

## Cam Hatalarının Karakterizasyonunda Alternatif Tekniklerin Belirlenmesi

Pelin AKKAYA<sup>1\*</sup>, Yusuf Kağan KADIOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Şişecam Bilim Teknoloji ve Tasarım Merkezi, 41400, Kocaeli

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06830, Ankara

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-7467-6148>

<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0002-7894-2220>

\*Sorumlu yazar: pelinakkaya99@gmail.com

### Araştırma Makalesi

#### Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 24.08.2023

Kabul tarihi: 02.10.2023

Online Yayınlanma: 22.01.2024

#### Anahtar Kelimeler:

Cam hatası

Cam

Mikroyapı

Mikroanaliz

Karakterizasyon

Spektroskopik analiz

### ÖZ

Cam üretiminde ortaya çıkan hataların karakterizasyonu, cam üretim sürecini etkileyen en önemli faktördür. Doğru ve hızlı karakterizasyon, hata kaynağının tespiti ve hataların oluşumunun engellenmesi bakımından önem teşkil etmektedir. Cam hatalarının katı ya da gaz, amorf (düğme/damar) ya da kristalin (taş) olması hatanın kaynağını bulmakta uygulanacak tekniğin belirlenmesi için önemlidir. Farklı katı cam hatalarının özelliklerinin belirlenmesinde farklı analiz teknikleri uygulanmıştır. Cam kalitesini etkileyen katı cam hatalarının (taş) karakterize edilerek tanımlanmasını ve hata kaynağının doğru tespit edilmesini amaçlayan bu çalışmada; cam hataları mevcutta kullanılmakta olan Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi yöntemine alternatif olarak Mikro X-ışını Kırınımı, Mikro Raman Spektroskopisi ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi yöntemleri ile incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi yöntemiyle cam hatalarının karakterizasyonu, mikroyapı incelemesi ve yarı kantitatif kimyasal analizi ile birlikte yapılmaktadır. Mikro X-ışını Kırınımı ile hata, faz tespiti ile kalitatif bir şekilde tanımlanmaktadır. Mikro Raman Spektroskopisi ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi ise kristalin inklüzyonların (taş hatası) içerdiği moleküler bağ karakterizasyonuna göre sonuç vermektedir. Çalışmada farklı türde hataların incelemeleri bu metotlarla yapılarak bu dört yöntemin karşılaştırması yapılmış ve bunların uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. İncelenen dört yöntemin farklı temellere dayanan analiz tekniği olmasından dolayı çıkan sonuçların yorumlanması oldukça önemlidir. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi yönteminde mikroyapı incelemesi ve yarı kantitatif sonuçlar değerlendirilirken, Mikro X-ışını Kırınımı yöntemiyle yapılan analizlerden faz tayini ile kalitatif tespit yapılabildiğinden katı cam hatalarının oluşum sıcaklıkları hakkında da fikir elde edilebilmektedir. Mikro Raman analizlerinde de kalitatif sonuçlar alınırken hatanın homojen olması gerektiği görülmüştür. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi analizlerinde alınan spektrum ile kalitatif sonuçlara ulaşılsa da verilerin yorumlanması için detaylı bir literatür araştırması gerekmektedir. Hata tayininde en uygun yöntem hata türüne ve kristal yapısına bağlı değişkenlik göstermekle birlikte, stereo mikroskop ve SEM-EDS ile edinilen bulguları faz tayiniyle destekleyen  $\mu$ XRD olacaktır. Faz tayininin önemi, kristalin oluşum sıcaklığı konusunda yorum yapılabildiğinden hatanın kaynağı konusunda öngörü yapma olanağı sunmasıdır.

### Identifying Alternative Techniques for the Characterization of Glass Defects

#### Research Article

#### ABSTRACT

---

**Article History:**

Received: 24.08.2023

Accepted: 02.10.2023

Published online: 22.01.2024

---

**Keywords:**

Glass defect

Glass

microstructure

Microanalysis

Characterization

Spectroscopic analysis

The characterization of defects in glass production is the most crucial factor affecting the glass production process. Accurate and fast characterization is important in terms of detecting the source of defects and preventing the formation of defects. Whether the glass defects are gas, amorphous (knot/cord), or crystalline (stone) is important for determining the technique to be applied in finding the source of the defect. Different analysis techniques have been applied to determine the properties of various solid (stone) glass defects. In this study, which aims to characterize and define the solid glass defects (stone) affecting the glass quality and to determine the source of the defect correctly; glass defects were examined by Micro X-ray Diffraction, Micro Raman Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectrometry methods as an alternative to the currently used Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy methods. The characterization of glass defects by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy method is performed together with microstructure examination and semi-quantitative chemical analysis. With Micro X-ray Diffraction, the defect is qualitatively identified by phase detection. Micro Raman Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectrometer give results according to the molecular bond characterization of the crystalline inclusions (stone defects). In this study, different types of defects were examined with these methods, then these four methods were compared, and their applicability was evaluated. As a result of the study, these four methods were compared, and their applicability was evaluated. Interpretation of the results is very important since the four methods examined are analysis techniques based on different foundations. While microstructural examination and semi-quantitative results are assessed in Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy method, it is possible to get an idea about the formation temperatures of solid glass defects since qualitative determination can be made by phase determination from the analyses made by Micro X-ray Diffraction method. It has been observed that the defect should be homogeneous while obtaining qualitative results in Micro Raman analysis. Although qualitative results are obtained with the spectrum obtained in Fourier Transform Infrared Spectrometer analysis, a detailed literature search is required for the interpretation of the data. Although the most appropriate method for defect determination varies depending on the defect type and crystal structure, it will be  $\mu$ XRD, which supports the findings obtained by stereo microscope and SEM-EDS with phase determination. The importance of phase determination is that it provides the opportunity to make predictions about the source of the defect, as it can be commented on the crystal formation temperature.

---

**To Cite:** Akkaya P., Kadioğlu YK. Cam Hatalarının Karakterizasyonunda Alternatif Tekniklerin Belirlenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2024; 7(1): 294-309.

## 1. Giriş

Cam üretimi sürecinde ham madde seçimi, tedarigi ve depolaması, ergitme fırını, ergime sonrası soğutma ve şekillendirme, ikincil işlemler, paketleme, depolama gibi birçok faktör vardır. Bu aşamaların her birinde oluşabilecek herhangi bir problemin tespiti ve çözümü zaman kaybetmemek adına oldukça önemlidir.

Cam üretiminde oluşan değişik türdeki sorunlar üretimin çeşitli aşamalarında gelişebilmektedir. Bunların bir kısmı etkin önlemlerin alınması ile tamamen giderilebilirken, buna karşılık bazılarının tümüyle ortadan kaldırılması oldukça güçtür. Hatalar ham maddelerden cam harmanının hazırlanıp fırına beslenmesinden, ham maddelerin fırın içinde çözünmesi, afinyasyonu, şekillendirilmesi ve tavlmasına kadar geçen her aşamada meydana gelebilirler. Bu gibi nedenlerle, cam üretim sürecinde ortaya çıkan problemlerden biri cam bünyesinde meydana gelen hatalar olup bunların kaynağının bulunması için

hataların doğru karakterize edilmesi gerekmektedir. Hata kaynağının doğru ve hızlı tespit edilmesi, cam üretimi durmaksızın devam eden bir süreç olduğu için kritik önem taşımaktadır. Hataların önlenmesi ve üretimin sorunsuz devam etmesi hem ekonomik anlamda hem de cam ergitme fırını ömrünün devamı bakımından en önemli parametredir. Dolayısıyla üretim sürecinde karşılaşılan hataların kaynağının nokta atışı olarak net bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Kaynak tespiti sonrasında işletmelerde çeşitli önlemler alınmaktadır. Cam hataları, ergitme fırınının bulunduğu coğrafyadan etkilenmektedir. Kullanılacak ham maddeler (en çok da kum) ekonomik olması amacıyla en yakın maden ocağından temin edilmektedir; yani camın kalitesi maden ocağının jeolojik yapısından ve cevher hazırlama altyapısından doğrudan etkilenmektedir. Kullanılan ham madde kalitesi, üretilen cam türüne göre değişmekle beraber hata tolerans aralıkları da cam türüne göre değişmektedir. Herhangi bir cam türü için kabul edilebilir hata oranı, kritik olarak, camın türüne ve işlevine doğrudan bağlıdır. Düşük demirli düz cam veya kristal/kristalin züccaciye camı üretimi için oldukça saf bir kuvars kaynağından kum gerekmekte; ancak renkli üretim bir cam ambalaj (şişe) üretimi için kumtaşı gibi bir kaynaktan kum eldesi yeterli olmaktadır (Babcock GL,1978). Buna ek olarak cam ergitme fırınının yaşı, fırın refrakterlerinin kalitesi, kullanılan yakıt, tonaj (cam çekişi), işletme şartları cam üretim sürecinde karşılaşılan problemlerin kaynakları olabilmektedir.

Cam hataları, yapısına ve kaynağına göre sınıflandırılmaktadır.

- Yapısına göre; amorf (düğme/damar) ve kristalin (taş) yapıda görülebilirler (Aldinger ve de Haan, 2019).
- Kaynağına göre; ham madde, fırın refrakterleri, ergitme, şekillendirme, tavlama, stok ve ikincil işlem kaynaklı olabilirler (Aydın, 2012).

Bu çalışma kapsamında sıklıkla karşılaşılan taş hataları incelemiştir. Hataların karakterizasyonu, mevcutta kullanılan ve buna alternatif olabileceği düşünülen diğer metotlarla yapılmıştır (Prieto ve Canteli, 2002). Metotların karşılaştırılması, hataların karakterizasyonunun hızlı ve doğru yapılması amacıyla önem taşımaktadır. Aynı zamanda analitik cihazlarla (SEM-EDS, XRD, Raman Spektrometresi, FTIR) yapılan bu çalışma, farklı metotlardan elde edilen inceleme/analiz sonuçların validasyonu niteliği taşımaktadır (Bartuška, 2008). Hataların kaynağının tespitinde karakterizasyonun önemi oldukça büyüktür. Çünkü ham madde, fırın ya da işletme şartlarına işaret etmek en kısa sürede hataların yok edilmesini sağlamaktadır; dolayısıyla ekonomik anlamda kritik önem taşımaktadır.

Hata incelemelerinde mikroskopik (stereo/optik mikroskop ve SEM) teknikler kullanılmakta olup alternatif teknikler araştırılmıştır. Alternatif olarak çalışılan teknikler (Raman Spektrometresi ve FTIR) kimyasal bağ yapıları esasıyla çalışmakta olup her bir hatanın farklı molekül davranışı olduğundan uygulanabilir teknikler oldukları değerlendirilerek bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde ise teorisi farklı esaslara dayanan farklı analitik cihazların (SEM-EDS, XRD, Raman Spektrometresi, FTIR), birbiri ile uyumlarının ortaya konulması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında farklı türde 7 adet katı cam hatası incelenmiş olup bu hatalar, cam üretim sürecinde sıklıkla karşılaşılan hatalar arasından seçilmiş ve bunların karakterizasyonu Leica MZ9.5 stereo mikroskop, Jeol JSM 6010 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Oxford enerji saçınımlı X-ışını spektrometresi (EDS) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Aynı hatalar; bu incelemelerden sonra temizlenerek bir mono kapiler optik yardımıyla numune üzerine X-ışınının odaklandığı Panalytical Empyrean mikro X-ışını kırınımı ( $\mu$ XRD), 785 nm lazer kaynağına sahip bir lazerden çıkan ışının numunedeki moleküller arası titreşimlerine bağlı olarak elastik olmayan saçılım (Raman saçılması) yapması prensibi ile çalışan Kaiser Raman RXN1 mikro Raman Spektroskopisi ve kızılötesi ışının numune üzerine gönderilip numunede bulunan moleküllerin dönme, titreşme hareketleriyle absorbe edilmesi esasına dayanan Bruker Hyperion 3000 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazlarıyla incelenmiştir.

Hatalar; ilk olarak stereo mikroskopta silika segregasyon, AZS, alüminöz malzeme ve vollastonit olarak tanımlanmış olup ardından SEM-EDS,  $\mu$ XRD,  $\mu$ Raman ve FTIR ile bulgular desteklenmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi İncelemeleri

SEM; çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla numune yüzeyinin taranması prensibiyle çalışır. Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir. EDS analizinde; numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar çekirdeğe yakın yörüngeden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış yörünge elektronları iç yörüngelerdeki boşlukları doldururlar. Daha yüksek enerjiye sahip dış yörünge elektronları iç yörüngedeki boşlukları doldururken açığa çıkan enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar ve numuneden kaynaklanan X-ışınları dedektör tarafından algılanarak EDS spektrumu elde edilir.

Hataların incelemesinde farklı elementler arasındaki kontrast farkının net olması sebebiyle geri saçılan elektron (BEC) görüntüleri kullanılmıştır. Yarı kantitatif EDS analiz sonuçları, bunların tanımlamaları ile muhtemel kaynakları Tablo 1'de verilmektedir (Aydın, 2012).

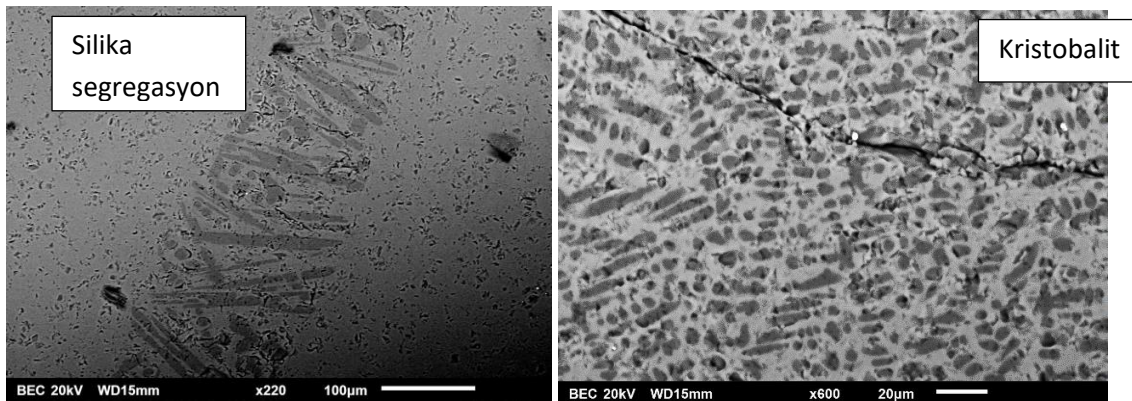
**Tablo 1.** İncelenen hatalara ait yapılan EDS analiz sonuçları (20 kV) ve değerlendirmeleri (Aydın, 2012)

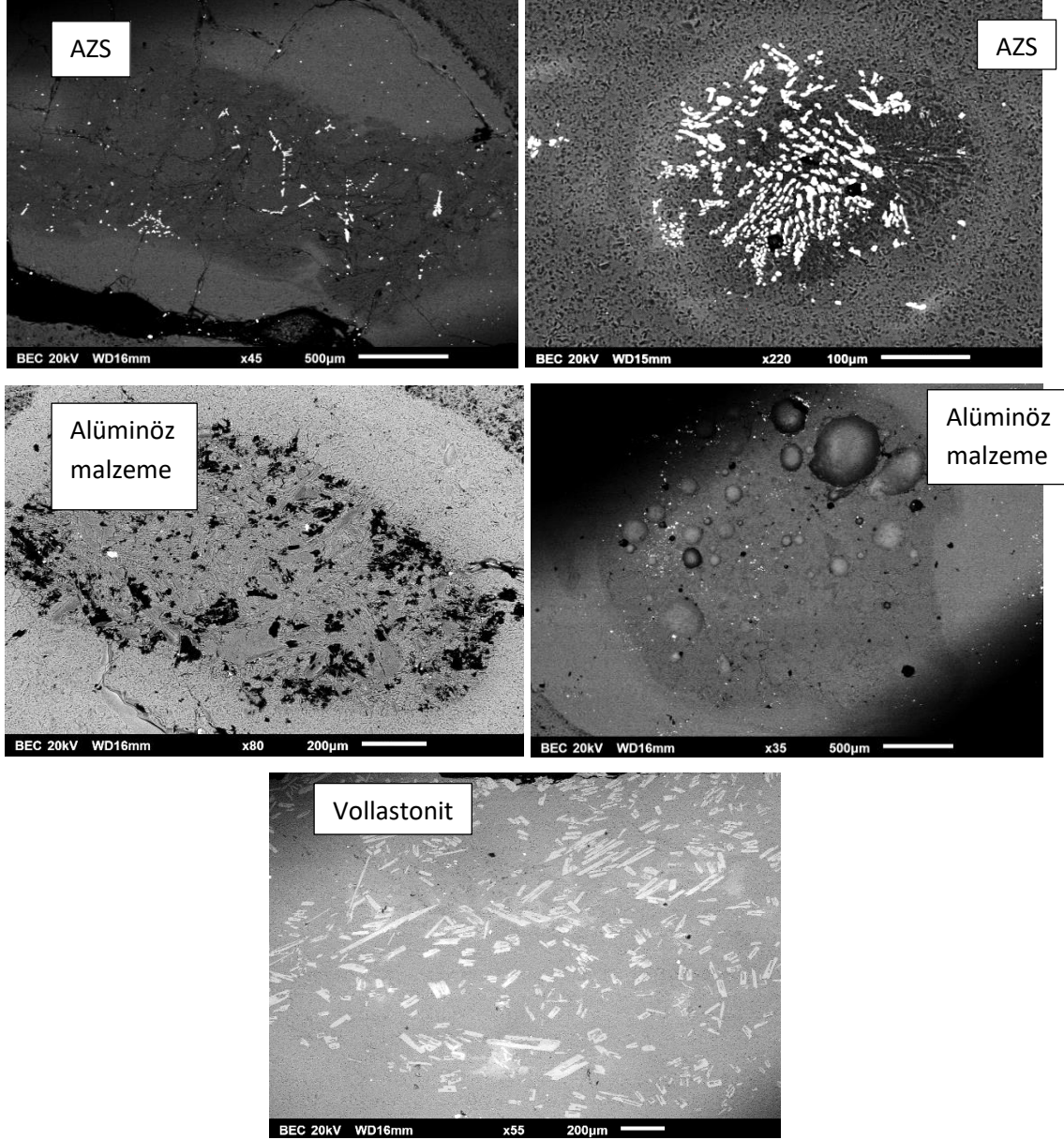
Hata	% Na <sub>2</sub> O	% MgO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% ZrO <sub>2</sub>	% TiO <sub>2</sub>	Hata tanımı	Muhtemel kaynak
1	-	-	-	100,00	-	-	-	Silika segregasyon (Kristobalit)	Ham madde Üstyapı silika refrakterleri Devitrifikasyon
2	2,20	-	-	96,85	0,95	-	-	Silika segregasyon (kristobalit+ tridimit)	
3	21,45	-	43,95	20,52	8,29	3,78	-	AZS*	Cam temas ya da üstyapı AZS* refrakterleri
4	21,45	-	37,84	11,61	7,97	23,79	-	AZS*	
5	8,61	-	79,85	10,23	0,31	-	-	Alüminöz malzeme	Üstyapı refrakterleri A duvarı Kemer
6	17,97	-	48,51	31,20	0,91	-	1,47	Alüminöz malzeme	F/H kanal ya da üstyapı refrakterleri
7	5,60	2,30	-	60,60	31,51	-	-	Vollastonit	Devitrifikasyon
Cam	13,04	4,91	0,78	72,31	8,63	-	-	-	-

\*AZS: alümina zirkonya silikat içerikli refrakter. Üretim tekniğine ve kullanım yerine göre bonded ya da fusecast olmak üzere 2 tipte olabilmektedir.

SEM-EDS ile yapılan hata tanımlamaları kimyasal kompozisyonun yanında kristallerin detaylı mikro yapı incelemesini gerektirmektedir. Bazı kristallerin karakteristik mikro yapıları vardır ve bunları tanımlamak için bir altyapı şarttır.

Kristobalit (SiO<sub>2</sub>) hatasının yumru şeklinde kristalleri, AZS hatasında korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile zirkonya/baddeleyit (ZrO<sub>2</sub>) kristalleri, alüminöz malzeme hatasında korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kristalleri ve vollastonit hatasında da vollastonit (CaO.SiO<sub>2</sub>) kristalleri görülmektedir (Şekil 1).





**Şekil 1.** Hatalara ait SEM görüntüleri

### 3.2. Mikro X-Işını Kırınımı İncelemeleri

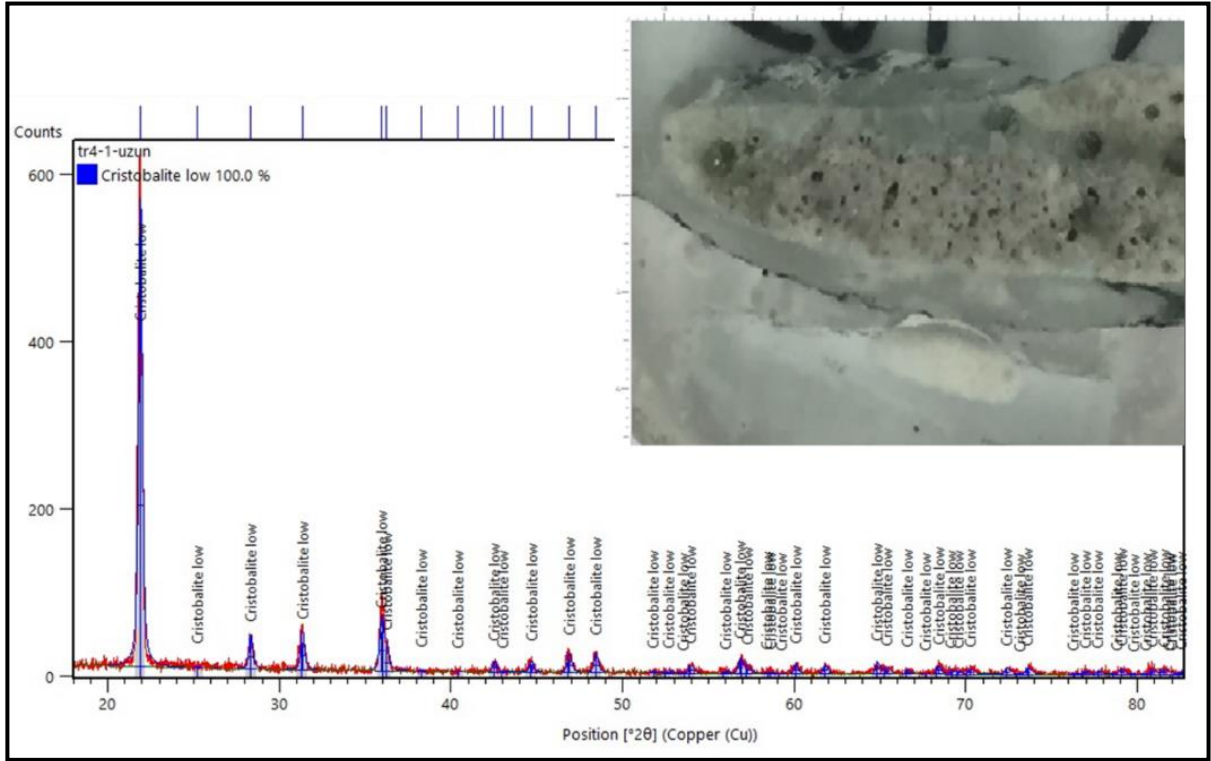
X Işını Kırınımı metodu, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Teorik olarak Bragg Yasasına dayanan bu metotta, bir X-ışını tüpünden numune üzerine gönderilen ışının numunedeki kristal yapıya bağlı olarak kırınımına uğraması ve bunun bir dedektör ile algılanıp spektrumda pikler olarak gösterilmesi gerçekleşir (Bragg, 1934; Koralay ve Ören, 2020).

Mikro X-ışını kırınım analizi ( $\mu$ XRD) çok küçük bir numune alanının incelemesini sağlayan bir yapısal analiz tekniğidir. Geleneksel XRD gibi,  $\mu$ XRD de kristal malzemelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışınlarının numune üzerine gönderilip kırınım yapması esasına dayanır. Bir mono kapiler optik yardımıyla numune üzerine X-ışını gönderilir. Mono kapiler kullanılmasının avantajı artan X-ışını yoğunluğu olup analiz hassasiyetini sağlar. Yapılan XRD analizlerindeki faz tayinleri,

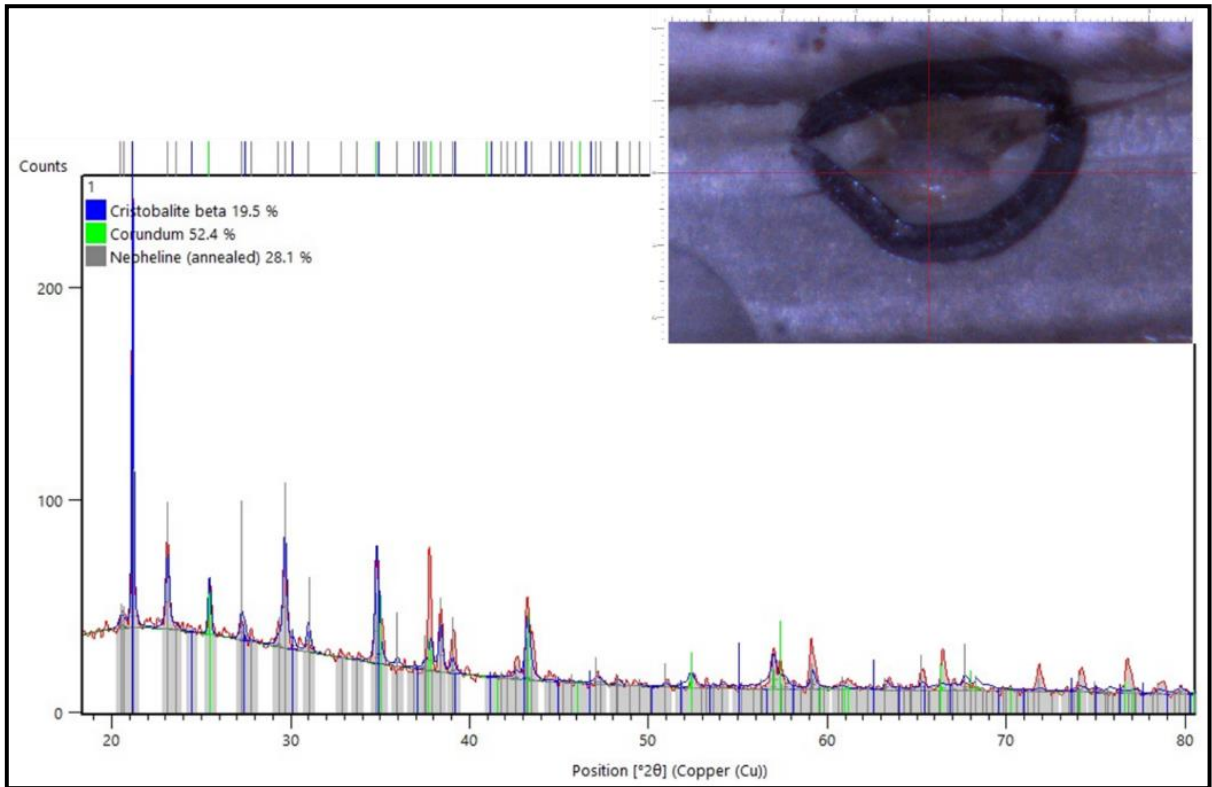
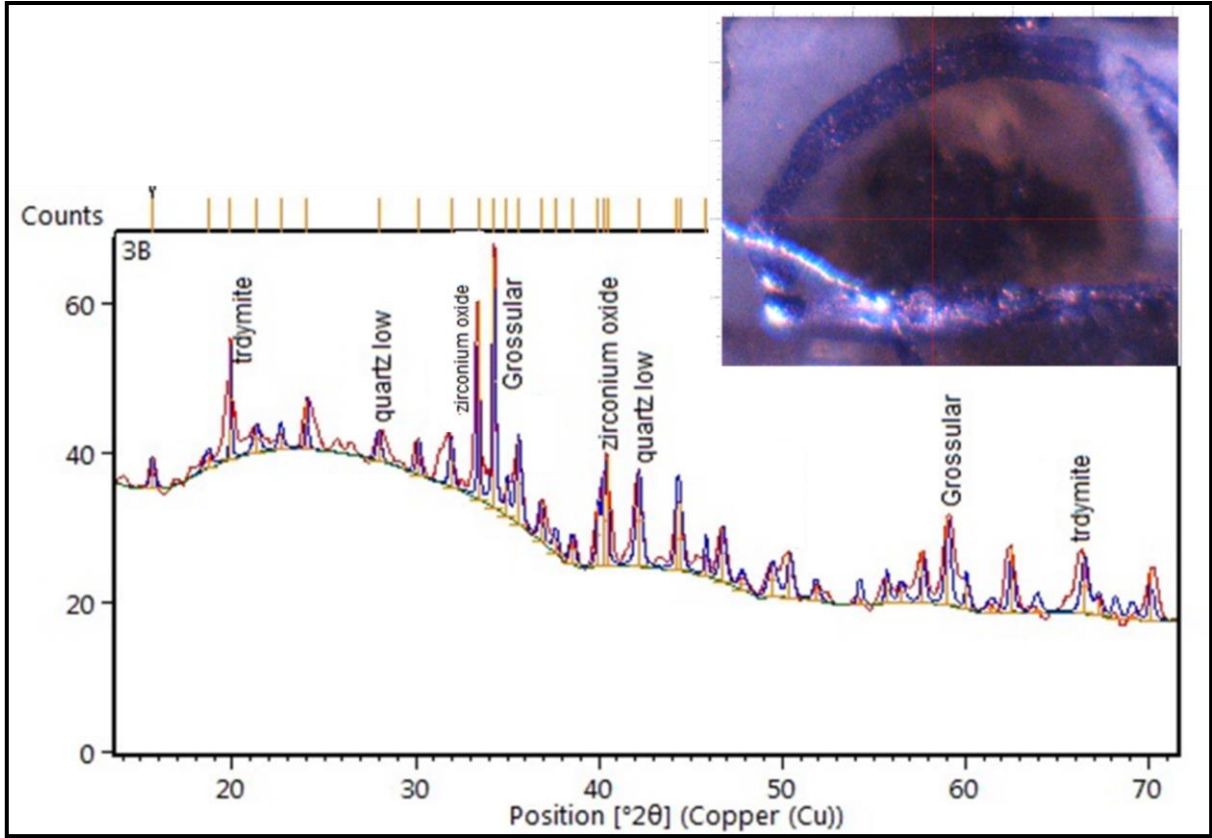
2theta 10-90° aralığındaki XRD spektrumlarından Highscore Plus yazılımı detaylı inceleme sonucunda yapılmıştır.

İncelenen hataların boyutları, 500 µm ve 1 mm arasında değişmekte olup iri hatalardan elde edilen XRD spektrumu (Şekil 2) oldukça net iken; küçük boyutlu hataların XRD spektrumlarında camdan gelen amorf etki görülmektedir (Şekil 3-4-5).

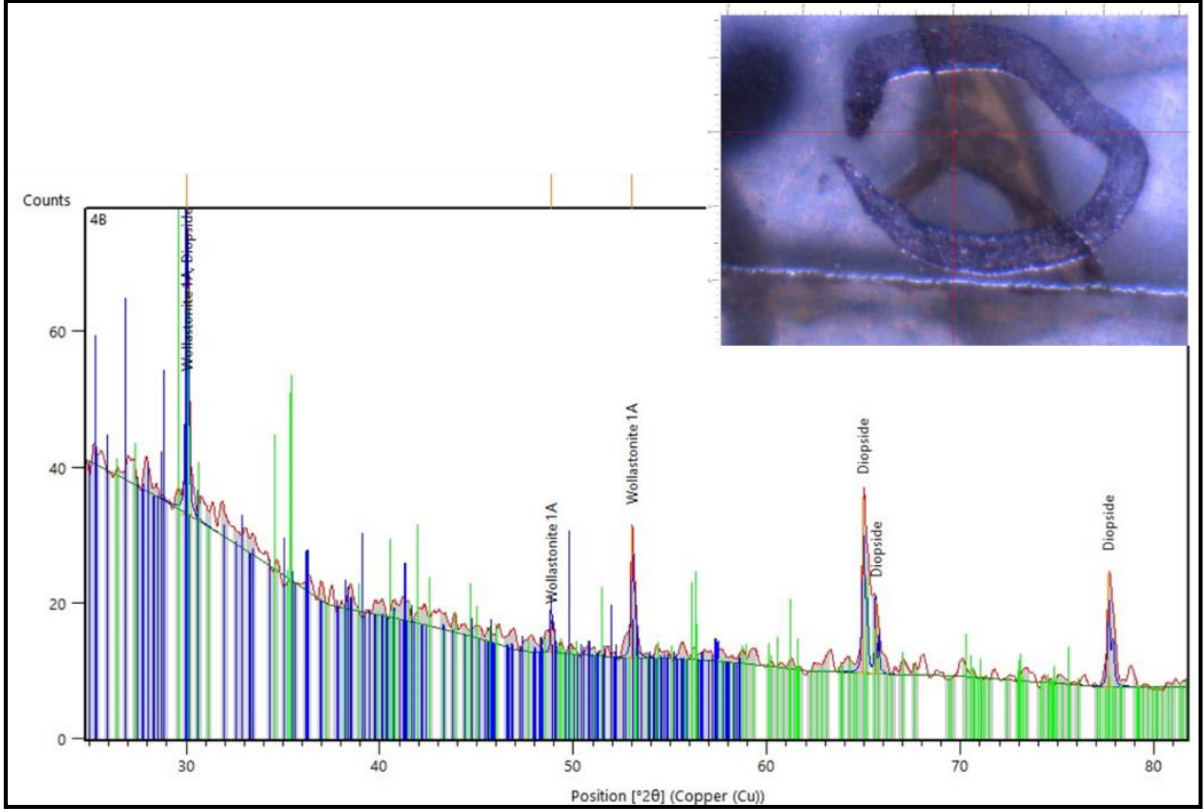
Kristobalit hatasında tek faz olan “kristobalit” tespit edilmiştir. AZS hatasında amorf etkisiyle beraber “zirkonyum oksit, tridimit, grossular” fazları, alüminöz malzeme hatasında “korund, nefelin, kristobalit” fazları ve vollastonit hatasında “vollastonit, diyopsit” fazları belirlenmiştir.



Şekil 2. Kristobalit hatasına ait XRD spektrumu





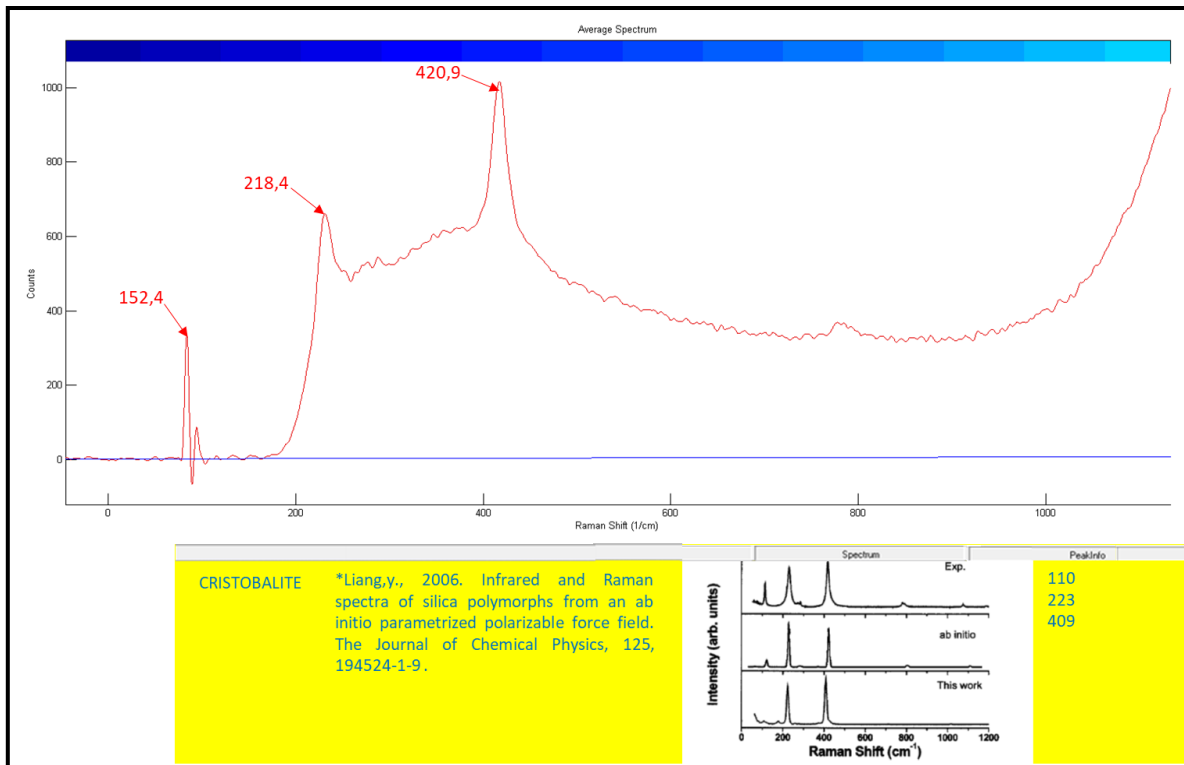


Şekil 5. Wollastonit hatasına ait XRD spektrumu

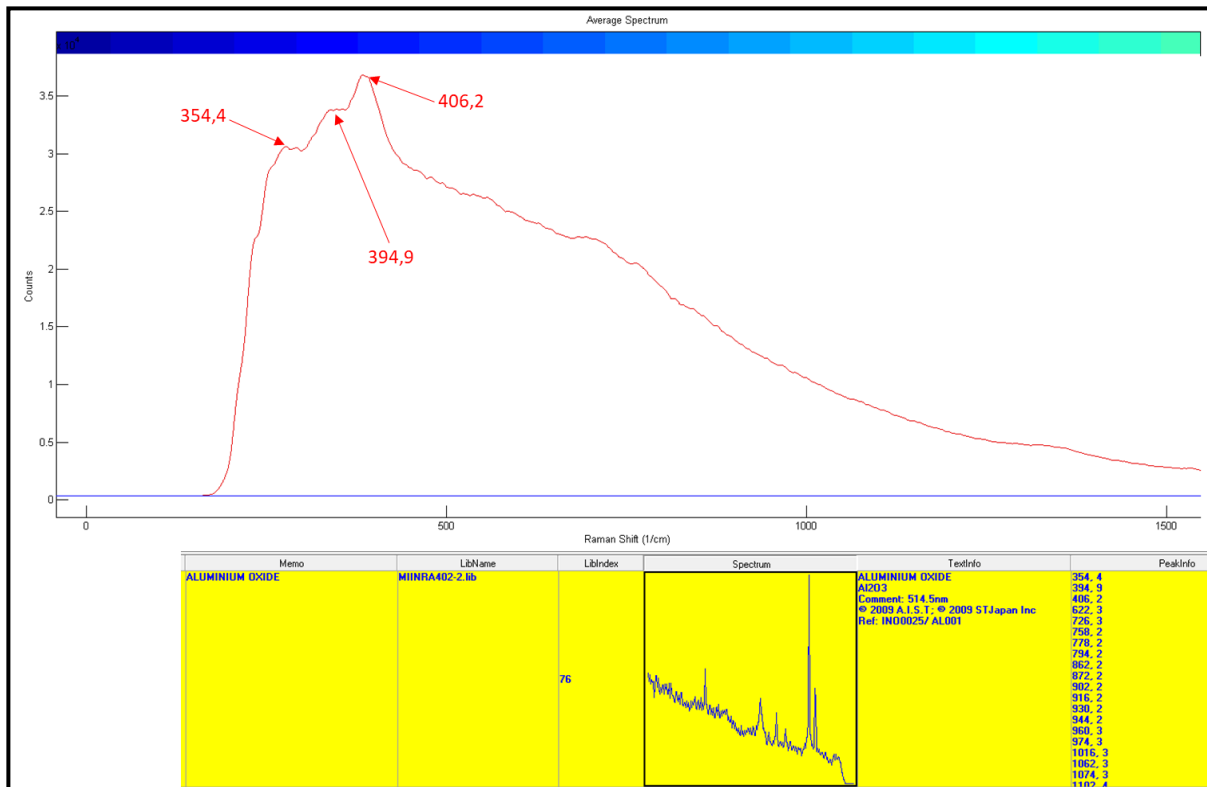
### 3.3. Mikro Raman Spektrometre İncelemeleri

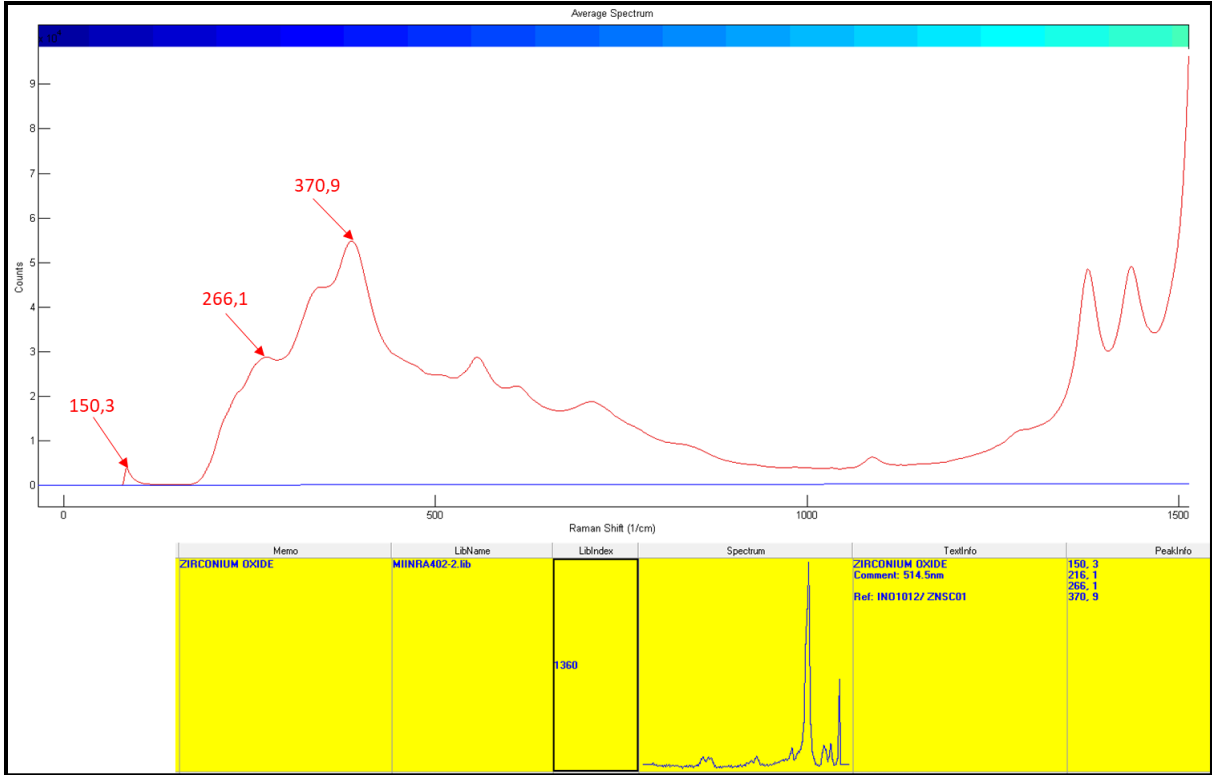
Monokromatik bir ışının (lazer) numune üzerine gönderilmesi ve numunedeki moleküllerin titreşimlerine bağlı olarak elastik olmayan saçılım (Raman saçılması) yapması esasına dayanır. Raman saçılması, her bir molekülün titreşimlerine bağlı olduğu için moleküllerin parmak izi niteliğini taşımaktadır (Deniz, 2010; Akçe ve Kadioğlu, 2020).

İncelenen hatalarda kristobalite ait spektrumda 110, 223 ve 409  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında “kristobalit” fazına ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 6) (Liang, 2006). AZS hatasının Raman analizinde iki ayrı noktadan alınan analizde 354, 394 ve 406  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında “alüminyum oksit” ve 150, 216, 266 ve 370  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında “zirkonyum oksit” fazları tespit edilmiştir (Şekil 7). Dolayısıyla aynı hatanın farklı noktalarından alınan bu iki sonuç, Raman ile incelenecek hatanın homojen olması gerekliliğini göz önüne getirmektedir. Alüminöz malzeme hatası için 266, 306, 326, 384 ve 414  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında “korund” fazına ait ve wollastonit hatası için 334, 410, 636, 996 ve 1044  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında “wollastonit” fazına ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 8-9).

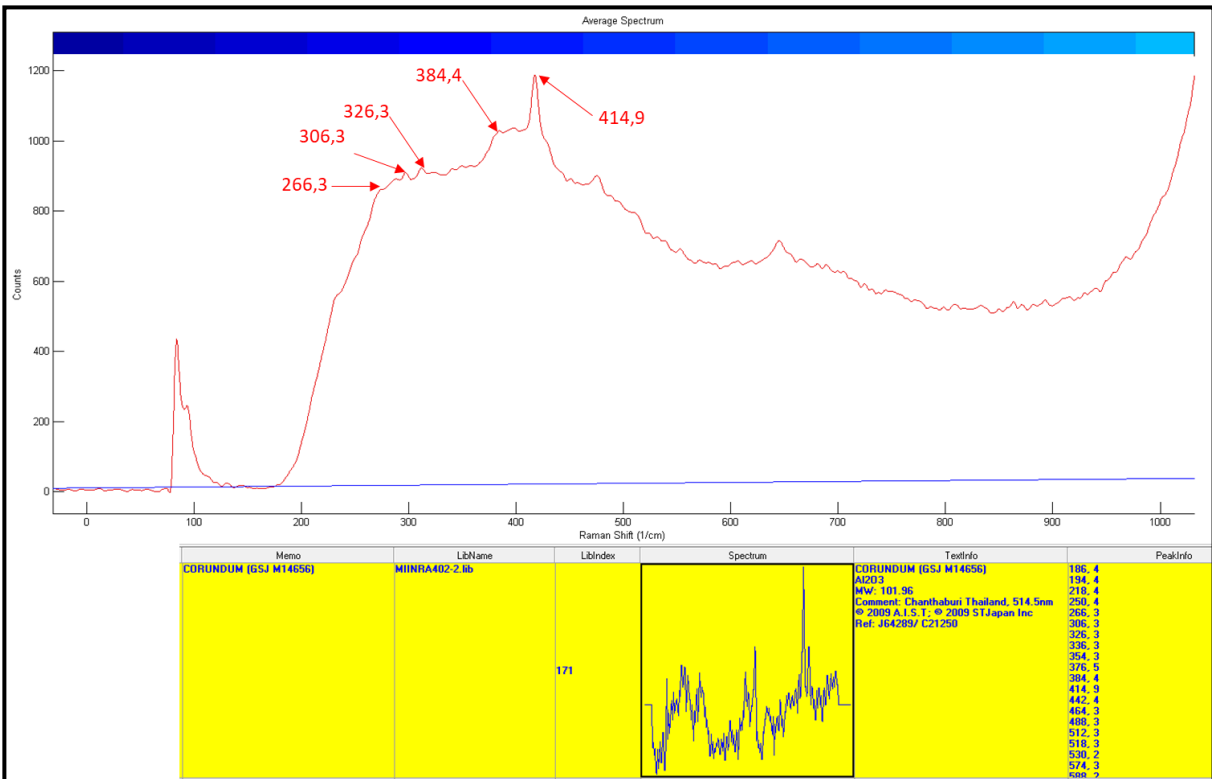


Şekil 6. Kristobalit hatasına ait Raman spektrumu

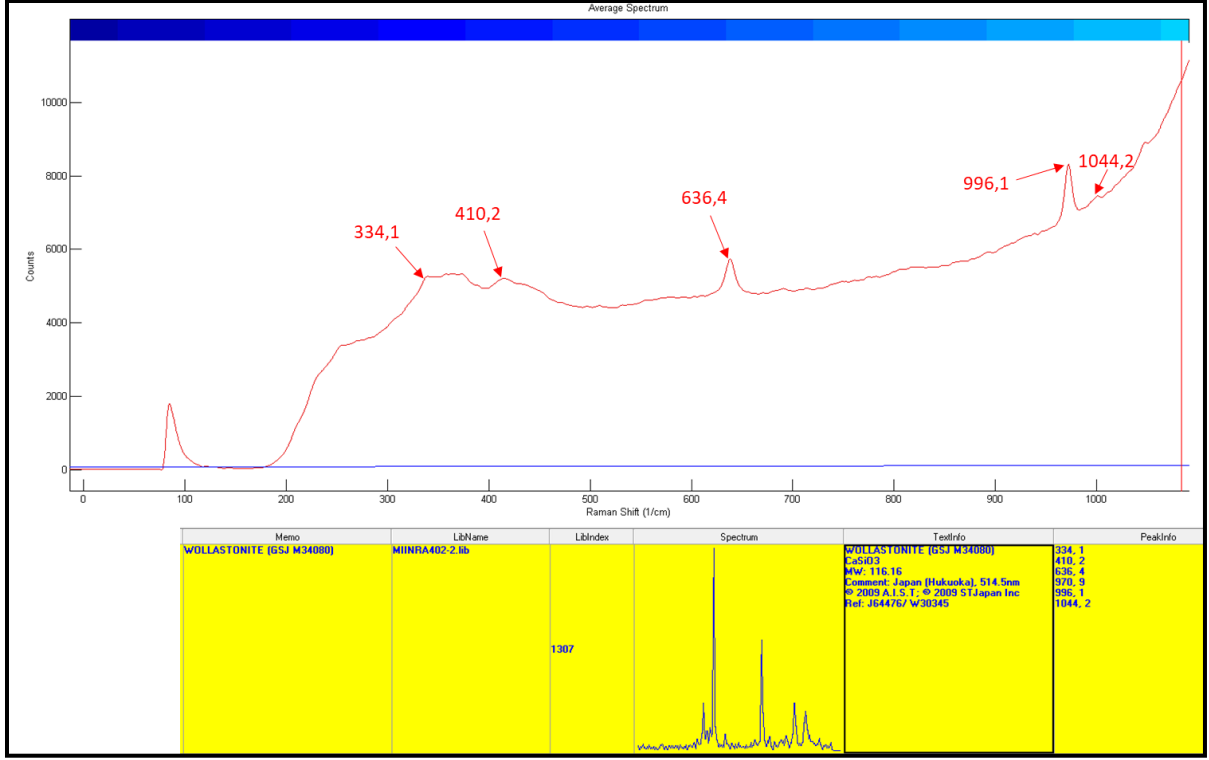




Şekil 7. AZS hatasına ait Raman spektrumu



Şekil 8. Alüminöz malzeme hatasına ait Raman spektrumu



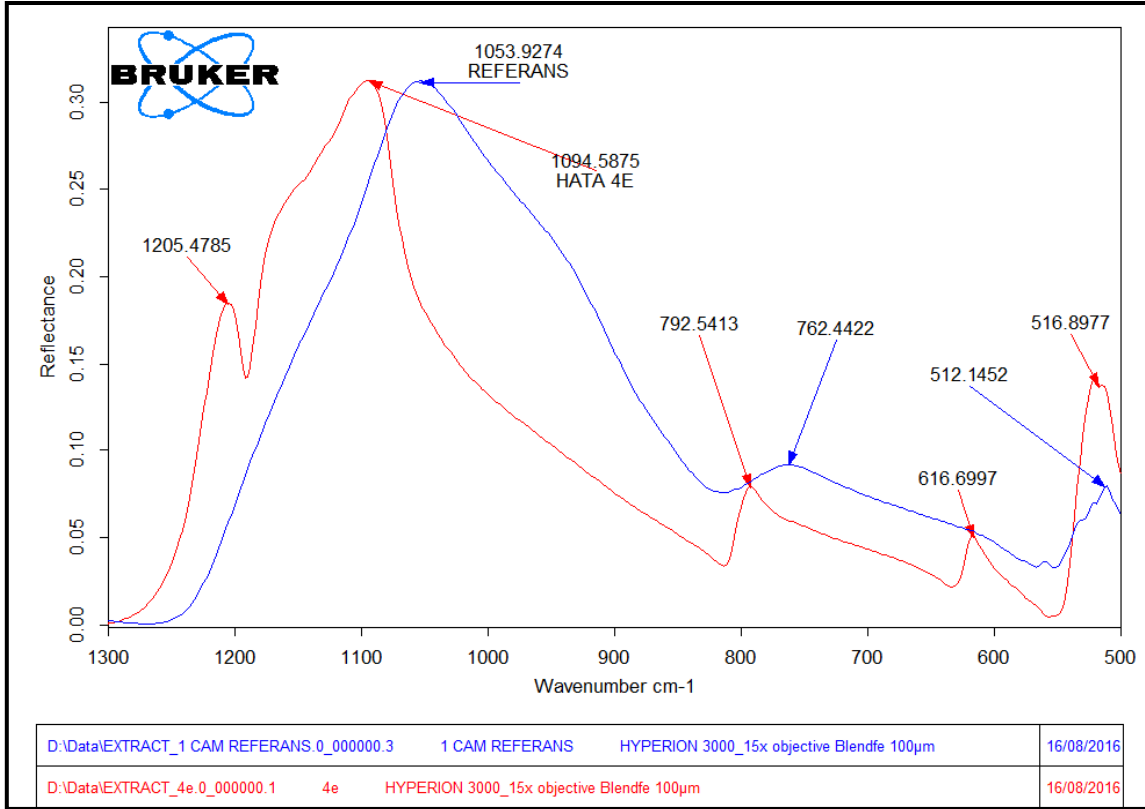
Şekil 9. Wollastonit hatasına ait Raman spektrumu

### 3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi İncelemeleri

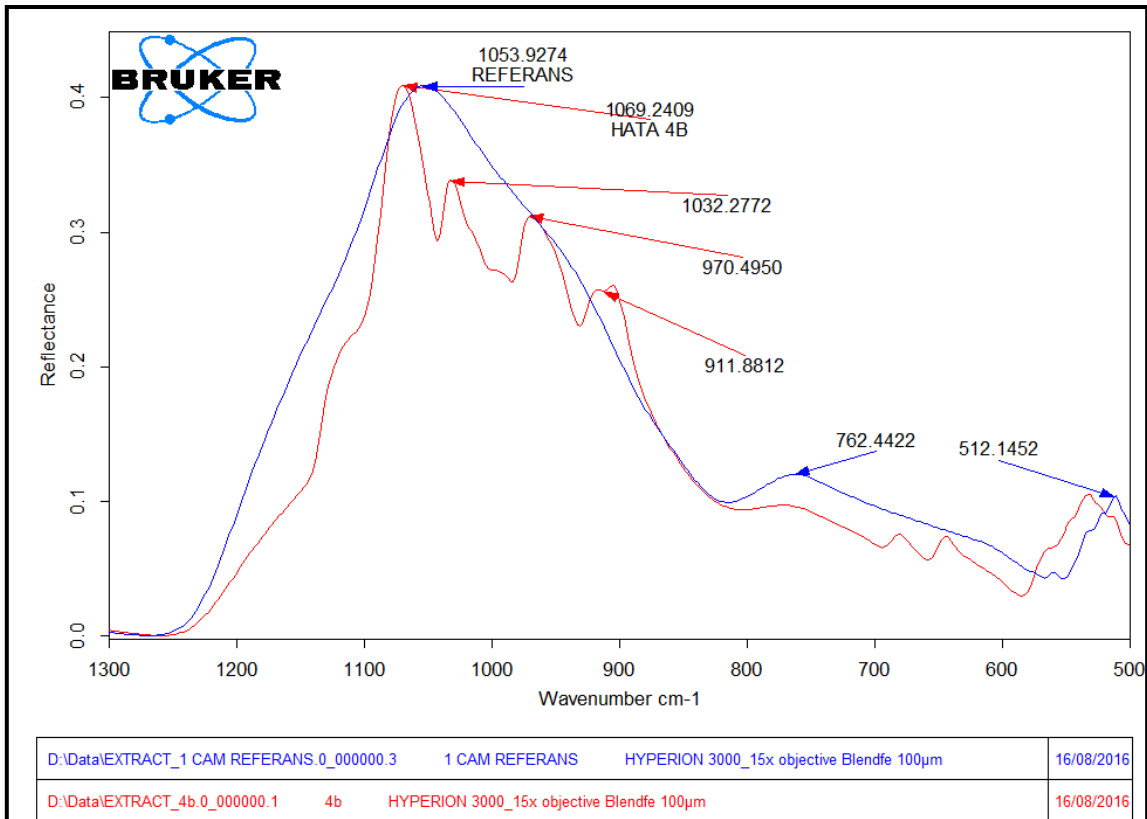
Kızılötesi ışının numune üzerine gönderilip numunede bulunan moleküllerin dönme, titreşme hareketleriyle absorbe edilmesi esasına dayanan bu metot; genellikle organik numuneler için kullanılmakta olup inorganik numunelerle yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır (Miller ve Wilkins, 1952). Bu yöntemle elde edilen spektrum; moleküllerin bağ tipleri, bağ yapıları ve moleküllerin fonksiyonel gruplarına bağlı olduğu için Raman spektroskopisinde olduğu gibi moleküllerin parmak izi niteliğindedir.

Kristobalit hatasından specular reflectance tekniği ile alınan IR spektrumunda camdan farklı olarak 4 adet pik tespit edilmiştir (Şekil 10). Cam yapısında 1050 ve 760  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen Si-O-Si bağının gerilme bandına ait olan piklerin spektrumda daha yüksek dalga sayısına ait olan bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, cam yapısında bulunan Si-O-Si bağının kimyasal çevresi (soda içeriği) ile silika yapısında bulunan Si-O-Si bağının kimyasal çevresinin farklı olmasından kaynaklıdır (Lippincott ve ark., 1958).

Wollastonit hatasından alınan IR spektrumunda silikaya ait 1050  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen IR bandının 4 gruba ayrıldığı görülmüştür (Şekil 11). Bunlardan 1069 ve 1032  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına ait pikler Si-O-Si gerilme bandını (köprü yapan oksijen BO); 970 ve 911  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına ait pikler Si-O gerilme bandını (köprü yapmayan oksijen NBO) temsil etmektedir (RRUFF Database, RRUFF ID: R040131).



Şekil 10. Kristobalit hatasına ait IR spektrumu



Şekil 11. Vollaştonit hatasına ait IR spektrumu

#### 4. Tartışma

Bu çalışmada kullanılan analitik cihazlar, prensipleri farklı temellere dayanan fakat sonuçları birbiri ile karşılaştırılabilen veriler ortaya koymaktadır. Bir silika segregasyon hatasının kompozisyonu ağırlıklı olarak  $\text{SiO}_2$ 'den oluşmaktadır; mikro yapısı ya da fazı ise kaynağı işaret etmektedir. Mikro yapıdaki ve faz tayinindeki tridimit kristalleri ham maddeye işaret ederken; kristobalit kristallerinin varlığı fırında kalış süresine bağlı olarak işletme şartlarına ve/veya refrakterlere işaret etmektedir. Dolayısıyla tüm bu analitik tekniklerin birbiri ile uyumu hataların tespiti ve giderilmesi için alınacak önlemleri belirlemektedir. Analizlerin doğru ve hızlı yürütülmesi her zaman mümkün olmamaktadır; dolayısıyla her bir tekniğin başka bir alternatifinin olması cam üretiminde zaman kaybı olmaması adına çok önemlidir.

Farklı tekniklerin karşılaştırmalarının sonuçlarına göre hataların inhomojen olması tanımlanmasında tekniğin önemine vurgu yapmaktadır. Ayrıca mikro yapının incelenmesinin de kaçınılmaz olduğu ortaya konmuştur (Tablo 2).

**Tablo 2.** Hataların farklı metotlarla elde edilen karşılaştırmalı sonuçları

HATA	SEM/EDS	Micro XRD	Micro Raman	FTIR
<b>Silika segregasyon (kristobalit)</b>	%100 $\text{SiO}_2$ Silika	Kristobalit	Kristobalit	Kristobalit
<b>AZS</b>	%43 $\text{Al}_2\text{O}_3$ %4 $\text{ZrO}_2$ AZS	Zirkonyum oksit, tridimit, grossular	Alüminyum oksit Zirkonyum oksit	-
<b>Alüminöz malzeme</b>	%80 $\text{Al}_2\text{O}_3$ Korund	Korund, nefelin, kristobalit	Korund	-
<b>Alüminöz malzeme</b>	%49 $\text{Al}_2\text{O}_3$ %1.5 $\text{TiO}_2$ Alüminöz	Korund, kuvars, disodyum silikat, sillimanit	Korund	-
<b>Vollastonit</b>	%60 $\text{SiO}_2$ %32 CaO Vollastonit	Vollastonit, diyopsit	Vollastonit	Vollastonit

#### 5. Sonuçlar

Bu çalışmada amaçlanan, cam hatalarının farklı metotlarla hızlı ve doğru bir şekilde tanımlanabilmesi ve kaynağı hakkında yorum yapılabilmesi olup bu metotların uygulanabilirliği tartışılmaktadır (Clark-Monks ve Parker, 1980).

SEM-EDS metodu yarı kantitatif kimyasal kompozisyon ile mikroyapı incelemesi gerektirmektedir.  $\mu\text{XRD}$  analizi ile hatanın kristal fazı elde edilmiştir. Raman ve FTIR analizleri ise numunenin kimyasal bağlarına göre sonuç verdiği için spektrum karşılaştırması gerektirmektedir. Kristobalit ve

vollastonit hatası, bütün yöntemlerle doğru bir şekilde tespit edilirken; AZS ve alüminöz malzeme hatalarının FTIR analiz sonuçlarında bir veri elde edilememiştir. FTIR spektrumunun yorumlanması detaylı bir literatür araştırması gerektirmekte olup, elde edilen bulgular bu yöntemin cam hatası tanımlanmasında uygulanamayacağını göstermektedir. Raman spektroskopisi metodunda ise hatanın homojen olması gerekliliği göze çarpmaktadır.

Hata tayininde en uygun yöntem hali hazırda kullanılan stereo mikroskop ve SEM-EDS ile bulguları faz tayiniyle destekleyen  $\mu$ XRD olacaktır. Faz tayininin yapılabilmesinin cam hatalarının kaynağının tespiti bakımından önemi, kristalin oluşum sıcaklığı konusunda yorum yapılabildiğinden hatanın kaynağı yani cam üretim sürecinde nereden kaynaklandığının tespiti konusunda öngörü yapma olanağı sunmasıdır.

### **Çıkar Çatışması Beyanı**

Bu çalışmanın tüm yazarları, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

### **Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti**

Araştırmanın konusu birinci ve ikinci yazar tarafından belirlenmiştir. Tüm yazarlar, deneysel tasarım ve çalışmalarına, makale yazımı ve görselleştirilmesine eşit oranda katkıda bulunmuştur.

### **Kaynakça:**

- Akçe MA., Kadioğlu YK. Raman spektroskopisinin ilkeleri ve mineral tanımlamalarında kullanılması. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi 2020; 9(2): 99-115.
- Aldinger BS., de Haan PW. Color Atlas of glass container defects. American Glass Research 2019; 32.
- Aydın E. Cam üretiminde sorunlu alanlar. Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları 2012; 54-65.
- Babcock GL. Silicate glass technology methods. JohnWiley&Sons, 1978;48-49.
- Bartuška M. Glass defects. Práh 2008; 23-112.
- Bragg WL. The crystalline state: Volume I. New York: The Macmillan Company, 1934.
- Clark-Monks C., Parker JM. Stones and cord in glass. Society of Glass Technology 1980; 58-79.
- Deniz K., Buzlukdağı (Kırşehir) alkali magmatik kayaların jeolojisi, petrolojisi ve konfokal Raman spektrometresi ile incelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi; 2010; 64-65.
- Koralay T., Ören U. Determination of spectroscopic features and gemstone potential of garnet crystals from the Çamköy region (Aydın-SW Turkey) using XRPD, XRF, Confocal Raman Spectroscopy, EPMA and gemological test methods. Periodico di Mineralogia 2020; 89(2): 105-123.
- Liang Y. Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an ab initio parametrized polarizable force field. The Journal of Chemical Physics 2006; 125: 194524-1-9.

- Lippincott ER., Van Valkenburg A., Weir CE. Bunting EN. Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. *Journal of Research of the National Bureau Standards*, E.N. 1958; 61: 61-70.
- Miller FA., Wilkins CH. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry* 1952; 24: 1253-1294.
- Prieto MAG., Canteli AF. Characterization of glass defects. *Journal of Materials Science Letters* 2002; 21: 109-111.