tane boyutları gibi diğer faktörler minerallerin çözünme davranışını etkilemektedir.

Kuvars ve turmalin minerali belirli süre sonlarında tamamen çözünecektir (Şekil 5.1 ve Şekil 5.4). Ancak kromit ve disten mineralleri 50 saat sonunda dahi çözünmeyip sadece boyutu küçülecek ve cam hatası oluşturacaktır (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3).

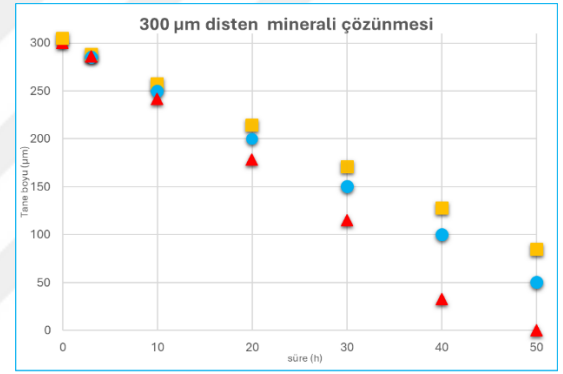
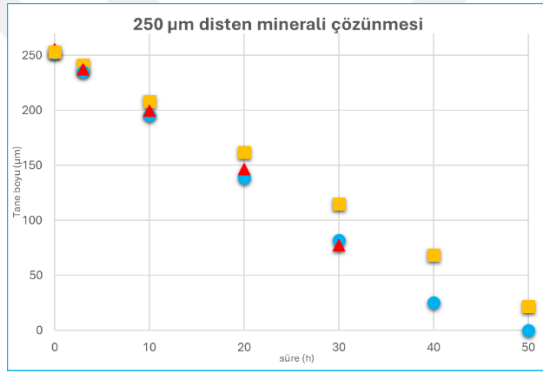


Şekil 5.1 Kuvars mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre



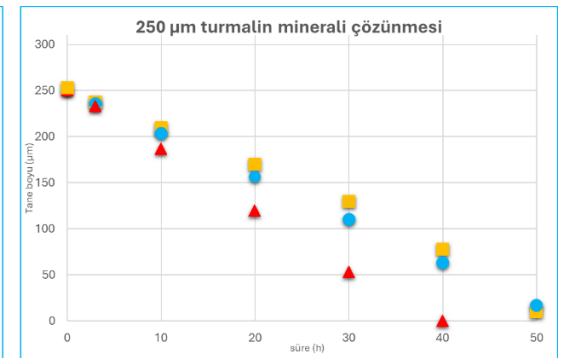
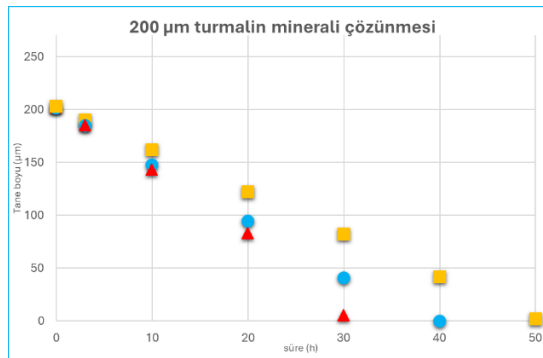
■ 1350°C ● 1400°C ▲ 1450°C

Şekil 5.2 Kromit mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre



■ 1350°C ● 1400°C ▲ 1450°C

Şekil 5.3 Disten mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre



■ 1350°C ● 1400°C ▲ 1450°C

Şekil 5.4 Turmalin mineralinin tamamen çözünmesi için gerekli süre

## 6. SORUNLAR VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

Cam üretiminde kullanılan ham maddelerin kimyasal ve mineralojik safsızlıkları nihai ürün kalitesini doğrudan etkilemektedir. Oldukça saf ham madde istenmekle birlikte, sürdürülebilir madencilik ve üretim prosesi istenmektedir. Dolayısıyla üretim ve kalite arasında ciddi önem taşıyan bir denge bulunmaktadır.

Cam ham maddelerinin kalitesini, tane boyutu, tane şekli, kimyasal kompozisyonu ve mineralojik saflığı belirlemektedir. Maden işletme süreçleri ile tane boyutuna müdahale edilebilmektedir. Tane şekli ise cevherden kaynaklanmaktadır. Taşınmış taneler daha yuvarlaklaşmış kaynaktan direkt kırılan taneler ise daha köşeli şekil sergilemektedir. Mineralojik saflıkları da yine kaynaktan gelebilmektedir. Cevherin bulunduğu jeolojik koşullar, komşu kayaçlar safsızlıklar bakımından önem taşımaktadır. Aksi halde cam ham maddelerinin kirlilik içermesi durumunda ergime güçlükleri, cam renginin değişmesi, cam hatalarının oluşması gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır.

Maden ocağından mümkün mertebe saf kaynaktan üretim yapılmasına karşın cevher hazırlama süreçleri ile ham madde saflaştırılabilmektedir. Flotasyon, manyetik seperasyon, liç, yıkama, kırma, eleme gibi prosesler cevherin kalitesine etki etmektedir. Demir içerikli minerallerin uzaklaştırılmasında manyetik seperasyon ilk uygulanan metottur ve oldukça efektif sonuçlar vermektedir. Flotasyon ve liç prosesleri ek tesis kurulumu gerektirmekte ve maliyet/kazanç hesabı yapılarak değerlendirilmektedir. Flotasyon için seçilecek uygun reaktif, ayrıştırılmak istenen mineral ile etkileşime geçmektedir. Dolayısıyla flotasyon için hedef bir mineral belirlenmelidir. Liç prosesinde uygun çözücü kimyasallar uygun sıcaklıklarda istenmeyen minerali çözerek uzaklaştırmaktadır. Yıkama ve eleme ince tanelilerin uzaklaştırılması için etkili bir metottur. En sürdürülebilir ve ekonomik cevher hazırlama prosesini seçmek adına ham maddeler içinde bulunan ve cam üretiminde istenmeyen ağır mineraller için sınırlamalar şarttır.

Cam hatası oluşturma potansiyeli bulunan minerallerin, ham maddede kaynaktan ayrıştırılamaması durumunda, cam ergitme fırınına girmemesi önerilmektedir. 200 µm

tane boyutundan daha iri tanelerin, cam eritme fırınında çözünmek için çok uzun sürelerle ihtiyacı bulunduğundan ham maddeler içindeki cam hatası oluşturan kromit, disten benzeri ağır minerallerin 200 µm tane boyutu altında olması gerekmektedir.



## KAYNAKLAR

- Aktaş, B., 2018. Bal Renkli Camın Farklı Katkılar Kullanılarak Renksizleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Aldinger D., Haan, B. S., Peter W., 2019. Color Atlas of Glass Container Defects, 120, American Glass Research, Butler.
- Anonymous, 2020 (a). Web Sitesi: <https://www.linkam.co.uk/ts1500> Erişim Tarihi: 28.08.2020.
- Anonymous, 2020 (b). Web Sitesi: [http://lehigh.edu/imi/teched/GlassProp/Slides/GlassProp\\_Lecture5\\_Brow\\_Part1.pdf](http://lehigh.edu/imi/teched/GlassProp/Slides/GlassProp_Lecture5_Brow_Part1.pdf). Erişim Tarihi: 03.04.2024.
- Anonim, 2021 (a). Web Sitesi: [https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b\\_h/kuvars\\_kuvarsit.jpg](https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/kuvars_kuvarsit.jpg). Erişim Tarihi: 03.04.2024.
- Anonim, 2021 (b). Web Sitesi: [https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b\\_h/krom.jpg](https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/krom.jpg). Erişim Tarihi: 03.04.2024.
- Anonymous, 2024. Web Sitesi: <https://www.koppglass.com/blog/3-common-glass-typesproperties-and-applications>. Erişim tarihi: 28.03.2024.
- Aydın, E., 2012. Cam üretiminde sorunlu alanlar, 239, Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları, İstanbul.
- ASTM (1945) Standard Terminology of Glass and Glass Products. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
- Bowen, N. L. (1956). The Evolution of the Igneous Rocks. Amerika Birleşik Devletleri: Dover Publications.
- Çelik, O. F., Marzoli, A., Marschik, R., and Chiaradia, M., 2011. Early-Middle Jurassic intra-oceanic subduction in the İzmir-Ankara-Erzincan ocean, northern Turkey, Tectonophysics, 509, 120–134.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 2001. Rock Forming Minerals, Volume 4A: Framework Silicates: Feldspars, The Geological Society, London.
- Folk, R.L., 1968. Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill's Austin Texas, 170.
- Gözke, G., 2006. Kazan Trona Mineralinin Ters Flotasyonla Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Güldiren, D., 2016. İyon değişim işlemiyle silika esaslı camlara antimikrobiyal özellik kazandırılması ve cam yüzeylerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Hatfield, A.K., 2022. Disten and Related Minerals, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
- Hawthorne, F.C., Henry, D.J., 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, 11, 201-215.
- Holdaway, M.J., 1971. Stability of Andalusite and the Aluminosilicate Phase Diagram. *American Journal of Science*, 271, 97-131.
- Howie, R. A., Zussman, J., Deer, W. 1992. An introduction to the rock-forming minerals, 696, Longman, London.
- Hrma, P., Schweiger, M. J., Humrickhouse, C. J, Moody, A. J., Tate, R. M., Rainsdon, T. T., Tegrotenhuis, N. E., Arrigoni, B. M., Marcial, J., Rodriguez, C. P., Tincher, B. H. 2010. Effect of Glass-Batch Makeup on the Melting Process. *Ceramics-Silikaty* 54 (3), 193-211.
- Hrma, P., Marcial, J., Swearingen, K. J., Henager, S. H., Schweiger, M. J., TeGrotenhuis, N. E., 2011. Conversion of batch to molten glass, 2: Dissolution of quartz particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 820,-828.
- Jackson, M. J., Mills, B., 1997. Dissolution of Quartz in Vitrified Ceramic Materials. *Journal of Material Science* 32, 5295-5304.
- Kahnt, H. 1996. Ionic transport in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203, 225–31.
- Klein, C., and Barbara D., 2007, *Manual of mineral science*, John Wiley & Sons, 704, Michigan.
- Mitchell, B.S., 2004. *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. John Wiley & Sons, 954, New Jersey.
- Mysen, B., ve Richet, P. 2005. *Silicate and Glasses Melts*. Elsevier, Amsterdam.
- Oran, M., Şengel, H., 1997. Kum taneciğinin erime davranışının matematiksel model ile incelenmesi, *Şişecam Araştırma ve Geliştirme Müdürlüğü Dergisi*, İstanbul.
- Öztürk, F. D., 2017. Disten cevherinin sarsıntılı masa ile zenginleştirilmesinde etkin parametrelerin optimizasyonu, *Dicle Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 8 (4), 883-890.
- Paul, A., 1982. *Chemistry of Glasses*, Springer, 294, Kharagpur.

- Perak, Malaysia and Characterization of soda lime silicate glass produced from Cambodian silica sand. *Advanced Materials Research*, 858, 248-253.
- Pettijohn, F. J., Potter, P.E, Siever, R., 1973. *Sand and Sandstone*, Springer, New York.
- Plas, V.D., 1966. *The identification of detrital feldspars*. Elsevier, 305, Amsterdam
- Radwany, M., Whitney, D.L., Brocard, G., Umhoefer, P.J., Teyssier, C., 2017. Ophiolite gabbro from source to sink: A record of tectonic and surface processes in Central Anatolia, *Geosphere*, 13, 5.
- Rao, K.J., 2002. *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier, 584, United Kingdom.
- Schweiger, M. J., Hrma, P., Humrickhouse, C. J., Marcial, J., Riley, B. J., TeGrotenhuis, N .E., 2010. Cluster formation of silica particles in glass batch during melting. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1359-1367.
- Sereiratana, EM., Bhaaram, K. A. B., Rezan, E. A., Othman, R., Takahashi, F., Bone, P., 2014. Comparison of silica sand properties from Kandal Province, Cambodia and Tapah.
- Shelby, J.E., Stryland, E.W.V., 2005. *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, 291, United Kingdom.
- Souza, R. F., Brandao P. R. G., Paulo J. B. A., 2012. Effect of chemical composition on the  $\zeta$ -potential of chromite, *Minerals Engineering*, 36-38, 65-74.
- Tanner, A.O., 2017. *Disten and Related Minerals*, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 94-95.
- Talimian, A. 2016. *Strengthening of Soda-Borosilicate Glasses by Ion Exchange Processes*. Doktora Tezi. University of Trento - Department of Industrial Engineering, Italy.
- Varshneya, A.K., Mauro, J.C, 2019. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 753, United Kingdom.
- Vogel, W., 1994. *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, 465, Berlin.
- Winchell, A.N., 1941, The spinel group. *American Mineralogist*, 26, 422-428.
- Yılmaz A., Yılmaz H., 2013. Ophiolites and ophiolitic melanges of Turkey: A review. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 56(2), 119-172.