

Cam Hammaddeleri : Bir İşlevsel Değerlendirme

D KOCABAG

Toprak Enerji, BozuyuhBİLECİK

ÖZET : Camı oluşturan çeşitli oksitlerin camın özellikleri üzerindeki etkileri irdelenerek, cama bu oksitleri sağlamak için kullanılabilecek çeşitli hammaddelere ve bunların sahip olmaları gereken kimyasal ve fiziksel özelliklere işaret edilmiştir.

ABSTRACT : The effects of various oxides which take part in the composition of glasses have been evaluated. The raw materials that can be used to introduce these oxides into the glasses and the physical and chemical characteristics that they must have, has been indicated.

1. GİRİŞ

Camın insan tarafından kullanımı yazılı tarihten daha öncelere gider. Tarih öncesi insan her ne kadar camın nasıl oluşturulabileceğini bilmese de, doğada bulunduğu volkanik camı okunun ucuna bağlayarak etkisini arttırmada ve kesici aletler yapımında kullanmıştır.

insan tarafından üretilen ilk camların M.Ö. 2500 yıllarında Mısır ve Mezopotamya'da yapılan boncuklar olduğu düşünülmektedir (Lorsan, 1986). İlk cam kapların M.Ö. 1500-1350 yılları arasında yapıldığı varsayılmaktadır. Camın şekillendirilmesi ile ilgili ilk büyük keşif, belkide şişirme çubuğunun (demirinin) keşfi olmuştur. Bunun M.Ö. 200 > ularında Babil'de gerçekleştirildiği sanılmaktadır. Şişirme çubuğu sayesinde insan nefesini ve el becerisini kullanarak cama istediği şekli verebilme imkanını elde etmiştir

Daha önceleri cam küçük potalarda ergitilirken, 19. ve 20 y>. başından itibaren teknolojiye gerçekleştirilen gelişmeler sayesinde günümüzde günlük kapasitesi 1000 tona varabilen sürekli tank fırınlarında ergitilmektedir. Bu konudaki bazı önemli gelişmeler (Pilkington, 1983; Braithwaite, 1993):

- Siemens Rejeneratif Fırını (1863)
- Beivez Soğutma Fırını (1870)
- Siemens Tank Fırını (1873)
- Colburn ve Fourcoul Prosesi (1890'lar)

- ISMakinası(1920'ler)
- Float Prosesi (1959)
- Elektrofloat Prosesi (1967)

Proses teknolojisindeki bu gelişmeler yanında, refrakter ve yakıt teknolojisindeki gelişmeler de elbette önemli rol oynamıştır. Cam üretimindeki miktarsal artış yanında, camın çeşitliliği ve cam mamulde kalite beklentisi de yükselmiştir. Üretim makinalarının sürekli artan hızı ve buna bağlı olarak camın özelliklerinde yüksek homojenite zorunluluğu, cam hammaddelerinden kalite beklentisini arttırmıştır.

2. CAMIN TANIMI

Çağdaş yaşamın vazgeçilmez bir malzemesi olan cam, geleneksel olarak "kristallenmeden katı hale soğutulmuş bir inorganik ergime ürünü" olarak tanımlanmışsa da, camla ilgili bilimsel gelişmeler; ergitmeden başka yöntemlerle, örneğin; sol-jel, buhar fazından soğutma ve mekanik enerji veya basınç uygulayarak camsı yapıda malzemelerin elde edilebilmesi, ve gliserol gibi çeşitli organik maddelerin de camsı yapıda soğutulabileceğinin anlaşılması, bu tanımla yetersiz kılmaktadır. Bu nedenle ABD Araştırma Konseyi (U.S. Research Council) daha geniş kapsamlı bir tanımlama olarak camı, "cam dönüşümü- Glass transition - gösteren X - ışını amorf bir madde" olarak tarif etmiştir (Rawson 1980).

Çizelge 1. Sıvı halden soğutma ile cam oluşturan sistemler (Doremus, 1973)

ELEMENTLER S, Se, Te(?), P
OKSİTLER B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃ , SnO ₂ , PbO ₂ , SeO ₂ "Şartlı" TeO ₂ , SeO ₂ , MoO ₃ , WO ₃ , Bi ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Ba ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , SO ₃
SÜLFÜRLER As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ , B, Ga, In, Te, Ge, Sn, N, P, Bi' un çeşitli bileşikleri, CS ₂ ,
SELENİTLER Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P' un çeşitli bileşikleri
TELURİTLER Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ge' un çeşitli bileşikleri
HALOJENLER BeF ₂ , AlF ₃ , ZnCl ₂ , Ag(Cl, Br, I), Pb(Cl, Br, I) ve çok bileşenli karışımlar
NİTRATLAR KNO ₃ - Ca(NO ₃) ₂ ve daha birçok ikili toprak alkali nitratlarının karışımları
SÜLFATLAR KHSO ₄ ve diğer ikili ve üçlü karışımlar
KARBONATLAR K ₂ CO ₃ - MgCO ₃
BASİT ORGANİK BİLEŞİMLER O-Terfenil, Toluen, 3-Metil Hexan, 2.3- Dimetil Keton, dietil eter, isobütil bromid, etilen glikol, metil alkol, etil alkol, gliserol, glikoz Sadece damla şeklinde ; m-ksilen, cyklopentan, n-heptan, metilen klorür
POLİMERİK ORGANİK BİLEŞİKLER örnek; polietilen (-CH ₂ -) _n ve başka birçokları
SULU ÇÖZELTİLER Asitler, bazlar, klorürler, nitratlar ve diğerleri
METALİK ALAŞIMLAR Au ₂ Si, P ₄ Si, Te ₂ - Cu ₂ S - Au ₂

Burada "cam dönüşümü" katı amorf bir fazın, sıcaklığın değişmesi ile, ısı kapasitesi ve genleşme katsayısı gibi türevsel (derivative) termodinamik özelliklerinde kristal benzeri değerlerden sıvı benzeri değerlere, az veya çok hızlı bir değişim göstermesi olarak açıklanabilir.

3. CAM YAPICI SİSTEMLER

Çizelge 1'de görüldüğü gibi çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkünse de, ekonomik olarak en önemli grup oksit camlarıdır. Bunlardan da en önemlileri, önem sırasına göre SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ ve GeO₂'dir.

Bu oksitler tek başlarına cam oluşturdukları gibi, bileşime başka çeşitli oksitlerin ilavesi ile de çok çeşitli ve ekonomik değeri olan camlar elde edilebilir.

Oksit camlarının bileşimine giren oksitler, camın oluşumundaki işlevlerine göre üç gruba ayrılırlar (Çizelge 2). Bunlardan birinci gruptakiler, camın oluşumu için zorunlu olup, camın ağyapısını oluştururlar ve "cam oluşturuçular - Glass formers" olarak adlandırılırlar. Camın bileşimine giren diğer sınıf oksitler ise, camın yapının oluşmasındaki etkilerine göre ; "Ağyapı düzenleyiciler - Network modifiers" ve "Aradakiler - intermediates" olarak sınıflandırılırlar.

Ağyapı düzenleyiciler ağyapıyı bozarlar. Aradakiler ise ağyapıyı bozucu etki yapabilecekleri gibi, camın bileşimine bağlı olarak ağyapı içinde de yer alabilirler.

Camın bileşimine giren cam oluşturuçular, ara elementler ve düzenleyiciler arasındaki önemli farklar, genel anlamda bu sraya bağlı olarak;

1. Cam oluşturma eğiliminin azalması,

2. Yapısal bağların yavaş yavaş kovalent tipten iyonik tipe değişmesi,
3. Asidik karakterli oksitlerden amfoterik ve bazik karakterli oksitlere geçiş,
4. iyon çapının artması ve iyon şarjının azalması şeklinde özetlenebilir.

Herhangi bir cam formülü hazırlanırken hangi oksitten ne oranda ilave edileceği, camın kullanılacağı yere göre camdan beklenen özelliğe bağlıdır. Bu bağlamda camın bileşimi, yapısı ve özellikleri arasında ilişki kurulmaya çalışıldığı zaman, sistem içindeki katyonların hareketliliği ve şarjların göreceli perdelenme etkinliği göz önüne alınmalıdır. Camın yapısal karakteri;

Çizelge 2. Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması

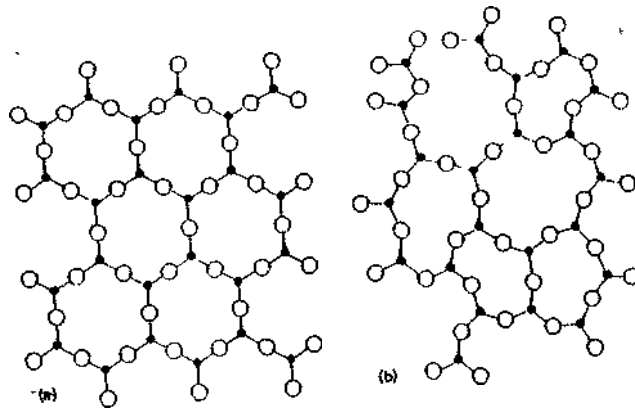
Cam Yapıcılar	Aradakiler	Düzenleyiciler
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO
P_2O_5	TiO_2	CaO
V_2O_5	PbO	SrO
As_2O_3	BeO	Na_2O
	ZnO	K_2O

1. Sistem içindeki farklı iyonların göreceli sayılaşma,
2. iyonların polarize etme ve edilebilme özelliklerine bağlıdır.

Örneğin; alkali metal oksitleri ve toprak alkali oksitleri ağyapı düzenleyicisidirler, fakat her iyonun yapı içinde etkisi farklıdır. Alkali oksitleri her ne kadar yapı içinde birbirine benzer davranırlarsa da, Li^+ iyonu, Na^+ iyonundan daha küçük, K^+ iyonu da daha büyüktür.

Çizelge 3. Çeşitli cam örnekleri (Hlavac, 1983)

S.No		BİLEŞİM (%)												
		SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	PbO	SO_3	Diğer
1	Düz Cam	72,5		1,0	0,07	3,9	8,1		13,7	0,3			0,25	
2	Renksiz Şişe	72,4		1,7	0,05	1,7	9,6		13,8	0,6			0,13	
3	Amber Şişe	73,4		2,0	0,22	3,0	8,0		13,0	0,4				0,16 FeO
4	Yeşil Şişe	72,0		1,9	0,15	1,4	9,2	0,2	14,4	0,6			0,2	0,1 Cr,0,
5	Nötr Cam	70,2	7,0	7,5			1,8	3,0	9,5	1,0				
6	Teknik Cam (Pyrex)	80,8	12,0	2,2		0,3	0,3		4,2	0,6				
7	Düşük dielektrik kayıplı cam	71,0	24,8	0,9			0,3		1,5	1,2	0,2			
8	Yüksek aluminah cam (su premax)	53,0	10,0	21,0		10	5							
9	Kurşunlu kristal	59,0							2,0	12,0		25		1,5 ZnO
10	Sodyum-potasyum kristallenme	75,0	0,4				6,7		6,1	11,4				
11	Cam elyaf (E-camı)	52,9	9,2	14,5	0,3	4,4	17,4		1					
12	TV tüpü	67,0		5,0	0,08			11,7	7,0	8,3	0,6			
13	Baryum optik camı	50,0	5,1					20,6	1,2	7,5		2,4		12,5 Zn
14	Lazer için cam	30,9	18,1	1,3				49,5						2,0 Nd,0 ₃



Şekil 1. a) Kristal Boş daireler oksijeni, dolu daireler silisyumu temsil eder.

Bu nedenle Li⁺ ağıyapı içinde Na⁺'dan daha küçük boşlukları işgal ederken, K⁺ daha büyük boşluklara yerleşir. Toprak alkali oksitleri de ağıyapıyı kırarlar, fakat iyonlar iki değerlikli oldukları için, alkali iyonlarının tek oksijene bağlanmasına karşılık herbiri ikişer adet köprü yapmayan oksijenle bağlanırlar. En önemli ağıyapı oluşturuca oksit SiO₂'dir. Bu yazının bundan sonraki kısımlarında silikat camlarının bileşimine giren çeşitli oksitlerin camın özellikleri üzerindeki etkileri irdelenecek ve camın bileşimine söz konusu oksitleri katabilmek için kullanılacak hammaddeler değerlendirilecektir. Çeşitli amaçlar için kullanılan çeşitli silikat camlarının kimyasal bileşimleri Çizelge 3'de gösterilmiştir.

4. SİLİKAT CAMLARININ YAPISI

Silikat camlarında cam yapıcı esas oksit SiO₂ dir. SiO₂ kristalen halde üç farklı biçimde; kuvars, kristobalit ve tridimit halinde bulunabilir ve SiO₄ tetrahedronlardan oluşur. Birçok silikatta da silisyumun oksijenle koordinasyonu aynıdır. Komşu tetrahedronlar birer köşe oksijenlerini paylaşarak düzgün bir kristal ağıyapısı oluştururlar (Şekil 1a).

Camın yapısı genel olarak randım ağıyapı olarak tanımlanır. Teknolojik olarak çok önemli bir cam olan saf silika camında, ağıyapı kristalen silikadan

farklaşmış olup, randım ağıyapı betimlemesine uygun olarak düzensizleşmiştir (Şekil 1b).

Bileşime düzenleyici oksitlerin ilavesi, ağıyapının kırılmasına, yapıda köprü yapmayan oksijenlerin oluşmasına ve yapıya giren iyonun cinsine göre, camın özelliklerinin değişmesine neden olur (Şekil 2a, b).

5. ÇEŞİTLİ CAM BİLEŞENLERİNİN CAM İÇİNDEKİ ROLÜ VE UYGUN HAMMADDELER

5.1. Silika (SiO₂)

Silika, silikat camlarının esas cam yapıcı bileşenidir. Saf silika camı (fused silika) düşük genleşme katsayısı, yüksek kimyasal ve termal şok dayanımı yönünden önemlidir. Geleneksel soda-kireç-silika camlarında da silika içeriği arttıkça camın kimyasal dayanımı artar ve termal genleşme katsayısı düşer.

Silika için hammadde olarak kuvars, kuarsit ve silis kumu kullanılabilir. Hammaddeden beklenen saflık, üretilen camın cinsine ve kalite kriterlerine bağlıdır (B.S. 2975, 1958; Weiss, 1979; Richards ve Farmer,—). Yüksek kalite silika camı saflığı yüksek kuars kristallerinin ergitilmesi ile elde edilir.

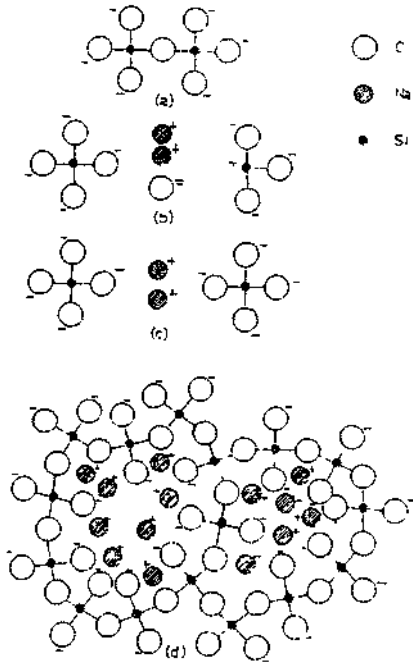
Genel olarak silika ile ilgili spesifikasyonlar demir ve çeşitli refrakter mineraller için çok sıkı sınırlar

değerleri içerir. Çeşitli camların üretiminde kullanılacak silis kumu için BS 2975'in getirdiği sınır değerler Çizelge 4.'de verilmiştir.

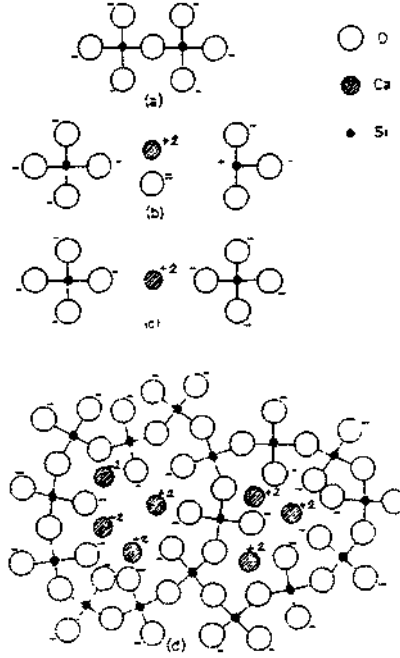
En az kimyasal bileşimi kadar, kumun bileşiminin istikrarlı olması da önemlidir (Griffiths, 1987). Temin edilebilirlik te önemli bir faktördür. Nadiren hammaddeyi doğadan çıktığı gibi kullanmak mümkün olabilirse de, genellikle çeşitli cevher hazırlama yöntemlerini kullanarak arzu edilen saflıkta zenginleştirilmesi gerekir (Lavender, 1994; Richards ve Farmer,-; Segrave ve Stanyon, 1969).

Çizelge 4. Çeşitli camlar için kullanılabilir kumun en düşük içeriği

CAMIN CİNSİ	SiO ₂ %min	Fe ₂ O ₃ %min	TiO ₂ %min	Cr ₂ O ₃ %min
Optik cam	99,5	0,008	0,030	0,0002
Yüksek kaliteli dekoratif cam	99,5	0,013		0,0002
Renksiz şişe camı	98,5-	0,030		0,0006



Şekil 2a. SiO₂ Camına düzenleyici Na₂O ilavesinin etkisi

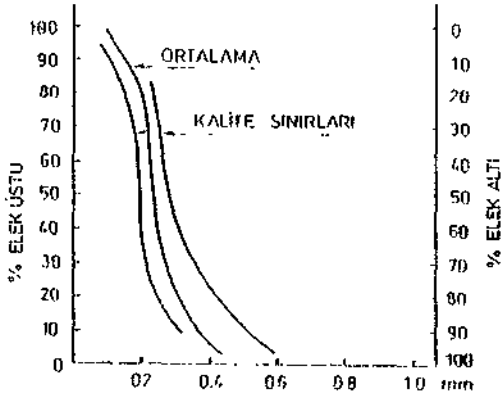


Şekil 2b, SiO₂ içine CaO ilavesi ile oluşan camın yapısal temsili

Zenginleştirme yöntemi madenden çıkan kuars veya kumun yapısına bileşimine olduğu kadar, elde edilecek nihai üründen, camdan beklenen kaliteye bağlıdır. Demiroksit ve tane boyutu özellikle önemlidir. Demiroksit içeriğinin artması, camda arzu edilmeyen sarı-yeşil bir renge neden olup renksizleş-tirmeyi güçleştirirken, tane boyutu ergimenin hızı ve camın rafinasyonu açısından önemlidir. İri taneler erimeyi geciktirirken, ince taneler baca gazları ile taşınarak malzeme kaybına ve fırın üst yapısında aşınmaya neden olabilir. Hammaddenin çok ince olması bazı durumlarda rafinasyonu da güçleştirebilir. Buna rağmen aslında hammaddenin ince öğütülmüş olması ergime hızını arttıracaktır, ince tane boyutundan kaynaklanan olumsuzluklar, cam harmanının peletlenmesi ile aşılabılır. Peletleme camın ergimesini hızlandırdığı gibi, homojenitesmi de artırır ve enerji tasarrufu sağlar (Zippe, 1975; Sparideans, 1991). Kumun arzu edilen tane boyutu dağılımı Şekil 3'de gösterilmiştir (Persson, 1983).

Genel olarak silis kumuna uygulanabilecek zenginleştirme yöntemleri dört katagoriye ayrılabilir. 1. Fiziksel ayırma; boyutlandırarak uygun olmayan fraksiyonların atılması.

2. Kimyasal arındırma; kum zerrelere yüzeyinin temizlenmesi: Bunun için en basit yöntem attrişin sıkırbmg yöntemidir. Kirliliğin niteliğine göre çeşitli üç yöntemleri uygulanabilir.
3. Gravite yöntemi; farklı yoğunluktaki, özellikle kromit, ilmenit gibi ağır mineraller spirallerde ayrılabilir.
4. Manyetik ayırma; manyetik özelliğe haiz demir mineralleri çeşitli manyetik ayrıcılarla temizlenebilir.



Şekil.3. Cam üretimine uygun kumun tane boyutu dağılımı

Daha pahalı bir yöntem olmasına rağmen gerekli olduğu durumda flotasyon yönteminin uygulanması da mümkündür. Flotasyon genellikle asidik ortamda gerçekleştirilir. Feldispatik minerallerin yüzdürülmesi için kationik kollektörler kullanılırken, demir mineralleri için anyonik kollektörler kullanılır.

Kuars, kuarsit ve kumun sert kumtaşı şeklinde olması durumunda, cevherin önce kırma ve öğütme işleminde geçirilmesi gerekecektir.

Kumun zenginleştirilmesine uygulanabilecek çeşitli yöntemler şematik olarak Şekil 4'de gösterilmiştir. İhtiyaca göre bunlardan bir veya birkaçı uygulanabilir.

Ülkemizde cam sanayiine uygun kum yatakları daha çok İstanbul çevresinde bulunmaktadır (Kurşun ve İpekoğlu, 1995) Çanakkale, Kırklareli, Demirköy ve Muğla civarında ise önemli kuars yatakları mevcuttur.

5.2. Alumina (Al_2O_3)

Alumina gerek endüstriyel gerekse özel camlar için önemli bir bileşendir ve camın çeşitli özelliklerini büyük oranda etkiler. Belli oranda Al_2O_3 ilavesi camın kimyasal dengeliğini geliştirir ve mekanik dayanımını artırır. Ayrıca faz ayrışımı ve divitrifikasyon (kristallenme) eğilimini azaltır. Birçok durumda söz konusu etkiler için % 0,5-2 gibi düşük bir Al_2O_3 ilavesi yeterlidir.

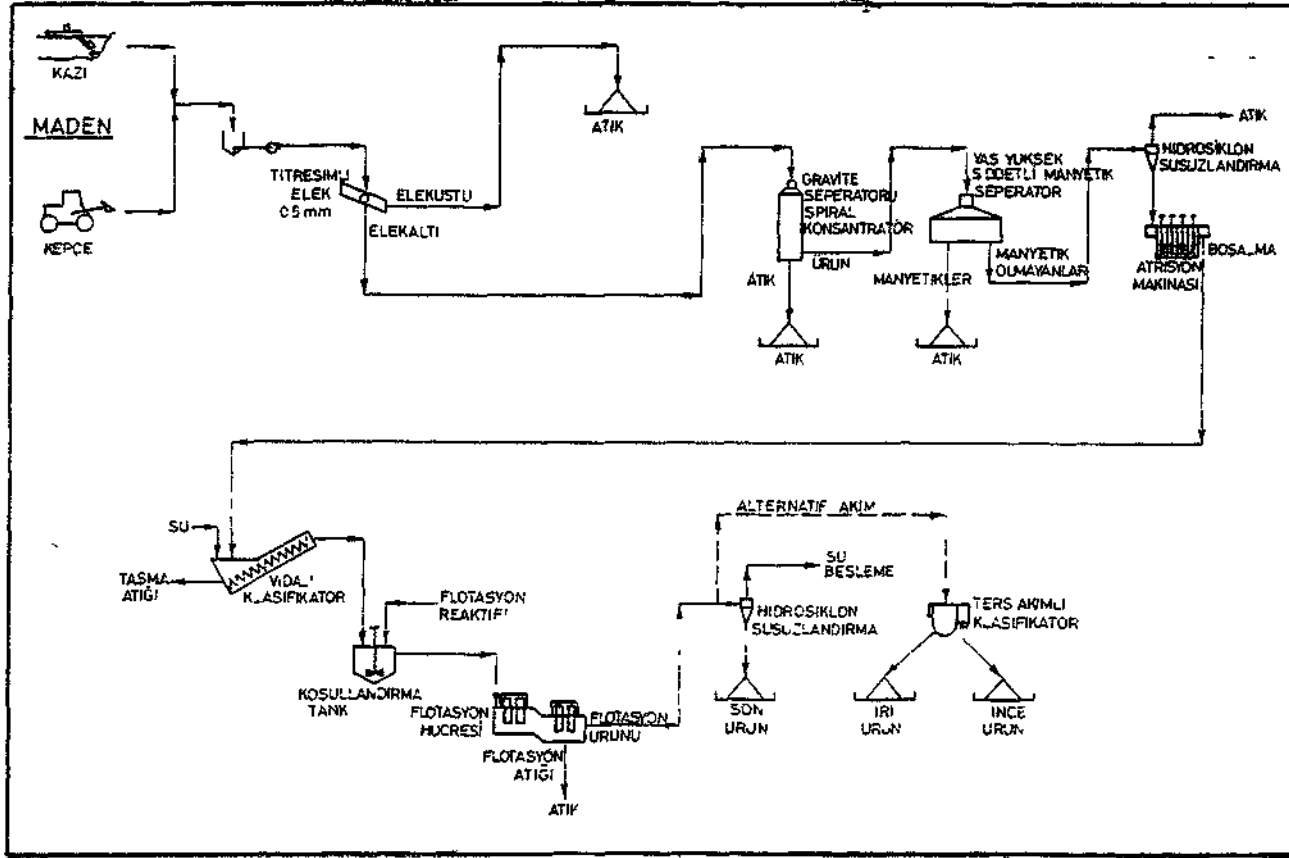
Alumina camın özellikleri üzerindeki etkisi büyük oranda camın CaO içeriğine bağlıdır (McSwiney, 1983a), çünkü Al_2O_3 düzenleyici oksitler gibi flaks etkisi gösterebileceği gibi, AlO_4 tetrahedronları şeklinde silika ağıyapıya girerek SiO_2 gibi davranabilir ve CaO ile kalsiyum aluminatlar oluşturabilir. Dolayısı ile, alumina camın özellikleri üzerindeki etkisi sadece camın bileşiminde ne kadar Al_2O_3 olduğuna değil, bunun ne kadarının silika, ne kadarının CaO ile bağlı olduğuna da bağlıdır. CaO oranı düşük camlarda tamamı silika ile bağlanabilirse de, CaO oranı yüksek camlarda bir kısmının CaO ile bağlanması mümkündür.

Al_2O_3 ilavesi, özellikle CaO içeriği yüksek camlarda, ergime sıcaklığında viskozitenin artmasına neden olur. Eğer alkali oksitleri ikame etmemişse, ergime sıcaklığını düşürerek ergime zamanını kısaltır, çünkü kalsiyum aluminatların ergime sıcaklıkları normal soda-kireç camlarının ergime sıcaklıklarına yakındır.

Alumina camın kimyasallara, örneğin; asitlere karşı dayanımı üzerindeki etkisi de büyük oranda camın bileşimindeki CaO oranına bağlıdır. Eğer CaO içeriği düşükse Al_2O_3 camın kimyasal dayanımını artırır, tersi durumda azaltabilir.

Genel olarak, Al_2O_3 'nin camın viskozitesini arttıracak, çalışma aralığını genişleteceğini, minimum çalışma ve tavlama sıcaklığını düşürecek ve camın termal hassasiyetini azaltacağını söyleyebiliriz. Önemli bir husus da, farklı alumina içerikli camların birbirine karışma hızları çok yavaştır. Özellikle refrakterlerin aşınmasından kaynaklanan alumina, cam içinde sicim (cord) oluşumunun en önemli sebeplerindendir.

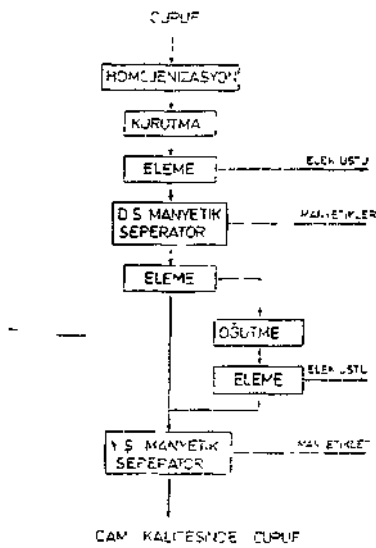
Alumina camın, özellikle ergime aşamasındaki özellikleri üzerindeki etkisi bileşimdeki oranı kadar, harmana hangi biçimde katıldığına da bağlıdır.



Şekil 4 Şematik olarak cam kumu zenginleştirme yöntemleri

Al₂O₃, cama kalsine veya hidrate alumina şeklinde ilave edilebilirse de, genellikle kil, feldspat, nefelin siyanit gibi doğal mineraller kullanılır. Kullanılan Al₂O₃ hammaddesinin cinsi sadece ekonomik faktörler açısından değil, camın ergimesi, rafinasyonu ve kalitesi yönünden de önemlidir (Frolow ve F rischat, 1993) Serbest silika içermediği için nefelin siyanitin feldspata göre ergitmede enerji tasarrufu sağlayacağı belirtilmiştir (Galewicz ve Hejnar, 1992).

Al₂O₃ kaynağı olarak kullanılacak diğer bir hammadde de, proses edilmiş yüksek fırın cürufudur (Simpson, 1976; Abrahams, 1991). Cürufun, içerdiği sülfür dolayısı ile, rafine edici olarak kullanılan Na₂S(Vün etkisini artırarak, camın ergimesini ve rafinasyonunu kolaylaştıracağı, aynı kapasite için fırın sıcaklığını düşürerek enerji tasarrufu sağlayacağı belirtilmiştir. Zenginleştirilmiş cürufun bileşimi orijinal cürufun bileşimine bağlıdır. Cürufun zenginleştirilmesi için uygulanabilecek bir proses akım şeması Şekil 5'de gösterilmiştir. Cam üretimine uygun zenginleştirilmiş cürufun kimyasal bileşimi ve tane boyutu dağılımı ise Çizelge 5'de verilmiştir.



Şekil5. Yüksek fırın cürufunun zenginleştirme akım şeması (S.I.P.I.-İtalya, firma dokümanı)

Çizelge 5. Cam üretiminde kullanılacak yüksek fırın cürufunun özellikleri

Kimyasal Bileşim		Elek Analizi	
Bileşen	%	Elek açıklığı	%
SiO ₂	35,5 - 36,5	+ mm	1
Al ₂ O ₃	11-12,5	1-0,8	20
CaO	40-43	0,8 - 0,4	50
Fe ₂ O ₃	0,20 - 0,24	0,4 - 0,2	20
MgO	8,5	0,2-0,1	6
TiO ₂	0,4	<0,1	2
Na ₂ O	0,3		
K ₂ O	0,4 - 0,6		
S	0,85 - 1,35		
S ₂ ⁻	0,80		
C	0,15		

Ülkemiz feldspat yatakları yönünden oldukça zengindir Bu nedenle cam üretiminde Al₂O₃ kaynağı olarak feldspat kullanılmaktadır Yataklar Batı Anadolu bölgesindedir. Na-feldspat yatakları Aydın-Çine yöresinde, potasyum feldspat yatakları ise Manisa, Kütahya ve Bilecik civarındadır (Kırkoğlu,-). Farklı yörelerde nefelin siyanit yatakları bulunmasına rağmen bunlar pek değerlendirilmemektedir.

5.3. Borik Oksit (B₂O₃)

Borik oksit, en önemli cam yapıcı oksitlerden biri olmakla birlikte, saf borik oksit camı dengesiz olup ticari değeri yoktur, fakat silika ile birlikte kullanıldığında borosilikat camları gibi çok önemli ticari camları oluşturur. Borik oksit ayrıca cam elyaf, cam yünü, frit, seramik sırtı ve emaye üretiminde kullanılan ara camların üretiminde kullanılır. Borosilikat camları özellikle kimyasal ve termal şok dayanımları yönünden önemlidir. Bu nedenle laboratuvar kapları ve ateşe dayanıklı kap imalatında kullanılırlar Nötr cam ve cam elyaf bileşimlerinde borik oksit içerir (Simon, 1994).

Soda-kireç camlarına az miktarda borik oksit ilavesi camın ergitilmesi ve işlenebilirliğine önemli katkılarda bulunur. Boron içermeyen cam yünü

üretmek mümkünse de, cama boron ilavesi aşağıdaki avantajları sağlar (Collins ve diğerleri, 1993).

- Flaks işlevi görür ve cam oluşum hızını artırır, ergime sıcaklığını düşürür.
- Camın viskozitesini düşürerek rafinasyonunu hızlandırdığı gibi, camın daha düşük ve daha geniş bir sıcaklık aralığında elyaf haline getirilebilmesini sağlar.
- Camın kristallenme eğilimini azaltır, bu da daha uzun elyafların elde edilebilmesini sağlar, elyafların dayanımını artırır.
- Camın yüzey gerilimini düşürerek rafinasyonu hızlandırma yanında, cam yünü üretiminde boncuk veya "shot" oluşumunu azaltır.
- Camın suya dayanımını artırır. Cam yünü için elastik özelliklerini geliştirir.

Cam sanayiinde kullanılan çeşitli bor bileşikleri Çizelge 6'da gösterilmiştir. Susuz boraksın hidrate türüne göre daha avantajlı olduğu belirtilmiştir (Crick, 1996). Ülkemiz boraks yatakları yönünden zengin olup (MTA, 1965), üretim kapasitesi yönünden ABD'nin ardından dünyada ikincidir (Simon, 1994).

Çizelge 6. Cam sanayiinde kullanılan çeşitli bor bileşikleri

Malzeme	Kimyasal bileşimi	% B ₂ O ₃
Borax Pentahydrate	Na ₂ O, 2B ₂ O ₃ , 5H ₂ O	47,8
Boric Acid	B ₂ O ₃ , 3H ₂ O	56,3
Anhydrous Borax ⁽¹⁾	Na ₂ O, 2B ₂ O ₃	68,9
Boric Oxide	B ₂ O ₃	100
Colemanite	2CaO, 3B ₂ O ₃ , 5H ₂ O	33-43 ⁽²⁾
Ulexite	Na ₂ O, 2CaO, 5B ₂ O ₃ , 16H ₂ O	38 ⁽²⁾

⁽¹⁾ Aynı zamanda Boraks camı olarak da adlandırılır.

⁽²⁾ Saf mineral olmayıp ürün kalitesinde

5.4 CaO, MgO

ikili alkali silikat camlarının suya dayanımı çok düşüktür. Örneğin Na₂O-SiO₂ camı suda çözünür ve su camı olarak adlandırılır. Bileşime CaO ilavesi, cam içinde alkali iyonlarının hareketini kısıtlayarak camın kimyasal dayanımını artırır. Onun için Na₂O-CaO-SiO₂ sistemi en çok kullanılan geleneksel camların esasını oluşturur. Düz cam imalatında camın kristallenme eğilimine karşı bileşime bir

miktar MgO ilave edilir. MgO, camın sıvılaşma sıcaklığını bir miktar düşürürken, kristal büyüme hızını büyük oranda yavaşlatır. Aynı zamanda camın atmosferik etkilere karşı direncini artırır. Şişe formüllerinde uygulama değişikdir. Camın bileşimine dolomit (CaMg(CO₃)₂) ilavesinin, daha pahalı bir flaks olan sodadan (Na₂CO₃) tasarruf sağlayabileceği belirtilmiştir (Smith, 1983).

MgO genellikle CaO ile birlikte kullanılır. Camın bileşiminde CaO yanında MgO da bulunup bulunmadığına ve oranına bağlı olarak CaO ve MgO hammaddesi olarak kireçtaşı (veya kalsit) ve dolomit kullanılabilir. Bazı özel durumlarda MgO için manyezitin (MgCO₃) kullanılması da mümkündür.

Renksiz cam üretiminde kullanılabilecek kireç taşında olması gereken özellikler BS 3108:1959 tarafından Çizelge 7'de görüldüğü gibi belirtilmiştir (BS.3108:1959/1971). Dolomit için de benzer kriterler konabilir.

Çizelge 7. Renksiz camda kullanılabilecek kireç taşının özellikleri

Özellik	Sınır Değer
Nem oranı	max. % 2
CaO içeriği	min. % 55,2 (%98,5 CaCO ₃)
Toplam demir içeriği (Fe ₂ O ₃)	max. % 0,035
HCl' de çözünmeyen madde	max. % 1
Organik madde	max. % 1
Tane boyutu	
Tank fırınlarında	+ 4,75mm, %0 +3,35mm, max%1
Pota fırınlarında	+3,35mm, %0 +1,0mm, max%5

5.5 Kurşun Oksit (PbO)

PbO kristal camlarının en önemli bileşenidir. Sır ve emaye camlarının üretiminde de kullanılmaktadır. Camın yoğunluğunu artırır, ergime sıcaklığını düşürür, çalışma aralığını genişleterek daha kolay işlenebilmesini sağlar. Sırlarda, nisbeten düşük sıcaklıklarda parlaklık ve keskin ve canlı renklerin oluşturulabilmesine yardımcı olur.

Kristal camları çok saf ve renksiz olup, parlaklık ve optik geçirimleri yüksektir. Genellikle sadece % 24'den daha fazla PbO içeren ve/veya kırılma

indeksi 1.545'den yüksek olan camlar kristal camı olarak değerlendirilir. Kristal camları sıklıkla PbO yanında K₂O da içerirler. K₂O ve PbO, camın renksizleştirilmesini kolaylaştırır, kırılma indeksini yükseltir ve parlaklığını artırır. PbO içeriği ağırlık olarak % 24-32 arasındadır.

PbO içeren camlar aynı zamanda yüksek elektrik direncine sahiptirler. Elektrik ampulü, elektronik valfler ve çeşitli elektrik-elektronik parçaların yapımında cam-metal bağlantı camı olarak kullanılırlar.

Kurşun oksidin cam içinde özel bir durumu vardır. Sadece PbO ve SiO₂'den müteşekkül ikili sistemlerle kolayca çok yüksek oranlarda ~ %80 mol PbO içeren camlar oluşturulabilir.

Bazı Pb^{II} iyonlarının SiO₄ tetrahedronlarının köşe oksijenleri arasında köprü oluşturarak camın ağıyapı oluşumuna katılabileceği düşünülmektedir. Bu şekilde oluşan ağıyapı, camın sadece SiO₄ tetrahedronlarından oluşan bir ağıyapıya göre daha düşük sıcaklıklarda eritilebilmesini ve daha rahat işlenebilmesini sağlar.

PbO cama, litarj (PbO) veya kırmızı kurşun oksit (Pb₃O₄) olarak katılabilir. Her ikisi de metalik kurşunun oksitlenmesi ile elde edilir. Oksidasyonda önce litarj oluşur. 450 °C altında oksidasyonun sürdürülmesi ile litarj kırmızı kurşun oksite dönüşür. Sıcaklık kontrolü çok önemlidir, çünkü 450 °C üzerinde tepkime tersine döner. Safılık çok önemlidir. Litarjin metalik kurşun içerme riski vardır. Bu camda siyahlaşmaya, neden olur (Penarroja oxide, 1996).

Kurşunun toksik etkisinden dolayı, son yıllarda kurşunlu kristal camlar, kurşunun çözünerek kaptaki yiyecek ve içecekleri kirletebileceği yönünde ciddi tartışmalara konudur. Aynı tartışma seramik sırları için de söz konusudur. Buna karşı bir yandan kurşunun camdan çözünmesini önlemeye yönelik çalışmalar yapılırken, bir yandan da kurşunsuz kristal camı ve sır konusunda araştırmalar yapılmaktadır.

Birinci yöntem olarak, cam yüzeyindeki Pb²⁺ iyonlarının Al³⁺ ve Ti³⁺ gibi iyonlarla değiştirilerek uzaklaştırılması mümkündür. İkinci yöntem olarak ise, PbO yerine BaO, ZnO + SrO, B₂O₃ + Ti₂O₃ gibi başka oksit veya oksit kombinasyonlarının kullanılması araştırılmaktadır. Seramik sırları

Kocabaş, D.

konusunda, kurşun yerine Bi, Zn+Sr, nadir topraklar, B₂O₃-R₂O sistemleri üzerinde durulmuştur (Jackson, 1993).

5.6. Baryum oksit (BaO)

Özellikleri yönünden daha çok kurşun okside benzer. Alkaliler dışında, kurşun oksit hariç flaks özelliği gösteren tek ucuz bazik oksittir. Genleşme katsayısı kurşun oksitle aynıdır ($\alpha = 3.10^{10/7}$), elektrik iletkenliği de yakındır. Toprak alkali grubuna dahil olmakla beraber, camın kimyasal dayanımını arttırmada CaO kadar etkili değildir. Camın bileşiminde toprak alkalilerinden çok, alkalilerin yerine ikame edildiği zaman camın kimyasal dayanımını artırır (Anon, 1983).

Cam içinde kurşun okside benzer etki gösterir. Camın yoğunluğunu ve kırılma indeksini artırır. Bu nedenle kristal taklidi camlarda, kalite züccaciye üretiminde, pres ürünlerinde ve aydınlatma amaçlı camlarda kullanılabilir. Renkli televizyon tüplerinin üretiminde kurşunla birlikte kullanılmış ise de, televizyon tüplerinden sağlığa zararlı ikincil X - ışını yayımının söz konusu olduğunun anlaşılması üzerine, daha iyi X-ışını soğurumu, hafifliği ve kurşundan kaynaklanan renksizleşmeyi önlemesi nedeni ile yerine stronsium kullanılmaya başlanmıştır (Edwards ve Copley, 1983).

Son yıllarda kurşunun toksik etkisine karşı gelişen tepkiden dolayı, kurşun yerine kullanılması üzerinde özellikle durulmaktadır. Camın optik özellikleri üzerindeki olumlu etkisi nedeni ile optik camlarda, özellikle fotoğrafik objektif ve mercek üretiminde kullanılmaktadır.

Kurşunlu camlara göre baryum camlarının sertliği daha yüksektir. Her ne kadar BaO oranı % 40'ı aştığı zaman kurşunlu camlarda olduğu gibi renkte sararma gözlenebilirse de, eritme sırasında rodoks koşullarından etkilenmez. Pota veya tank fırınlarında kolayca eritilebilir. Ateşle parlatma işlemine tabi tutulabilir, yalnız kristallenme eğilimi kurşunlu camlardan daha fazladır.

BaO hammaddesi olarak doğal BaCO₃ (viterit) kullanılabilirse de, daha çok kimyasal BaCO₃ kullanılır. Baritin (BaSO₄) kullanılması da mümkündür. Barit, ülkemizin zengin barit yatakları göz önüne alındığında bilhassa önemlidir. Bu durumda camın bileşimi ve kullanılan

hammadelerin karakterine dikkat edilmesi gerekir. Özellikle rafine edici olarak sülfatın kullanıldığı durumlar da olabilir, fakat fazla kullanılması durumunda, fırında cam yüzeyinde köpüğe (scum) neden olabilir, bu nedenle birlikte karbon ilavesi gerekebilir. Az miktarda kullanıldığı zaman buna gerek yoktur (McSwiney, 1983b).

5 7 Alkali oksitler (Na_2O , K_2O , lho)

Silika en yaygın cam yapıcı olduğu gibi, soda da en çok kullanılan cam düzenleyicidir. En önemli işlevi flaks etkisidir. Alkali oksitlerin ilavesi, 1700 °C eriyen silikanın 1450-1500 °C'de eritilerek ticari değeri olan camların üretilmesini sağlar. Na_2O ilavesi camın termal genişleme katsayısını artırırken, kimyasal ve termal dayanımı azaltır. K_2O de, Na_2O 'ye benzer bir etki gösterirse de, K^+ iyonunun çapı Na^+ iyonuna göre daha büyük olduğu için potasyum iyonunun cam içindeki hareketliliği daha azdır. Bu nedenle potasyumlu camların çalışma aralığı daha geniş, elektrik iletkenliği de daha düşüktür. PbO ile birlikte veya tek başına bilhassa kristal camlarının üretiminde kullanılır.

Diğer alkali gibi Li_2O 'in de en önemli etkisi flaks rolüdür, yalnız Li^+ iyonunun küçük çapı ve yüksek polarize edici özelliğinden dolayı cam içinde farklı etkilere neden olur ve bilhassa özel camların üretiminde kullanılır. Li_2O örneğin; cam seramiklerde camın termal genişmesini düşürmek için, siyah beyaz televizyonlarda baryum ile beraber televizyon ekranından yayılan radyasyonu soğurmak için, fotokromik merceklerde cam harmanının alkalinitesini ayarlamak ve ışığa duyarlı elementin, gümüş klorür, çözünürlüğünü kontrol etmek için kullanılır. Cam üretiminde Li_2O 'nun değişik kullanım alanları ve kullanım oranları Çizelge 8'de gösterilmiştir (Kingsnorth, 1987). Lityum sır ve emayelerin ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürürken, genişleme katsayısını da azaltır (McCracken ve Haigh, 1994).

Son yıllarda alternatif ambalaj malzemeleri cam şişe, pet şişe ve alüminyum teneke arasında artan rekabet nedeni ile önemli hale gelen hafif şişe üretimi konusunda yapılan araştırmalar, cama Li_2O ilavesinin camın eritilmesi, işlenmesi ve kalitesi üzerinde olumlu etkiler sağlayabileceğini göstermiştir (Angelo, 1985; Haigh, 1991). Bu yararlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir. Lityum genellikle Na_2O 'i ikame ederek kullanılır.

- Ergitme etkinliğinin artması ile fırın sıcaklığında düşme (enerji tasarrufu)
- Fırın kapasitesinde artış; % 0,15-0,25 gibi düşük oranlarda kullanılan lityum kimyasal takviye işlevi görür.
- Elde edilen temiz mal oranında artış.
- Cam kalitesinde gelişme

Çizelge 8. Li_2O 'in kullanıldığı çeşitli camlar ve kullanım oranları (Kingsnorth, 1987)

UYGULAMA ALANI VE SAĞLADIĞI YARARLAR	TİPİK Li_2O %'si
TV TÜPÜ *Ergitme sıcaklığında düşüş *Şekillendirme özelliklerinde iyileşme *Ürün kalitesinde iyileşme	0,5 - 2,0
PYRO SERAMİK *Sıfır genişleme katsayısı *Şekillendirme karakteristiklerinde iyileşme	0,4 - 4,0
CAM ELYAF *Viskozitesini düşürerek elyaf üretiminin sürekliliğini geliştirir.	0,1-0,5
EMNİYET CAM *Camın dayanımını artırır.	0,1 - 1,0
VAKUM ŞİŞELERİ, PARFÜM ŞİŞELERİ *Şekillendirme kolaylığı *Daha iyi ürün görüntüsü ve dayanım	0,1 -0,4

Alkali oksitlerle ilgili önemli bir husus ta, cama ikinci bir alkali oksidin ilavesi durumunda görülen karışık alkali etkisidir (Tomandl ve Schaffer, 1985; Yap ve Elliott, 1995). Farklı alkali iyonlarının cam içinde birlikte bulunması, camın, özellikle alkali iyonlarının hareketliliğinden kaynaklanan, örneğin; elektrik iletkenliği, dielektrik kaybı, iç sürtünme kaybı v.b. gibi özelliklerinde lineer olmayan değişimlere neden olur.

Na_2O hammaddesi olarak soda (Na_2CO_3) kullanılır. Na_2CO_3 , Solvay prosesi ile üretilbileceği gibi doğal sodyumkarbonat (trona) kaynaklarından da elde edilebilir. Örneğin ABD'de soda üretimi tamamı ile doğal kaynaklardan sağlanmaktadır. Ülkemizde soda, Mersin'de Soda Sanayi tarafından Solvay prosesi ile üretilmektedir. Ankara yakınlarında,

Beypazarı'ndaki görünür rezervi 210 milyon tonluk trona yatağı ise (Okutan ve diğerleri, 1986), farklı biçimlerde sık sık gündeme gelmesine rağmen bir türlü faal duruma getirilememiştir. Sodanın fiziksel özellikleri yönünden iki türü vardır; hafif ve ağır soda. Cam sanayiinde genellikle ağır soda tercih edilir.

K₂O için potas (K₂CO₃) kullanılır. Li₂O için Li₂CO₃ kullanımı mümkünse de, demir içeriğinin uygun olduğu durumlarda Li₂O içeren çeşitli cevher konsantrelerinin kullanılması daha ekonomik olacaktır. Çeşitli Li₂O hammaddeleri ve özellikleri Çizelge 9'da gösterilmiştir.

Çizelge 9. Çeşitli Li₂O hammaddeleri ve özellikleri

Madde	Ergime Noktası, °C	Bileşimi	Li ₂ O İçeriği, %
Lityum Karbonat	730	Li ₂ CO ₃	40,4
Spodümen	1450	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , 4SiO ₂	8,03
Petalit	1400	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , 8SiO ₂	4,80

TEŞEKKÜR

Yazar bu yazının yazımı için Toprak Enerji Sekreteri Sn. Şule Yapar'a ve resimlerin çizimi için Teknik Ressam Sn. Kemal Aşçı'ya teşekkürü bir borç bilir.

KAYNAKLAR

- Abraham, M. A. 1991, *Calumite slag : Benefits from Another Recycled A/tena/*, Glass.Dec.,s.511
- Angela,J.J.,1985. *Lithium in glass and glass melting, presented at the conference on the physics and chemistry of Glass and glass melting*, Alfred Uni.August 1
- Anon,1983, *Technology and Valuation of lead oxides, in Raw materials m the glass Industry, part one-Major Ingredients*, Edts. Pincus, A.G. ve Davies, D.H, Ashlee Publ.Co, N.Y. s: 155-156
- Anon 1983, *The action of Barium in glass*, a.g.e, s.152
- Braithwaite,D.1993, *The IS machine-how far it can go?*, Glass Prod. Tech. Int., s:87-90
- BS : 2975:1958, *Sand for making colourless glass*, British Standard Inst. London

Kocabağ, D

- BS :3108:/PJ9 *Limestone for making colourless glasses : Revised specification*, Glass tech., V.13, no:4, s:104-109
- Collins,J.F.,Simon,J.M. ve StevensonJ.P, 1993, *Effect of B₂O₃ on Viscosity and Durability of glass wool*, Glass, may, s: 199-202
- Crick,J.E, 1996, *Anhydrous and hydrated borax compared*, Glass Prod. Tech.Int.,s:35-36
- Doremus,R.H.,1973, *Glass Science*, John Wiley & Sons, N.Y.
- Edwards, G.H ve Copley. J.G.Jr. 1983, *Raw materials for the specialty glass industry, in Raw materials in the glass industry, part one-Major Ingredients*, Edts : Pincus A.G ve Davies, D.H, Ashlee publ. Co, N.Y., s:32-36
- Frolow,P ve Frischat,G.H, 1993, *Influence of different Al₂O₃ containing batch materials on melting, Fining and properties of Soda-lime-silica glasses*, Glasstech Ber, 66,Nr. 6/7, s: 143-150
- Gelawicz, M ve Hejnar, W, 1992, *Benefits of Nephahne Syenite in technical glass Melting*, Glass, Feb. s: 71
- Griffiths,! 1987, *Silica, Is the choice crystal clear*, Ind.Min. April, s: 25-43
- Haigh,M, 1991, *Lithiofor the world glass industry*, Reprint from Glass Prod. Tech. 1991, Lithium Australia Ltd.
- Hlavac,J. 1983, *The Technology of Glass and Ceramics*, Elsevier Sei. publ. Co., Amsterdam
- Jackson, P.R.,1993, *The Removal of lead from ceramic table ware*, Glass Tech. V.34, No: 3, June, s: 98-101
- Kırkoğlu, M.S.—,20007« yillarda bazı endüstriyel hammaddeler, İ.T.Ü. Mad.Fak., Maslak-İstanbul
- Kingsnorth, D.J.,1987, *Lithia in Glass*, Presented at the American Ceram soc. Inc. San Diago, California-USA, 3rd Nov., Lithium Australia Ltd.
- KurşunJ ve Ipekoğlu, B, 1995, *Türkiye kuars kumu potansiyeline genel bir bakış*. Endüstriyel Hammaddeler Semp.-İzmir, Edt : Köse, H ve Kızıl,M.S,s: 169-177
- Larson, CE, 1986, *Mineral Raw materials and their effect on the properties of glass*. Soc. Min. Engrs. SME Annual Meet. New Orleans, Luisiana, March 2-6, Preprint: 86-124
- Lavender, M, 1994, *Silica Sand Processing Technology*, Glass, Dec. s: 468-69
- McCracken, DJ ve Haigh. M., 1994, *Lithium Minerals Review 1993*, Glassmach. plants& Access., 5, s: 58-60
- McSwiney, D.J. 1983 a, *The use of Barite in soda-lime Filint glasses, In Raw Materials in the glass*

- 2 Endus
- industry, part one-Major ingredients, Edts : Pincus A,G, ve Davis, D.H, Ashlee Publ. Co. N.Y.s: 153-154
- McSwiney,D.J. 1983b, *The use of Alumina m glass*, a.g.e. s. 167-170
- M.T.A.,1965, *Borate Deposits of Turkey*, No: 125, Ankara
- Okutan,H. Savguc, A.B ve d. 1986, *Technological investigation of soda Ash production processes from Beypazarı Trona Deposits*, 1st. Int. Min. Process. Symp., Vol:II. s: 646-659, Izmir-Turkey
- Penarroya oxide ltd, 1996, *Read lead or litharge for crystal glass*. Glass prod.Tech.Int., s: 41
- Persson,H.R,1983, *Glass Technology*, CheongMoon Gale Publ.Co.,Seoul-Korea
- Pilkinton, 1983, *Brief History of the Company*,press inf. Pilkington Brothers plc.,June, St.Helens İngiltere
- Rawson,H., 1980, *Properties and Applications of glass*, Elsevier publ.Co, N.Y., s:1
- Richards, R.G ve Farmer,A.D.,—, *The processing of silica sand for the production of glassmaking feedstock.*, Mineral Deposits Ltd.Australia, Kişisel yazışma
- 2 Endus Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997 Izmir furkiye
- Segrove, H.D ve Stanyon,R.W.1969, *Processing of British sand for glass making*, Common Welth Conference. s:1-19.
- SimonJ.M, 1994, *Borates for The European Glass Industry*, Glass,Dec. s: 471-72
- Simpson, W, 1976, *Calumite slag as a glass making raw material for the increase of furnace productivity*, Glass Tech. V.17, No:1, Feb., s: 35-40
- Smith, M,1983, *Dolomite*, Ind.Min., July, s: 21-40
- Sparideans, A.J.C.M,1991, *Batch pelletisation The key to glass quality improvement*, Glass Tech. V.32,No:5,Oct. s: 149-155
- Tomandl, G ve Schaffer, H.A,1985, *The mixed alkali effect - A permanent challenge*, J.Non. Cryst. Sol.73,'s:179-196
- Weiss,R,1979, *The raw material quartz and its production*, Ceramic Monographs - Handbook of Ceramics, Verlag schmid GmbH-Freiburg, Monograph : 1.2.4
- Yap, A.T.W ve Elliott,S.R,1995, *A study of the mixed-alkali effect in disilicate glasses*. Using Li Nuclear Magnetic Resonance,! Non. Cryst. Sol.,1928193,s: 207-211
- Zippe,A.1975, *Pelletizing plant for glass batch*, Glass, August, s: 280-81