

ZÜCCACİYE CAMI ÜRETİM VERİMLİLİĞİNDE DOĞRU REFRAKTER MALZEME
SEÇİMİNİN ETKİLERİ

Beyza KURŞUNLU

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İskender IŞIK

Haziran - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

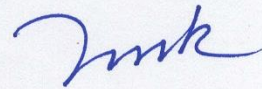
Beyza KURŞUNLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı 'Züccaciye Camı Üretim Verimliliğinde Doğru Refrakter Malzeme Seçiminin Etkileri' başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

27 / 06 / 2019

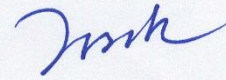
Prof. Dr. Önder UYSAL

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. İskender IŞIK

Anabilim Dalı Başkanı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

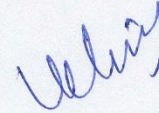
Prof. Dr. İskender IŞIK

Danışman, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü**Sınav Komitesi Üyeleri**

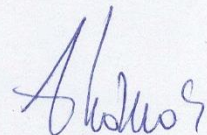
Prof. Dr. İskender IŞIK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Veli UZ

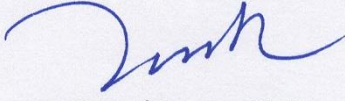
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Taner KAVAS

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyon Kocatepe Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %17 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.



Prof. Dr. İskender IŞIK



Beyza KURŞUNLU

ZÜCCACIYE CAMI ÜRETİM VERİMLİLİĞİNDE DOĞRU REFRAKTER MALZEME SEÇİMİNİN ETKİLERİ

Beyza KURŞUNLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İskender IŞIK

ÖZET

Cam üretim sanayisinin gelişmesiyle birlikte daha kaliteli ve maliyet avantajlı cam üretmek en önemli hususlar olmuştur. Sektörün gelişmesiyle birlikte cam ergitme fırınlarında kullanılan refrakter malzemelerin seçimi ve refrakter sanayisindeki gelişmeleri takip etmek de kaçınılmaz bir gerekliliktir. Bilindiği üzere, bir cam üretim sürecinde ergitme havuzu, çalışma havuzu ve forehearth denilen bölgeler temeli oluşturur. Bu araştırmanın amacı; cam üretiminde çeşitli hataların oluşmasına ve verim kaybına neden olan çalışma havuzu ve forehearthlarda kullanılan Alümina Zirkon Silikat (ER1618) refrakter yerine, daha az cam hatasına neden olacağı ve verimlilik artışında katkısı olacağı düşünülen Alfa Beta Yüksek Alümina (JARGAL®) refrakter kullanımını araştırmaktır. Amaçlanan çalışmada öncelikle alümina zirkon silikat ve alfa beta yüksek alümina refrakter tuğlaların ve iki ayrı züccaciye fırınına ait cam numunelerinin karakterizasyonları XRF ve XRD ile belirlenmiştir. Daha sonra bağıl yoğunluk, sert kırma mukavemeti ve yük altında refrakterlik kıyaslama testleri refrakter malzemelerin fiziksel özelliklerinin değerlendirilebilmeleri için yapılmıştır. Temel refrakter kıyasları yapılması sonrasında refrakter tuğla ile cam arasındaki ilişkiyi ortaya koyabilmek adına eksüdasyon testi, taş dökme indeksi ve blistering testleri uygulanmıştır. Bu aşamalarda SEM mikro yapı analizleri ile ilgili ara yüzlerdeki durumlar görüntülü olarak karakterize edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda, züccaciye camı üretiminde AZS refrakter yerine, alfa beta yüksek alumina refrakter kullanımı ürünlerdeki hataları minimize ederek verimliliği olumlu etkileyecek ve uzun vadede de daha ekonomik olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Alfa Beta Yüksek Alumina, Alumina Zirkon Silikat, Cam Hataları, Refrakter, Züccaciye Camı

EFFECTS OF RIGHT REFRACTORY MATERIAL SELECTION ON TABLEWARE GLASS PRODUCTION EFFICIENCY

Beyza KURŞUNLU

Materials Science and Engineering, M.S. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Prof. Dr. İskender IŞIK

SUMMARY

With the development of glass industry, the production of higher quality glass with reduced cost has become vital. That is why, the selection of the refractory material used in the glass melting furnaces and keeping up with the advances in the refractory industry is of utmost importance. Clearly; melting tank, working tank and the so called forehearths are the building blocks of the glass production process. The main purpose of this study is to investigate the use of Alpha Beta High Alumina (JARGAL®) refractory which is expected to give rise to less glass defects and help to increase the overall efficiency of glass production instead of Alumina Zirconia Silica (ER1618) refractory which causes various glass defects and decreases the overall efficiency of the glass production when used in the working tanks and the forehearths. In the predicted study; first of all, the characterizations of the Alumina Zirconia Silica and Alpha Beta High Alumina refractory bricks and the samples of glass coming from two different glass furnaces have been identified with XRF and XRD. After that; relative density, crushing strength and refractoriness-under-load tests have been performed to evaluate the physical properties of the refractory materials. After making basic refractory comparisons, in order to show the relationship between the refractory material and the glass; exudation, stoning and blistering tests have been conducted. At these steps, the state of the internal surfaces of the refractory bricks have been characterized by carrying out micro structure analyses with SEM. As a result of the conducted investigations, it is concluded that in the production of tableware glass, the use of Alpha Beta High Alumina refractory instead of AZS refractory will affect the overall glass production efficiency positively by minimizing the glass defects and it will become economically more advantageous in the long run.

Keywords: Alpha Beta High Alumina, Alumina Zirconia Silica, Glass Defects, Refractory, Tableware Glass

TEŐEKKÜR

Bu tez alıőmasının yűrűtűlmesinde desteęini esirgemeyen tez danıőmanım Prof. Dr. İskender IŐIK'a teőekkűrlerimi sunarım.

Birlikte çalıőmaktan mutluluk duyduęum, tezimin her aőamasında beni fikren geliőtiren, bana olan inancıyla desteęini hiç esirgemeyen műdűrűm Sn. Halit AKTAŐ'a; sonsuz sabrıyla bu çalıőmayı tamamlamadaki motivasyon kaynaęım olan Torben LEMMERMANN'A; desteklerinden dolayı Saim Metin KARYAęAR'a; hayatımın her sűrecindeki destekleri için sevgili aileme ve tűm arkadaőlarıma sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. CAM HAKKINDA	3
2.1. Camın Tarihçesi	3
2.2. Cam Endüstrisi.....	4
3. CAM VE CAMLAŞMA	7
3.1. Cam Dönüşümü.....	7
3.2. Cam Yapıcı Sistemler.....	9
3.3. Camın Yapısı	10
3.4. Cam Yapısını Meydana Getiren Oksitler	11
3.5. Camların Sınıflandırılması	12
3.6. Soda-Kireç Camı.....	12
3.6.1. Borosilikat cam	12
3.6.2. E-Camı	12
3.6.3. Kristal camı.....	13
3.7. Cam Yapımında Kullanılan Hammaddeler.....	13
3.7.1. Silis	14
3.7.2. Soda.....	14
3.7.3. Kalker.....	15
3.7.4. Dolomit	15
3.7.5. Feldspat	16
3.7.6. Sodyum sülfat	17
3.7.7. Potasyum karbonat	18
3.7.8. Bor ve bor oksit.....	18
3.7.9. Baryum oksit.....	19
3.7.10. Sodyum nitrat.....	19
3.7.11. Potasyum nitrat	19
3.7.12. Yüksek fırın cürufu	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.7.13. Antimuan.....	20
3.7.14. Seryum oksit	21
3.7.15. Kobalt oksit.....	21
3.7.16. Çinko selenit	21
3.7.17. Cam kırığı	21
3.8. Cam Kompozisyonu.....	22
3.8.1. Cam yapısının kontrolü.....	23
4. CAM HATALARI.....	24
4.1. Gaz Kapanımları - Habbeler	24
4.2. Katı Madde Kapanımları.....	25
4.3. Diğer Kapanımlar.....	26
4.4. Cam Hatası Analizleri	26
5. CAM ERGİTME FIRINLARI	28
5.1. Camın Ergitilmesi	28
5.2. Cam Fırınlmasının Sınıflandırılması	31
5.2.1. Pota fırınları	31
5.2.2. Sürekli fırınlar	32
5.2.3. Rejeneratif cam fırınlarının yapısı	37
6. REFRAKTERLER.....	39
6.1. Refrakterlerin Tarihçesi.....	39
6.2. Refrakter Malzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	39
6.2.1. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma	41
6.2.2. Kimyasal karaktere göre sınıflandırma	41
6.2.3. Hammadde orjinine göre sınıflandırma	43
6.2.4. Bileşen sayısına göre sınıflandırma	43
6.2.5. Ergime noktasına göre sınıflandırma	43
6.3. Alümina-Silikat Refrakter Malzemeler	43
6.3.1. Yüksek alümina.....	45
6.3.2. Şamot	46
6.3.3. Silika	46
6.3.4. İzolasyon ateş tuğlaları.....	47
6.3.5. Mullit.....	47
6.3.6. Zirkon ve Zirkonya	47
6.4. Bazik Refrakterler	48
6.4.1. Magnezit	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.4.2. Magnezit-Krom.....	49
6.4.3. Forsterit.....	49
6.4.4. Dolomit.....	50
7. CAM ERGİTME FIRIN REFRAKTERLERİ.....	51
7.1. Camla Temas Eden Refrakterler.....	51
7.2. Üst Yapı Refrakterleri.....	52
7.3. Ergitme Havuzu Kemerli Refrakterleri.....	53
7.4. Rejeneratör Bölgesi Refrakterleri.....	54
7.5. Çalışma Havuzu ve Forehearth Refrakterleri.....	55
8. MATERYAL VE METOD.....	57
9. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
9.1. Kimyasal Analiz Sonuçları.....	61
9.2. Kristalografik İçerik Sonuçları.....	62
9.3. Bazı Fiziksel Özellikler.....	63
9.4. Gözenekten Dışarı Sızıntı Sonuçları.....	63
9.5. Taş Dökme İndeksi (Stoning Test).....	64
9.6. Dinamik Korozyon Testi.....	70
9.7. Kabarcıklanma Hızı Testi (Blistering Test).....	71
9.7.1. Le Pontet blistering test.....	71
9.7.2. Pota kabarcıklanma testi (Crucible Blistering Test).....	72
10. EKONOMİK ANALİZ.....	76
11. SONUÇLAR.....	79
12. ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. AB üyesi ülkelerin cam üretim dağılımı	5
3.1. Sıcaklık-özgül hacim ilişkisi	8
3.2. Ergimiş silika ve üç silika camın viskozitelerinin sıcaklıkla olan değişimi	9
3.3. SiO ₂ (silika) tetrahedrasının şematik görüntüsü	11
3.4. SiO ₂ 'nin kristal ve amorf yapısı	11
5.1. Eriyik cam ve harman tabakasının ilişkisi	29
5.2. SiO ₂ ile Na ₂ CO ₃ taneciklerinin katı hal reaksiyon modeli	30
5.3. Ergime sürecinin şematik gösterimi	31
5.4. Pota fırını kesit gösterimi	32
5.5. Reküperatörlü fırın yan kesiti	33
5.6. Reküperatörlü fırın üstten görünüm	33
5.7. Rejeneratif hava ön ısıtma ile reküperatif hava ön ısıtma arasındaki teorik enerji tasarrufu	34
5.8. Yandan ateşlemeli fırın kesiti	35
5.9. Arkadan ateşlemeli cam fırın kesiti	36
5.10. Elektrikli Fırın Kesiti	37
5.11. Rejeneratif cam ergitme fırını	38
6.1. Sektörlere göre refrakter kullanım oranları	40
6.2. Al ₂ O ₃ – SiO ₂ faz diyagramı	44
6.3. ZrO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ faz diyagramı	48
7.1. Cam ergitme fırını taban tuğlalarının şematik kesit görüntüsü	52
7.2. Cam ergitme fırını üst yapı tuğlalarının şematik kesit görüntüsü	53
7.3. Cam ergitme fırını kemer tuğlalarının şematik kesit görüntüsü	54
7.4. Rejeneratörde kullanılan checker tuğlalar	55
7.5. Forehearth refrakter örneği	56
9.1. Refrakter kaynaklı hataların dağılımı	59
9.2. Refrakter kaynaklı taş hatalarına sahip cam bardak ürünler	60
9.3. Fıska hatalarına sahip cam bardak ürünler	60
9.4. Alfa beta yüksek alümina (Jargal) ve AZS (ER1681) refrakterlerinin korozyon-sıcaklık grafığı	62
9.5. AZS ve alfa beta yüksek alümina refrakterlerin gözenekten sızıntı testi görüntüleri	64
9.6. AZS (ER1681) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.7. AZS (ER1681) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü, AZS refrakter numunesi ile cam arayüzeyinin SEM görüntüsü refraktere camsı fazın nüfuzunu gösteriyor	66
9.8. AZS (ER1681) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü	66
9.9. AZS (ER1681) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü, AZS refrakter numunesi ile cam arayüzeyinin SEM görüntüsü refraktere camsı fazın nüfuzu görülüyor	67
9.10. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü	67
9.11. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü, alfa beta yüksek alumina refraktere camın nüfuz etmediğini gösteriyor.....	68
9.12. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü	68
9.13. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü.....	69
9.14. Alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER1681) numunlerinin mikroskop altındaki görüntüleri.....	69
9.15. A fırını cam numunesiyle yapılan dinamik korozyon testi sonuçları, benzer sonuçlar göstermektedir	70
9.16. C fırını cam numunesiyle yapılan dinamik korozyon testi sonuçları, benzer sonuçlar göstermektedir	71
9.17. 1100°C'deki AZS refrakter numunesinin kabarcıklaşma testi sonuçları	73
9.18. 1100°C'deki JARGAL refrakter numunesinin kabarcıklaşma testi sonuçları	73
9.19. 1300°C'de AZS numunenin kabarcıklaşma testi sonuçları.....	73
9.20. 1300°C'de JARGAL numunenin kabarcıklaşma testi sonuçları.....	74
9.21. Zirkonyanın sıcaklık ile değişen mikroyapısının şematik görünümü	75
10.1. 150 ton/gün kapasiteli bir zücaciye fırınının çalışma havuzu ve forehearthlarının şematik üstten görünümü	76
12.1. Kampanya ömrünü tamamlayan bir zücaciye fırınında çalışma havuzu AZS kanal taşlarının fırının durdurulması sonrası görünümü, tekrar kullanılamayacak durumda olduğu görülüyor.....	81
12.2. Alfa beta yüksek alumina kullanılmış bir fırının kanal taşlarının kampanya ömrü sonrası görünümü, tekrar kullanılabilir durumda olduğu görülüyor	82
12.3. Alfa beta yüksek alumina kullanılmış bir fırının kanal taşlarının kampanya ömrü sonrası görünümü, tekrar kullanılabilir durumda olduğu görülüyor	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Çeşitli sıvıların ergime noktasındaki viskoziteleri (Rawson, 1967: 3).....	7
3.2. Basit cam yapıcı sistemler.....	10
3.3. Cam üretiminde kullanılan bazı oksitlerin sınıflandırılması	11
3.4. Curuf analiz örneği.....	20
3.5. Renksiz cam reçete örneğinin kimyasal analiz sonucu	22
6.1. Alümina içeriğine göre alümina silikat refrakterlerin sınıflandırılması	44
6.2. Bazik refrakter tuğlaların bileşimi ve özellikleri.....	49
8.1. A ve C fırını cam kompozisyonları analizi.....	57
9.1. Alfa beta yüksek alümina ve AZS refrakter numunelerinin XRF metodu ile yapılan kimyasal analiz sonuçları	61
9.2. Alfa beta yüksek alümina ve AZS refrakter numunelerinin kantitatif faz analizi sonuçları.	62
9.3. Bazı fiziksel özellikler.....	63
9.4. Yığın yoğunluğu sonuçları	63
9.5. Gözenekten dışarı sızıntı sonuçları, alfa beta yüksek alümina AZS numuneye göre 60 kat düşük gözenekten dışarı sızıntı göstermiştir	64
9.6. Taş dökme indeksi sonuçları	65
9.7. A ve C fırını camları ve refrakter numuneleriyle yapılan kabarcıklanma testi sonuçları	72
10.1. AZS ve alfa beta yüksek alumina refrakterlerin nakliye dahil maliyet kıyaslamaları.....	77
10.2. Cam hataları nedeniyle kaybedilen cam tonajının yıllara göre değişimi	77
10.3. Fırın kampanya ömrü boyunca cam hataları yüzünden gerçekleşen ciro kaybı.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

T _g	Camın geçiş sıcaklığı
T _f	Kristaller için dönüşüm sıcaklığı
°C	Santigrat derece

Kısaltmalar**Açıklama**

AZS	Alumina zirkon silikat
Jargal	Alfa beta yüksek alumina refrakter
ER 1681	Alumina zirkon silikat refrakter
C.R.E.E.	Centre de Recherches et Detudes Europeen
Exudation Test	Gözenekten dışarı sızıntı testi
Stoning Test	Taş dökme indeksi
Blistering Test	Kabarcıklanma testi
Crucible Test	Pota kabarcıklanma testi

1. GİRİŞ

Cam üretiminde verimsel kayıpların önüne geçmek hem maliyet açısından hem de kaynakların etkin kullanımı konusunda önemli bir durumdur. Bu sebepten, yapılacak her türlü iyileştirme ve geliştirmeler fevkalade katkılar sağlar. Cam kaynaklı hatalar da verimsizlik üzerinde kritik öneme sahiptir. Refrakter ile olan teması sonucunda karşımıza çıkan hatalar da cam kaynaklı hatalar içerisinde yaklaşık %50 oranında etkiye sahiptir. Hal böyle olunca, refrakter malzeme seçimi üzerine eğilmek oldukça makuldür.

Hali hazırda kullanılan Alumina Zirkon Silikat (ER 1681) tip refrakter yaklaşık %21 oranda camsı faza sahip olduğundan yüksek sıcaklık altında bu fazın cam eriyiğe karışması cam kaynaklı sorunlara sebebiyet verir. Önerilen Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) tip refrakter malzeme %2 oranda camsı faza sahip olup verimsizliğe minimal etkide bulunur (C.R.E.E., 2018). Taş, fiska, habbe adı verilen tüm bu cam kaynaklı hatalar toplam verim üzerinde ortalama %0,5 etkide bulunduğu düşünülürse ve ayrıca sürekli yığınsal üretim süreçleri göz önüne alınırsa günlük kayıplar oldukça yüksektir. Alfa beta yüksek alüminali refrakter kullanımı sayesinde minimal düzeye çekilecek olan cam kaynaklı hatalar maliyet açısından bir hayli katkı getirecektir. Refrakter malzeme seçimi hususunda gerekli olan yöntem ve metodlar mevcut çalışma dahilinde de ışık tutulmuştur. Bir diğer avantaj ise, firma bünyesinde kullanılan cam kompozisyonu ile gerçek zamanlı refrakter-cam ilişkisinin gözlemlenecek olmasıdır.

Bu çalışmanın amacı; 7-10 yıl arasında kampanya ömrü olan ve %85 verimle çalışan bir züccaciye fırınının verim kayıplarının %0,5'i taş ve fiska hatalarından olduğu düşünüldüğünde, hatanın azaltılması sonucu getireceği verim daha net anlaşılmaktadır. Fırının devreye alınmasından itibaren karşılaşılan taş ve fiska hataları göz önüne alındığında taş hataları ile %0,61 oranında karşılaşıldığı görülmüştür. Yapılan hata analizleri sonucu mamüldeki taş hatasının AZS kökenli olduğu tespit edilmiş fakat tam olarak hangi bölgeden geldiği anlaşılamamıştır. Bunun nedeni fırının ergitme havuzu, çalışma havuzu ve forehearth bölgelerinde AZS kullanılmasıdır. Cam hatalarından dolayı atılan ürünler düşünüldüğünde kullanılan refrakterlerin JARGAL tipi refrakter ile değiştirilmesiyle fırın kampanya ömrü süresince yaklaşık 1 911 800 Euro kaybın önüne geçilmesi planlanmaktadır.

Öncelikle, AZS ve Alfa Beta Yüksek Alumina tip refrakter malzemelerden numuneler tedarik edilmiştir. Sonrasında, temsili cam numuneleri firma bünyesinden alınmıştır. Alınan cam numunelere XRF analizi uygulanarak kimyasal içerikleri bir kez daha teyid edilip, temin edilen refrakter numunelerin XRD analizi ile kristalografik içerikleri tespit edilmiştir. Refrakter

malzemelerin fiziksel özellikleri açısından değerlendirilebilmeleri için bağıl yoğunluk, sert kırma mukavemeti ve yük altında refrakterlik hususları kıyaslanmıştır. Temel refrakter kıyasları yapılması sonrasında cam ile olan ilişkiyi ortaya koyabilmek adına eksüdasyon testi, taş dökme indeksi ve blistering testleri uygulanmıştır. Bu aşamalarda SEM mikro yapı görüntülemeleri alınarak ilgili ara yüzlerdeki durumlar tespit edilmiştir. Tüm bu analitik değerlendirmeler neticesinde hedeflenen çıktıların eldesinin olup olmadığına bakılacak ve nihai tablo ortaya konulmuştur.

Çalışma kapsamında, refrakter tedarikçi firması olarak asırlık geçmişe sahip Saint Gobain ile dış hizmet hususları paylaşılmıştır. Firmanın Fransa'da yerleşik Centre de Recherches et Detudes Europeen (C.R.E.E.) Laboratuvarları bünyesinde bulunan ekipman/teçhizat konularında kullanım sağlanmıştır.

2. CAM HAKKINDA

Cam meslekten olmayanlar için transparan, katı, kolay kırılan bir malzemedir. Aslında bazı cam türleri, özellikle bakır içerikli camlar ve metalik camlar görünür spektrumda opaktır. Ayrıca, kurşun geçirmez camlar gibi bazı cam türleri de oldukça mukavemetlidir. Cam, kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşturulmuş bir eriyiğin kristallenmeden soğutulmasıyla oluşan inorganik bir malzemedir. Camın en çok rastlanan diğer tanımı ise 1945 yılında ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından “Kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergitme ürünüdür” şeklinde yapılmıştır. Son dönemlerde tekniklerin sürekli gelişmesiyle birlikte camların sadece ergitme yöntemiyle değil, sol-jel, reaktif püskürtme ve buhar biriktirme gibi yöntemlerle de üretilmektedir. Çeşitli yöntemlerle üretilen camların, yoğunlukları, mekanik özellikleri, termal özellikleri benzerdir (Varshneya, 2006: 17-18).

Cam, diğer malzemelerle kıyaslandığında emsali görülmemiş bir şekilde dünyayı değiştirmiş fakat çoğu zaman göz ardı edilmiştir. Cam kelimesi Ortaçağ Latincesinde parlak ve saydam malzemeleri isimlendirmek için kullanılan *glaesum* kelimesinden türetilmiştir. Cam malzemeleri adlandırmak üzere yaygın olarak kullanılan diğer ifadeler arasında, Latince kaynaklı *vitreous* (vitroz) ve Yunanca kaynaklı *amorphe* (bir formu ya da şekli olmayan) kelimesinden türetilen *amorphous* (amorfl) yer alır (Mauro, 2018, sözlü görüşme).

2.1. Camın Tarihçesi

Cam üretiminin (ilkel cam hamuru veya yarı saydam cam ya da fayans) başlangıcı M.Ö.16. yüzyıl sonlarına doğrudur ve cam teknolojisi açısından oldukça önemli bir aşamadır. İlk keşfedilen cam kapların Kuzey Mezopotamya’da Mittanni Krallığı’nda, “iç kalıplama” yöntemiyle küçük şişe, bardak, kadeh olarak üretilmiştir. Bilinen en eski cam ürünleri, M.Ö. 2500’den kaldığı düşünülen Mısır cam boncuklarıdır. Araştırmacılar cam malzemelerin Mısır’dan önce Kuzey Mezopotamya’da özellikle Hurri Mitanni bölgesinde yapıldığını öne sürmektedirler. Ham maddesi kum, soda ve kireç taşından oluşan cam, ilk önceleri masif kütleler halindeydi. Şekilli camların daha sonra yapıldığı düşünülmektedir. Cama şekil verme işleminde bazı aşamalar vardır. Çamur ya da tahta kalıbın etrafına eriyik camın sarılıp, soğuduktan ve kalıbın şeklini aldıktan sonra kalıbın çıkarılmasıyla şekilli camların üretimi gerçekleştirilmekteydi. Cam yapımında kullanılan hammadde reçete bilgilerini içeren tabletler, ilk kez “Asurbanipal Kitaplığı” denilen arşiv (M.Ö. 668-627) de bulunmuştur. Leo Oppenheim, bu tabletleri değerlendirip yayınlamıştır. Boğazköy’de bulunmuş olan bazı tabletler Hititler’in cam üretimiyle ilgilenmiş

oldukları kanısına vardırılmaktadır. Bu çivi yazılı belgeler cam yapımında kullanılan ham maddelerin karşılıkları olan bazı kelimeleri içermektedir. Uluburun Batığı M.Ö. 1300'lerdeki cam ticareti ile ilgili kanıtlar ortaya koyması bakımından oldukça önemlidir. Yük kısmında bulunan 175 adet disk biçimli cam külçe şimdiye kadar bulunan en eski cam külçelerdir. Camlar turkuaz, kobalt mavisi, eflatun ve kehribar renklerindedir. Bu camlar Geç Bronz Çağı'ndaki cam üretim merkezleri ve işlenmemiş durumdaki cam ticareti hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Kobalt mavisi cam külçelerin kimyasal analizi, bu külçelerin kimyasal olarak Mısır'ın 18. hanedan döneminde üretilen ufak cam şişelerde kullanılan cam ile aynı özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Yunanistan'daki Miken yapımı plaket biçimli boncuklarda yine aynı cam tespit edilmiştir. Böyle bir tespit her iki gruba ait malzemenin ham maddesi durumundaki camın aynı kaynaktan elde edildiğini göstermektedir. Bu etkili ticaret ağının bir parçası olan Hititler de büyük olasılıkla bu gibi külçe camları alıp, eriterek, cam eşya üretiminde kullanıyor ya da bu konuda uzmanlaşmış Suriye ve Filistin'den üretilmiş cam eşya satın alıyorlardı (Coşkun, 1997).

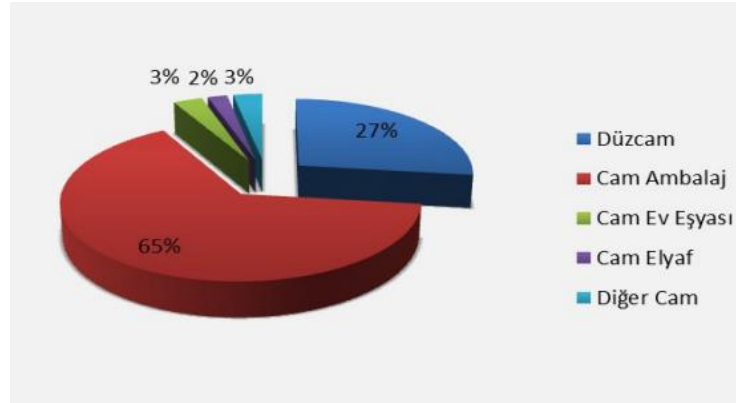
Günümüzde cam hayatımızın her alanında karşımıza çıkmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte hem kompozisyonlar zaman içerisinde değişmiş hem de kullanım alanı artmıştır. Otomotiv, inşaat, ambalaj enerji endüstrisi gibi birçok alanda karşımıza çıkan camlar hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir.

2.2. Cam Endüstrisi

Dünyadaki cam sektörü ekonomik gelişmelere de bağlı olarak yılda ortalama %2-4 düzeyinde büyüme göstermektedir. Dünya cam üretiminin yaklaşık 180 milyon ton üzerinde olduğu, değer olarak da 130-140 milyar\$ düzeyinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu üretimin %45'ini cam düzcam, %44'ünü cam ambalaj, %11'ini cam ev eşyası, %3'ünü cam elyaf ve %10'unu diğer camlar oluşturmaktadır (Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği [TOBB], 2012).

Dünyadaki toplam üretimin % 30'u Avrupa, % 34'ü Asya, % 29'u ABD ve % 7'sinin de diğer ülkelerde gerçekleştiği bilinmektedir. Dünya cam ve cam mamulleri ithalatında Çin, ABD, Almanya, başı çeken ilk üç ülkedir; ihracatta ise yine aynı dönemde ilk üç ülke Çin, Almanya ve Japonya'dır (Ankara sanayi odası [ASO], 2014).

Şekil 2.1.'de Standing Committee of the European Glass Industries (CPIV) tarafından hazırlanan Avrupa Birliği (AB) üyesi ülkelerin cam üretim dağılım grafiği verilmiştir.



Şekil 2.1. AB üyesi ülkelerin cam üretim dağılımı (CPIV, 2013).

Cam ürünler inşaat, otomotiv, beyaz eşya, gıda, içki, meşrubat, ilaç, kozmetik, turizm, mobilya, boru, elektrik ve elektronik, enerji gibi birçok sektöre girdi veren temel sanayi alanlarından biridir ve ülke ekonomisi açısından oldukça önemlidir. Türkiye cam sektörü yaklaşık 2,3 milyar ABD Doları düzeyindeki üretim değeri ve yaklaşık 20 bin civarında çalışan sayısı ile üretim girdilerinin tamamına yakını yurtiçinde sağlayan, yüksek kapasite ile çalışma zorunluluğu olan bir sektördür. Cam üretiminde en önemli hammaddeler silis kumu, soda, dolomit, kalker hammaddeleridir. Ülkemizin cam üretiminde kullanılan hammaddeler yönünden zengin olması sebebiyle Türk Cam Sektörü büyük bir oranda yerli hammadde kullanmaktadır. (ASO, 2014)

Ülkemizin toplam cam üretim kapasitesi yıllara göre değişiklik göstermekle birlikte 3,5 milyon tondur. Cam ve cam ürünleri sanayi sektörü; Türkiye'nin en büyük 1000 Sanayi Kuruluşu listesindeki 10 kuruluş ve Türkiye'nin en büyük 500 şirketi listesindeki 4 şirket tarafından temsil edilmektedir (TOBB, 2012).

Türk Cam Sektöründe üretilen başlıca ürünler aşağıdaki gibidir:

- Düzcamlar
- Düzcam (Float cam+Buzlu cam)
- Züccaciye
- Cam Ambalaj
- E-Cam
- Diğer camlar

Türk cam sanayisinin en çok ihraç ettiği ürünler arasında züccaciye ürünleri, süs ev eşyaları, düzcam ve fiberler bulunmaktadır. Türkiye'nin en çok ihracat yaptığı ülkeler ise, Almanya, İngiltere ve İtalya'dır. Türk cam sanayisindeki üretim kapasitesinin ve ürün çeşitliliğinin artışı ile büyüyerek ilerlemeye devam etmektedir (ASO, 2014).



3. CAM VE CAMLAŞMA

Elementlerin ve bileşiklerin büyük çoğunluğu uygun sıcaklığa ısıtılmasıyla, suya yakın viskoziteli olan sıvıları oluştururlar (Çizelge 3.1). Bu sıvılar donma noktalarına kadar soğutulduklarında hızla kristallenerek katılaşır. Çizelge 3.1’de alt kısımlarda gördüğümüz SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ve BeFe_2 viskoziteleri yüksek olan sıvılar oluşturur ve bu sıvıların atom veya molekülleri fazla hareketli olmadığından çok yavaş kristallenirler. Eğer kristallenme hızı yeterince yavaş ise, eriyiği donma noktasının altındaki bir noktaya kadar kristallenme olmaksızın soğutmak mümkündür. Kristallenme süresince eriyiği oluşturan iyon ve moleküller yapı içerisinde yeniden düzenlenirler. Soğutuldukça viskozitesi artan eriyik, mekanik özellikleri bakımından elastik bir katı halini alır ve bu katı malzeme cam olarak adlandırılır (Vogel, 1985).

Çizelge 3.1. Çeşitli sıvıların ergime noktasındaki viskoziteleri (Rawson, 1967: 3).

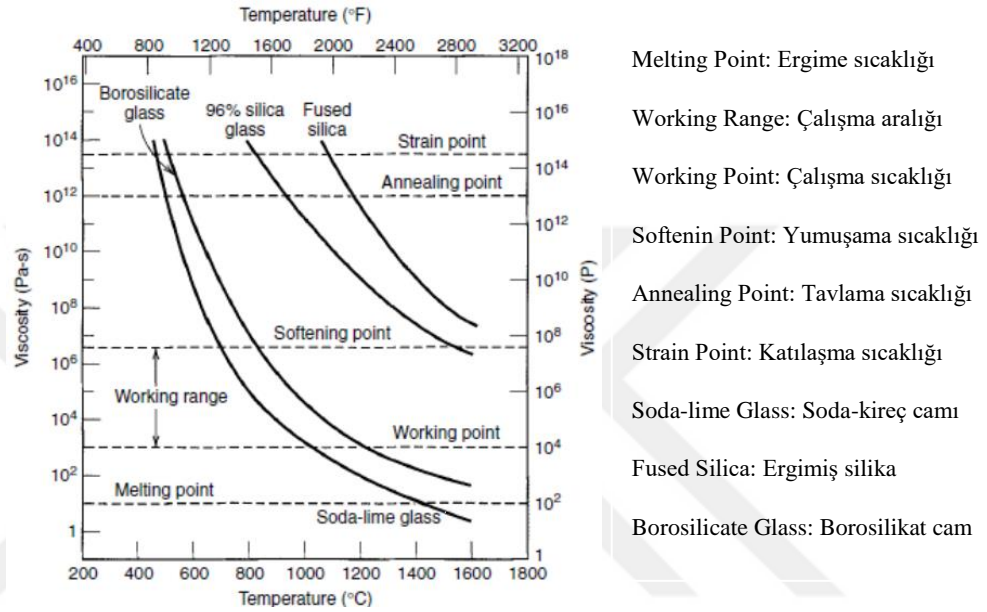
Madde	Ergime Sıcaklığı (°C)	Viskozite (poise)
Su	0	0.02
LiCl	613	0.02
CdBr ₂	567	0.03
Na	98	0.01
Zn	420	0.03
Fe	1535	0.07
As ₂ O ₃	309	106
B ₂ O ₃	450	105
GeO ₂	1115	107
SiO ₂	1710	107
BeF ₂	540	106

3.1. Cam Dönüşümü

Ergitildikten sonra cam oluşturan malzemelerin, sıvı, kristal ve camsı formları arasındaki ilişki Şekil 3.1’de verilen hacim-sıcaklık grafiği ile açıklanabilir. Bir sıvının a noktası ile gösterilen başlangıç noktasından itibaren soğutulması ile özgül hacmi a-b çizgisi boyunca azalır. Eğer eriyik kristallenmeden soğumaya devam ederse, hacimde ani bir değişme görülmez ve hacim b-e çizgisi boyunca azalır. Maddenin b ve e noktaları arasındaki hali aşırı soğutulmuş ya da supercooled olarak isimlendirilir (Jones, 1956).

1014,5 olduğu sıcaklık, gerilim noktası (strain point), 1013,4 olduğu sıcaklık ise tavlama noktası (annealing point) olarak ifade edilir (Kocabağ, 2002).

Bazı camlar için viskozite-sıcaklık eğrileri Şekil 3.2’de verilmiştir. Viskozite ekseninde, camın üretimi ve işlenmesiyle ilgili önemli birkaç nokta işaretlenmiştir.



Şekil 3.2. Ergimiş silika ve üç silika camın viskozitelerinin sıcaklıkla olan değişimi (Shand, 1968).

3.2. Cam Yapıcı Sistemler

En önemli cam yapıcılar SiO_2 , B_2O_3 ve P_2O_5 olup, günümüzde kullanılan birçok ticari cam bu oksitlerden yapılır. Bu oksitler tek başlarına cam oluşturabilir, ayrıca bileşimine çeşitli oksit ilaveleri ile de çeşitli camlar elde edilebilir. Bazı basit cam yapıcı sistemler ve ergime noktaları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Basit cam yapıcı sistemler (Rawson, 1980: 7).

Materyal	Ergime Noktası (°C)
Se	490
SiO ₃	1996
B ₂ O ₃	723
GeO ₂	1389
As ₂ O ₃	551-582
P ₂ O ₅	695-853
ZnCl ₂	591
BeF ₂	823
As ₂ S ₃	583
Toluene	178
Ethanol	156
Glycerol	186

3.3. Camın Yapısı

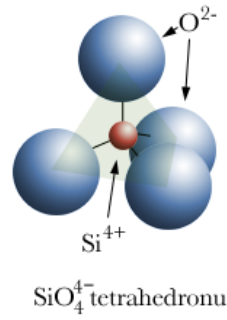
Cam yapısıyla ilgili çok sayıda teori geliştirilmiştir. Goldschmidt'in yarıçap oranı kriteri, Zachariasen'in serbest ağyapı modeli bunlardan bazılarıdır. Her ikisi de koordinasyon numarası ilkesine dayanır. En yaygın kabul gören teori Zachariasen'in serbest ağyapı modelidir (Varshneya, 2006).

Kristal kimyası ve kurallarının camlar içinde de geçerli olduğunu kabul edilmiştir. Cam oluşum kuralları şöyledir:

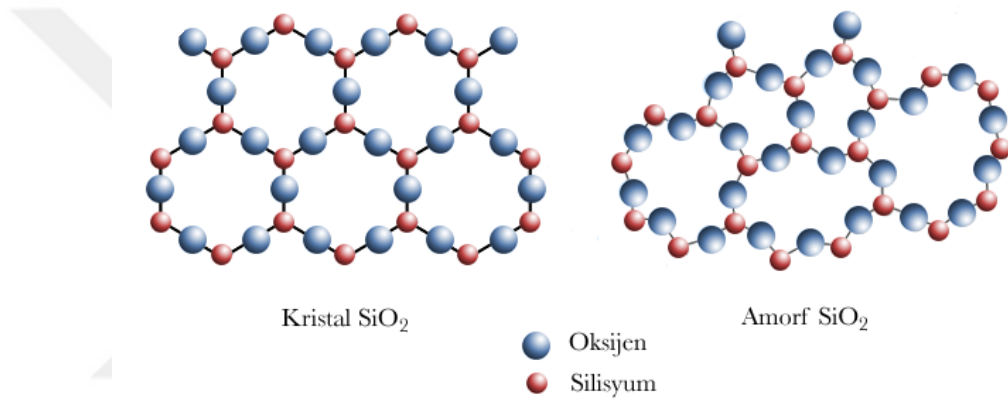
- i. Hiçbir oksijen atomu iki katyondan daha fazlasına bağlanamaz.
- ii. Katyon koordinasyon numarası küçük olup 3 veya 4'tür.
- iii. Oksijen polihedra kenar ve yüzeyleri değil, köşeleri paylaşır.
- iv. 3D ağlar için en az 3 köşe paylaşılmalıdır.

Bu şartlara uygun olan oksitler, cam oluşturmak için gerekli ağ yapılanmasını meydana getirebilirler ve bu sebeple de ağ yapıcı olarak adlandırılırlar (Varshneya, 2006).

Camların yapısından her ne kadar düzensiz olarak bahsetsek de, rastgele bir düzen mevcuttur. Günlük hayatta kullandığımız cam eşyaların temelini oluşturan SiO₂'yi inceleyecek olursak eğer, temel cam yapıcı silisyumdioksit (SiO₂) ait atomların dizilimi kristal yapı ve amorf yapı olarak Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de görülmektedir. Kristal yapıdaki SiO₂, her bir silisyum atomuna dört oksijen atomunun bağlandığı tetrahedron simetrisi gösterir (Varshneya, 2006).



Şekil 3.3. SiO_2 (silika) tetrahedrasının şematik görüntüsü (Shelby, 2005).



Şekil 3.4. SiO_2 'nin kristal ve amorf yapısı (Shelby, 2005).

3.4. Cam Yapısını Meydana Getiren Oksitler

Oksit camların bileşimine giren oksitler, cam yapımındaki işlevlerine göre üç gruba ayrılırlar. İlk grup cam yapıcılar olup, camın oluşması için olmazsa olmazlardır. İkinci grup ara oksitlerdir. Üçüncü grup ise cam oluşumunu kolaylaştıran oksitler yani tadil edicilerdir. Çizelge 3.3'de cam bileşimindeki oksit sınıflandırması görülmektedir (Kocabağ, 2002).

Çizelge 3.3. Cam üretiminde kullanılan bazı oksitlerin sınıflandırılması (Kocabağ, 2002).

Cam Yapıcılar	Ara Oksitler	Düzenleyiciler
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_3	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO
P_2O_5		CaO
V_2O_5		SrO
As_2O_3		Na_2O
		K_2O

Cam yapıcılar, camlaşma sırasında iskeleti oluşturan oksitlerdir. Düzenleyiciler, iskeleti oluşturan cam yapıcıların erimelerini kolaylaştırmak amacı ile eklenen eriticilerdir. Ara oksitler ise, camın kimyasal dayanımı, kırılma indisi, dielektrik özelliklerini etkileyen katkılardır (Kocabağ, 2002).

3.5. Camların Sınıflandırılması

Çok farklı kimyasal sistemlerde cam yapımı mümkün olmakla birlikte, piyasada en yaygın olarak üretilen camlar SiO_2 ve B_2O_3 esaslı camlardır. En yaygın kullanılan camlar şöyle sıralanabilir;

- Silika camı – SiO_2
- Su camı – $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$
- Züccaciye, düzcam, cam ambalaj – $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$
- Kristal camı – $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$
- Isıya dayanıklı camlar - $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- Alkalisi düşük camlar – $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

3.6. Soda-Kireç Camı

Piyasadaki camların büyük bir yüzdesi soda-kireç camlarından oluşur. Bu camların kompozisyonunda temel olarak % 71-73 SiO_2 , % 12-14 Na_2O ve % 10-12 CaO 'dir. Sabit bir reçetesi olmamakla birlikte ihtiyaca göre oksitlerin oranları değiştirilebilir.

CaO ve Na_2O soda-kireç camların yumuşama noktasını düşürerek şekillendirilmesini kolaylaştırır. Bu cam kompozisyonu züccaciye ürünlerinde, cam ambalaj üretiminde, düzcamlarda ve çeşitli aydınlatma ürünlerinde kullanılır.

3.6.1. Borosilikat cam

Borosilikat camlarının kimyasal kompozisyonunda, silisyum dioksitin yanında önemli oranda bor oksit bulunur. B_2O_3 cam yapıcı olmasının yanında, SiO_2 için ergitici görevi alır. Isıl genişleme katsayısı düşük ve kimyasal direnci yüksek olan bu camlar, ısıya dayanıklılık gerektiren züccaciye ürünleri, laboratuvar aletleri gibi ürünlerin üretiminde kullanılırlar (Kocabağ, 2002: 49).

3.6.2. E-Camı

Alkali oksit içermeyen (en fazla %1 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) kalsiyum alüminyum borosilikat camdır. Yaygın olarak cam elyaf yapımında kullanılırlar. E-Camı $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ esaslı bir kimyasal bileşime sahiptir. Kullanım yerine göre değişmekte birlikte

kompozisyonlarında %50-55 SiO₂, %7-12 B₂O₃, %15-20 CaO, %2-5 MgO, %13-15 Al₂O₃ ve %0-1 alkali oksit barındırırlar (Kocabağ, 2002: 60).

3.6.3. Kristal camı

Yapısında kurşun veya potasyum oksit içeren camlardır. Kristal camları çok saf ve renksiz olup, optik özellikleri yüksektir. %24'den fazla PbO içeren camlar kristal cam sınıfına girerler. Bu camlar yüksek elektrik direncine sahiptirler. Dekoratif amaçlı süs eşyası ve züccaciye üretiminde kullanılan kristal camlar, son yıllarda kurşunun çözünerek insan sağlığına zararlı toksik etkiler ortaya çıkarması nedeniyle tartışma konusudur. Bu nedenle kurşunsuz kristal camlara dair araştırmalar ve yönelmeler artmıştır (Kocabağ, 2002: 48).

3.7. Cam Yapımında Kullanılan Hammaddeler

Cam fırınlarında kullanılan refrakter malzemelerden bahsetmeden önce, fırın içindeki refrakter tuğlalarla etkileşimi daha iyi anlamak bakımından cam oluşumunda kullanılan belli başlı hammaddeler hakkında bilgi vermek gereklidir.

Cam yapı olarak oksit karışımıdır. Bu oksitlerin bir kısmı oksit formunda iken, bir kısmı karbonat, sülfat ve nitrat bileşikleri halinde harman içinde bulunur. Çoğu hammadde iki veya daha fazla oksitten meydana gelir. Bu sebeple istenilen cam kompozisyonunu elde etmek için belirli oranlarda harman reçetesine karıştırılmaları gerekmektedir (Orhon, 2012).

Cam kompozisyonunu meydana getirirken sadece doğal hammaddeler değil, soda gibi solvay prosesi ile üretilen yapay hammaddelere de ihtiyaç vardır. Cam üretiminde erime güçlüğü meydana getirmeyen bir cam üretimi için kimyasal ve tane boyutu olarak uygun hammaddelerin seçilmesi oldukça önemlidir. Üretilen cam türüne göre seçilen hammaddelerin spesifikasyonlarında belirli değişiklikler olabilir. Belirli bir cam kompozisyonu üretilmek istendiğinde hammadde seçiminde aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir.

- Hammaddelerin saha stok miktarlarının yeterliliği
- Hammadde kaynağının üretim noktasına yakınlığı
- Hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin üretime ve ürüne uygunluğu ve tedarik aşamasında süreklilik arz etmesi
- Maliyetinin uygun olması

Harmanı oluşturan hammaddelerin ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine direkt etkisi vardır. Bu bakımdan kimyasal kompozisyon, tane boyut ve dağılımı, nem oranı hammadde seçiminde çok önemlidir.

3.7.1. Silis

Ticari olarak üretilen soda kireç silis, ısıya dayanıklı borasilikat ve elyaf camlarında kullanılan ana oksit SiO_2 , silis kumu da ana hammaddedir. Doğada kum formunda bulunabildiği gibi kuvars, kumtaşı veya kuvarsit taşı olarak bulunabilir. Ergime sıcaklığı 1710°C 'dir. Kalite bakımından ideal bir silis kumunda SiO_2 miktarının en yüksek değerinde, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi safsızlıkların en düşük değerinde olması istenir. Fiziksel olarak ise silis kumunun tane boyutunun - 0,5mm ile +0,074 mm arasında olması istenir (LAV Eğitim Notları, 2018).

Camın ana hammaddesi olan SiO_2 ;

- Ergime sıcaklığını yükseltir.
- Ergitilmiş haldeki camın akışkanlığını azaltır.
- Asitlerin etkisine karşı camın direncini artırır.
- Camın mekanik mukavemetini artırır.
- Camın termik şoka, yani ısı farklılıklarına karşı dayanıklılığını artırır.
- Camın çalışma sıcaklığını artırır.
- Soğumuş haldeki cama, camsı özelliğini verir.

3.7.2. Soda

Soda, kimyasal bileşimi Na_2CO_3 olan, beyaz, kristalin, higroskopik bir hammaddedir. Ergime sıcaklığı 851°C dir. Harmanın ergimesi sırasında bu sıcaklığa ulaşıldığında soda ergimeye başlar ve silis taneciklerinin çevresini sararak ve sodyum silikatı oluşturarak karışımın ergimesini kolaylaştırır. Bu özelliğinden dolayı cam üretim terminolojisinde buna 'flaks oluşturucu' denir. Bu nedenle kumun ergimesi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (LAV Eğitim Notları, 2018).

- Ergimiş camın viskozitesini azaltır.
- Camın, ısıl genişleme katsayısını artırarak termal şoka olan direncini azaltır.
- Camın ergime derecesini düşürür.
- Camın kimyasal dayanıklılığını azaltır.
- Camın şekillendirilebilmesini kolaylaştırır.
- Mekanik dayanıklılığı azaltır.

Soda-kireç-silis camında soda miktarı artırıldığında, camın suya karşı olan kimyasal direnci de artar (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.3. Kalker

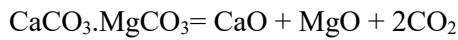
Kimyasal bileşiminde yüksek oranda CaCO₃ içeren kayalara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Tane boyutu -2 mm ile +0,074 mm arasında tercih edilir. Kalsiyum oksit'in camda %12,83 ün üzerinde bulunması, camın şekillendirme sırasındaki çalışma aralığını daraltır ve cam fırınlarında harman ergimesini zorlaştırır. Bu durum camda, çil, habbe, damar gibi cam hatalarına sebebiyet verir (LAV Eğitim Notları, 2018).

Cam yapımında kalker kullanımı;

- Camın ergime sıcaklığını yükseltir.
- Camın kimyasal dayanıklılığını artırır.
- Devitrifikasyon yani kristallenme sıcaklığını yükseltir.
- Camın mekanik dayanımını artırır.
- Camın yüksek sıcaklıktaki viskozitesini düşürür.
- Camın katılma hızını artırır, yani çalışma aralığını daraltır. Makineyle hızlı şekillendirmede olumlu etki yapar (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.4. Dolomit

Dolomit minerali teorik olarak %56 kalsiyum karbonat, %44 magnezyum karbonattan meydana gelir. Tane boyutu -2 mm ile +0,074mm aralığında tercih edilir. Dolomit ısıtıldığında içindeki magnezyum karbonat, 780°C civarında, CO₂ gazı çıkışı ile MgO e dönüşür. Sıcaklığın 900°C ye ulaşmasıyla CaCO₃ da benzer şekilde bozunarak, kalsiyum oksit-magnezyum oksit (CaO.MgO) haline dönüşür.



Cam bünyesine dolomitin katılmasının etkileri;

- Küçük miktarda dolomitin harmanda ergimeyi hızlandırdığı, ancak fazla kullanımında ise aksine ergimeyi zorlaştırdığı görülmüştür.
- Magnezyum oksit camın ergime sıcaklığını düşürerek, kristal büyüme hızını büyük ölçüde yavaşlatır.
- Camın devitrifikasyon yani kristallenme sıcaklığını dolayısıyla eğilimini düşürür.
- Camın viskozitesini kalsiyum oksit'e nazaran daha fazla arttırır, buna istinaden cama çabuk katılma özelliği kazandırır.
- Çalışma aralığını arttırır.

- Camın ısı genleşmesini azaltarak, termal şok direncini bir miktar artırır.
- Camın kimyasal dayanıklılığını artırır.
- Ürüne saflık kazandırır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.5. Feldspat

Feldspatlar alümina içeren tabii kaynaklardır. Harmana alümina kaynağı olarak ilave edilir. Ağırlıkça yüzde Al_2O_3 oranı cam şişe ve düz cam ürünlerde yaklaşık %1,5-2 dir. Cam elyaf üretiminde ağırlıkça %15'e kadar çıkabilmektedir. $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ (sodyumlu feldspat) ya da $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ (potasyumlu feldspat) genel formülü ile tanımlanmakta olup, düşük oranda CaO ve Bazen MgO içerirler.

Sodyum feldspatın % ağırlık olarak bileşimi: SiO_2 %68 - Al_2O_3 %19,5 - Na_2O %12

Potasyum feldspatın % ağırlık olarak bileşimi: SiO_2 %65 - Al_2O_3 %18 - K_2O %17

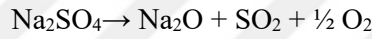
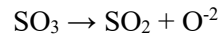
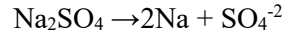
Feldspat seçiminde % Fe_2O_3 , % Al_2O_3 ve rutubet oranları çok önemli olup, fiziksel özelliklerde en önemli olan tane boyutunun mümkün olduğunca 0,5-0,074 mm arasında olması istenir.

Cam yapımında alüminyum oksit kullanılmasının etkileri;

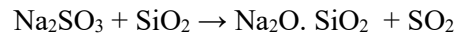
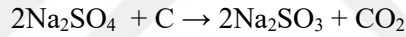
- Feldspat içerisinde bulunan alkaliler, camın ergime sıcaklığını düşürürler. Fırın içerisinde camın akışkanlığını artırdığı için afinyona yardımcı olur.
- Camın çizilmeye karşı direncini artırır, sertleştirir.
- Camın darbe direncini artırır.
- Camın ısı genleşme katsayısını düşürerek, termal şok direncini artırır.
- Camın kimyasal dayanıklılığını artırır.
- Camın kristallenme sıcaklığını düşürerek, devitrifikasyon ihtimalini düşürür.
- Camda viskoziteyi artırır. Camın çalışma aralığını genişletir, ama tavlama sıcaklığını değiştirmez.
- Camın refrakter malzemedeki aşındırıcı etkisini azaltır.
- Parlaklığı artırarak, camın şekillendirilmesi esnasında yüzeyin hızlı setleşmesini sağlayarak kalıp çizgisi hatasını önler.
- İçeriğinde sodyum oksit olması nedeniyle harman karışımında kullanılacak soda miktarının düşmesini sağlayacağından maliyet açısından olumlu etki yapar (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.6. Sodyum sülfat

Ergime sıcaklığına ulaşmış harmanda afınasyonu kolaylaştırması ile birlikte silis hammaddesinin ergimemesinden kaynaklanan köpüğünü önleyici madde olarak kullanılır. 884 °C de erir ve sıvı faza karışır.



Sodyum sülfatın indirgen bir ortamda ergime sırasındaki reaksiyonu:



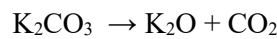
Camın yapımında sodyum sülfat kullanılması ile;

- Harmandaki mevcut karbonat eriyiğinin yüzey gerilimini düşürür. Sıvı fazdan kireç ve kum tanelerini daha iyi ıslatıp, daha çabuk çözünmelerine dolayısıyla harmanın hızlı ergimesine yardımcı olur.
- Tek başına kullanıldığında ise; 1400°C'de +2 değerlikli demiri, +3 değerlikli demire yükseltgeyerek, cam renginin berraklaşmasını sağlar. Dolayısıyla cam harmanının erime hızını artmasına katkı sağlar.
- Sodyum sülfatlı camlar, diğer cam tiplerine göre daha sert ve dayanıklıdır.
- Sülfatsız soda-kireç-silis camlarına oranla yumuşama noktaları daha yüksektir.

Nem çekici (hidroskopik) olduğu için kuru ve rutubetsiz ortamlarda korunmalıdır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.7. Potasyum karbonat

Flaks oluşturucu bir oksit olup genellikle kristal cam üretiminde kullanılır. Potasyum iyonunun çapının, sodyum iyon çapından daha büyük olmasından dolayı cam içindeki hareketliliği de azaltır. Bu nedenle potasyumlu camların çalışma aralığı daha geniş olup elektrik iletkenliği daha dūřüktür. Sodyum oksit yerine tamamen potasyum oksit kullanılması camda ergime güçlüğüne sebebiyet verir. En iyi sonuç sodyum oksit ve potasyum oksidin bir arada bulunduğu şartlarda sağlanır. Antimuantrioksit ile de birlikte kullanılabilir.

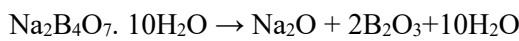


Cam yapımında Potasyum oksit kullanılmasının etkileri;

- Camın parlaklığını artırır.
- Camın viskozitesini artırır
- Afinyona yardımcı olur.
- Dekolorizan etkisi vardır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.8. Bor ve bor oksit

Bor oksit, ısıl genleşme katsayısının dūřük olması istenen cam tiplerinde kullanılması uygundur. Ateře dayanıklı olan Pyrex camlarda ağırlıkça %13,5 B₂O₃ vardır. Soda kireç camlarına az miktarda bor oksit ilavesi ile camın ergitilmesi ve işlenebilirliği artar. Cam eriyiğinin ağırlıkça % 0,23'ü ile % 0,5'i bor oksitten oluşabilir. B₂O₃ temin etmek için kullanılan iki hammadde sodyum borat (Na₂B₄O₇) ve borik asit (H₃BO₃)'tir. Sodyum borat, boraks anhidrit (Na₂B₄O₇) veya boraks hidrat (Na₂B₄O₇.10H₂O) hâlinde iki formda bulunur.



Cam yapımında Bor oksit kullanılmasının etkileri;

- Camın ısıya karşı dayanımının artmasını sağlar.
- Cam imalatı sırasında ergimeyi kolaylaştırıcı etkisi vardır, flaks özellik taşır. Dolayısıyla afinyona da yardımcı olur.
- Amorf yani düzensiz yapıyı destekleyici etkisi devitrifikasyonun önlenmesini sağlar.
- Cam parlaklığını arttırıcı rolü vardır.
- Katılaşmış camda rengi kararlı kılar.
- Camın yüksek sıcaklık viskozitesini azaltarak, çalışma aralığını azaltır.
- Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.9. Baryum oksit

Baryum oksit daha çok pres ile üretilen camların, kozmetik, televizyon tüpü ve optik camların üretiminde kullanılır. Baryum oksit (BaO), baryum karbonat (BaCO₃), baryum sülfat veya barit (BaSO₄), ve baryum silikattan (BaO.SiO₂) alınır. Preslemeye, kimyasal dayanıma ve camın parlaklığına dolayısıyla rengine olumlu etkileri nedeniyle cam ambalaj üretiminde de tercih edilebilmektedir. Ancak cam maliyetini arttırır.

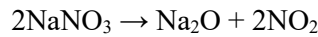
Cam yapımında Baryum oksit kullanılmasının etkileri;

- Cam bileşiminde alkalilerin yerine baryum oksit katıldığında camın kimyasal dayanımı yükselir.
- Cama parlaklık verir.
- BaO camın yoğunluğunu, kırılma indisini artırır.
- Baryumlu camların sertliği diğer cam tiplerine göre daha yüksektir.
- Akışkanlaştırıcı özellik gösterir.
- BaO oranı ağırlıkça % 40'dan fazla olduğu zaman, kurşunlu camlarda görseelliği bozan renkte sararmaya sebebiyet verse de ergitme sırasında redoks koşullarını olumsuz etkilemez.
- Kurşunlu camlara nazaran, baryum oksit ilavesiyle üretilen camların kristallenme eğilimi daha fazladır (LAV Eğitim Notları, 2018).

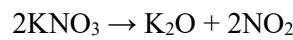
3.7.10. Sodyum nitrat

Camın ergimesi sırasında harman ve cam kırığından gelmesi muhtemel organik maddeleri oksitlemektedir. Sodyum Nitrat 700°C civarında, harmana Sb₂O₃ ilave edilmişse, bunu Sb₂O₅'e yükseltgeyip, daha yüksek sıcaklıklarda oksijen verebilecek bir kaynak oluşturur. Aynı zamanda ergimeyi hızlandırıcı bir etkiye de sahiptir (LAV Eğitim Notları, 2018).

280°C de eriyebilen, camın yapımında kullanılan hammaddelerden biridir.



3.7.11. Potasyum nitrat



Camın ergimesi esnasında harmanın içine karışan muhtemel organik maddeleri oksitleyerek, bu yabancı maddelerin harmandaki diğer bazı maddeleri indirgemelerini önler.

Harmana Sb_2O_3 ilave edilmişse bunu Sb_2O_5 'e yükseltger, bu sayede daha yüksek sıcaklıklarda O_2 verecek, bir kaynak oluşturur. Camın çalışma zaman aralığını artırır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.12. Yüksek fırın cürufu

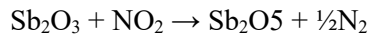
Yüksek fırın cürufu, cam yapımında kullanılan yardımcı bir hammaddedir. Çoğu cam üreticisi tarafından ergime ve afinyasyonu kolaylaştırmak için harman reçetesine katılır. Şişe yapımında kullanılan cam harmanlarına silis ağırlığının onda biri oranında ilave edilebilir. Böylelikle alümina ve alkali oksit temini için diğer ham maddelere duyulan gereksinimi azaltılabilir. Cüruf, soda ile birlikte kullanıldığında, sodanın camda tek başına kullanımına nazaran silika ile reaksiyonunu 12 katı arttırdığı bilinmektedir. Çizelge 3.4'de örnek bir cüruf analizi verilmiştir (LAV Kütüphanesi, 2018).

Çizelge 3.4. Curuf analiz örneği (LAV Kütüphanesi, 2018).

OKSİTİN ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	%
Silisyum dioksit	SiO_2	35,50
Alüminyum oksit	Al_2O_3	12,75
Sodyum oksit	Na_2O	0,40
Potasyum oksit	K_2O	0,60
Kalsiyum oksit	CaO	42,00
Magnezyum oksit	MgO	6,00
Demir oksit	Fe_2O_3	0,25
Mangan oksit	MnO	0,50
Titan oksit	TiO_2	1,00
Kükürt	S	1,00

3.7.13. Antimuan

Beyaz renkli ve iş güvenliği açısından tehlikeli bir cam hammaddesidir. Sb_2O_3 cam yapıcı oksitlerden olduğundan basınç altında ısıtılarak camlaşır ve camsı Sb_2O_3 'e dönüşür, kristal yapısını böylelikle kaybeder. $NaNO_3/KNO_3$ ile birlikte kullanılır.



Cam eriğinden gaz çıkışını kolaylaştırıcı bir hammadde olarak reçeteye katılır. Renksizleştirici etkisi de vardır ayrıca parlaklığı da artırır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.14. Seryum oksit

Arseniğin ve Antimonun toksik olmayan alternatifi olan seryum oksit daha yaygın biçimde camların renksizleştirilmesinde kullanılmaktadır. Cam yapısında Ce^{+4}/Ce^{+3} redoks çifti olarak yer alan seryum oksit güçlü bir oksidasyon etkinliğine sahiptir. Bu yüzden de cama mavimsi yeşil renk veren Fe^{+2} iyonlarını kolaylıkla sarımsı yeşil bir renk veren Fe^{+3} formuna yükseltgeyerek renk dönüşümünü sağlar. Sonrasında oluşan rengi fiziksel olarak maskelemek, yani o renge ters bir renk ekleyerek camı renksiz göstermek kolaylaşacaktır.



Seryum ile renksizleştirilmiş camlarda morötesi soğurması daha yüksek olacağından, cam kaplardaki ürünler güneş ışınlarından daha az zarar görür. Dolayısıyla daha az fiziksel maskeleme gerektiğinden hem yüksek bir parlaklık elde edilir, hem de daha az selenit kullanılır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.15. Kobalt oksit

Siyahımsı renkli, ince taneli, baskın renk verebilen bir maddedir. Bu nedenle yüksek oranda kullanıldığında harmandan camı renklendiren bir madde olarak da kullanılabilir. Sodyum Sülfatlı ve Sodyum Nitratlı harmanlarda da reçeteye katılabilir. Fiziksel renklendirici olarak kullanılmak istendiğinde, genellikle, çinko selenit ile birlikte kullanılmalıdır (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.16. Çinko selenit

Renksizleştirici bir madde olan çinko selenit, indirgen fırın şartlarında harmana ilave edilir. Kobalt oksitle birlikte renksiz üretim yapan cam fırınlarında maskeleme maddesi olarak kullanılır. Çok hafiftir ve uçucudur. Bu nedenle reçetede miktarının iyi ayarlanması önemlidir (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.7.17. Cam kırığı

Cam üretiminde kullanılan, geri dönüşüme katkı sağlayan, ekonomik değeri yüksek ana hammaddelerden biridir. Cam kırığının kaynağının ve kompozisyonunun bilinmesi cam üretimindeki stabilite için oldukça önemlidir. Kalite standartlarınca uygun olmayan ve ıskartaya ayrılan fabrikanın kendi iç cam kırığı ve çeşitli kaynaklardan toplanarak üretimde kullanılmaya uygun olarak hazırlanan dış cam kırığı olmak üzere iki önemli hammadde kaynağı bulunmaktadır. Cam kırığı kullanımının faydaları aşağıdaki gibidir.

- Cam kırığı ilavesi erimeyi kolaylaştırıcı bir özelliğe sahiptir.
- Fırının ilk devreye alınmasında fırın cam kırığı ile doldurulur.
- Iskartaya ayrılan camların geri dönüşümü sağlanır.
- Kırılmış ve yıkanmış cam kırığı ebadı, -20 mm ile + 0,5 mm arasında olmalıdır.

Harman tabakasının üstüne beslenen cam kırığı, erimeyi hızlandırdığı gibi harman tozumasının da önüne geçer (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.8. Cam Kompozisyonu

Piyasada üretilen camların %90'ı soda-kireç-silis camı kompozisyonuna sahiptir. Soda-kireç-silis camının kompozisyonu şöyledir:

Sodyum oksit (Na_2O) : %12-18

Kalsiyum oksit (CaO) : %8-13

Alüminyum oksit (Al_2O_3) : %1-3

Silisyum dioksit (SiO_2) : %70-75

Soda-kireç-silis camı birçok alanda kullanılmaktadır. Düz cam, züccaciye, cam ambalaj, bazı elyaf camları, bazı elektriksel camlar soda-kireç-silis camı kompozisyonuna sahiptir. Kullanılacak kompozisyon belirlenirken ürünün hangi sektör için yapıldığı önemlidir. Örneğin; Ecza sektörü için şişe ya da flakon üretiminde önemli kriterlerden biri camın kimyasal dayanımıdır. Maden suyu, kola, bira gibi cam ambalaj ürünleri için basınçlı dolum yapılmasından dolayı mekanik dayanımdır. Ayrıca parlak renk ve kimyasal dayanım da önemli bir kriterdir. Üretim koşullarına göre de kompozisyon değişiklik gösterir. Örneğin üretim makinaları yüksek devirde üretim yapıyorsa buna uygun bir kompozisyonla çalışmak verimliliği arttıracaktır. Renksiz cam reçete örneği Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Renksiz cam reçete örneğinin kimyasal analiz sonucu.

Oksit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Toplam
Renksiz Cam	71,53	1,70	0,03	0,08	10,25	2,68	13,44	0,06	0,24	100

Temin edilecek hammaddelerin içerikleri de kompozisyonun belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Hammadde kaynağına yakınlık ve maliyet unsurları da göz önünde bulundurularak optimum reçete belirlenmelidir. Kullanılacak cam kırığı yüzdesi ve analiz sonuçları göz önünde

bulundurularak hammaddeler içerisindeki oksit yüzdelere göre kompozisyon belirlenir. Bununla birlikte renk verici, renksizleştirici, afinyasyon sağlayıcı, indirgen ve yükseltgen hammaddeler de belirlenerek nihai reçete oluşturulur (LAV Eğitim Notları, 2018).

3.8.1. Cam yapısının kontrolü

Cam üretiminde camın kalitesini korumak ve değişimleri kontrol altında tutmak çok fazla değişken olduğu için zorlu bir iştir. Homojenitenin sağlanması için bütün noktalarda kimyasal kompozisyon aynı olmalıdır. Kontrol edilemeyen harman karışımı, kontrol edilemeyen tane boyutu değişkenlikleri, düşük ergitme sıcaklığı ve düzensiz ergitme, cam çekişindeki ani değişimler, cam kırığı oranı, kararsız üretim şartları camda inhomojeniteye neden olmaktadır. Camın kimyasal yapısındaki bu değişimleri kontrol altında tutmak için XRF cihazı gibi hassas ölçüm yapan ekipmanlardan yararlanmak oldukça önemlidir. Analiz sonuçlarında hammaddenin oksitlerinde değişimler görüldüğünde buna göre reçeteye müdahale edilmesi yerinde olacaktır (LAV Eğitim Notları, 2018).

4. CAM HATALARI

Günümüzde cam sektöründe artan rekabet ile birlikte cam kalitesini ve üretimi arttırmak piyasa için kaçınılmaz bir zorunluluk haline gelmiştir. Cam ürünlerin kalitelerinin arttırılması ise hammadde seçiminden ergitme sürecine ve imalata uzanan her basamağı kapsamaktadır. Camda kalitenin arttırılması ise tüm bu üretim süreçlerinde oluşan cam hatalarının azaltılması ya da ortadan kaldırılması ile mümkün olmaktadır.

Büyükliklerine, buldukları ürün çeşidine, şekil ve kaynaklarına bağlı olarak habbe, habbecik, fiska, çil gibi isimlerle adlandırılan gaz kapanımları başlıca cam hatalarındandır. Ürünlerdeki habbelere yapılan mikroskopik ve habbe gazı analizleri ile habbenin kaynağı ile ilgili önemli veriler elde edilmektedir. Diğer yandan cam hatalarını etkileyen parametrelerin çok fazla olması ve üretim şartlarında yapılabilecek değişikliklerin sınırlı olması çözüm sağlamayı güçleştirmektedir.

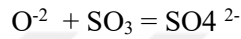
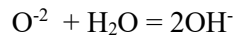
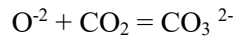
4.1. Gaz Kapanımları - Habbeler

Cam üretim sürecinde en yaygın olarak karşılaşılan hatalardan olan habbeler ergitme-afinasyon sürecinden kaynaklanabileceği gibi, reboil, devitrifikasyon ve refrakter kaynaklı olarak da karşılaşılabilmektedir. Habbecik, habbe ve iri habbe şeklinde sınıflandırılırlar. Habbecikler, gaz kabarcıklarıdır. Çoğu kez çapları 0.5 mm'nin altında ve küreseldirler. Camın tüm yüzeyinde görülebilirler. Cam üretim prosesinin ergime ve afinasyon aşamalarından kaynaklanırlar. Habbeler, çapları 0.5 mm'nin üzerinde ve küresel olan gaz kabarcıklarıdır. Camın her tarafına düzgün bir şekilde yayılabilirler veya bazı bölgelerde yoğunlaşabilirler. İri habbeler, çözünememiş gaz kabarcıklarıdır (MEB, 2013).

Kaynağı ve mekanizması ne olursa olsun habbeler, gaz-sıvı etkileşimi sonucu oluşmaktadır. İnorganik ve amorf malzeme yapısına sahip olan camın en önemli hammaddesi kumdur. Ayrıca cam yapısı içerisinde çeşitli alkali ve toprak alkali oksitler de yer almaktadır. Ergitme süresince yapıya giren bu hammaddeler sonucu çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. Na, Ca ve Mg gibi yapı değiştiriciler harman karışımına CO₂ gazının ana kaynağı olan karbonat formunda eklenirken yine aynı şekilde SO₂ kaynağı olarak sülfatlar, H₂O kaynağı olarak da hidratlar eklenir. Ayrıca ergimiş cam ile refrakter malzemeler arasındaki reaksiyonlardan çeşitli gazlar açığa çıkar (MEB, 2013).

Camın üç boyutlu ağ yapısı içerisindeki boşluklar birçok atom ve gaz moleküllerini barındırabilecek büyüklüğü sahiptirler. Bu gazlar ile cam arasındaki bağlar zayıftır ve bu aşamada

fiziksel olarak çözünen gazlar asal gazlardır. Sıcaklık arttıkça camın özgül hacminin artması ve gazların yerleşebileceği boşlukların da artması sebebiyle, fiziksel çözünürlük artan sıcaklık ile artar. Bazı gazlar ise camın bileşenleriyle reaksiyona girer ve bu kimyasal çözünme olarak adlandırılır. Çözünmüş gazların camdan uzaklaştırılmasına ilişkin deneylerde H₂O, CO₂, SO₂ ve bazen de N₂ ve O₂ açığa çıkar. H₂O, CO₂ ve SO₂ için camdaki oksijenlerle yaptıkları reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Oran, 2012).



Bu reaksiyonlarda görüleceği gibi, H₂O, CO₂ ve SO₂'nin camdaki çözünürlüğü camdaki serbest O²⁻ iyonlarının yani camın bazikliğinin artmasıyla artmaktadır. Soda kireç camlarında sıcaklığın artmasıyla CO₂ ve SO₃ gazlarının çözünürlüğünün azaldığı tespit edilmiştir. Oksijen ise camdaki demir ve antimuan gibi çok değerlikli iyonları oksitleyerek camda kimyasal olarak çözünmektedir. Çözünürlük, camdaki çok değerlikli elementlerin yani safsızlıkların, renk verici oksitlerin ve afinyasyon maddelerinin (antimuan, arsenik, sülfat) konsantrasyonuna bağlıdır. Ergitme ortamı ve harmanın oksidan veya indirgen olması gazların çözünürlüğü üzerinde etkiye sahiptir. SO₃ bunlardan biridir ve çözünürlüğü kısmi basınç ile orantılıdır. SO₃ ün kısmi basıncı ise SO₂ ve O₂ nin atmosferdeki kısmi basıncı ile orantılıdır. Sonuç olarak, ergimiş camın sıcaklığı arttıkça H₂O hariç gazların kimyasal çözünürlüğü azalmaktadır (Oran, 2012).

4.2. Katı Madde Kapanımları

Bu kapanımlar, çözünmeyen ve rekristalize olan bir veya birden fazla faz kaynaklı olabileceği gibi camın temas ettiği fırın refrakterlerinden, üst yapıdan veya kemerden kaynaklı olabilir.

Kapanımlar kaynaklarına göre genel olarak üç grup içinde toplanabilirler:

1. Refrakter kökenli kapanımlar
2. Harman kökenli kapanımlar
3. Devitrifikasyon kökenli kapanımlar

Camda taş hatası, fırın refrakterleri, devitrifikasyon veya bazı kirliliklerden kaynaklanabilir. Harman tane boyutunun iri olması, harmanın nemli olması ve tartım hataları

kaynaklı olarak bu cam hataları meydana gelebilmektedir. Ayrıca harman şeklinin yetersiz oluşu, fırın sıcaklığının yeterli olmaması da taş hatalarına sebebiyet verebilir (MEB, 2013).

Saydam olan kapanımlar silis içeren refrakterlerden veya harmana bağlı sorunlardan kaynaklanır. Gözle incelendiğinde opak olarak gözükten sarımsı veya kahverengimsi kapanımlar ise alümina içeren refrakter kaynaklı hatalardır. Her iki çeşit kapanımın etrafında hatayı çevreleyen damar mevcuttur.

Refrakter kökenli kapanımlar fırın refrakterlerinin korozyona uğraması veya aşınması sonucu ortaya çıkar. Refrakter kökenli kapanımlar cama temas eden refrakter malzemelerden kaynaklanabileceği gibi cam seviyesinin üzerindeki üst yapıdan da kaynaklanabilir. Refrakter kaynaklı kapanımların giderilmesi için fırın sıcaklığı düşürülebilir fakat hata eriğiye geçmiş ise fırın sıcaklığının kısmen artırılması hataların giderilmesi için yerinde olacaktır. Refrakter kaynaklı hatalar, üründe kaynaklandığı refrakterin direkt özelliklerini yansıtabileceği gibi eriyip düğme veya damar hatası şeklinde de karşımıza çıkabilir (MEB, 2013).

Harman kökenli kapanımların çoğu silis minerali içeren hatalardır. Bu hatalar, harman neminin fazlalığı, hatalı tartım, harmanda segragasyon meydana gelmesi veya harman besleme şeklinin yetersiz olması gibi nedenlerle karşımıza çıkabilir (Güvel, 2011).

Devitrifikasyon kökenli hatalar, Camın camsı durumdan, kristal duruma dönüşümü ile ortaya çıkan hatalardır. Camın şartlandırılması sırasında, düşük sıcaklık veya dengesiz sıcaklık nedeniyle meydana gelebildikleri gibi, uygun olmayan cam bileşimi ve viskozite nedeniyle de devitrifikasyon gerçekleşebilir (Güvel, 2011).

4.3. Diğer Kapanımlar

Sülfat kökenli kapanımlar, harman içindeki sodyum sülfat ve kullanılan yakıt içindeki SO₂'den kaynaklanabilirler. Uygun koşullarda NaO₂ veya alkali buharları SO₂ ile birleşerek sülfat oluşumuna neden olabilir. Bu tip kapanımlar cam içinde beyaz renkte, yuvarlak olarak görünürler (Güvel, 2011).

4.4. Cam Hatası Analizleri

Cam hatalarının analiz ve tespiti hatanın kaynağını bulmada oldukça önemlidir. Bu sebeple cam üretim tesislerinde yaygın olarak kullanılan hata analiz metotları şöyledir;

Çıplak gözle analiz yöntemi: Bu yöntem ile göz ile görülebilen habbe, taş, damar gibi hatalar hakkında fikir sahibi olunabilir ve hatanın türüne göre kaynağının tespiti yapılabilir.

Polariskop ile analiz: Cam bünyesindeki çekme ve basma gerilmesi karakterli hataların tespiti bu yöntem ile yapılır. Polariskop cihazlarla yapılan gözlemlerde çekme gerilmeleri mavi, basma gerilmeleri mor renkli olarak görülür (MEB,2013).

Optik mikroskop ile analiz: Cam içerisindeki hatanın içerdiği kristale göre hata türü tespiti yapılır.

X-Ray floresans spektrometresi (XRF): Bu cihaz yardımıyla cam kompozisyonları incelenerek hedef oksit değerlerinde olup olmadığının kontrolü sağlanır.

Kütle (mass) spektrometresi: Kütle spektrometresi, analiz edilecek numunedeki hatanın buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük (m/e veya m/z) değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemlerinde kullanılan bir cihazdır. Böylece özellikle gaz kapanımları içindeki gazın tespiti yapılarak kaynaklanabileceği bölgelere yönelip, hatanın kaynak noktasını bulmakta etkili kullanılmaktadır (<https://acikders.ankara.edu.tr/>).

5. CAM ERGİTME FIRINLARI

5.1. Camın Ergitilmesi

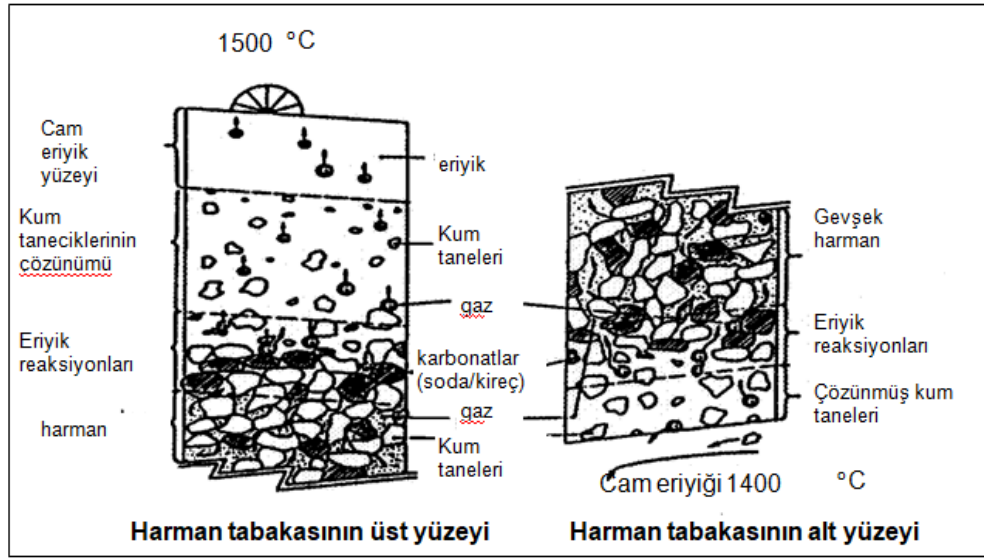
Cam ergitme fırınları, içinde ergime ve yanma olaylarının meydana geldiği, refrakter tuğlalardan ve bu refrakter yapıyı tutan çelik konstrüksiyondan oluşmaktadır. Cam ergitme fırınları çeşitli yakıtlar kullanarak ergitmeyi sağlayıp cam eldesi prosesinde kullanılırlar. Cam ergitme fırınlarının görevi harmanı kaliteli ve ekonomik bir şekilde eritip şekillendirme makinelerine vermektir. Üretilen cam türüne bağlı olarak, farklı sıcaklıklara çıkılması gerekliliği, fırın tasarımı, refrakter özellikleri, ergitme teknikleri ve kullanılacak enerji kaynakları gibi konularda çeşitlilik göstermektedir

Cam, harman reçetesindeki hammaddelerin birbirleri ile reaksiyona girerek ergimiş oksitlere dönüşmelerine yetecek düzeyde ısıtılmalarıyla meydana gelir. Kimyasal reaksiyonların sonucunda oluşan gazlar, cam tabanından yüzeye doğru çıkarak camı terk ederler. Tüm bu işlemlerin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine karşın, camın şekillendirme makinelerine gelene kadar süreçte bir miktar soğutulması gerekmektedir (LAV Eğitim Notları, 2018).

Cam üretim prosesinin fırın içerisinde geçen süreci dört kısımdan meydana gelir;

- **Ergitme:** Harmanın reaksiyona girmesi ve oksitler halinde çözünmesi
- **Afinasyon:** Ergimiş camda meydana gelen gazların camdan uzaklaşması
- **Homojenizasyon :** Eriğin kimyasal homejenizasyonu
- **Şartlandırma:** Camın uygun çalışma sıcaklığına getirilmesi

Cam üretim sürecindeki tüm bu aşamalar kütle transferi, ısı transferi ve konveksiyon ile sağlanmaktadır. Cam özelliğine göre değişmekle birlikte 1400-1600°C sıcaklıklarda ergimektedir. Fırına verilen enerji ile ilk olarak fırına işletme ortam sıcaklığında giren harman karışımı ısıtılmaktadır. Harman içerisinde yer alan bileşikler farklı sıcaklıklarda ergimektedir. Şekil 5.1'de harman örtüsünün eriyik cam ile olan ilişkisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Eriyik cam ve harman tabakasının ilişkisi (LAV Eğitim Notları, 2018).

Soda ve cam kırığı direkt ergirken, kalker ve dolomitten gelen CaCO_3 ve MgCO_3 ilk önce dekompoze olarak oksit haline (MgO , CaO) dönüşürler. Daha sonra oluşan bu oksitler eriyik içinde çözünürler. Erime sıcaklığı 1726°C olan SiO_2 ise kimyasal olarak bozunmaz veya eriyemez fakat düşük sıcaklıklardan itibaren soda ile katı hal reaksiyonuna girmeye başlar ve ergimenin ileri aşamalarında da katı parçacık halinde diğer maddelerin oluşturduğu eriyik içinde çözünürler (Sengel, 2012).

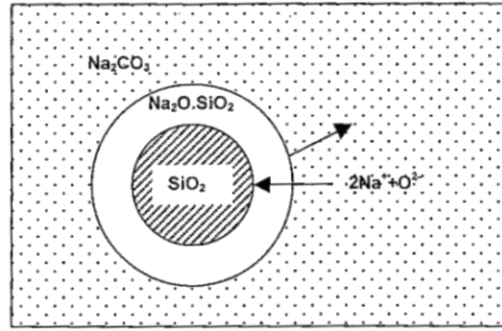
Piyasada yaygın olarak kullanılan soda kireç camlarının eritilmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

- Harman sıcaklığı 100°C 'ye ulaştığında harman içindeki rutubet uzaklaşır.
- 100°C ile 365°C arasında harmanda bir değişiklik meydana gelmez.
- 365°C 'ye gelindiğinde magnezyum karbonat oksit haline ve karbondioksit dekompoze olur.

$$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$$
- 630°C 'lere gelindiğinde SiO_2 ve soda katı hal reaksiyonuna girmeye başlarlar ve aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 3 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$$

Katı hal reaksiyonunda SiO_2 tanecikleri, Na_2CO_3 tanecikleri ile çevrelenerek ince bir $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ tabakası oluşturur ve bu yüzey reaksiyonu sonucu CO_2 açığa çıkar. Şekil 5.2'de SiO_2 ile Na_2CO_3 taneciklerinin katı hal reaksiyon modeli verilmiştir (Sengel, 2012).



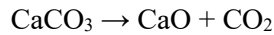
Şekil 5.2. SiO₂ ile Na₂CO₃ taneciklerinin katı hal reaksiyon modeli (Sengel, 2012).

SiO₂ 'in sodayla yaptığı katı hal reaksiyonunun benzerini 600°C'lerden itibaren kalsiyum karbonatla da yapar ve CaO.SiO₂ oluşturur.

Diğer yandan yine 600°C'lerde sodyum ve kalsiyum karbonatlar katı halde birleşerek sodanın erime sıcaklığından ve kalsiyum karbonatın da dekompozisyon sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyen (813°C) Na₂Ca(CO₃)₂ bileşiğini oluşturur.

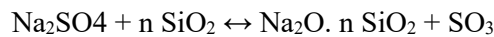
851°C de Na₂CO₃ erir ve harmanın diğer kısımlarını ıslatır bunun sonucunda katı hal reaksiyonları sıvı bir fazın oluşması ile, harman bileşenleri arasındaki yüzey alanının artması sonucunda hızlanır.

Erimenin bu aşamasında ısı artışı çok yüksektir bu nedenle karışım çok kısa zamanda CaCO₃'ün bozunma sıcaklığı olan 890°C ye ulaşır ve CaCO₃ dekompoze olur.



Önceden oluşan Na₂O.SiO₂ ve CaO.SiO₂ kompleksleri 1000-1100°C lerde erir ve henüz erimemiş olan SiO₂ de bu eriyik içinde çözünür.

Az miktarda harman karışımına ilave edilen afinasyon ve renksizleştirme hammaddelerinin ergimeye olan etkileri önemlidir. Bunlardan en önemlisi olan Na₂SO₄ 884°C de ergir ve sıvı faza karışır. Na₂SO₄, mevcut karbonat eriyiğinin yüzey gerilimini düşürerek, sıvı fazın kalsiyum ve silis tanelerini daha iyi ıslatıp daha hızlı çözünmelerine yardım eder. Sodyum sülfat 1200°C'lerde reaksiyona girer (Sengel, 2012).

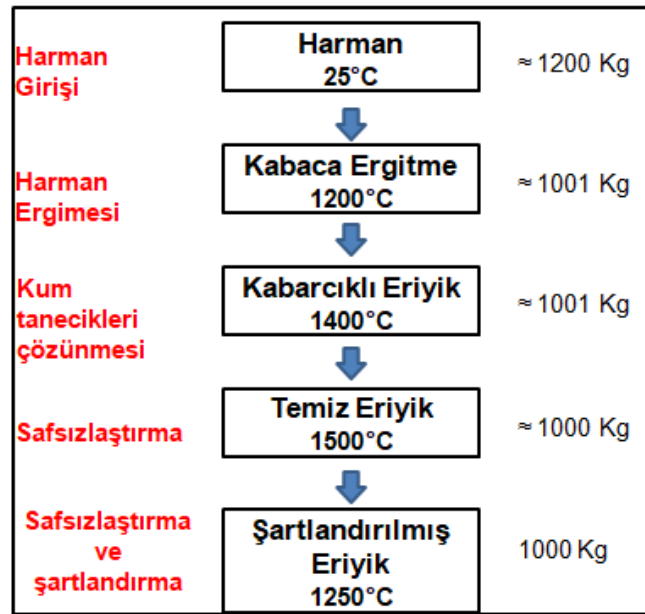


Çıkan SO₃ gazları eriyik içerisinde karıştırma etkisi yaratarak silikanın çözünme hızını artırır.

1100°C'lerde tüm reaksiyonlar tamamlanmış olur bu aşamadan sonra %85 oranında çözünmüş olan silikanın kalan bölümünün eriyik içinde çözünmesi tamamlanır ve tüm katı hal parçacıklarının kaybolması ile sona erer.

Bunun yanında fırın refrakter tuğlalarından çeşitli sebeplerle cam katılan Al_2O_3 , ZrO_2 gibi erime sıcaklığı yüksek malzemeler de bu aşamada çözünür (Sengel, 2012).

Şematik olarak ergime süreci Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Ergime sürecinin şematik gösterimi (LAV Eğitim Notları, 2018).

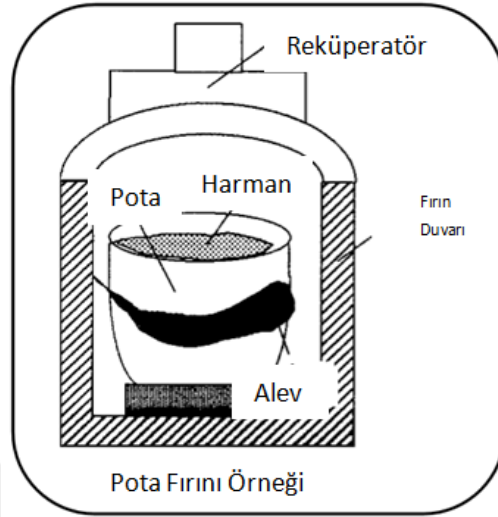
5.2. Cam Fırınlarnın Sınıflandırılması

Cam ergitme fırınları çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Geleneksel sınıflandırmada cam ergitme fırınları pota ve tank (sürekli) fırınları şeklinde ayrılır.

5.2.1. Pota fırınları

Pota fırınları, cam üretiminde küçük atölyelerden büyük boyutlu işletmelere kadar birçok alanda kullanılabilirler. Her bir pota fırınının büyüklüğü üreticinin ihtiyaçlarına göre belirlenir. Tek veya iki potalı fırınlar kare veya dikdörtgen şeklinde olup fueloil veya motorin ile ısıtılırlar. Yakma havası ön ısıtmaya tabi tutulur. Harman karışımı potaya şarj edilir ve istenilen sıcaklığa kadar ısıtılıp ergitme, homojenizasyon işlemleri gerçekleşir daha sonra şekillendirme için makinelere aktarılır. (Şişecam, 1996)

Günümüzde pota fırınları, düşük tonajlarda çalışır ve çok özel teknik camların yapımında kullanılırlar (MEB, 2013). Şekil 5.4’de bir pota fırının kesit gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.4. Pota fırını kesit gösterimi (Celsian, 2015).

5.2.2. Sürekli fırınlar

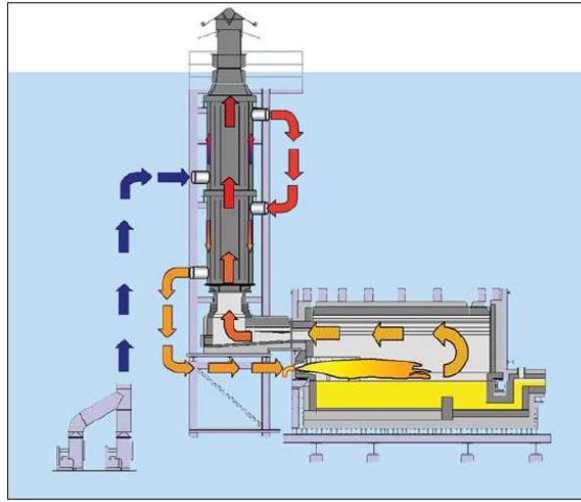
Sürekli fırından ömrünü tamamlayana kadar durmaksızın 24 saat çalışan fırınlardır. Bu fırınlar cam ambalaj, züccaciye, düz cam, cam fiber üretim proseslerinde tercih edilirler. Sürekli fırınlar üretilen ürün çeşidine göre değişmekle birlikte 5-15 yıl arası kullanılırlar. Yakıt olarak genellikle doğal gaz kullanılmasının yanında fuel-oil ile de üretim yapabilecek düzenektedirler. Fırın kapasitesi, fırından çekilebilen maksimum cam tonajına göre ifade edilir. Günlük çekilen cam miktarı, üretilen ürüne göre 20 tpd’den 1000 tpd’ye kadar geniş bir aralıkta olabilir (Celsian, 2015)

Yandan ateşlemeli-arkadan beslemeli ve yandan beslemeli-arkadan ateşlemeli fırınlarda, ateşlemenin bulunduğu tarafta ısı geri kazanım sistemi bulunur. Fırının bir ucundan çekilen ergimiş camın çekiş hızına bağlı olarak diğer uçtan ham maddeler, mekanik yöntemlerle fırına beslenir. Üretim makinelerinin değişikliklerden etkilenmemesi için fırın içindeki cam seviyesinin sabit tutulması oldukça önemlidir. Cam seviyesi özel lazer sistemlerle ölçülür ve bu ölçüm verileri cam seviyesinin otomatik olarak kontrol altında tutar. (MEB, 2013)

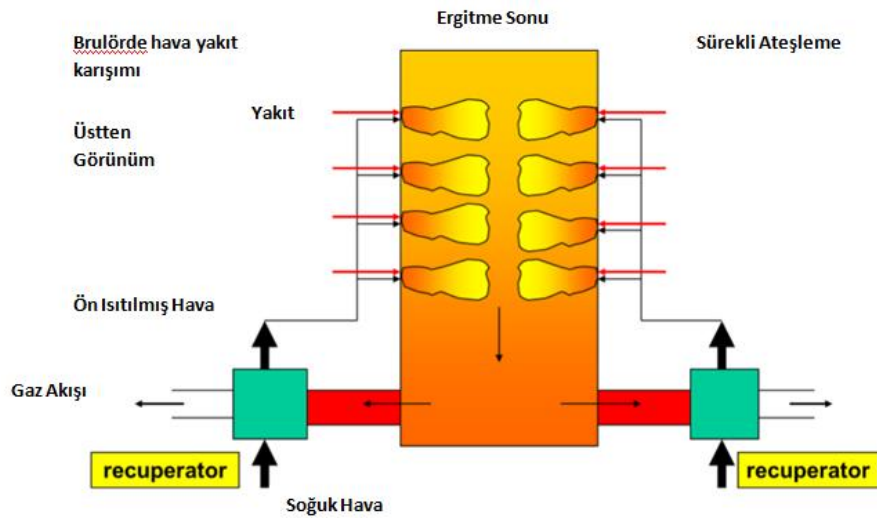
Isı kazanım sistemi bulunan sürekli fırınlar reküperatörlü fırınlar, rejeneratörlü ve elektrikli fırınlar olmak üzere sınıflandırılabilir.

Rekuperatörlü fırınlar

Rekuperatörler yanma havasını önceden ısıtmak için kullanılır ve baca gazlarının eş zamanlı veya ters akımlı gönderildiği ısı eşanjörleridir. Rekuperatörlü fırınlarda bir veya iki rekuperatör ile ısı geri kazanımı sağlanır. Çoğu rekuperatör, krom nikel çeliği (veya krom-nikel-alüminyum çelikleri gibi) gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı çeliklerden yapılır. Bu tip rekuperatörlerde ısı iletimi temel olarak radyasyona dayandığından radyasyon rekuperatör olarak da adlandırılır. Rekuperatörlü fırınlar, rejeneratörlü fırınlara göre daha az verimlidir (Celsian, 2015). Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da rekuperatörlü bir fırının yan kesiti ve üstten görünümü verilmiştir.



Şekil 5.5. Rekuperatörlü fırın yan kesiti (Sorg, 2016).



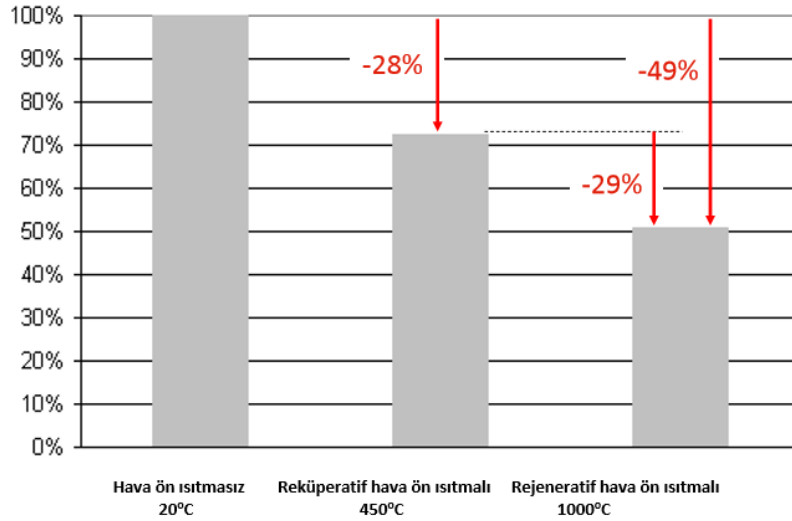
Şekil 5.6. Rekuperatörlü fırın üstten görünümü (Celsian, 2015).

Rejeneratörlü fırınlar

Rejeneratörlü fırınlar, checker denilen refrakter tuğlalardan oluşan bir yapıdır. Rejeneratördeki ısı kazanımı döngüsünde, baca gazları ile checkerlar ısıtılır ve 20-30 dakikalık döngülerle yakma havasına bu ısı aktarılarak ısı kazanımı sağlanmış olur.

Yakma sonucunda ortaya çıkan gazlar ergitme havuzundan çıkarken 1500-1600°C sıcaklıktadır. Bu gazların baca kanallarına gitmeden önce sıcaklığını düşürmek gerekmektedir. Fırından alınan bu gazlar rejeneratör içindeki checker tuğlalara iletilir. Rejeneratörün üst kısımlarında sıcaklık 1300°C iken alt kısımlarda 650°C civarındadır. Baca gazları bir rejeneratörden çekilirken diğer rejeneratörün ucundaki porttan yakma gerçekleştirilir. Bu döngü bir süre sonra tersine döner. Genellikle 20-30 dk arasında olan bu çevrime enversiyon adı verilir.

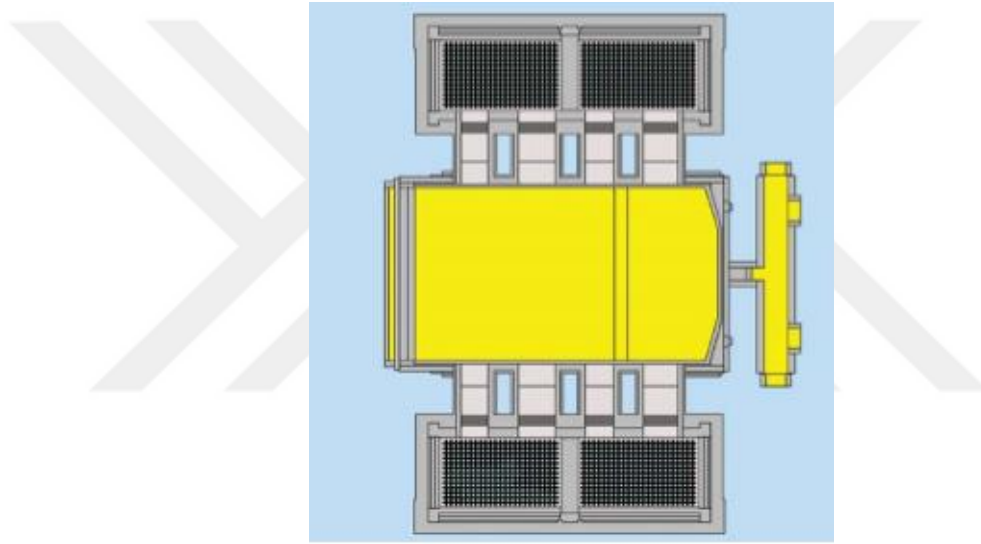
Bu gruba giren fırınlar ateşlendikleri yere göre yandan ateşlemeli ve arkadan ateşlemeli olarak ikiye ayrılır. Yapılan çalışmalar sonucunda rejeneratörlü fırınların, reküperatörlü fırınlara göre daha fazla ısı geri kazanımı gerçekleştirdiği ve dolayısıyla enerji tasarrufu sağladığı bilinmektedir. Şekil 5.7’de reküperatif ve rejeneratif ön ısıtmalı fırınlarda 1 MW enerji ihtiyacı için gerekli ısı enerjisini karşılamada rejeneratif fırınların teorik enerji tasarrufunun yaklaşık %30 olduğu görülmektedir (Örenay, 2011).



Şekil 5.7. Rejeneratif hava ön ısıtma ile reküperatif hava ön ısıtma arasındaki teorik enerji tasarrufu (Örenay, 2011).

Yandan ateşlemeli cam fırınları

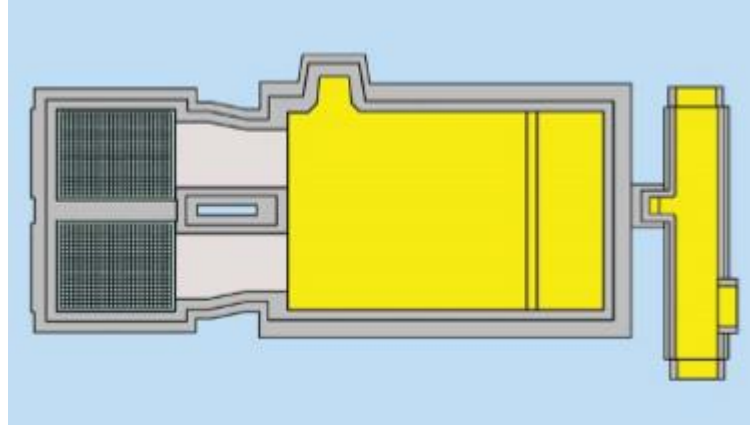
Yandan ateşlemeli fırınlarda (cross-fired) rejeneratörler fırının yanlarında bulunmaktadır ve dolayısıyla ateşleme yanlardan yapılmaktadır. Port sayısı fırının büyüklüğüne bağlıdır ve genellikle 3-5 arasındadır. Her port 2-4 arasında brülör bulundurur. Alevler fırının bir tarafından diğer tarafına doğru hareket eder ve atık gazlar yanan brülörlerin karşı tarafındaki portlardan atılır. Yandan ateşlemeli fırınlar düz cam ve ambalaj üretimi için tercih edilebilir ve kapasiteleri genellikle günde 200-400 tondur. Şekil 5.8’de yandan ateşlemeli fırın kesiti verilmiştir (Sorg, 2016).



Şekil 5.8. Yandan ateşlemeli fırın kesiti (Sorg, 2016).

Arkadan ateşlemeli cam fırınları

Cam üretiminin büyük bir kısmı bu fırınlarda yapılmaktadır. Temelde 3 aşama vardır bunlar ergitme, afınasyon ve şartlandırmadır. Arkadan ateşlemeli fırınlarda (end-fired) portlar 2 tane olmak üzere fırının arka tarafında bulunur. Her portta fırın kapasitesine bağlı olarak 2-4 brülör bulunur. Alev bir porttan çıkıp U şeklinde bir hareket yaparak atık gazların diğer porttan çıkma prensibi ile çalışır. Yanma gazları yandan ateşlemeli fırınlara göre nispeten daha uzun süre fırında kalır ve daha verimli bir yanma gerçekleştirir. Bu tip fırınlarda harman fırının yan duvarlarına yerleştirilen 1 veya 2 doghouse’dan beslenir. Yaygın olarak 150 m2 ergitme havuzu alanına sahip olurlar. Ambalaj ve züccaciye ürünleri üretiminde tercih edilirler. Günlük 20 ton kapasiteden 450 tona kadar geniş bir aralıkta üretim yapmaya uygundur (Celsian, 2015). Şekil 5.9’da arkadan ateşlemeli fırın kesiti verilmiştir (Sorg, 2016).

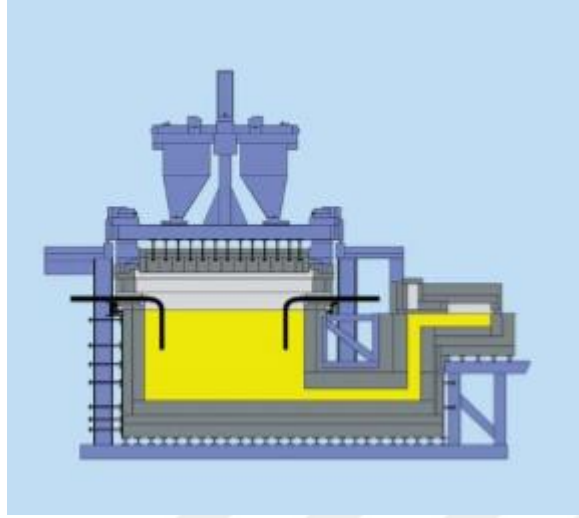


Şekil 5.9. Arkadan ateşlemeli cam fırın kesiti (Sorg, 2016).

Elektrikli Sürekli Fırımlar

Fuel-oil ve doğalgaz kullanan sürekli fırınlar dışında elektrikli sürekli fırınlar da mevcuttur. Ülkemizde elektrik enerjisinin pahalı olması sebebiyle sayıları oldukça azdır. Bu tip fırınlarda enerjinin tümü cam içinden verilir, üstten herhangi bir ısıtma yapılmaz bu nedenle bu tip fırınlar üstü soğuk fırınlar olarak da adlandırılır. Bu fırınlarda ergime prosesi dikey doğrultuda gerçekleşir. Harman düzgün bir tabaka halinde üstten beslenir, ergime reaksiyonları harman/sıcak cam ortak yüzeyindeki ince tabakada gerçekleşir. Ergiyen cam dibe doğru hareket ederken artan sıcaklıkla afinyasyon gerçekleşir. Eriyen cam fırın tabanından alttaki bir geçit veya throat'a buradan da çalışma havuzuna geçer. Çalışma havuzu küçük bir dağılım kanalı vazifesi görür ve camı forehearthlara verir (Celsian, 2015).

Bu cam ergitme metodu elektrotlar arasında yüksek sıcaklıklar yaratarak camı homojenize eden ve ısıyı harman örtüsünün altına taşıyan kuvvetli dikey cam akımları oluşturur. Elektrikli fırınların, üretim randımanında artış, fırın soğuk tamirinin daha kısa sürede yapılabilmesi, düşük ilk kurulum maliyeti ve tamir giderleri gibi avantajları vardır. Temel dezavantajı ise elektrik enerjisinin fiyatıdır (Şişecam, 1996). Şekil 5.10'da elektrikli fırın kesiti verilmiştir (Sorg, 2016).



Şekil 5.10. Elektrikli Fırın Kesiti (Sorg, 2016).

5.2.3. Rejeneratif cam fırınlarının yapısı

Bu fırınlar temelde rejeneratör, ergitme havuzu, çalışma havuzu ve foreheartlardan oluşurlar.

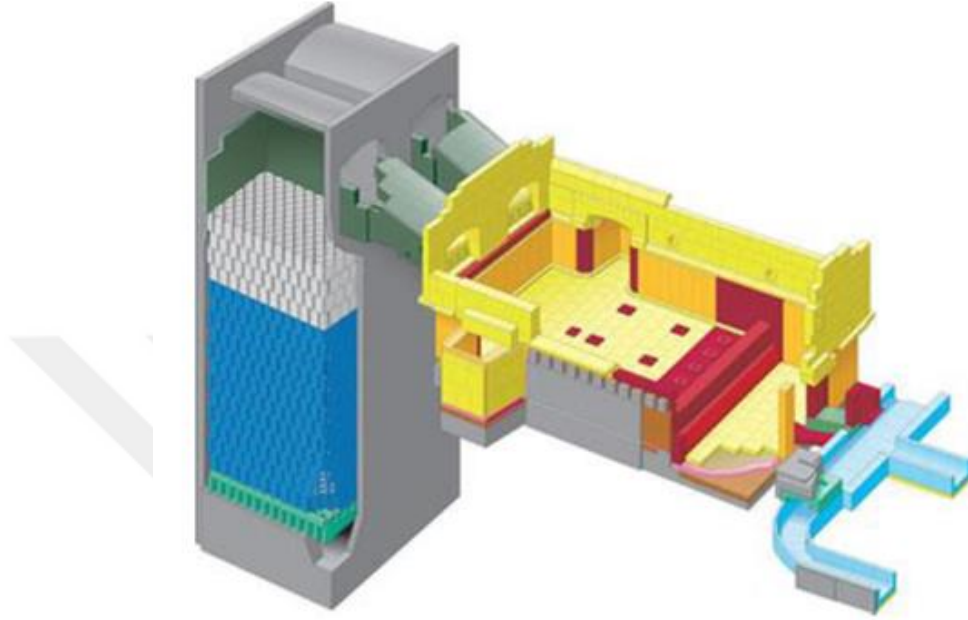
Rejeneratör ve baca: Fırında doğalgazın yanması için gerekli olan yakma havasının ön ısıtılmasının sağlandığı ve atık gazların tahliyesinin yapıldığı bölümdür. Rejeneratörde fırına verilen hava yaklaşık 1300°C'ye kadar ısıtılmaktadır.

Ergitme Havuzu: Camın ergitildiği ve tüm cam reaksiyonlarının gerçekleştiği bölümdür. Bu bölümde sıcaklık cam türüne bağlı olarak 1500-1580 °C arasındadır. Harman besleme de ergitme havuzunun yanlarında bulunan doghouse adı verilen bölümden gerçekleşir. Camın ergitme reaksiyonlarının yanı sıra afinasyon dediğimiz camdaki hava kabarcıklarından arınma da bu bölümde gerçekleşir.

Çalışma Havuzu: Ergimiş camdaki sıcaklık dağılımının homojen hale getirildiği ve camın şartlandırıldığı bölümdür. Bu bölümde sıcaklıklar throat denilen camın ergitme havuzundan çalışma havuzuna geçtiği bölüme olan uzaklığına göre değişir. Throat bölgesinin çıkışında cam daha sıcak iken çalışma havuzunun uç kısımlarında kısmen daha düşük sıcaklıklardadır.

Forehearth: Çalışma havuzundan gelen şartlanmış camın şekillendirme yapılabilecek uygun sıcaklığa getirildiği bölümlerdir. Fırın kapasitesine ve ürün çeşitliliğine bağlı olarak forehearth sayısı değişmektedir. Şartlandırma forehearthların ucunda bulunan feederlerde son

bulur. Feederlerin görevi şartlandırılmış camı kontrollü bir şekilde şekillendirme makinalarına vermektir. Şekil 5.11’de rejeneratif cam ergitme fırınının kesiti verilmiştir.



Şekil 5.11. Rejeneratif cam ergitme fırını (Sefpro, 2015).

6. REFRAKTERLER

6.1. Refrakterlerin Tarihçesi

Refrakter malzemelere duyulan ihtiyaç ateşin bulunmasına paralel olarak ortaya çıkmıştır. İlk tuğlanın kaplanması M.Ö. 3200-2600 yılları arasında Mısır Hanedanlığı döneminde gerçekleştiği değişik kaynaklardan tespit edilmiştir. Çağdaş refrakter sanayinin doğuşu yaklaşık 200 yıllık bir geçmişe sahip olmasına rağmen en büyük gelişmeler son 50 yılda olmuştur. Ülkemizde modern anlamda ateşe dayanıklı malzeme olan sinter magnezit ilk olarak 1934 yılında Kırıkkale Çelik Fabrikasında üretilmiştir. Düşey tip dolomit ocağında toz demir cevheri ile karıştırılarak ve kok ile ısıtılarak üretilmiş olan sinter magnezitin üretimi 1941 yılına kadar sürmüştür (DPT, 2001).

1940 yılında Karabük civarında dolomit yataklarının bulunmasıyla sinter magnezite alternatif olarak sinter dolomit üretimine başlanmış ve şamot tuğla fabrikası faaliyete geçmiştir. Türkiye’de sanayinin gelişmesiyle birlikte çeşitli sektörlerde ihtiyaç duyulan refrakter tüketimi de günden güne artış göstermiştir (DPT, 2001).

6.2. Refrakter Malzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

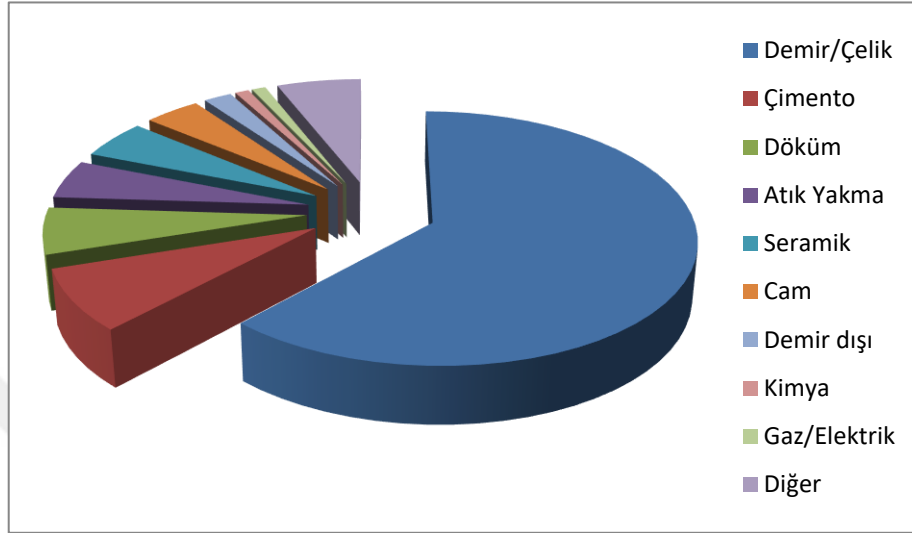
Kelime anlamı olarak inatçı anlamına gelen refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklarda her türlü gaz, sıvı ve katı maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine dayanıklı, curuf, asit gibi maddelerin korozif etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeyen, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir (Schacht, 2004).

Refrakter malzemeler ISO tarafından şu şekilde tanımlanmaktadır: “Bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan, fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği en az 1500°C olan malzeme ve mamüllerdir.” (Sezer, 1994).

Geleneksel olarak refrakterler, yüksek sıcaklıklarda çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplanmasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeyen ısıya dayanıklı malzemelerdir. Malzeme sınıflandırmasında refrakter malzemeler seramik, cam, çimento gibi metalik olmayan anorganik malzeme sınıfına girer (DPT, 2001).

Fırın tipi, ergitme sıcaklığı, üretim teknolojisi ve cinsine göre değişik tür ve özelliklerde refrakter malzeme kullanımı gerekmektedir. Bu nedenle çok çeşitli özelliklerde ve farklı üretim

proseslerine hitap eden refrakterler üretilmektedir. Şekil 6.1’de sektörlere göre refrakter malzeme kullanım oranları verilmiştir.



Şekil 6.1. Sektörlere göre refrakter kullanım oranları (Yılmaz, 2015).

Refrakter malzemelerin genel özellikleri ise şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler,
- Erime noktaları yüksektir,
- Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir,
- Yük altında kırılımandır.

DIN 51060 standardına göre, refrakterler 3 gruba ayrılabilir.

Ateşe dayanıklı 1500°C

Refrakter min. 500°C

Yüksek refrakter min. 1800°C

Refrakter malzemeler farklı kriterlere göre pek çok şekilde sınıflandırılabilir. Dikkate alınacak kriter sayısı fazla olduğu için net bir sınıflandırma yapmak zordur bu yüzden bütün sınıflandırmalar birbiri ile bağlantılıdır. Temel olarak 5 farklı şekilde sınıflandırma yapmak mümkündür (DPT, 2001).

6.2.1. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

Bu sınıflandırmada malzemeye refrakterlik özelliğini veren ana hammadde esas alınarak bir ayırım yapılmıştır.

1. Silis Bazlı (Kuvars)
2. Alumina Silikatlar (Şamot)
3. Magnezyum Bazlılar (Magnezit)
4. Kromit Bazlılar (Kromit)
5. Karbon Bağlılar (Grafit)
6. Zirkon Bileşikleri (Zirkon Oksit)
7. Karbid, Silis ve Nitridler
8. Diğer Oksitler
 - Berilyum oksit bazlılar
 - Toryum oksit bazlılar

6.2.2. Kimyasal karaktere göre sınıflandırma

Asidik karakterli refrakterler (Alümina-Silikat grup)

Esas olarak Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşan ve suyla hidrolize olmayan ve ıslanmayan bünyeye sahip, kil veya kaolinin pişirilmesiyle elde edilen refrakterlerdir. (DPT, 2001)

Alümina silikat refrakterler RO_2 grubu içerirler. (R grubu iki valanslı veya üç valanslı elementlerin tamamını göstermektedir) (Yılmaz, 2015).

$Metal\ oksit + Su \rightarrow Metalik\ Asit\ (asitli\ ortam)$

$RO + H_2O \rightarrow H_2RO_2\ (asitli\ ortam)$

- Şamot ($SiO_2.Al_2O_3$)
- Silika (SiO_2)
- Sillimanit ($Al_2O_3.SiO_2$)
- Mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$)
- Zirkon ($ZrO_2.SiO_2$)

- Zirkonya (ZrO_2)

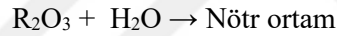
Bu sınıflandırma sebebiyle asidik refrakterlerin bir diğer ismi alümina silikatlarıdır. Asidik refrakterler cam ergitme fırınlarında, yüksek fırınlarda, çimento endüstrisinde döner fırınlarda, seramik sanayisinde pişirme fırınlarında kullanılırlar.

Nötral karakterli refrakterler

Nötral karakterli refrakter tuğlalar başlıca R_2O_3 veya $RO.R_2O_3$ grubu içerirler.

- Boksit ($Al_2O_3.H_2O$ veya $Al_2O_3.3H_2O$)
- Alümina (Al_2O_3)
- Karbon (zift, grafit, katran)
- Kromit (Cr_2O_3)
- Spinel ($Al_2O_3.MgO$)
- Pikrokromit ($MgO.Cr_2O_3$)

Metal oksit + Su \rightarrow Reaksiyon oluşmaz



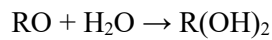
Nötr refrakterler, metalurji sanayinde asidik ve bazik refrakterlerin birbirini olumsuz etkilememesi için bu iki refrakter arasında kullanılırlar.

Bazik karakterli refrakterler

Bazik refrakterler başlıca RO grubu içerirler.

- Forsterit ($2MgO.SiO_2$)
- Magnezit - Krom ($MgO.Cr_2O_3.Al_2O_3.FeO$)
- Magnezit (MgO periklas kristali)
- Dolomit ($MgO. CaO$)
- Krom-Magnezit (Cr_2O_3 ve MgO)
- Kromit (Cr_2O_3)

Metal oksit + Su \rightarrow Metal hidroksit (bazik ortam)



Bazik refrakterler, bazik özellikli curuflara karşı dayanıklı olduklarından Siemens Martin fırınlarında, LD konvertörlerinde, bazik ark ocaklarında kullanılırlar (Yılmaz, 2015).

6.2.3. Hammadde orjinine göre sınıflandırma

- Tabii Refrakterler
- Sentetik Refrakterler

6.2.4. Bileşen sayısına göre sınıflandırma

- Tek oksitli refrakterler (MgO, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃)
- Birden fazla oksit içeren refrakterler (MgO- Al₂O₃, MgO - Cr₂O₃, MgO-SiO₂, Al₂O₃-SiO₂, ZrO₂-SiO₂, MgO-SiC)
- Kompozit refrakterler (Al₂O₃ – SiC, Al₂O₃ – grafit, MgO - grafit, ZrO₂-grafit, Mullit SiC) Karbon içeren refrakterler çok yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerdir. Çelik endüstrisinde, ark ocaklarında ve bazı oksijen fırınlarında (en çok aşınan cürufun bulunduğu yerlerde) sık kullanılırlar ve kullanım ömürleri uzundur.
- Üç oksitli sistemler [AZS (Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂), CAS (CaO-Al₂O₃-SiO₂)] Alümina zirkon silikat cam ergitme fırınlarında kullanılır. Yüksek sıcaklıkta camın korozif etkilerine karşı dayanımı yüksektir (Yılmaz, 2015).

6.2.5. Ergime noktasına göre sınıflandırma

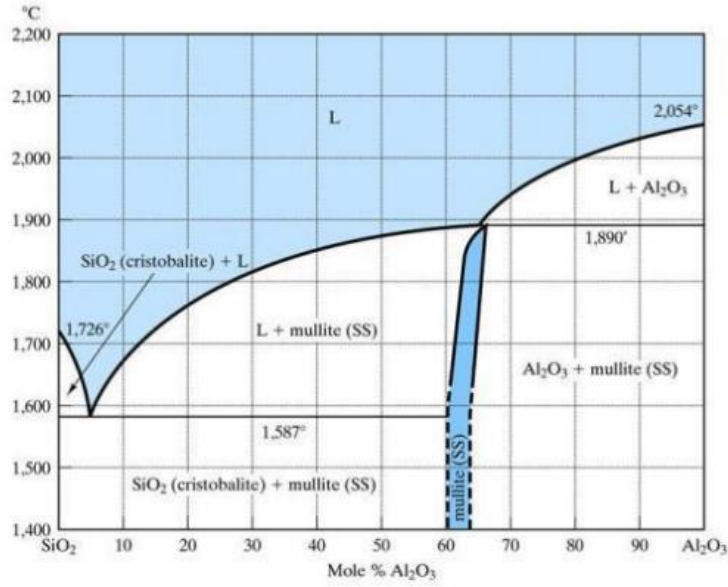
- Normal Hizmet Refrakterleri: (Ergime noktası 1580-1780°C arasında olanlar)
- Ağır Hizmet Refrakterleri: (Ergime noktası 1780-2000°C arasında olanlar)
- Süper Hizmet Refrakterleri: (Ergime noktası 2000°C'nin üzerinde olanlar)

Refrakterlerin her biri kompleks kompozisyonlara sahiptirler. Refrakterler şekilli olarak üretilebildiği gibi şekilsiz olarak da üretilip satılabilirler. Şekilsiz refrakterler dökme, sıvama, kalıplama veya püskürtme şeklinde gerekli yerlere uygulanabilir. Günümüzde kullanılan refrakterlerin büyük bir yüzdesi kil esaslı alüminasilikat ve alümina yapısındaki tuğlalardır. Ayrıca magnezya esaslı tuğlalar da günümüzde yaygın olarak kullanılan refrakter çeşitlerindedir (DPT, 2011).

6.3. Alümina-Silikat Refrakter Malzemeler

Alümina silikat refrakterlerde 3 faz bulunur. Silika fazı, mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) ve camsı faz. Camsı faz ne kadar azaltılırsa, o kadar yüksek mukavemetli refrakter elde edilir. %85 ve üzeri alümina içeren refrakterler yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri dirençlerinden dolayı tercih sebebidir. Korund refrakterler yüksek refrakterlik özelliğine sahiptirler (Yılmaz, 2015). Şekil

6.2.'de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Faz Diyagramı Çizelge 6.1'de alumina silikat refrakterlerin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 6.2. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ faz diyagramı (Başpınar, 2005).

Çizelge 6.1. Alümina içeriğine göre alümina silikat refrakterlerin sınıflandırılması (Yılmaz, 2015).

% Al_2O_3	
0-15	Silika refrakterler -Yüksek silika (%95-100 SiO_2) -Silika (%90-95 SiO_2) -Yarı silika (%85-90 SiO_2)
25-45	Şamot refrakterler (ateş tuğlası)
45-65	Sillimanit refrakterler
65-75	Müllit refrakterler
75-95	Yüksek alüminalı refrakterler
90-100	Korund refrakterler

6.3.1. Yüksek alümina

Alumina silikat esaslı refrakterler yüksek sıcaklıklardaki aşınma dirençleri, curuf dayanımı ve ısıl özellikleri ile demir çelik endüstrisi, çimento sanayi, alüminyum sanayi, termik santraller ve madencilik sanayi geniş kullanım alanına sahiptirler (Köksal, 2005).

Elektrofused malzemelerin kalıba dökülmesi ile oluşturulan refrakterler, genellikle fused döküm refrakterleri olarak bilinir. Genel olarak boksitten ve %50-87,5 Al₂O₃ içeren hammaddelerden elde edilirler. Bu seviye üzerinde Al₂O₃ içeren hammaddeler kil olmayan ve çok yüksek oranda alümina içeren refrakter sınıfına girerler (Ceylantekin, 2011).

Yüksek alüminalı refrakter üretiminde kullanılan hammaddeler aşağıdaki gibidir;

Diaspor (Al₂O₃. H₂O)

Boksit (Al₂O₃. H₂O + Al₂O₃. 3H₂O)

Diaspor Kili (refrakter kil, diasporun nodüllerinde saçılmıştır ve nodül kili olarak adlandırılır.)

Boksitik Kaolin (Boksitin nodülleri saçılmıştır.)

Kyanit (Al₂O₃. SiO₂)

Andaluzit (Al₂O₃. SiO₂)

Silimanit (Al₂O₃. SiO₂)

Rafine Kalsine Alümina (Al₂O₃)

Granül Fused ve Sinter Alümina (Al₂O₃)

Mullit (3Al₂O₃. 2SiO₂) (DPT, 2011)

Mullit refrakter olarak bilinen sınıfın minerali mullittir. (%71,8 Al₂O₃ ve %28,2 SiO₂ içerir.) %99 Al₂O₃ içeren refrakter sınıfına ise korundum denir. 3720F'da eriyen mineral korundumdur (kristal Al₂O₃) (DPT, 2011).

Yüksek alüminalı tuğlalar; gaz ve curuf ataklarına karşı yüksek direnç gösterirler. Şamot tuğlalara kıyasla yüksek sıcaklıklarda basınca daha dayanıklıdırlar. Termal şoka dirençleri de yüksektir (DPT, 2011).

6.3.2. Şamot

Şamot refrakterleri kalinit minerali içerirler. Ayrıca içeriklerinde düşük miktarda diğer kil mineralleri de bulunur. (Rasim Hoca ders notu) Alümina silikatların genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ dir ve %39,5 Al_2O_3 , %46,5 SiO_2 ve %14 H_2O içerir (DPT, 2011).

Kil kalsinasyona tabi tutulduktan sonra kullanılabilceği gibi madenden çıkarıldıktan sonra da kullanılabilir. Bu killer, plastik killer ile bağlanarak şamot refrakterler üretilir. Su ile karıştırılan kil malzeme preslenerek tünel fırınlarda 36 saat kurutulduktan sonra yakılır. 1280-1350 °C de 3-5 gün arasında tutulur. Soğuması için 3 gün daha fırında tutularak işlem tamamlanır (Yılmaz, 2015).

Şamotun refrakterlik özelliği, içerisinde bulunan alümina oranının artmasıyla ve Fe_2O_3 gibi empüritelerin azalmasıyla artar. Ancak en saf kilde bile demir, kalsiyum, magnezyum, titanyum, sodyum, potasyum, lityum ve serbest silis gibi çok az miktarda safsızlıklar bulunur. Şamot refrakterler yüksek sıcaklıklara dayanımlarına ve refrakterlik özelliklerine göre düşük, orta, yüksek ve çok yüksek kaliteli olarak sınıflandırılırlar. Bu tuğlalar yaklaşık olarak %18-45 arasında Al_2O_3 içerirler (Ceylantekin, 2011).

6.3.3. Silika

Ana hammaddesi kuvarsit olup doğal olarak oluşan bir mineraldir ve yerkürede çok bulunur. Metal oksit ve alkalileri minimum oranda içermesi istenir. Bağlanma bünyeye katılan kireç sayesinde olur. Silika refrakter malzemeler %93-99 oranında SiO_2 içermektedir. Silika tuğlalar 500°C'ye kadar sürekli genişmeye uğrarlar bu nedenle çok yavaş bir şekilde ısıtılıp soğutulmalıdırlar. Bu genişlemenin nedeni, refrakter bünyesindeki kuvarsın önce tridimit haline daha sonrada kristobalit haline allotropik dönüşüm yapmasıdır (Yılmaz, 2015)

870°C 1470°C

Kuvars ↔ Tridimit ↔ Kristobalit

d=2,65 d=2,26 d=2,32

Bu dönüşümde özgül hacimde (d) önce küçülme sonra büyüme gözlemlenir. Birçok yerde kullanılırlar fakat asidik karakterli olmaları nedeniyle bazik eriyik ve cürufa sahip proseslerde kullanılamazlar. Renkleri beyaz ile kahverengi arası lekeli fil dişi beyazıdır (Yılmaz, 2015).

6.3.4. İzolasyon ateş tuğlaları

İzole ateş tuğlaları 1200°C den 1730°C lere kadar dayanıklı gözenekli, hafif, çok düşük termal iletkenliğe sahip ve ısı depolama kapasitesine sahip refrakterlerdir (<http://www.teknotherm.com.tr/izole-ates-tuglaları-81>).

İzolasyon ateş tuğlaları diatomit, genişletilmiş vermikülit, perlit, refrakter ateş kili, kaolin, yüksek alümine mineralleri, bubble alümine, kuvarsit ve diğer malzemelerden yapılır. (DPT, 2011)

Yüksek refrakter malzemelere destek olarak geride kullanılır. Korozif eriyik ve curüflara dayanımı yoktur. İzole refrakter kullanımının avantajları aşağıdaki gibidir.

- Isı kaybını önledikleri için yakıt tasarrufu sağlarlar.
- Hafif olmasından dolayı fırın hacmi ve ağırlı düşer.
- İşlenmesi kolaydır.

6.3.5. Mullit

Mullit refrakterleri, kiyanit, silimanit, andalüsit, boksit veya %70 oranında alümina veren alümina silikat malzemelerden yapılırlar. Bu malzemeler mullitin oluşması için çok yüksek sıcaklıklarda sinterlenir ve elektrik fırınlarında ergitilirler. 3.15 g/cm³ spesifik yoğunluğu sahiptirler. 1650°C'de yumuşar, 1810°C'de korund ve silikaya dissosiyasyon olarak ergir. Mullit, alümina silikat bileşiklerinin en stabildir fakat doğada nadir olarak bulunur. Yeteri kadar yüksek sıcaklığa ısıtılan tüm alümina silikat refrakterlerde mullit oluşur (Neşet, 2008).

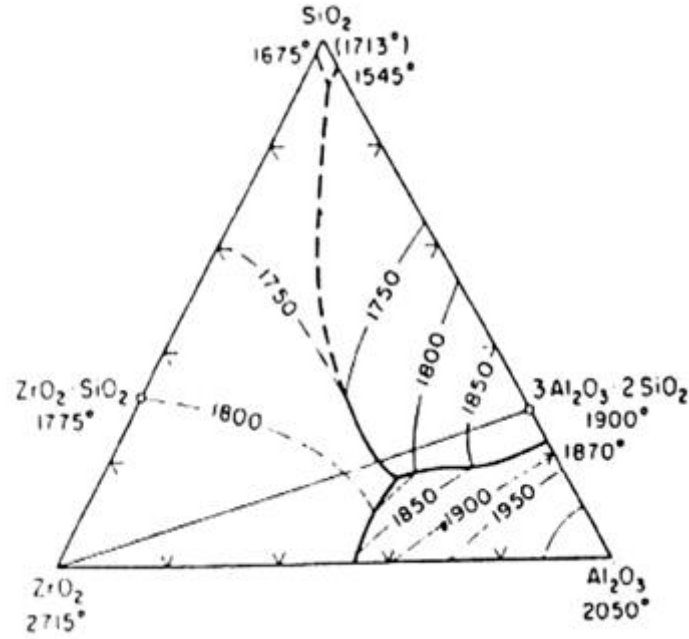
Çok düşük safsızlıklar barındırırlar ve yüksek sıcaklıkta yük altında deformasyona karşı dirençleri yüksektir. (Ceylantekin, 2011)

6.3.6. Zirkon ve Zirkonya

Zirkon, doğal olarak oluşan bir zirkonyum silikat mineralidir. Yüksek sıcaklıklarda çok uzun sürelerdeki termal stabilitesi yüksektir. Zirkon refrakterler zirkonun yüksek alümina içeren malzemelerle birleştirilip klasik olarak sinterlenmesi veya ergitilip kalıba dökülmesiyle elde edilirler (Ceylantekin, 2011).

4,7 g/ml spesifik yoğunluğa ve 2340 ile 2550°C arasında değişen ergime sıcaklığına sahiptir. Kullanım sıcaklığı 1480-1500°C'dir çünkü bu sıcaklıkların üzerinde $ZrSiO_4ZrO_2+SiO_2$ şeklinde dekompozisyona uğrarlar (Neşet, 2008).

Termal şoklara, silis içeren eriyiklere, bazı alkali tozlarına dayanımı yüksek olan refrakter malzemelerdir. Ancak demir oksit ve bazik cüruflara duyarlıdır. Sert, dayanıklı ve özellikle eriyik silikatların kimyasal ataklarına dirençlidir. Ateşe mukavemeti son derece yüksektir (DPT, 2011). Şekil 6.3’de ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 faz diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 6.3. ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 faz diyagramı (Pena, 1977).

6.4. Bazik Refrakterler

Bazik refrakterlerin yapımında hammadde olarak sıklıkla:

- Magnezit ($MgCO_3$)
- Brusit (MgO, H_2O)
- Magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$
- Krom cevheri (kromit) ($Fe, MgO, Al_2Cr_2O_3$)
- Olivin ($2MgO, SiO_2, 2FeO, SiO_2$)
- Dolomit ($MgCO_3, CaCO_3$)

Kullanılır. Bazik refrakter üretiminde yaygın olarak sinter manyezit ve kromit kullanılmaktadır. Çizelge 6.2’de bazik refrakter tuğlaların bileşimi ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. Bazik refrakter tuğlaların bileşimi ve özellikleri (Yılmaz, 2015).

Özellikler	Manyezit	Kromanyezit	Dolomit	Forsterit
MgO %	80-90	25-30	30-40	10-25
CaO %	2-3	1-2	57-62	1-2
Al ₂ O ₃ %	0,5-2	5-10	0,5-3	10-20
Fe ₂ O ₃ %	4-8	10-15	1	12-20
CrO ₃ %	-	20-45	-	30-45
SiO ₂ %	1-3	3-7	1-6	4-8
Porozite %	15-24	15-30	18-22	12-25
Refrakterlik	1600-1730	1500-1600	1500-1700	1400-1600
Basma dayanımı MPa	30-80	20-30	50	20-60
Isıl genleşme				
Katsayısı 10 l/K	140	95	-	115

6.4.1. Magnezit

Teorik olarak bileşiminde %52,3 CO₂, %47,7 MgO ve çok az miktarda Fe₂O₃ bulunan magnezit, sertliği 3,4-4,5 olan bir mineraldir. Magnezit refrakterler periklas'dan (MgO) yapılmaktadırlar. Kompozisyonunda demiroksit barındırır ve bu sebepten dolayı rengi kahverengimsidir. Magnezit refrakterlerin yüksek sıcaklıklarda mekanik mukavemetleri azalmasına karşın bazik cürüflara karşı çok dirençlidir. CaO/SiO₂ oranı magnezit refrakterler için oldukça önemlidir. Bu oran refrakterin, refrakterlik dereceleri hakkında bilgi verir (Erdoğan, 1995).

6.4.2. Magnezit-Krom

1930 larda geliştirilen magnezit-krom refrakterler Simens Martin fırınları için önemli bir gelişme olarak kaydedilmiştir. Birlikte kullanılan sinter magnezit ve kromit cevheri termal şoka ve cürüflara dirençli, yüksek refrakterlik gösteren tuğla üretimine olanak sağlamıştır. Magnezit-krom tuğlalar basınçlı kuru pres yöntemiyle şekillendirilirler. Krom-magnezit tuğlalarda karışım oranı genellikle 70/30 60/40 arasındadır (DPT, 2011).

6.4.3. Forsterit

Bu refrakterler içerisinde forsterit bulunan olivinden yapılırlar. Yüksek sıcaklıklara dayanımları öne çıkan özelliklerindedir ve 150°C'de gösterdikleri çekme önemsizlidir. Forsterit tuğlalar refrakter dolomit fırınlarında, cam fırınlarının rejeneratör kısımlarında ve kireç fırınlarında kullanılırlar (DPT, 2011).

6.4.4. Dolomit

Ucuz ve yaygın olarak bulunan dolomit hammaddesinden, pişirilerek dolomit tuğlalar elde edilirler. Rutubetten etkilendikleri için çok dayanıklı değildirler. Diğer bazik tuğlalarla karşılaştırıldığında ısı iletkenliği oldukça düşüktür. Bu dolomit tuğlalar elektrik ark fırınlarında ve Siemens-Martin fırınlarında kullanılırlar (Erdoğan, 1995).



7. CAM ERGİTME FIRIN REFRAKTERLERİ

Cam ergitme fırınlarında yatırım maliyetinin büyük bir çoğunluğu refrakter malzemeler oluşturmaktadır ve bu nedenle seçilen refrakterler fırın verimi ve ömrü konusunda büyük paya sahiptirler. Cam ergitme fırınlarında refrakter seçilirken, ergitilecek camın türü, kullanılan yakıt, fırın türü, tonajı ve firından beklenen ömür göz önüne alınarak tercih yapılmalıdır.

Cam ergitme fırınlarının her bölümünde fırın şartları farklılık gösterdiği için refrakter malzemeden beklenen özellikler de buna bağlı olarak şekillenmektedir.

Kullanıma ve fırın sıcaklıklarına bağlı olmakla birlikte:

Cam ambalaj fırınlarında fırın ömrünün 12-16 yıl

Düz cam fırınlarında 12-18 yıl

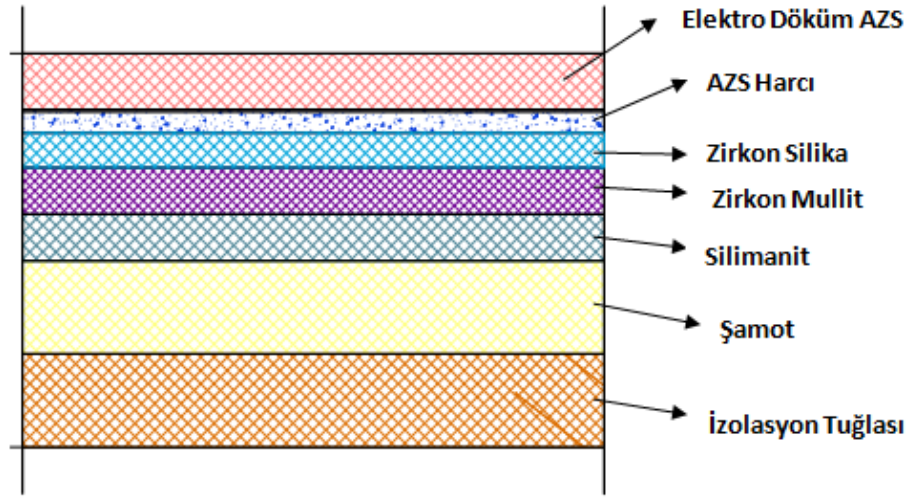
Züccaciye fırınlarında 6-8 yıl olması beklenir (Celsian, 2015)

7.1. Camla Temas Eden Refrakterler

Camla temas eden refrakter seçim yaparken, camın koroziyon etkisi, sıcaklığı, cam akım hareketleri, kullanılacak cam kırığı miktarı ve üretimin kabul gördüğü kalite hatalarının seviyesi dikkate alınmalıdır. Fırın ömrünü etkileyen en önemli bölge ergitme havuzudur ve bu bölgede kullanılan refrakterlerin kalitesi doğrudan fırın ömrüyle ilişkilidir (Neşet, 2008).

Cam ergitme fırınlarında cam, ergitme havuzundaki refrakter tuğlalarla temas halindedir. Bu bölgede elektro döküm AZS refrakterler kullanılır. Bu tuğlalar temel olarak alümina refrakterlerine zirkon ilavesi ile üretilirler. Bu tuğlalar korozyona, ısı parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir ve yüksek yük mukavemetine sahiptir. Elektro döküm AZS, %50 korundum (Al_2O_3), %30-40 zirkonya (ZrO_2) ve %10-20 camsı fazı içerir (İzmirlioğlu, 2001).

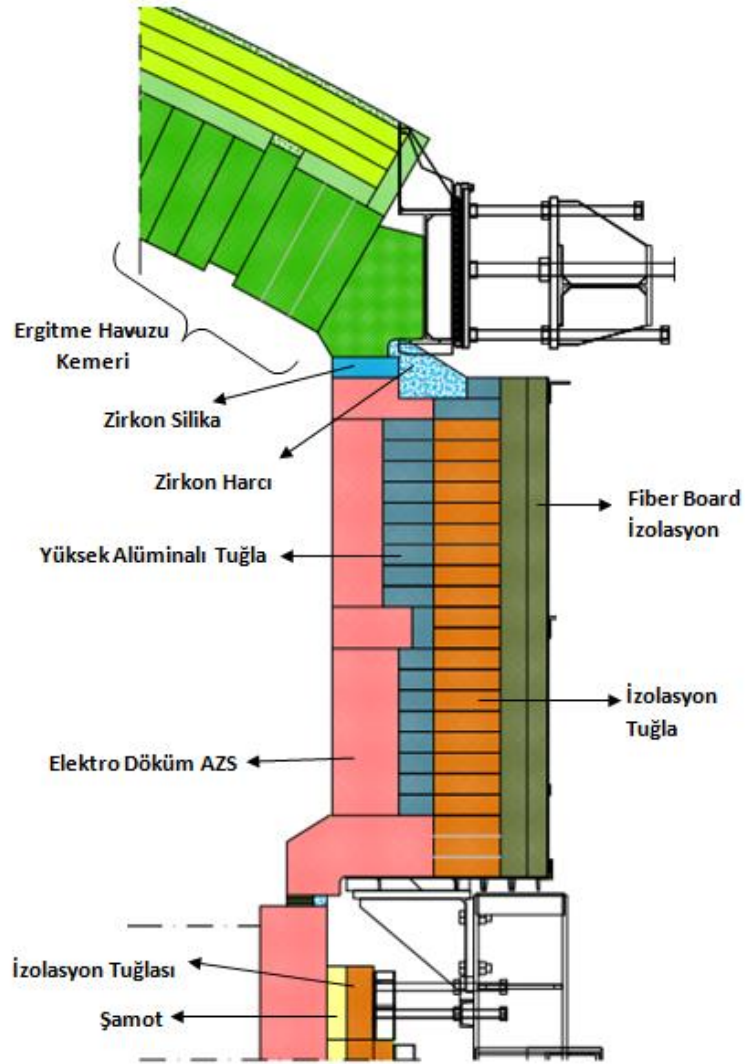
Sadece kimyasal bileşim değil, malzemenin mikro ve makro yapısı refrakter davranışını belirler. Empüriteler refrakter malzemenin kalitesini dolayısıyla azaltır. Ergitme havuzunda bir diğer önemli nokta da izolasyon seçimidir. Ne kadar etkili bir izolasyon sağlanırsa ısı kaybı o kadar az olur (Celsian, 2015). Şekil 7.1'de cam ergitme fırını taban tuğlalarının şematik kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7.1. Cam ertitme fırını taban tuğlalarının şematik kesit görüntüsü.

7.2. Üst Yapı Refrakterleri

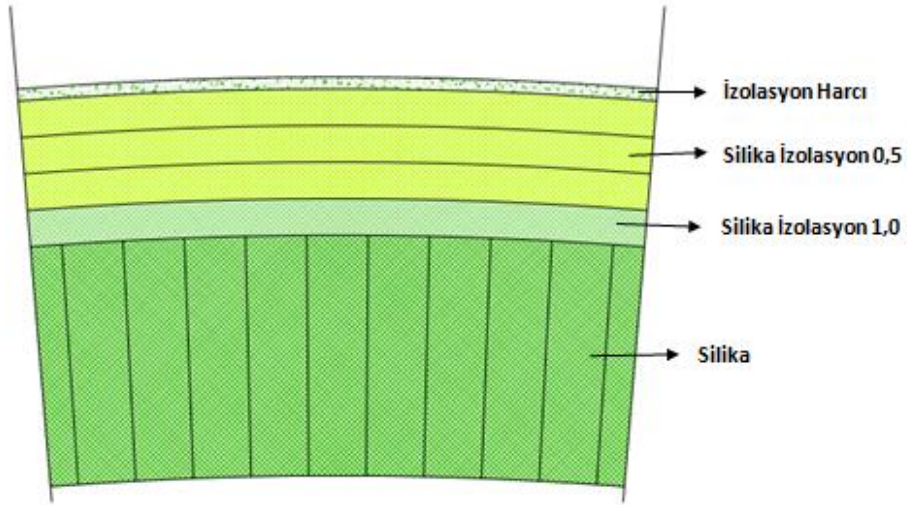
Düzensiz alev formu, harman tozuması ve alkali buharlar üst yapı refrakterinin başlıca aşınma sebepleridir. Bu bölgelerde elektro döküm AZS kullanımı yaygındır. Şekil 7.2’de cam ertitme fırını üst yapı tuğlalarının şematik kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7.2. Cam ergitme fırını üst yapı tuğlalarının şematik kesit görüntüsü.

7.3. Ergitme Havuzu Kemerini Refrakterleri

Bu bölümde kullanılacak refrakterlerin yüksek sıcaklığa ve alkali etkisine karşı dayanıklı olması beklenmektedir. Cam fırınlarında kemer sıcaklığa 1550°C'lere kadar çıkmaktadır. Bu nedenle kemer tuğlalarının alkali ve buhar etkisine dayanıklı olması aynı zamanda akmaya karşı dirençli olması gerekmektedir (İzmirlioğlu, 2001). Şekil 7.3'de cam ergitme fırını kemer tuğlalarının şematik kesit görüntüsü verilmiştir.



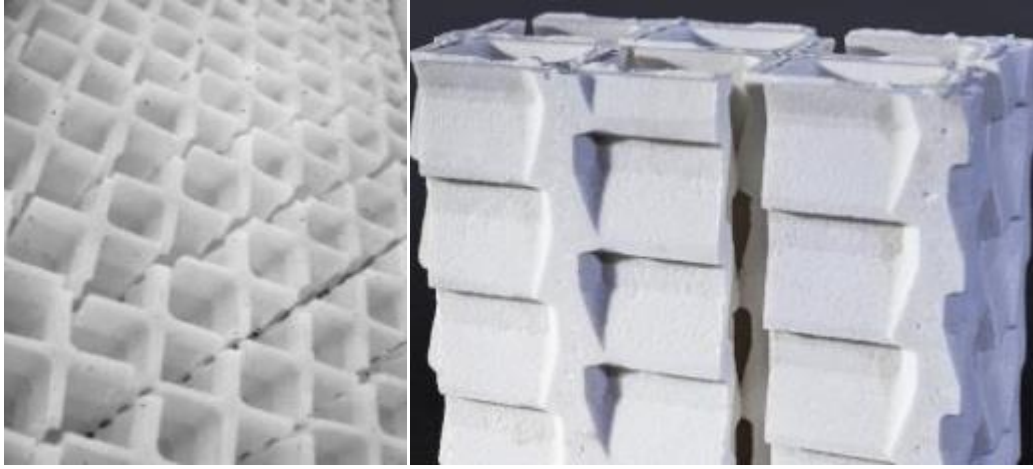
Şekil 7.3. Cam ergitme fırını kemer tuğlalarının şematik kesit görüntüsü.

Cam fırınlarının ergitme havuzu kemerlerinde silika tuğla kullanılmaktadır. Silika tuğlaların üzerine de enerji kaybını önlemek adına izolasyon tuğlaları kullanılır. Silika tuğlalar yüksek sıcaklık direnci ve ısıl mukavemeti sayesinde kemer yapısında tercih edilirler.

7.4. Rejeneratör Bölgesi Refrakterleri

Yakma havasının ısıtılıp, ergitmede kullanılan ısının tekrar kullanılmasına imkan sağlayan rejeneratör bölgesinde genellikle bazik ve yüksek alüminalı tuğlalar tercih edilir. Manyezit, forsterit, krom-manyezit refrakterler rejeneratör bölgesinde kullanılan bazik refrakterlerdir. Rejeneratörü üç bölüme incelemek doğru olacaktır çünkü gereksinimlere göre farklı tuğla kullanımı tercih edilmektedir. Üst bölümdeki tuğlalar uçucu malzemeler ve yüksek sıcaklığa maruz kalırlar. Bu nedenle üst kısımlarda %98 MgO içerikli manyezit tuğlalar kullanılır ve minimum safsızlık içermesi istenir. Orta kısımlardaki tuğlalar üst kısımlara kıyasla daha az korozyon etkisi altındadır bu nedenle magnezit-krom veya krom-magnezit refrakterler kullanılır. Alt kısımlarda ise eriyiklerle reaksiyonlar gerçekleştiğinden %40 Al_2O_3 içeren az gözenekli ateş tuğlaları kullanılmaktadır (İzmirlioğlu, 2001).

Rejeneratör bölgesi fırının akciğerleri olduğu için refrakter seçimi çok önemlidir. Şekil olarak bal peteği veya artı şeklindeki checker diye adlandırılan tuğlalarla örülür. Şekil 7.4'de checker tuğla şekilleri verilmektedir.



Şekil 7.4. Rejeneratörde kullanılan checker tuğlalar (Sefpro, 2016).

7.5. Çalışma Havuzu ve Forehearth Refrakterleri

Ergimiş cam throat'tan geçerek çalışma havuzuna ulaşır. Çalışma havuzu sıcaklıkları ergitme havuzuna göre daha düşüktür. Çalışma havuzundan sonra dinlenmiş ve istenilen sıcaklığa düşürülmüş olan cam forehearth denilen kanallara doğru ilerler.

Çalışma havuzunda harman tozuması yoktur fakat alkali buharları nedeniyle aşınma çalışma havuzu kemer yapısında meydana gelebilir. Bu nedenle genelde elektro döküm beta-alümina refrakterler kullanılır. Çalışma havuzunun camla temas eden kısımlarında sıcaklık düşük olduğu için aşınma fazla değildir fakat camın temiz kalması istendiğinden elektro döküm alfa-beta-alümina refrakterler tercih edilir. Forehearth giriş bloğu alt kısmı genellikle elektro döküm AZS veya alümina zirkon refrakterler tercih edilir. Forehearth'ta ise camda kirlilik yaratmayan alfa-beta alümina refrakterler kullanılır (İzmirlioğlu, 2001). Şekil 7.5'de forehearth refrakter tuğlalarının bir örneği verilmiştir.



Şekil 7.5. Forehearth refrakter örneği (<http://chinarefr.com/news/196.html>).

8. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan cam türü züccaciye tipi soda-kireç-kum cam türüdür. Cam bileşimi kimyasal analizi Glass Technolgy Services akredite analiz kurumu bünyesinde İngiltere’de yaptırılmıştır. Kompozisyon ve katkıların oksit içerikleri ve oranları Bruker S4 Pioneer XRF cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Cam kompozisyonun hazırlanmasında cam türü züccaciye ürünlerin üretiminde kullanılan soda-kireç-silis camına göre harman bölümünde depolanan hammaddelerin reçete değerlerine uygun olarak otomasyon sistemiyle tartımları yapılmakta ve sonrasında sulu ve kuru karıştırma işlemi ile karışımın homojenleşmesi sağlanmaktadır. Homojen şekilde karışımı sağlanan hammaddeler cam ergitme fırınına pnömomatik ve konveyör sistemlerle gönderilir. Cam kompozisyonun ergitilmesinde rejeneratif tipte, iki gözlü arkadan ateşlemeli yakıt olarak doğalgaz yakılan fırın kullanılmıştır. Bu ergitme fırınında sürekli ergitme şartları altında ergitilen cam kompozisyonun sürekli eriyik halde kalması sağlanır. Fırın sıcaklıkları termocouplelar ve otomasyon sistemleriyle sürekli kontrol altında tutulur.

Akabinde afinyasyon ve şartlandırma aşamalarından geçen eriyik cam, afinyasyonu tamamlaması ve camın şartlanması için önce çalışma havuzuna aktarılır. Ardından ürün tipine ve şekillendirme şartlarına göre forehearth denilen kanallardan şekillendirilme için cam imalat makinelerine aktarılır.

Çalışmada A ve C fırınlarında üretilen cam kompozisyonlarının alümina zirkon silikat ve alfa beta yüksek alümina tipte 2 farklı cam temas refrakteri ile etkileşimleri incelenmiştir. Çizelge 8.1’de çalışmada kullanılan cam kompozisyonları verilmiştir. Çalışma kapsamında camın kimyasal bileşiminin analizi için XRF sonuçları, refrakter malzemeler için ise korozyon testi, taş dökme indeksi, kabarcıklanma testi ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Testler Fransa’da Saint-Gobain Centre de Recherches et Detudes Europen (C.R.E.E.) Laboratuarlarında yapılmıştır.

Çizelge 8.1. A ve C fırını cam kompozisyonları analizi.

Ağırlıkça % Oranları									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Sb ₂ O ₅ (ppm)
A	1,61	70,7	13,1	0,05	4,15	8,65	0,06	0,12	300
C	1,56	71,0	13,9	0,03	3,99	8,15	0,09	0,03	190

Her iki fırından alınan cam örnekleri kırma ve öğütme işlemine tabi tutulmuş ve cam kırığı şeklinde, SEFPRO Firmasından temin edilen Alümina zirkon silikat (ER1681) ve Alfa beta

yüksek alümina (JARGAL) tuğlalar ile etkileşimini incelemek üzere Saint-Gobain C.R.E.E. Laboratuvarlarına gönderilmiştir. Mevcut cam kompozisyonlarının temin edilen refrakter numuneleri ile ilişkisini analiz etmek adına kimyasal analiz, dinamik korozyon testi, kristalografik içerik analizi, taş dökme indeksi belirlenmesi, kabarcıklanma hızı testi (blistering test) yapılmıştır.

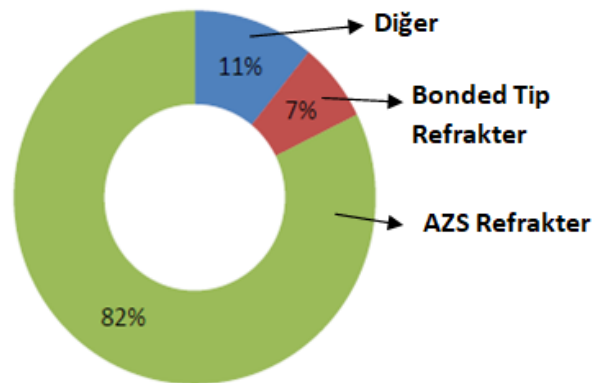


9. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında Alümina zirkon silikat olan ER 1681 ve Alfa beta yüksek alümina olan JARGAL ticari isimli refrakter tuğlalarının iki farklı züccaciye fırınından temin edilen soda-kireç-silis camı ile olan reaksiyonları incelenmiştir. Farklı iki fırından temin edilen cam örneklerinin birbirine kompozisyon açısından yakın olduğu sadece minor farklılıklar barındırdığı XRF analizlerinde görülmüştür (Çizelge 8.1).

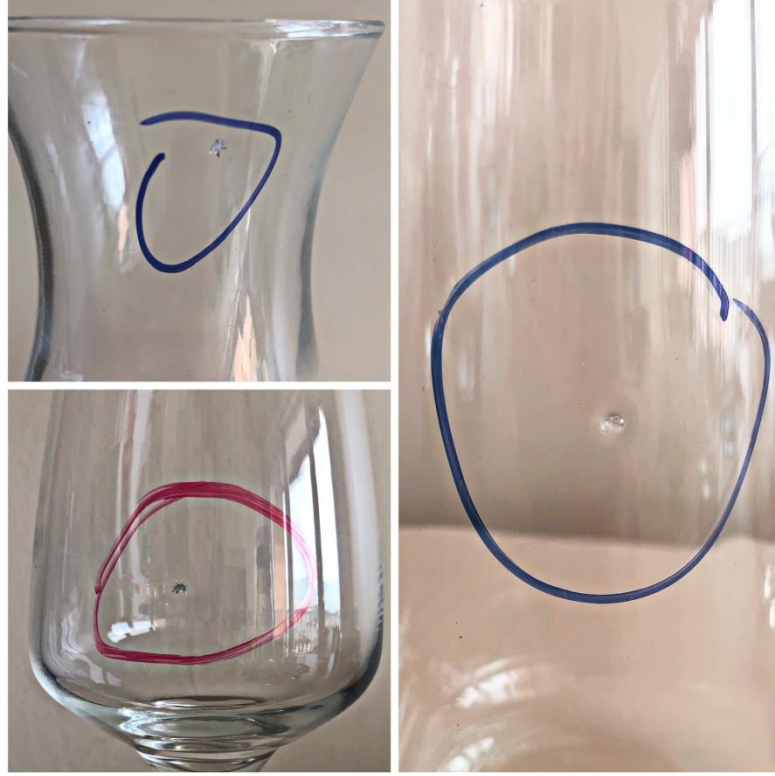
Çalışma havuzu ve forehearthlarda cam hatalarına daha az sebebiyet veren refrakteri seçmek kaliteli bir cam üretimi için oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında varılan sonuçlar ile uygun refrakter seçimini gerçekleştirmek ve sıcaklık şartları altında refrakterlerin aşınması sonucu kopan parçacıkların sebep olduğu cam hatalarının (taş, habbe ve fıska) azaltılması, azalan cam hataları ile birlikte cam kalitesinin artırılması ve dolayısıyla cam hataları kaynaklı verim kayıplarının azaltılması amaçlanmaktadır.

Refrakter kaynaklı cam hatalarının temel sebebi olarak, cam temas tuğlası görevinde kullanılan Alümina zirkon silikat (AZS) tip refrakterlerden kopan parçalar görülmektedir. Şekil 9.1'de refrakter kaynaklı hataların dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 9.1. Refrakter kaynaklı hataların dağılımı.

AZS refrakterlerin sebep olduğu kozmetik hatalı ürünler Şekil 9.2 ve Şekil 9.3'de verilmiştir. Kalite standartları gereği bu ürünler kabul edilemeyeceği ve müşteriye gönderilemeyeceği için verim kayıplarına yol açmaktadır.



Şekil 9.2. Refrakter kaynaklı taş hatalarına sahip cam bardak ürünler.



Şekil 9.3. Fıska hatalarına sahip cam bardak ürünler.

9.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

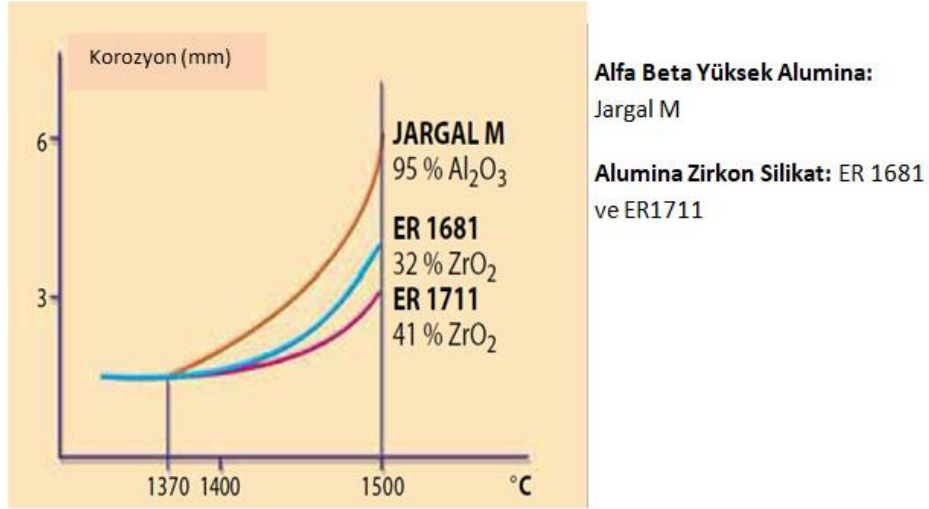
C.R.E.E. laboratuvarlarında yapılan AZS (ER 1681) ve Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakter numunelerinin XRF metodu ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 9.1’de verilmiştir. Refrakter yapısındaki SiO₂ oranı yapısal iskeletin oluşmasına olanak sağlar. Al₂O₃ oranı yapısal mukavemete ve esnekliğe olanak sağlar. ZrO₂ oranı ise aşınma direncinin artmasını sağlar. Mevcutta kullanılan AZS refrakter her üç özelliğin (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂) optimize edilmesiyle üretilir. Önerilen refrakter ise tamamen farklı bir kimyasal içeriğe sahiptir.

Çizelge 9.1. Alfa beta yüksek alümina ve AZS refrakter numunelerinin XRF metodu ile yapılan kimyasal analiz sonuçları.

Alfa Beta Yüksek Alumina ve AZS Refrakterlerinin XRF Methodu ile Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları*						
	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO+TiO ₂ +Fe ₂ O ₃	Toplam
Alfa Beta Yüksek Alümina (önerilen)	0,50	4,00	95,00	0,00	0,50	100,00
Alümina Zirkon Silikat (mevcut)	15,00	1,30	50,90	32,50	0,30	100,00

*C.R.E.E Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Çizelge 9.1’de görüldüğü AZS refrakter numunesi içerisinde %32,5 ZrO₂ bulunurken Alfa beta yüksek alümina refrakter numunesinde %0 ZrO₂ bulunmaktadır. ZrO₂’nin refraktere kattığı aşınma direnci göz önüne alındığında alfa beta alümina refrakter numunesinin aşınma direncinin, AZS numuneye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat bu aşınma direncinin dezavantajı Şekil 9.4’de görüldüğü üzere 1370°C’nin üzerinde kendini göstermektedir. Kullanılmakta olan mevcut cam ergitme fırınlarının çalışma havuzlarında sıcaklık 1250-1300 °C iken forehearthlarda 1100-1200°C’dir. Bu sebeple mevcut fırınların çalışma havuzu ve forehearthlarında AZS yerine Alfa beta yüksek alümina refrakter kullanımı bir dezavantaj oluşturmayacaktır.



Şekil 9.4. Alfa beta yüksek alümina (Jargal) ve AZS (ER1681) refrakterlerinin korozyon-sıcaklık grafiği (Sefpro, 2016).

9.2. Kristalografik İçerik Sonuçları

Yapılan analiz sonucunda önerilen alfa beta yüksek alumina refrakterin camısı faz oranı %2 iken AZS refrakterin camısı faz oranı %21 bulunmuştur. Camısı faz ne kadar çok olursa yüksek sıcaklıklarda çalışma koşullarında refrakterin aşınma durumu da buna bağlı olarak artar ve bu istenmeyen bir durumdur. Alfa beta yüksek alumina refrakter tipinde beta alümina fazı ile zirkon eksikliği giderilmekle beraber, camısı fazın indirgenmesi avantaj sağlar. Çizelge 9.2’de refrakterlerin kantitatif faz analizi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.2. Alfa beta yüksek alümina ve AZS refrakter numunelerinin kantitatif faz analizi sonuçları.

Alfa Beta Yüksek Alumina ve AZS Refrakterler Numunelerinin Kantitatif Faz Analiz Sonuçları*					
	Alfa Alümina (korundum)	Camsı Faz	Monoklinik Zirkon	Beta Alümina	Toplam
Alfa Beta Yüksek Alümina (önerilen)	45,00	2,00	0,00	53,00	100,00
Alümina Zirkon Silikat (mevcut)	47,00	21,00	32,00	0,00	100,00

*C.R.E.E laboratuvarlarında yapılmıştır.

9.3. Bazı Fiziksel Özellikler

Yapılan fiziksel analizlerin sonucunda önerilen alfa beta yüksek alümina refrakterin yük altında refrakterliğinin daha yüksek olduğu Çizelge 9.3’de gösterilmiştir. Yük altında refrakterlik ne kadar yüksek olursa sıcak çalışma koşullarında dayanım o kadar artar. Sert kırma mukavemetinin önerilen refrakterde düşük olması taşıma ve montaj esnasında bir dezavantaj olup mutlak dikkat gerektirmektedir. Çizelge 9.3’de refrakterlerin fiziksel özellikleri Çizelge 9.4’de yığın yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 9.3. Bazı fiziksel özellikler.

Bazı Fiziksel Özellikler*			
	Bağıl Yoğunluk (g/cm ³)	Sert Kırma Mukavemeti (Mpa)	Yük Altında Refrakterlik 2x10 ⁵ Pa (°C)
Alfa Beta Yüksek Alümina (önerilen)	3,54	>200	>1750
Alümina Zirkon Silikat (mevcut)	3,84	>300	1700

*C.R.E.E laboratuvarlarında yapılmıştır.

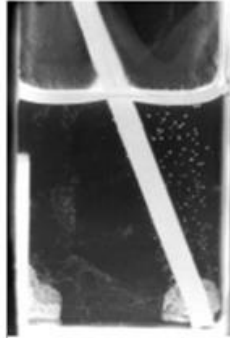
Çizelge 9.4. Yığın yoğunluğu sonuçları.

Yığın Yoğunluğu*	
	Yoğunluk (g/cm ³)
Alfa Beta Yüksek Alümina (önerilen)	3,17
Alümina Zirkon Silikat (mevcut)	3,72

*C.R.E.E laboratuvarlarında yapılmıştır.

9.4. Gözenekten Dışarı Sızıntı Sonuçları

Gözenekten dışarı sızıntı testi (Exudation) camsı fazın dışarıya atılmasıdır ve hiç istenmeyen bir durumdur. Çizelge 9.2’de verildiği gibi AZS numunesinin camsı fazı %21 iken, Alfa Beta Yüksek Alümina refrakter numunesinin camsı fazı %2’dir. AZS refrakterin sahip olduğu yüksek camsı faz oranından dolayı üretim sırasında taş, habbe ve fiska gibi cam hataları şeklinde karşımıza çıkmaktadır. 1250 °C ve 30 saat boyunca her iki refrakter numunesinin cam eriyiği içerisinde bekletilmesi sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 9.5’de, Şekil 9.5’de de AZS ve Alfa beta yüksek alumina refrakterin gözenekten dışarı sızıntı testi sonuçlarının görüntüleri verilmiştir. Gözenekten dışarı sızıntı skalasında 1 düşük, 10 yüksek kabul edilmektedir.



Alfa-Beta Yüksek
Alümina Refrakter



Alümina Zirkon
Silikat Refrakter

Şekil 9.5. AZS ve alfa beta yüksek alümina refrakterlerin gözenekten sızıntı testi görüntüleri.

Çizelge 9.5. Gözenekten dışarı sızıntı sonuçları, alfa beta yüksek alümina AZS numuneye göre 60 kat düşük gözenekten dışarı sızıntı göstermiştir.

Gözenekten Dışarı Sızıntı*	
	Test Sonuçları
Alfa Beta Yüksek Alümina (önerilen)	0,05
Alümina Zirkon Silikat (mevcut)	3,00

* C.R.E.E laboratuvarlarında yapılmıştır.

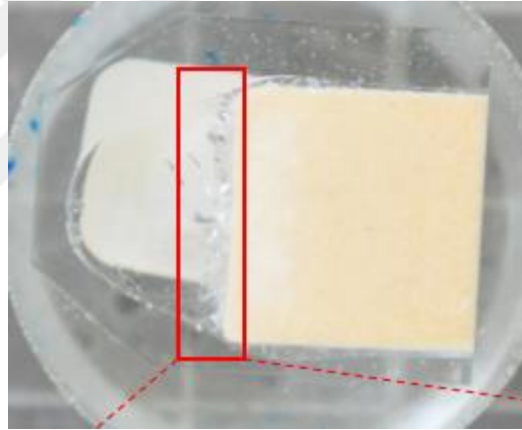
9.5. Taş Dökme İndeksi (Stoning Test)

Taş dökme testi, cam ile refrakter arasındaki korozyon ara yüzünü ve taş salınımını gözlemlmek için uygulanan statik korozyon testidir. 1300°C sıcaklıkta 48 saat süreyle A ve C fırını numuneleri ile alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER1681) refrakterlerine uygulanmıştır. Camsı fazın salınması sırasında sızıntı ile kaybolan refrakter miktarını belirten bu testte 1 düşük 5 yüksektir. Çizelge 9.7’de verilen sonuçlara baktığımızda alfa beta yüksek alumina refrakterin cam ile teması sonucu salınan taşın az olduğu görülmektedir.

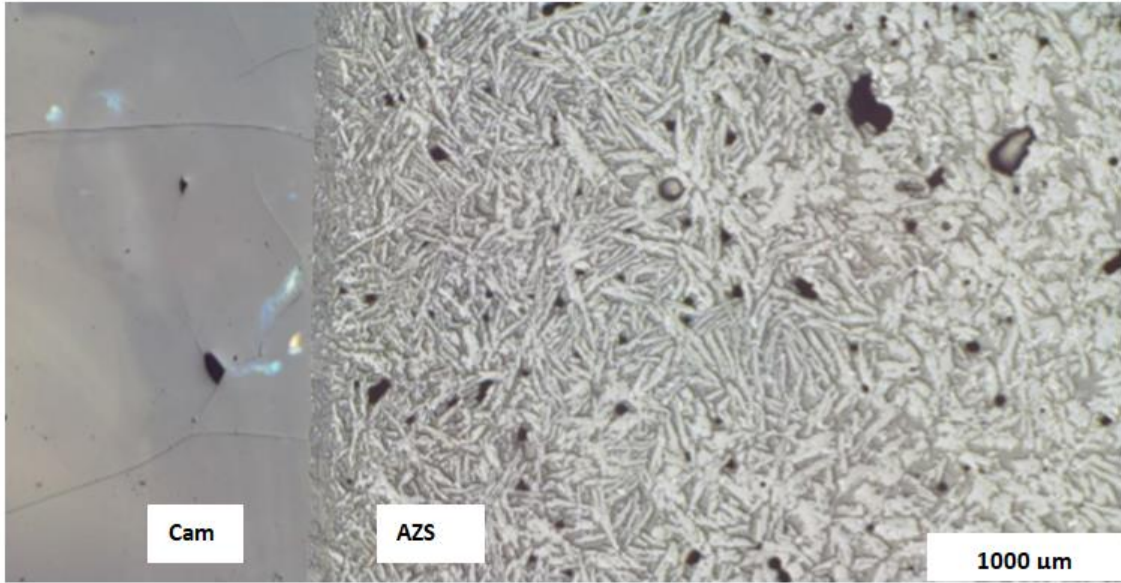
Şekil 9.5 ve Şekil 9.6’da A fırını cam numunesi ile AZS refrakter numunesinin cam ara yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 9.7 ve Şekil 9.9’de ise C fırını cam numunesi ile AZS refrakter numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 9.6. Taş dökme indeksi sonuçları.

		Global Skala
A Fırını Cam Numunesi	AZS (ER1681)	3-4
	Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal)	1
C Fırını Cam Numunesi	AZS (ER1681)	3-4
	Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal)	1

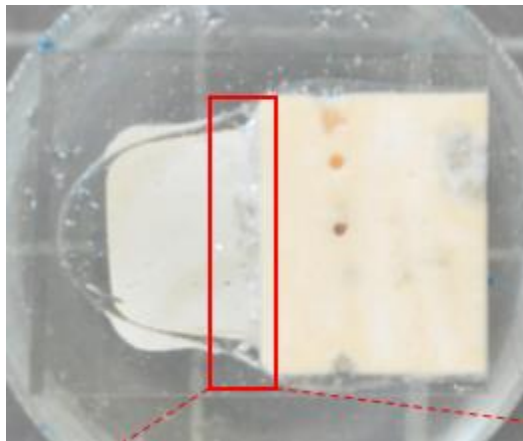


Şekil 9.6. AZS (ER1681) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü.

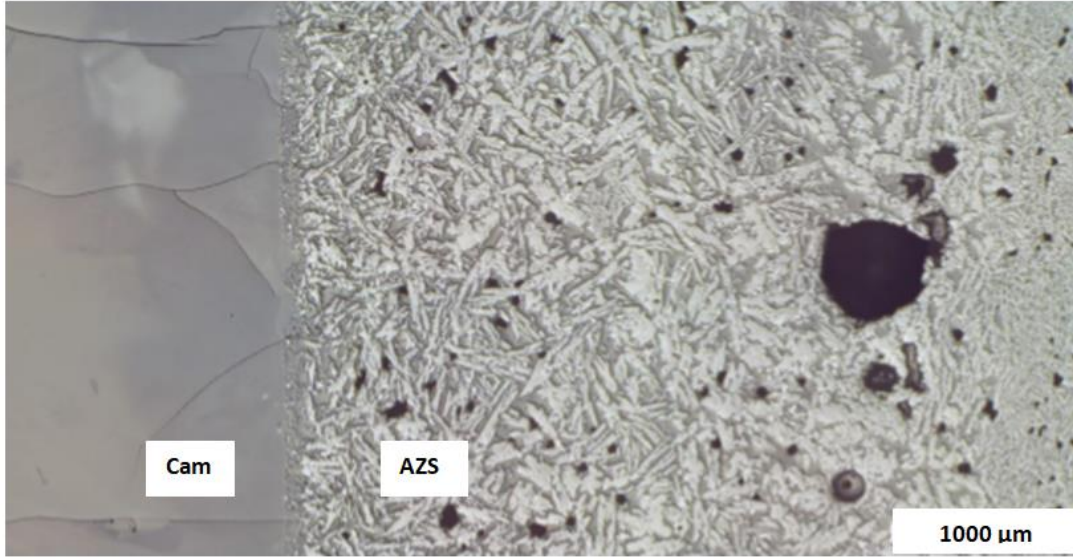


Şekil 9.7. AZS (ER1681) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü, AZS refrakter numunesi ile cam arayüzeyinin SEM görüntüsü refraktere camsı fazın nüfuzunu gösteriyor.

Şekil 9.7’de görüldüğü gibi AZS refrakter parçalarının cam bünyesine girdiği ve oluşan ara yüzeyde primer zirkonya parçalarının olduğu görülmektedir. Refrakter bünyesinde bulunan ZrO_2 ’nin cama geçmesi durumunda, çok yüksek sıcaklıkta eriyeceğinden dolayı cam bünyesinden atılamayarak cam hatası olarak karşımıza çıkıp ürün kaybına sebebiyet vereceği aşikardır.

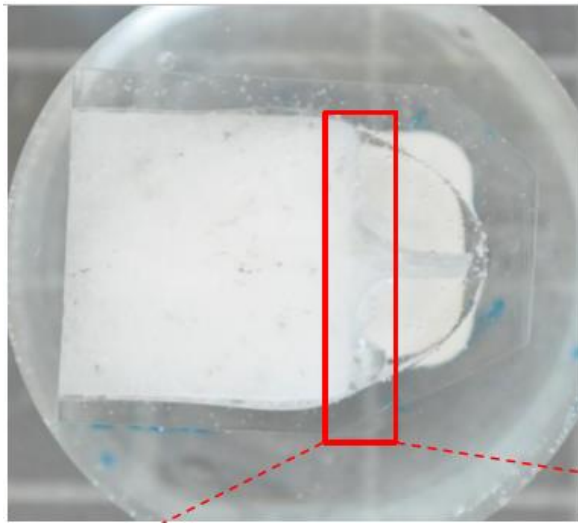


Şekil 9.8. AZS (ER1681) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü.

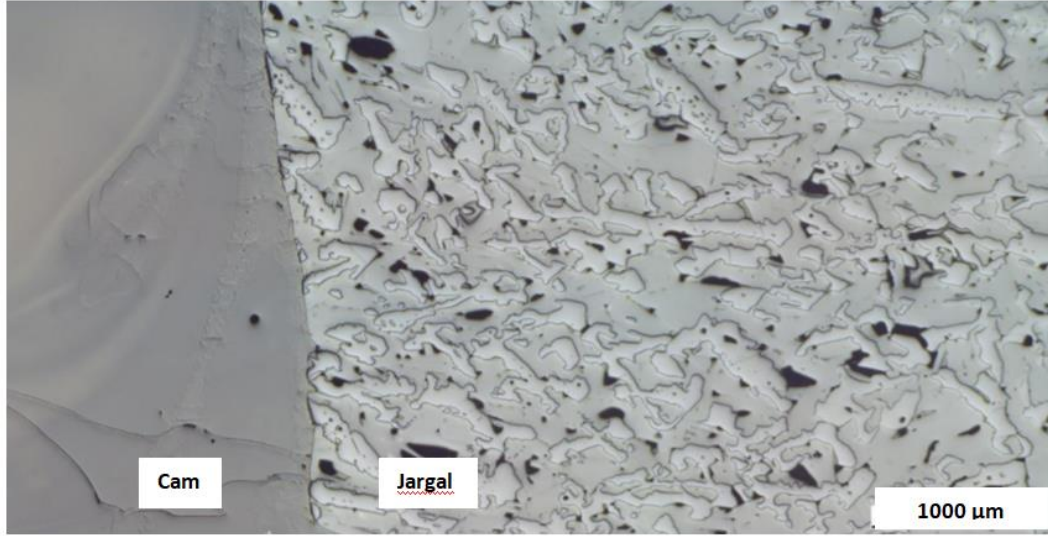


Şekil 9.9. AZS (ER1681) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü, AZS refrakter numunesi ile cam arayüzünün SEM görüntüsü refraktere camsı fazın nüfuzu görülmüyor.

Şekil 9.8 ve Şekil 9.9'de görüldüğü gibi AZS refrakter parçalarının C fırını cam numunesinde de cam bünyesine girdiği ve oluşan ara yüzeyde primer zirkonya parçalarının olduğu görülmektedir. Refrakter bünyesinde bulunan ZrO_2 'nin cama geçmesi durumunda, çok yüksek sıcaklıkta ergiyeceğinden dolayı cam bünyesinden atılmayarak cam hatası olarak karşımıza çıkıp ürün kaybına sebebiyet vereceği aşikardır.

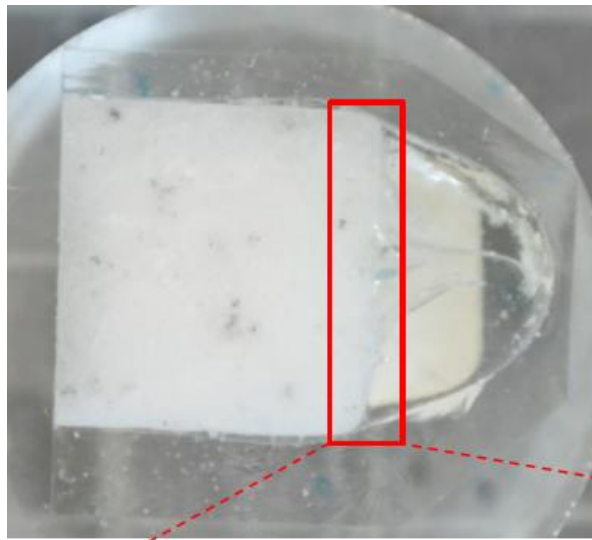


Şekil 9.10. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü.

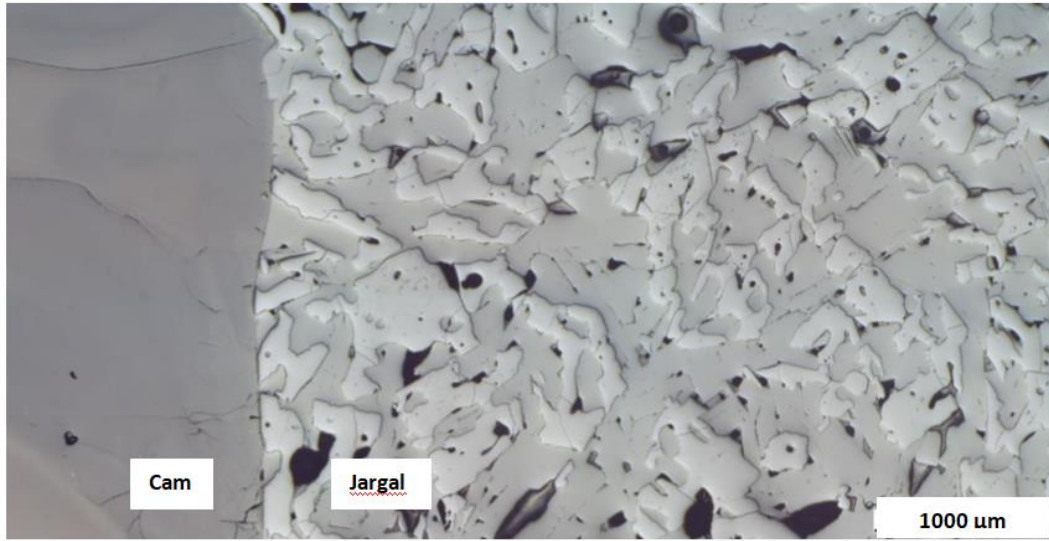


Şekil 9.11. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için A fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü, alfa beta yüksek alumina refraktere camın nufuz etmediğini görülmüyor.

Şekil 9.10’da görüldüğü gibi alfa beta yüksek alumina refrakter parçalarının Şekil 9.6 ve Şekil 9.9’de görülen AZS numuneye göre cam bünyesine çok daha az girdiği ve oluşan ara yüzeyde refrakter parçalarının olmadığı görülmektedir. Refrakter parçalarının cama daha az geçmesi nedeniyle cam hatası olarak karşımıza daha az çıkacağını, dolayısıyla ürün kaybının daha az olacağını bir kanıttır.

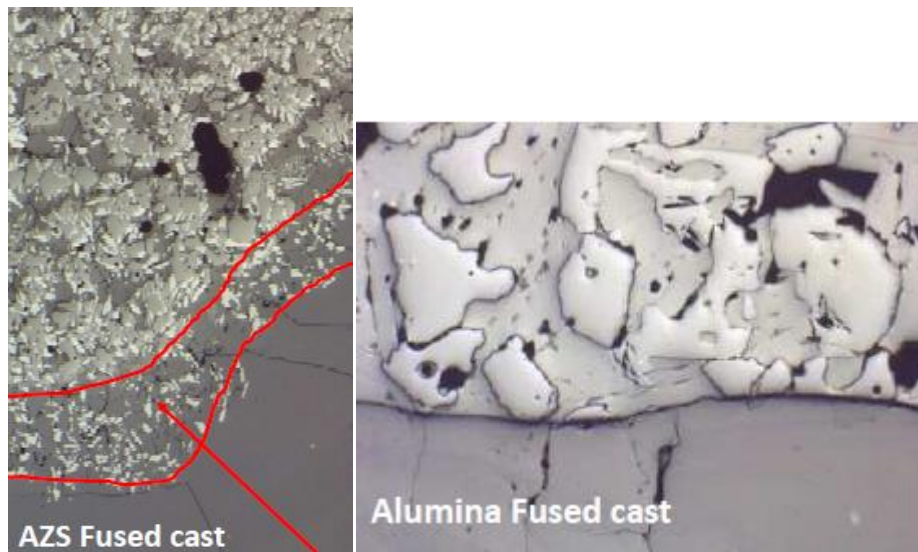


Şekil 9.12. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü.



Şekil 9.13. Alfa Beta Yüksek Alümina (Jargal) refrakteri için C fırını cam numunesiyle yapılan taş dökme testinin görünümü.

Verilen SEM görüntülerini incelediğimizde alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter numunelerinde hemen hemen hiç taş bulunmaz iken AZS (ER1681) refrakter numunelerinin altında yüksek oranda taş gözlemlenmiştir. Kullanılan her iki cam numunesinde de AZS (ER1681) refrakteri aynı sonucu vermiştir. AZS numunesi camda taş hatalarına neden olan küçük primer zirkonya kristalleriyle bir ara yüzey oluşturmuştur. Alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter numunesinde ise camda taş oluşumuna neden olan yapılar gözlemlenmemiştir.




Şekil 9.14. Alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER1681) numunlerinin mikroskop altındaki görüntüleri.

Şekil 9.14’de AZS Fused cast olarak belirtilen numunede çözülmüş ve çökelmiş ZrO₂ gözükrken, alumina fused cast olarak belirtilen numunede çözülmüş ve çökelmiş taneler yerine feldspatik oluşumlar görülmüştür.

9.6. Dinamik Korozyon Testi


Bu test, 4 adet refrakter numunesinin sabit bir sıcaklıkta ve sabit bir dönme hızıyla cam dolu potaya daldırılmasıyla uygulanır. A fırını cam numunesiyle 1300°C’de 100 saat süre ile uygulanan bu testin sonuçları Şekil 9.15’de verilmiştir. C fırını numunesiyle yapılan aynı testin sonuçları ise Şekil 9.16’de verilmiştir.

Bu testten sonra numunelerin korozyona uğramış hacmi ölçülerek aşınma direncini belirlemek için bir indeks verilir. Referans numunesine 100 olarak verilen değere göre diğer numunelerle kıyaslaması yapılır. Yapılan dinamik korozyon testi sonucunda her iki cam numunesiyle alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER 1681) refrakter numunesinin benzer davranışlar ortaya koyduğu görülmüştür.



	ER 1681	JARGAL M	ER 1681	JARGAL M
Korozyona Uğrayan Hacim (cm ³)	1.29	1.27	1.26	1.27
İndeks	100	102	103	102

Şekil 9.15. A fırını cam numunesiyle yapılan dinamik korozyon testi sonuçları, benzer sonuçlar göstermektedir.



	ER 1681	JARGAL M	ER 1681	JARGAL M
Korozyona Uğrayan Hacim (cm ³)	1.34	1.40	1.36	1.42
İndeks	100	96	99	94

Şekil 9.16. C fırını cam numunesiyle yapılan dinamik korozyon testi sonuçları, benzer sonuçlar göstermektedir.

9.7. Kabarcıklanma Hızı Testi (Blistering Test)

9.7.1. Le Pontet blistering test

Bu testte, 1100°C 'ye ısıtılmış cam içerisinde peletlenmiş refrakter numuneleri daldırılır ve 1 saat beklenir. Sonuçları karşılaştırabilmek için kalibre edilmiş blistering aralıkları verilmiştir. Çizelge 9.7.'de AZS (ER1681) ve alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakterlere A ve C fırını cam numuneleri ile yapılan Le Pontet Blistering Test sonuçları verilmiştir.

1-3 düşük kabarcıklanma

4-7 ortalama kabarcıklanma

8-10 yüksek kabarcıklanma

Çizelge 9.7. A ve C fırını camları ve refrakter numuneleriyle yapılan kabarcıklanma testi sonuçları.

	A Fırını Cam Numunesi	C Fırını Cam Numunesi
AZS (ER1681)	1	1
Alfa Beta Yüksek Alumina (Jargal)	1	1

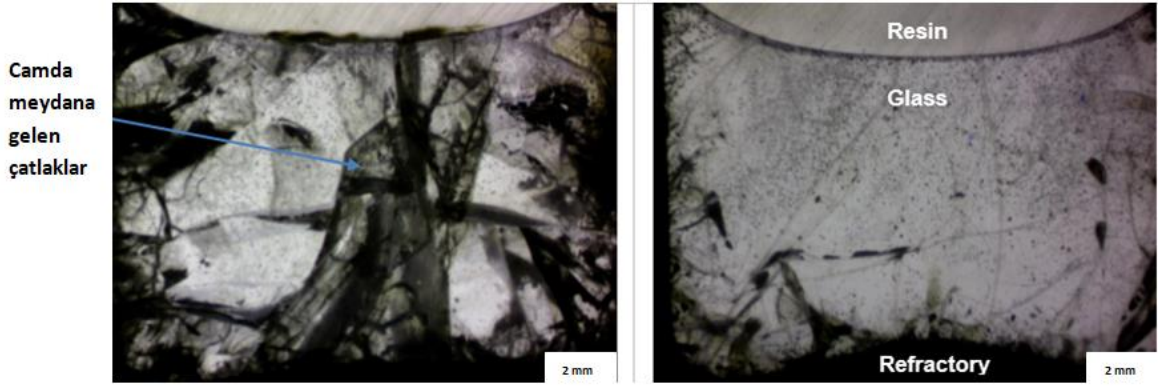
Test sonuçlarına bakıldığında alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER1681) refrakterlerinin cam numuneleriyle benzer sonuçlar verdiği görülmüştür.

9.7.2. Pota kabarcıklanma testi (Crucible Blistering Test)

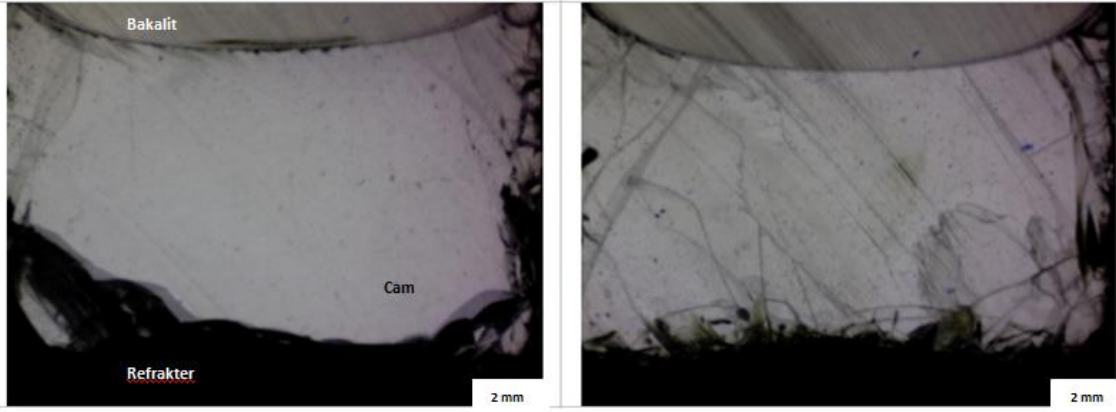
Bu test 1100°C' ve 1300°C'de 30 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. A ve C fırınlarının camlarıyla gerçekleştirilen testlerde alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter numunesinin 1100°C'de daha iyi bir kabarcıklanma sergilediği görülmüştür. AZS (ER 1681) refrakter numunesinin ise 1100°C sıcaklıkta monoklinik zirkonya seviyesinde yüksek bir kabarcıklanma gösterdiği görülmüştür.

Şekil 9.16'da 1100°C sıcaklıkta AZS (ER 1681) refrakter numunesinin A ve C fırını cam numuneleriyle sergilediği kabarcıklanma testi sonuçları verilmiştir. Şekil 9.17'de 1100°C sıcaklıkta alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter numunesinin A ve C fırını cam numuneleriyle sergilediği kabarcıklanma testi sonuçları verilmiştir.

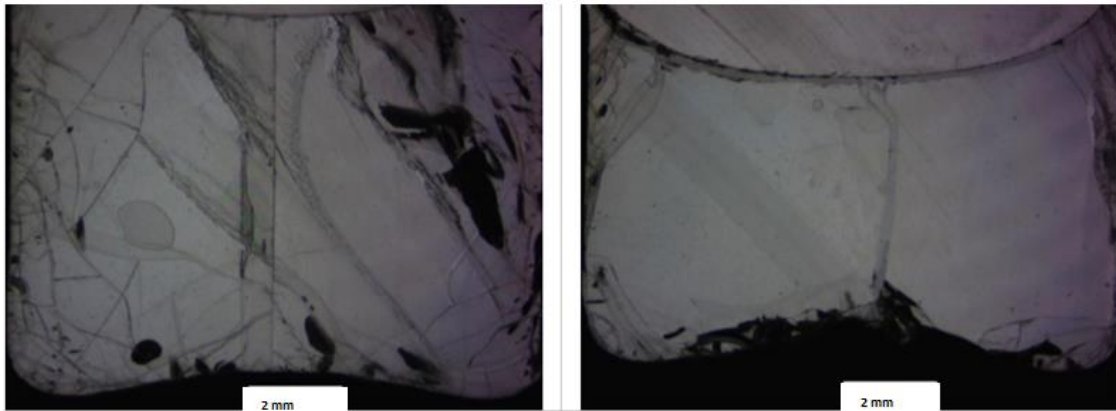
1300°C'de ise her iki refrakter numunesinin benzer davranışlar sergilediği gözlemlenmiştir. Şekil 9.18'de AZS refrakter numunesinin 1300 °C'deki kabarcıklanma test sonuçları verilmiştir. Şekil 9.19'da ise Jargal refrakter numunesinin 1300°C'deki kabarcıklanma test sonuçları verilmiştir.



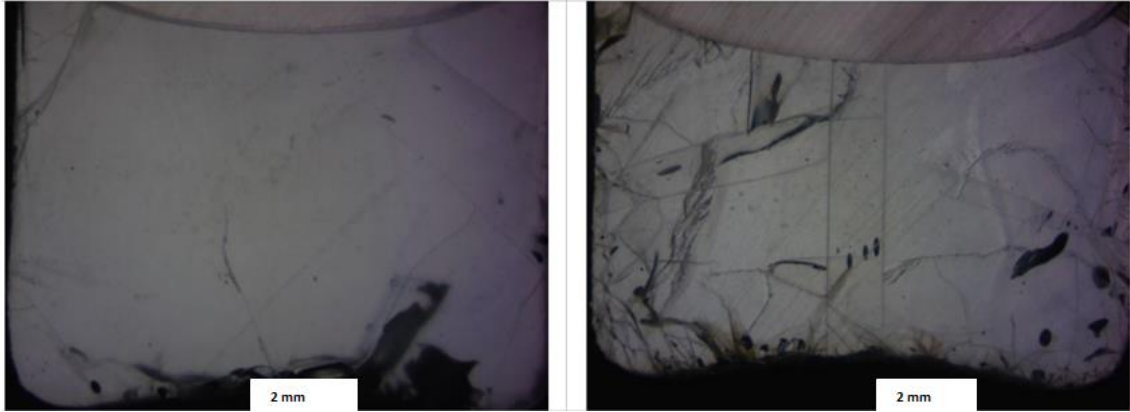
Şekil 9.17. 1100°C'deki AZS refrakter numunesinin kabarcıklanma testi sonuçları.



Şekil 9.18. 1100°C'deki JARGAL refrakter numunesinin kabarcıklanma testi sonuçları.



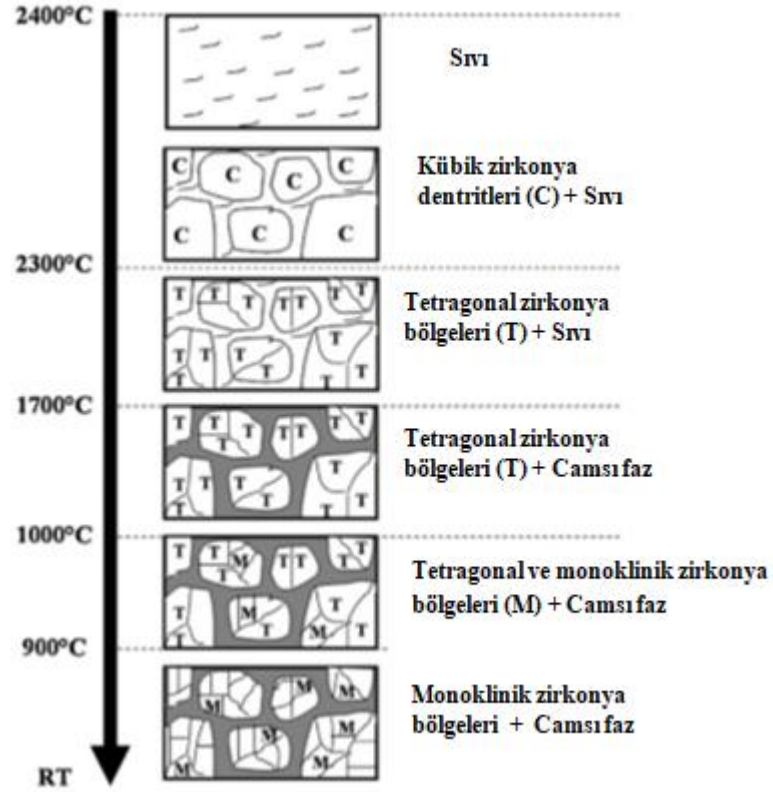
Şekil 9.19. 1300°C'de AZS numunenin kabarcıklanma testi sonuçları.



Şekil 9.20. 1300°C’de JARGAL numunenin kabarcıklanma testi sonuçları.

Kabarcıklanma testi sonuçlarına baktığımızda 1100°C ve 1300°C sıcaklıkta AZS refrakter numunesinin her iki cam örneği ile alfa beta yüksek alumina numuneye göre daha yüksek kabarcıklanma gösterdiği görülmüştür. Görüntülere baktığımızda AZS bünyesindeki zirkonya kristalleri cam içerisine doğru geçmiştir. Şekil 9.20’de verilen ZrO_2 nin sıcaklık ile cam içerisindeki mikroyapı değişimlerine baktığımızda deneyin yapıldığı sıcaklıklarda zirkonyanın cam içerisine mikroyapı değişimi sebebi ile geçtiğini görmekteyiz.

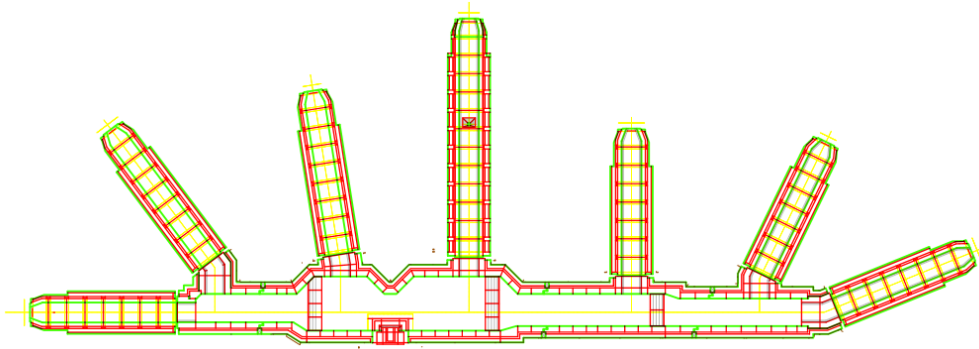
Alfa beta yüksek alumina refrakter numunelerinin ise verilen görüntülerde görebildiğimiz gibi cam içerisine AZS numuneye kıyasla çok daha az geçtiği aşikardır. Bu sebeple alfa beta yüksek alumina refrakter numunelerinin camda daha az hataya sebebiyet vereceği düşünülmektedir.



Şekil 9.21. Zirkonyanın sıcaklık ile değişen mikroyapısının şematik görünümü (Patapy vd., 2012).

10. EKONOMİK ANALİZ

150 ton/gün kapasiteli ve 7 adet forehearthı olan arkadan ateşlemeli yandan beslemeli bir züccaciye fırınının, çalışma havuzu ve forehearthlarının Şekil 10.1’de şematik üstten görüntüsü verilmiştir. Fırında çalışma havuzu AZS taban ve yan blokları (cama temas eden tuğlalar) yaklaşık 40 tondur. 7 forehearth da kullanılan kanal taşları yaklaşık 32 tondur.



Şekil 10.1. 150 ton/gün kapasiteli bir züccaciye fırınının çalışma havuzu ve forehearthlarının şematik üstten görünümü.

2019 yılında AZS refrakter üreticisi firmalardan alınan bütçe teklif fiyatı ortalama alumina zirkon silikat tuğlalar için yaklaşık 8000 euro/tondur. 2019 yılında alfa beta yüksek alumina (Jargal) üreticisi firmalardan alınan bütçe teklif fiyatı ise ortalama 11500 euro/tondur.

Çizelge 9.4’e bakıldığında AZS’nin (ER 1681) yığın yoğunluğu $3,72 \text{ g/cm}^3$ iken alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakterin yığın yoğunluğu $3,14 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Bu sebeple Şekil 10.1’de verilen fırın için çalışma havuzu ve forehearth cam temas eden tuğlalarının AZS (ER 1681) seçilmesi durumunda 72 ton tuğla satın alınması gerekli iken, alfa beta yüksek alumina (Jargal) seçilmesi durumunda satın alınması gereken miktar 61,4 tondur. Bu 10,6 tonluk fark yurt dışından satın alınan tuğlaların transferinde yaklaşık 3000 Euro kadar maliyet avantajı sağlayacaktır. Çizelge 10.1’de alfa beta yüksek alumina ve AZS refrakterlerinin toplam nakliye dahil bedelleri ve maliyet farkı verilmiştir. Alfa beta yüksek alumina tuğla seçilmesi durumunda AZS refraktere göre ilk yatırım maliyeti 126 920 Euro daha fazla olacaktır.

Çizelge 10.1. AZS ve alfa beta yüksek alumina refrakterlerin nakliye dahil maliyet kıyaslamaları.

Tuğla Tipi	Miktar (Ton)	Birim Fiyat (Euro)	Toplam Refrakter Tutarı (Euro)	Nakliye Bedeli (Euro)	Toplam Tutar (Euro) (Nakliye+Refrakter)
Alfa Beta Yüksek Alümina	61,40	11 500	706 100	18 420	724 520
Alumina Zirkon Silikat	72,00	8 000	576 000	21 600	597 600
				Fark	126 920

150 ton/gün kapasiteli bir zücaciye fırınının verim kaybına neden olan cam hataları incelendiğinde; ilk yıl %0,5 olan cam hatası oranı her yıl fırının yıpranma oranına bağlı olarak %1 artar. Yılda 54.750 ton cam üreten zücaciye fırını ilk yıl 273,75 ton camı, cam hatalarından dolayı kaybederken, bu kayıplar her yıl %1 oranında artarak devam eder. Bir zücaciye fırının 7 yıl olan kampanya ömrü sonunda 13,2 günlük bir üretim kaybına neden olur. Çizelge 10.2’de cam hataları nedeniyle kaybedilen cam tonajı ve fırın kampanya ömrü boyunca gerçekleşen değişimleri verilmiştir.

Çizelge 10.2. Cam hataları nedeniyle kaybedilen cam tonajının yıllara göre değişimi.

Fırın Kampanya Süresi	Yıllık Üretilen Cam (ton)	% Refrakter Kaynaklı Cam Hatası	Ortalama Kayıp Cam Tonajı
1.Yıl	54 750	0,00500	274
2. yıl	54 750	0,00505	276
3. yıl	54 750	0,00510	279
4. yıl	54 750	0,00515	282
5. yıl	54 750	0,00520	285
6. yıl	54 750	0,00526	288
7. yıl	54 750	0,00531	291
		Toplam	1975

Çizelge 10.2’ de fırın kampanya süresince detayları verilen cam tonajı kaybının toplam 1975 ton olduğu görülmektedir. Bu kayıp tonajın cirosal tutar kaybı olarak karşılığı Çizelge 10.3’de verilmiştir. Fırın kampanya ömrü boyunca 1 911 800 Euro ciro kaybı refrakter kaynaklı cam hataları yüzünden meydana gelmektedir.

Çizelge 10.3. Fırın kampanya ömrü boyunca cam hataları yüzünden gerçekleşen ciro kaybı.

Ton Cam Satış Fiyatı (Euro)	Kayıp Cam Tonajı	Ciro Kaybı Tutarı (Euro)
968	1 975	1 911 800

Çizelge 10.1’de kıyaslanan alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER 1681) refrakterlerin nakliye ve refrakter malzeme tutarına bakıldığında alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakterin ilk yatırım maliyeti 126.920 Euro daha fazladır. Çizelge 10.2’de verilen 1975 ton cam kaybının cirosal bedeli Çizelge 10.3’de 1 911 800 Euro olarak verilmiştir. Sonuç olarak, 7 yıllık fırın kampanya ömründe alfa beta yüksek alumina (Jargal) kullanılmaya başlanmasıyla birlikte 1 787 880 Euro getiri sağlanacağı görülmektedir.

11. SONUÇLAR

A ve C fırını cam örnekleri soda kireç camının tipik birer örnekleri olup kimyasal bileşim bakımından yaklaşık olarak benzerdirler (Çizelge 8.1).

Taş dökme testi (Stoning test) sonucunda, A ve C fırınının camlarıyla temasta bulunan alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER1681) refrakter numunelerinde alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter ile cam yüzeyi arasında oluşan ara yüzeyde refrakter parçalarının olmadığı, AZS (ER1681) refrakter numunesinin ise 1300°C sıcaklıkta yüksek oranda primer zirkonya kristalleriyle ara yüzey oluşturduğu görülmüştür. Bu sonuca istinaden alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakterin kullanılması sonucunda daha az cam hatası ile karşılaşılacağı anlaşılmaktadır (Şekil 9.6, Şekil 9.8, Şekil 9.10, Şekil 9.12).

Dinamik korozyon testleri sonucunda, 1300°C sıcaklıkta A ve C fırını cam numuneleriyle yapılan test sırasında alfa beta yüksek alumina (Jargal) ve AZS (ER 1681) refrakterleri arasında herhangi bir farklılık görülmemiştir (Şekil 9.15 ve Şekil 9.16).

Blistering testlerinden Le Pontet testinde 1100°C sıcaklıkta her iki refrakter numunesinin benzer davranışlar sergilediği görülürken (Çizelge 9.7), pota kabarcıklanma testinde ise, alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter numunesinin 30 saat süreyle 1100°C sıcaklıkta AZS (ER 1681) numunesinden daha iyi sonuçlar gösterdiğini görüyoruz (Şekil 9.16 ve Şekil 9.17). Bu sonuçlara istinaden refrakter yüzeyinden cam bünyesine geçen zirkon miktarı azalacak dolayısı ile üretim kaybı daha az olacaktır. 1300°C’de ise monoklinik zirkonya dönüşümü tamamlandığı için iki refrakter numunesinde bir fark görülmemiştir (Şekil 9.18 ve Şekil 9.19).

Her iki refrakter numunesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendiğinde alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakterinin daha az camsı faza sahip olması yüksek sıcaklıklardaki çalışma koşullarında aşınmasının daha az olacağını ve cam hatalarına daha az sebebiyet vereceğinin göstergesidir (Çizelge 9.2).

Daha yüksek yük altında refrakterlik katsayısına sahip olması alfa beta yüksek alumina refrakter numunesinin AZS numunesine göre yüksek sıcaklık çalışma koşulları altında daha dayanımlı olacağını göstermektedir (Çizelge 9.3).

Alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakter numunesinin, AZS (ER 1681) refrakter numunesine göre sert kırma mukavemetinin daha düşük olması nedeniyle kırılmalara karşı taşıma ve montaj sırasında alfa beta yüksek alumina (Jargal) numunelerine daha dikkat etmek gerekmektedir (Çizelge 9.3).

Mevcutta kullanılan AZS (ER1681) refrakterinin kullanımında meydana gelen, çözünmeyen ve çökeltme yapan zirkon tanecikleri çalışma havuzu ve forehearth kaynaklı cam hatalarının temel sebebidir. AZS refrakterlerinden gelen alümina ve zirkon içeriklerinin aynı anda birlikte bulunması yüksek vizkozite ve yüksek yüzey gerilimleri oluşturduğundan refrakter kaynaklı cam hataların oluşma ihtimalini arttırmaktadır. Zirkon taneciklerinin alümina taneciklerine göre dibe batmaya daha eğilimli olmalarından dolayı cam hatalarının ortaya çıkma olasılığı daha yüksektir (Çizelge 9.1.).

Önerilen alfa beta yüksek alumina refrakter kullanımıyla cama nüfuz eden refrakter sorunu çok fazla yaşanmayacağından, yaşanması halinde de cam eriyiği içerisinde çözünme eğiliminde olduğundan cam hatalarına minimum seviyede sebebiyet vereceği öngörülmektedir.

12. ÖNERİLER

Kampanya ömrünü tamamlayan bir züccaciye fırınında, AZS kullanımı sonrası çalışma havuzu ve forehearthlarda meydana gelen aşınmalar Şekil 12.1.'de verilmiştir.



Şekil 12.1. Kampanya ömrünü tamamlayan bir züccaciye fırınında çalışma havuzu AZS kanal taşlarının fırının durdurulması sonrası görünümü, tekrar kullanılmayacak durumda olduğu görülüyor.

Züccaciye camı üretiminde pres ve pres üfleme olmak üzere iki ana tip şekillendirme yöntemi vardır. Pres üfleme üretiminde hava ile şekillendirme yapıldığı için cam inhomojenitesi cam hatası olarak ürünlerde karşımıza çıkmaktadır. Bu hatayı gidermenin en etkili ve kolay yolu çalışma havuzundan forehearth'a geçen camın blender yardımıyla karıştırılarak homojen hale getirilmesidir. Blender çalışma alanı altına gelen kanal taşı, blenderların camı döndürme hareketinden dolayı, blendersız taşlara göre daha fazla aşınmaktadır. Bu bölgelerde de alfa beta yüksek alumina refrakterinin kullanılabilmesi için bu refrakterlerin aşınma direncinin artırılması ve kullanıma uygun hale getirilmesi gerekmektedir.

Ayrıca alfa beta yüksek alumina refrakterinin kullanımı ile çalışma havuzu ve forehearthlarda kampanya sonunda fazla aşınma meydana gelmemiş ise ikinci bir kampanya süresince de aynı refrakter malzemeler kullanılmaya devam edilebilir ve fırın ilk yatırım bedelinden yaklaşık %30 kadar kar elde edilebilir. Şekil 12.2 ve Şekil 12.3'de bir fırının kampanya sonrası alfa beta yüksek alumina kullanılan kanal taşlarının görüntüleri verilmiştir.

Görüldüğü üzere kanal taşlarında fazla bir deformasyon meydana gelmemiştir. Kampanya ömrü sonunda hala bu durumda olan refrakterler bir kampanya süresince daha kullanılabilir ve böylelikle yeni fırının ilk yatırım maliyetinden kar edilmiş olur.



Şekil 12.2. Alfa beta yüksek alumina kullanılmış bir fırının kanal taşlarının kampanya ömrü sonrası görünümü, tekrar kullanılabilir durumda olduğu görülüyor.



Şekil 12.3. Alfa beta yüksek alumina kullanılmış bir fırının kanal taşlarının kampanya ömrü sonrası görünümü, tekrar kullanılabilir durumda olduğu görülüyor.

Şekil 9.4'de görüldüğü gibi alfa beta yüksek alumina (Jargal) refrakterin 1370°C'den sonra ergimeye başlaması ve cam üretim prosesinde ergitme havuzunda daha yüksek sıcaklıklarla çalışılması nedeniyle sadece çalışma havuzu ve forehearth bölgelerinde kullanılabilir. Alfa beta yüksek alumina refrakterlerinde yapılacak geliştirmelerle bu refrakterin ergitme havuzunda da kullanılması sağlanarak zirkonya cam hataları sıfıra yakın bir değer indirilerek ürün kaybı engellenebilir, verim artışı sağlanabilir. Alfa beta yüksek alumina refrakterlerin ergitme havuzu sıcaklık şartlarında kullanılabilirliği araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

ASO, (2014), Ankara Sanayi Odası Cam ve Cam Ürünleri Sektör Raporu.

Başpınar, M.S. (2005). Mullit Refrakterlerde Bağlayıcı Fazın Optimizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

C.R.E.E., (2018). Centre De Recherches Et Detudes Europen, France

Ceylantekin, R. (2011). Refrakterler Ders Notları, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği, Kütahya.

Coşkun, Y. (1997). *Cam Hamuru, Fayans*. Archivum Anatolicum, III, 67-68.

DPT, (2001). Taş ve Toprağa Dayalı Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakterler), Ankara.

Erdoğan, N., Yıldız, R. (1995). *Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi*, Kütahya.

Güvel, B. (2011). Refrakter Kaynaklı Cam Hatalarının Fırın İçerisindeki Oluşum Yerlerinin Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Güvel, Ş.B. (2011). Refrakter Kaynaklı Cam Hatalarının Fırın İçerisindeki Oluşum Yerlerini Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

<http://www.teknotherm.com.tr/izole-ates-tuglaları-81>

https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51394/mod_resource/content/0/MASS%20spektroskopisi%20-%20Pratik.pdf

<https://www.sefpro.com/products/cruciforms>

[http://www.ccst.org.tr/arastirma/78bcd1e7-66c5-466f-aa4a-f579a6e5f15d.pdf\(06.06.2019\)](http://www.ccst.org.tr/arastirma/78bcd1e7-66c5-466f-aa4a-f579a6e5f15d.pdf(06.06.2019))

Hubert, M. (2015). Basics of Industrial Glass Melting Furnaces, Celsian, Eindhoven

İzmirlioğlu, B. (2001). Cam Ergitme Fırını Rejeneratör Üst Yapı Refrakterleri İçin Testler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Jones, G. (1956). *Glass*, Methuen and Company, Ltd. London

Kocabağ D. (2002). *Cam Kimyası, Özellikleri ve Uygulaması*, Birsen Yayınevi, s.16, İstanbul

Köksal, N. (2005). Alümina Refrakter Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, (3) 23-25.

LAV Eğitim Notları, (2018). Gürallar Grup, Kütahya

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mauro, J. (2018). Sözlü Görüşme

MEB, (2013), Seramik ve Cam Teknolojisi, Ankara.

Neşet, C. (2008). Cam Fırınlara Yönelik Zirkonya Mullit Esaslı Dökülebilir Refrakter Betonların İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Oran, M. (2015). Habbe, İleri Cam Teknolojisi, Şişecam Araştırma ve Mühendislik Müdürlüğü, İstanbul

Orhon, M. (2015) Camın Kimyasal Dayanımı, İleri Cam Teknolojisi, Şişecam Araştırma ve Mühendislik Müdürlüğü, İstanbul.

Örenay, S. (2011). Sanayi Fırınlarda Merkezi Reküperatör, Reküperatif ve Rejeneratif Yakıcılar, III. Enerji Verimliliği Kongresi, İstanbul

Patapy, C., Gey, N., Hazotte, A., Humbert, M., Chateigner, D., Guinebretiere, R., Huger, M., Chotard, T. (2012). Mechanical Behavior Characterization of High Zirconia Fused-Cast Refractories at High Temperature: Influence of the Cooling Stage on Microstructural Changes, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3929-3939

Pena, P. (1977) S. de Anza, *La Ceramica* 30, 1-6.

Rawson, H. (1967). *Inorganic glass-forming systems*, Academic Press, London and New York

Rawson, H. (1991). *Glasses and Their Applications*, The Institute of Metals

Schacht, C. A. (2004). *Refractories Handbook*, CRC Press, Pittsburgh.

Sengel, H. (2015). Cam Yapısı, İleri Cam Teknolojisi, Şişecam Eğitim Müdürlüğü, İstanbul

Sezer, B., (1994). Gümrük Birliğine Girenken Türk Refrakter Sektörü, Seramik ve Refrakter Üreticileri Yayınları, n1, İstanbul.

Shand, E.B. (1968), *Engineering Glass, Modern Materials*, cilt 6, Academic Press, New York, 262

Shelby, J. E., (2005), *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd Edition, New York State College of Ceramics at Alfred University School of Engineering, Alfred, NY, USA

SORG, (2016) Glass Melting Technology, Lohr am Mein

Şişecam, (1996). Cam Teknolojisine Giriş, Cam Eritme Fırınları, Modül 15, Şişecam Eğitim Müdürlüğü, İstanbul

TOBB, (2012), Türkiye Cam ve Cam Ürünleri Sanayi Meclisi Sektör Raporu.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Varshneya, A. (2006). *Fundamentals of Inorganic Glasses*, (Second Edition), 17-18

Yılmaz, Ş. (2015). Seramik Malzemeler Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.

