

Mart 2017

Teknik Bülten

Cilt: 46 • Sayı: 1(230)



31. Cam Sempozyumu
Bildirileri Özel Sayısı

Editörler: Semih İşevi, Dr. İlkay Sökmen



Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.
Araştırma ve Teknolojik Geliştirme
Başkanlığı

Copyright © 2017 Türkiye Şişe ve
Cam Fabrikaları A.Ş. (Hizmete Özeldir) /
Para ile satılmaz

Kaynak göstermek kaydıyla alıntı
yapılabilir. Bildirilerden yazarları
sorumludur.

Yayına ait Bilgiler

Sınıflama/yer: UDC 666.1 (56) "2017"
(063)=943.5=20 CAMİ 2017

Eser Adı: 31. Cam Sempozyumu
Bildiriler Kitabı

Editörler Adı: A. Semih İşevi /
Dr. İlkyay Sökmen

Kapak Foto: Afiş tasarımı

Yayın Tarihi: Şubat 2017

Yayınlayan: T. Şişe ve Cam Fabrikaları
A.Ş. Araştırma ve Teknolojik Geliştirme
Başkanlığı

Ölçü/Sayfa: s.216, 19x27,5 cm

Dizi: Bilim ve Teknoloji Merkezi
Kütüphanesi Yayınları Sempozyumlar
Dizisi: 31

Konu: 1. Glass Problems 2. Glass
Technology 3. Congresses

Yazışma Adresi

Türkiye Şişe ve Cam Fab. A.Ş.
Belge Yönetimi Yöneticiliği
Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi
Cumhuriyet Mahallesi Şişecam Yolu Sk.
No: 2 41400 Çayırova-Gebze/Kocaeli
Tel: (0850) 206 55 50

e-posta:

iletisimformu@camsempozyumu.com

web: <http://www.camsempozyumu.com>

<http://www.sisecam.com.tr>

31. Şişecam Cam Sempozyumu

The 31st Şişecam Glass Symposium

21 Ekim 2016
21 October 2016

Türkiye İş Bankası
Tuzla Teknoloji ve Operasyon Merkezi
Tuzla / İstanbul



İmtiyaz Sahibi ve
Genel Yayın Yönetmeni
Prof.Dr. Şener OKTİK

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü
A. Semih İŞEVİ

Editör
Melek ORHON
Dr. İlkay SÖKMEN

Yayın Kurulu
Anıl ÖZEN
Banu ARSLAN
Efe ÇAĞLAYAN
Erdem YILDIRIM
Fatih Mehmet GÜÇLÜ
Dr. Hakan SESİGÜR
Dr. İlkay SÖKMEN
Murat TELLİ
Olğan SARIÇALIK
Selin BİLGİN

Yazışma Adresi
Türkiye Şişe ve Cam Fab. A.Ş.
Belge Yönetimi Yöneticiliği
Cumhuriyet Mahallesi Şişecam
Yolu Sk. No: 2 41400
Çayırova-Gebze/Kocaeli
Tel: (0850) 206 55 50
Faks: (0212) 459 57 73
e-posta: sisevi@sisecam.com
http://www.sisecam.com.tr

Hazırlık
Dünya Süper Veb Ofset A.Ş.
Tel: (0212) 440 24 24

Yapım Yeri ve Tarihi
İstanbul, Ocak 2017

Yayın Türü: Yerel Süreli Yayın
Yayın Periyodu: 3 Aylık

Kurum içi intranet ortamında
e-dergi olarak yayımlanmaktadır

Para ile satılmaz

içindekiler

SEMPOZYUM KURULLARI <i>Danışma Kurulu, Yürütme Kurulu, Hakem Kurulu</i>	12
SEMPOZYUM PROGRAMI	
AÇILIŞ KONUŞMASI - Prof. Dr. Ahmet Kırmızı	14
AÇILIŞ KONUŞMASI - Prof. Dr. Şener Oktik	16
BİLDİRİLER	19
Aspects Of Climatic And Infrastructurally Adjusted Energy-Efficient Glass Coating Products Development On Example Of Russian Market <i>Dimitry Bernit</i>	20
Şişecam Ürünleri ve Cam-Polimer Arayüzeyi <i>Prof. Dr. Selim Küsefoğlu</i>	22
Dynamic Glazing <i>Damoder Reddy</i>	23
Apply Glass Furnace Simulation For Glass Quality Assessment And Advanced Process Control <i>Oscar Verheijen</i>	24
Düzcamlar Fırınlarında Port Altından Ve Port Yanından Yakma Sistemlerinin İncelenmesi <i>Merve Durubal, Burçin Gül</i>	26
Cam Fırınının Yapay Sinir Ağları İle Modellenmesi Ve Optimizasyonu <i>Hasan Şildir</i>	33
Otomotiv Camlarında Optik Simülasyon Kullanımı <i>Hazal Özcan, Murat Yörük</i>	39
The effect of sulphur chemistry on bubble nucleation and foaming in glass melts <i>Jaroslav Klouzek</i>	40
Forehearth'dan Renklendirme Yöntemi ile Renkli Borcam Üretimi <i>Erkul Efendiler, Coşkun Güneri, Arca İyiel, Duygu Öktem, Banu Çopuroğlu, Hazal Bal</i>	41
Sanatsal Cam Olarak Cr ₂ O ₃ , CuO ve Fe ₂ O ₃ İçerikli Cam Kompozisyonları <i>Göktaş Günkaya, Khorram Manafidizaji</i>	42
Bioactive Glass Powders Produced By Melting At Different Temperatures <i>Azade Yelten, Suat Yılmaz</i>	47
Perlitin Karakterizasyonu ve Genleşme Davranışı <i>Dilek Gül, Ufuk Şentürk</i>	52
Temperli camlarda gerilim normalizasyonu ve Cam Ev Eşyası temperleme üretim sürecine uygulanması	53

<i>A.Zeki Alimoğlu, Dadal Anburnu, Türkey Yıldız, Çağlar Şahin, A.Yüksel Soykut, Hakan Erdil, İlker Özen, Haluk Tuğrul, Erkan Latıfaoğlu, Gülümser Hamzova</i>	
Denizli Cam Fabrikası, Pres ve Üfleme Hattı Projesi <i>Özgür Evren Balcı, Dr. Yüksel Soykut, Hakan Pehlivaner, Mehmet Bolu, Selçuk Yılmaz</i>	54
Obje eklenmiş cam ev eşyası-Insert Glass <i>Haluk Erdem, Dr. Yüksel Soykut, Umut Enkara</i>	58
Boyun Soğutucu Tahrik Sistemi Uygulaması <i>Mustafa Gürçan Akyol, Zafer Erol, Mahmut Ferah, Hasan Dinç</i>	59
Chemically Processed Inorganic Nanostructures For Energy And Health Applications <i>Sanjay Mathur</i>	62
Fabrication Of The Ultrastable Zno Qd's For The Hybrid Nanomaterial Applications <i>Osman Arslan, Sanjay Mathur</i>	64
Magnetron Sputter Deposition Of Vanadium Dioxide Thin Films On Various Substrates For Thermochromic Applications <i>Hürriyet Yüce, Mehtap Köklü, Gülnur Aygün, Lütfi Özyüzer</i>	71
Metal Çekirdekleştiricinin Ag İnce Filmlerin Elektrik, Optik Ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi <i>Nihan Akın Sönmez, Buse Cömert, Halil İbrahim Efker, Seniz Türküz, Süleyman Özçelik</i>	72
Production of high performance FTO and ITO thin films on glass substrates using ultrasonic spray deposition for dye sensitized solar cell applications <i>Ahmet Macit Özenbaş, Kerem Çağatay İçli</i>	77
$Cu_2ZnSnSe_4$ İnce Filmlerinin Cam Alttaşlar Üzerine Isıl Buharlaştırma Tekniğiyle Üretilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi <i>Özge Bayraklı, Hasan Hüseyin Güllü, Makbule Terlemezoğlu, Mehmet Parlak</i>	82
Alüminyum ile Cam Desenleme Yönteminde Sıcaklığın Tavlama Sürecindeki ve Aşındırma Sonrasında Desene Etkisi <i>Mustafa Ünal, Aydın Tankut, İlkay Sökmen, Raşit Turan</i>	83
Influence of deposition parameters on composition, density, optical and mechanical properties of SiN_xO_y thin films on glass <i>Lukas Simurka, Selen Erkan, Tuncay Turutoğlu, Tomas Roch, Dr. Klaus Bange</i>	84
Cam Uygulamalarına Yönelik Uzun Işıma Süreli Fosforesans Boyalar <i>Gülşah Kahraman, Vedat Sediroğlu</i>	93
Cam şişe üzerine organik boya kaplaması – Çevre dostu ve maliyet düşürücü uygulamalar <i>Hakan Yavaşlar, Karahan Bulut, Alexey Zaharov</i>	100
Modelling and Fabrication of Tunable Metamaterial Filters for Optical Applications <i>Yasemin Demirhan, Hakan Alaboz, Mehmet Ali Nebioğlu, Hakan Altan, Cumali Sabah, Lütfi Özyüzer</i>	112
Assessment And Implementation Of Best Available Techniques (BAT) In The Glass Manufacturing Process <i>Bianca Maria Scalet</i>	113
PV Modülleri Ve Solar Termal Kollektörlerde Kullanılan Düşük Demirli Cam Üretiminde Nox Emisyonlarının Düşürülmesi <i>Baş Orhan, Gökhan Ertan, Aydın Buğdaycı, Serhat Kolbaşı, Efe Çağlayan</i>	114
Kurumsal Sürdürülebilirlik <i>Ali Efe Çağlayan</i>	115

içindekiler

Enerji Verimliliği Ve Yönetim Sistemi: Şişecam Özelinde Uygulamalar Ve Değerlendirmeler	121
<i>Levent Kılıç, Bülent Eren, Bora Tüzer, Gürhan Dural, Meriç Bulak</i>	
Şişecam cam fırınları enerji tüketimi ve yıllara göre değişimi	132
<i>Emre Dumankaya, Banu Çopuroğlu</i>	
Cam Ev Eşyası fırın teknolojisinde son dönem yapılan geliştirmeler ve Paşabahçe Eskişehir A fırını uygulama sonuçları	138
<i>Banu Çopuroğlu, Tolga Uysal, Fatih Güçlü, Murat Telli, Emre Dumankaya, Merve Durubal, Burçin Gül, Hasan Şıldır, Uğur Arkan, Barış Orhan, Selahattin Çınar, Selim Taşçı, Tuğrul Eğimser</i>	
Start-Up And Performance Of Preheated Oxy-Fuel System In Paşabahçe Bulgaria B Furnace	139
<i>Tunç Görüney, Neşet Arzan, Erdiñ Şükrü, Barış Orhan, Efe Çağlayan</i>	
CEE Kırklareli Fabrikası endüstriyel su soğutma modernizasyon projesi sonuçları ve pompa sistemlerinde tasarruf potansiyeli	146
<i>Ahmet Zeki Alimoğlu</i>	
Cam Ambalaj deep refine fırınlarda günlük fırın çekişine göre enerji balans modeli	151
<i>İbrahim Alp</i>	
Düşük demirli buzlu cam üretiminde yakıt sarfiyatının iyileştirilmesi	157
<i>Aydın Buğdaycı, Serhat Kolbaşı, Gökhan Ertan</i>	
Soda ve Kromsan fabrikaların 154 kV iletim sisteminden beslenmesi ile enerji kalitesi ve maliyet yönünden sağlanan faydalar	159
<i>Salih Can, Ufuk Vatanoğlu, Ramazan Keskin</i>	
Düzcamların fırınlarında sıfırıncı porttan oxy-fuel bek yakma teknolojisinin yapılabilirliği	165
<i>Tunç Görüney</i>	
Kromik asit ürün kalitesinde iyileştirme ve sürekliliğin sağlanması	170
<i>Cem Batmaz, Özgür Üstün, Ebru Kılınç, Akın Kılınç</i>	
Cutting Of Glass	177
<i>Hermanns Christoph</i>	
Femtosaniye Fiber Lazer İle Cam Mukavemetinin Arttırılması	178
<i>Türkey Yıldız, Selen Erkan, İlkay Sökmen, Dadal Anburnu</i>	
Nanosaniye Atımlı Yakın Kızılötesi Fiber Lazerler İle Otomobil Camlarında Emaye Baskı Öncesi İnce Film Kaplamaların Ablasyonu	183
<i>Osman Burak Okan, Kerem Gören, Emre Yağcı, Göktuğ Kuş, Ali Şekerli</i>	
Farklı Temizleme Süreçlerinin Cam Yüzeyine Etkileri	184
<i>Tuncay Turutoğlu, Lukas Simurka, Kira Rosanova, İlkay Sökmen</i>	
Analysis of multi-layered coatings with X-ray reflectivity	185
<i>Tomas Roch</i>	
Cam üzerine büyütülen ince film kaplamaların GI-XRD ve XRR yöntemleri ile karakterizasyonu	186
<i>Sinem Eraslan Avcıoğlu, Ahmet Melih Üstün, Öcal Tuna</i>	
Cam hatalarının karakterizasyonunda alternatif tekniklerin belirlenmesi	190
<i>Pelin Akkaya, Burak İzmirioğlu, İlkay Sökmen</i>	
Isı ve güneş kontrol camlarında kaplamanın mekanik aşınma dayanımının görüntü işleme teknikleri ile incelenmesi	197
<i>Mehmet Ali Ak, Kerem Gören, Ozan Özer, Hasan Şıldır, Faruk Durulmuş</i>	
Sülfür gazı ile dealkalizasyon uygulaması yapılmış düzcamların atmosfer yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimler	203
<i>Ü. Gülsüm Seziş, Tuğçe Semerci, İlkay Sökmen, Ahmet Melih Üstün, Ufuk Şentürk</i>	

İyon değişim yöntemi ile renklendirilmiş soda kireç silika camlarının optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi <i>Melis Can Özdemir Yanık, Meryem Sangüzel, Yusuf Öztürk, Esin Günay</i>	207
Studies on Mechanical and Antimicrobial Properties of Silver Containing Soda Lime Glass Prepared By Ion Exchange <i>Duygu Güldiren, İpek Erdem, Süheyla Aydın</i>	220
Soda kireç silika camlarında gümüş nanokümlerinin oluşumunun incelenmesi <i>Meryem Sangüzel, Melis Can Özdemir Yanık, Yusuf Öztürk, Dr. Esin Günay</i>	221
Kurşun alkali esaslı ince cam kaplamalarda iyon yer değişim mekanizmalarının incelenmesi ve karakterizasyon çalışması <i>Ceren İmer, Esin Günay, M.Lütfi Öveçoğlu</i>	229
POSTERLER	237
Investigation Of Ni Dot Coated Glass For Magnetic Device Applications <i>Caner Değer, Perihan Aksu, Fikret Yıldız</i>	238
Sentetik Soda Üretiminde Katı Atık Oluşumunun Azaltılması <i>Ömer Ünal, Seçkin Dokuzlar, Can İrkörücü</i>	241
Pomza ve Mermer Tozları Kullanılarak Üretilen Cas Esaslı Camların Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerine CaF_2 İlavasının Etkisi <i>Zafer Yavuz Merkit, Doç. Dr. Nil Toplan, Prof. Dr. Özkan Toplan</i>	245
Doğal ve Atık Hammaddelerden Üretilen Cas Esaslı Cam-Seramiklere Çekirdekleyici Olarak CaF_2 Katkısının Etkisi <i>Zafer Yavuz Merkit, Doç. Dr. Nil Toplan, Prof. Dr. Özkan Toplan</i>	251
Deniz Kabuğu ve Soda Şişesi Cam Tozlarından CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) Seramiklerin Üretimi <i>Doç.Dr. Nil Toplan, Prof. Dr. H.Özkan Toplan</i>	257
Atomik Kuvvet Mikroskobu İle İnceleme Öncesi Düzcam Yüzeyinin Temizlenmesi <i>Ü.Gülsüm Seziş, İlkay Sökmen, Tuğçe Semerci, Selen Erkan, Mine Bahçeci, Ufuk Şentürk</i>	265
Growth Of Czts Absorber Layer Thin Films On Slg Substrates With Different Sulfurization Temperature <i>Dilara Gökçen Buldu, F. Gülşah Akça, Fulya Türkoğlu, Ayten Cantas, Mehtap Özdemir, Lütfi Özyüzer, Gülnur Aygün</i>	269
Deposition Of Ito Thin Films By Large Area Dc Magnetron Sputtering For Optical Applications <i>Hatice İlhan, Şehriban Zeybek, Hasan Köseoğlu, Yasemin Demirhan, Gülnur Aygün, Ece Meriç, Lütfi Özyüzer</i>	272
Investigation of Percolation Thickness of Sputter Coated Thin NiCr Films on Clear Float Glass <i>Selen Erkan, Sven Peters, Erdem Arpat</i>	275
Azo/Ag/Azo/Cam Çok Katmanlı Yapıların Püskürtme Tekniği İle Geliştirilmesi Ve Elektro-Optik-Morfolojik Özellikleri <i>Buse Cömert, Süleyman Özçelik, Nihan Akın Sönmez, Meltem Dönmez</i>	280
Kalay Ergitme Ve Besleme Potası <i>Hüseyin Gün, Mustafa Gürcan Akyol</i>	283
Kenar Karbon Destek Takozu <i>Hüseyin Gün, Mustafa Gürcan Akyol</i>	285
Mühendislik Eğitimine İş Sağlığı ve Güvenliği Kültürünün Entegrasyonu <i>Fatih Dökme</i>	286

PARALEL OTURUMLAR

Salon Oditoryum

Açılış Oturumu

SALON Oditoryum	
OTURUM KONUSU	
Açılış Oturumu	
08:00 - 09:00	KAYIT ve KAHVE
09:00 - 09:10	Saygı Duruşu ve İstiklal Marşı / NATIONAL ANTHEM
09:10 - 09:20	Prof. Dr. Şener Oktik (AÇILIŞ KONUŞMALAR / OPENING SPEECHES)
09:20 - 09:30	Prof. Dr. Ahmet Kirman (AÇILIŞ KONUŞMALAR / OPENING SPEECHES)
09:30 - 10:00	Aspects of Climatic and Infrastructurally Adjusted Energy-efficient Glass Coating Products Development on Example of Russian Market / Dimitry Bern - <i>NSG Pilkington Glass, Glass Coating Technology</i> "
10:00 - 10:30	Şişecam Ürünleri ve Cam-Polimer Arayüzeyi / Selim Küsefoğlu
10:30 - 11:00	" Dynamic Glazing / <i>Damoder Reddy - Argil, Inc.</i> "
11:00 - 11:30	Ara (Çay/Kahve) / Coffee Break

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 109

2. Oturum - 3. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (2. OTURUM)	
SALON C 109	
OTURUM KONUSU MODELLEME VE SİMÜLASYON OTURUM BAŞKANI Dr. Adnan Karadağ	
11:30 - 12:00	"Apply glass furnace simulation for glass quality assessment and advanced process control Oscar Verheijen CelSian "
12:00 - 12:20	"Düzcem fırınlarında port altından ve port yanından yakma sistemlerinin incelenmesi Merve Durubal, Burçin Gül ATGB "
12:20 - 12:40	"Cam fırınının yapay sinir ağları ile modellenmesi ve optimizasyonu Hasan Şildir ATGB "
12:40 - 13:00	"Otomotiv camlarında optik simülasyon kullanımı Hazal Özcan, Murat Yörük ATGB/ Otomotiv Camları Başkan Yardımcılığı "
13:00 - 14:00	Öğlen Yemeği /Lunch

PARALEL OTURUMLAR (3. OTURUM)	
SALON C 109	
OTURUM KONUSU CAM TEKNOLOJİSİ OTURUM BAŞKANI Dr. Mustafa Oran	
14:00 - 14:30	The effect of sulphur chemistry on bubble nucleation and foaming in glass melts Jaroslav Klouzek <i>University of Chemistry and Technology Prague, Laboratory of Inorganic Materials</i> "
14:30 - 14:50	"Forehearth'dan Renklendirme Yöntemi ile Renkli Borcam Üretimi Erkul Efendiler, Coşkun Güneri, Arca İyiel, Duygu Öktem, Banu Çopuroğlu, Hazal Bal Paşabahçe Cam Sanayii ve Ticaret A.Ş. Kırklareli Fabrikası / ATGB "
14:50 - 15:10	"Sanatsal Cam Olarak Cr ₂ O ₃ , CuO ve Fe ₂ O ₃ İçerikli Cam Kompozisyonları Göktaş Günkaya, Khorram Manafidizaji Anadolu Üniversitesi, Cam Bölümü "
15:10 - 15:30	"Farklı sıcaklıklarda ergitilerek üretilmiş biyoaktif cam tozları Azade Yelten, Suat Yılmaz İstanbul Üniversitesi "
15:30 - 15:50	"Perlitin Karakterizasyonu ve Genleşme Davranışı Dilek Gül, Ufuk Şentürk İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü "
15:50 - 16:10	Ara (Çay/Kahve) / Coffee Break

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 109

4. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (4. OTURUM)	
SALON C 109	
OTURUM KONUSU ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ OTURUM BAŞKAN Süleyman Koç	
16:10 - 16:30	"Temperli camlarda gerilim normalizasyonu ve Cam Ev Eşyası temperleme üretim sürecine uygulanması A.Zeki Alimoğlu, Dadal Arıburnu, Türkay Yıldız, Çağlar Şahin, Yüksel Soykut, Hakan Erdil, İlker Özen, Haluk Tuğrul, Erkan Latifaoğlu, Gülümser Hamzova Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı / ATGB "
16:30 - 16:50	"Denizli Cam Fabrikası, Pres ve Üfleme Hattı Projesi Özgür Evren Balcı, Yüksel Soykut, Hakan Pehlivaner, Mehmet Bolu, Selçuk Yılmaz Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı/ Denizli Cam Sanayii ve Ticaret A.Ş. "
16:50 - 17:10	"Obje eklenmiş cam ev eşyası-Insert Glass Haluk Erdem, Yüksel Soykut, Umut Enkara Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı/ Paşabahçe Eskişehir Fabrikası "
17:10 - 17:30	"Boyun Soğutucu Tahrik Sistemi Uygulaması Mustafa Gürcan Akyol, Zafer Erol, Mahmut Ferah, Hasan Dinç Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikası "
17:30 - 19:00	KOKTEYL / COCTAIL

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 110

2. Oturum - 3. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (2. OTURUM)	
SALON C 110	
OTURUM KONUSU KAPLAMALAR OTURUM BAŞKANI Haluk Gürelen	
11:30 - 12:00	"Chemically Processed Inorganic Nanostructures for Energy and Health Applications Sanjay Mathur <i>University of Cologne, Inorganic and Materials Chemistry</i> "
12:00 - 12:20	"Fabrication of the Ultrastable ZnO QD's for the Hybrid Nanomaterial Applications Osman Arslan, Sanjay Mathur <i>Bilkent University</i> "
12:20 - 12:40	"Magnetron sputter deposition of vanadium dioxide thin films on various substrates for thermochromic applications Hüriyet Yüce, Lütfi Özyüzer, Gülnur Aygün <i>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü</i> Mehtap Köklü <i>Teknoma Technological Materials Ltd.</i> "
12:40 - 13:00	"Metal Çekirdekleştiricinin Ag İnce Filmlerin Elektrik, Optik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi Nihan Akın Sönmez, Buse Cömert, Halil İbrahim Efker, Seniz Türküz, Süleyman Özçelik <i>Gazi Üniversitesi/ATGB</i> "
13:00 - 14:00	Öğlen Yemeği /Lunch

PARALEL OTURUMLAR (3. OTURUM)	
SALON C 110	
OTURUM KONUSU KAPLAMALAR OTURUM BAŞKANI Prof. Dr. Lütfi Özyüzer	
14:00 - 14:20	"Production of high performance FTO and ITO thin films on glass substrates using ultrasonic spray deposition for dye sensitized solar cell applications Ahmet Macit Özenbaş, Kerem Çağatay İçli <i>ODTU</i> "
14:20 - 14:40	"Cu ₂ ZnSnSe ₄ İnce Filmlerinin Cam Alttaşlar Üzerine Isıl Buharlaştırma Tekniğiyle Üretilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi Özge Bayraklı, Hasan Hüseyin Güllü, Makbule Terlemezoğlu, Mehmet Parlak <i>ODTÜ</i> "
14:40 - 15:00	"Alüminyum ile Cam Desenleme Yönteminde Sıcaklığın Tavlama Sürecindeki ve Aşındırma Sonrasında Desene Etkisi Mustafa Ünal, Aydın Tankut, İlkay Sökmen, Raşit Turan <i>ODTU/GUNAM/ATGB</i> "
15:10 - 15:30	"Influence of deposition parameters on composition, density, optical and mechanical properties of SiNxOy thin films on glass Lukas Simurka, Selen Erkan, Tuncay Turutoğlu, Tomas Roch, Klaus Bange <i>ATGB / Comenius University MK Consulting GmbH</i> "
15:50 - 16:10	Ara (Çay/Kahve) / Coffee Break

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 110

4. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (4. OTURUM)	
SALON C 110	
OTURUM KONUSU KAPLAMALAR OTURUM BAŞKANI Prof. Dr. Selim Küsefoğlu	
16:00 - 16:20	"Cam Uygulamalarına Yönelik Uzun Işıma Süreli Fosforesans Boyalar Gülşah Kahraman, Vedat Sediroğlu <i>ATGB</i> "
16:20 - 16:40	"Cam şişe üzerine organik boya kaplaması - Çevre dostu ve maliyet düşürücü uygulamalar Hakan Yavaşlar, Karahan Bulut, Alexey Zaharov <i>Cam Ambalaj Grup Başkanlığı/Ruscam Ltd. Kirishi Fabrikası</i> "
16:40 - 17:00	"Modelling and Fabrication of Tunable Metamaterial Filters for Optical Applications Yasemin Demirhan, Hakan Alaboz, Mehmet Ali Nebioğlu, Hakan Altan, Cumali Sabah, Lütfi Özyüzer <i>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü / ODTU</i> "
17:30 - 19:00	KOKTEYL / COCTAIL

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 111

2. Oturum - 3. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (2. OTURUM)	
SALON C 111	
OTURUM KONUSU ENERJİ, ÇEVRE VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK OTURUM BAŞKANI Atilla Ünsal	
11:30 - 12:00	"Assessment and Implementation of Best Available Techniques (BAT) in the glass manufacturing process Bianca Maria Scalet <i>Italian Presidency of the Council of Ministers</i> "
12:00 - 12:20	"PV modülleri ve solar termal kolektörlerde kullanılan düşük demirli cam üretiminde NOx emisyonlarının düşürülmesi Barış Orhan, Gökhan Ertan, Aydın Buğdaycı, Serhat Kolbaşı, Efe Çağlayan <i>ATGB/Trakya Cam Sanayii A.S. Mersin Fabrikası</i> "
12:20 - 12:40	"Kurumsal sürdürülebilirlik Ali Efe Çağlayan <i>ATGB</i> "
12:40 - 13:00	"Enerji Verimliliği ve Yönetim Sistemi: Şişecam Özelinde Uygulamalar ve Değerlendirmeler Levent Kiliç, Bülent Eren, Bora Tüzer, Gürhan Dural, Meriç Bulak <i>Şişecam Topluluğu, Kurumsal Gelişim ve Sürdürülebilirlik Başkanlığı</i> "
13:00 - 14:00	Öğlen Yemeği /Lunch

PARALEL OTURUMLAR (3. OTURUM)	
SALON C 111	
OTURUM KONUSU FIRIN TEKNOLOJİLERİ VE ENERJİ OTURUM BAŞKANI Prof. Dr. Pınar Mengüç	
14:00 - 14:20	"Şişecam cam fırınları enerji tüketimi ve yıllara göre değişimi Emre Dumankaya, Banu Çopuroğlu ATGB "
14:20 - 14:40	"Cam Ev Eşyası fırın teknolojisinde son dönem yapılan geliştirmeler ve Paşabahçe Eskişehir A fırını uygulama sonuçları Banu Çopuroğlu, Tolga Uysal, Fatih Güçlü, Murat Telli, Emre Dumankaya, Merve Durubal, Burçin Gül, Hasan Şıldır, Uğur Arıkan, Barış Orhan, Selahattin Çınar, Selim Taşçı, Tuğrul Eğimser ATGB/Paşabahçe Eskişehir Fabrikası"
14:40 - 15:00	"Paşabahçe Bulgaristan B fırınında ön ısıtımaly oxy-fuel sistem performansı ve devreye alma çalışmaları Tunç Görüney, Neşet Arzan, Erdiñç Şükrü, Barış Orhan, Efe Çağlayan ATGB/Paşabahçe Bulgaria EAD"
15:10 - 15:30	"CEE Kırklareli Fabrikası endüstriyel su soğutma modernizasyon projesi sonuçları ve pompa sistemlerinde tasarruf potansiyeli Ahmet Zeki Alimoğlu Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı"
15:30 - 15:50	"Cam Ambalaj deep refine fırınlarda günlük fırın çekişine göre enerji balans modeli İbrahim Alp Anadolu Cam Eskişehir Fabrikası"
15:50 - 16:10	Ara (Çay/Kahve) / Coffee Break

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 111

4. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (4. OTURUM)	
SALON C 111	
OTURUM KONUSU ENERJİ VE ÇEVRE OTURUM BAŞKANI Ertuğrul Yay	
16:10 - 16:30	"Düşük demirli buzlu cam üretiminde yakıt sarfiyatının iyileştirilmesi Aydın Buğdaycı, Serhat Kolbaşı, Gökhan Ertan Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikası"
16:30 - 16:50	"Soda ve Kromsan fabrikalarının 154 kV iletim sisteminden beslenmesi ile enerji kalitesi ve maliyet yönünden sağlanan faydalar Salih Can, Ufuk Vatanoğlu, Ramazan Keskin Soda Sanayii A.Ş. Soda Fabrikası"
16:50 - 17:10	"Düzcamlar fırınlarında sıfırncı porttan oxy-fuel bek yakma teknolojisinin yapılabirirliği Tunç Görüney ATGB"
17:10 - 17:30	"Kromik asit ürün kalitesinde iyileştirme ve sürekliliğın sağlanması Cem Batmaz, Özgür Üstün, Ebru Kılıñç, Akın Kılıñç Soda Sanayii A.Ş. Kromsan Fabrikası"
17:30 - 19:00	KOKTEYL / COCTAIL

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 112

2. Oturum - 3. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (2. OTURUM)	
SALON C 112	
OTURUM KONUSU YENİ TEKNOLOJİLER OTURUM BAŞKANI Hande Sesigür	
11:30 - 12:00	"Cutting of Glass Hermanns Christoph MDI Advanced Processing GmbH"
12:00 - 12:20	"Femtosanije fiber lazer ile cam mukavemetinin arttırılması Türkey Yıldız, Selen Erkan, İlkay Sökmen, Dadal Arıburnu ATGB"
12:20 - 12:40	"Nanosaniye Atımlı Yakın Kızılötesi Fiber Lazerler ile Otomobil Camlarında Emaye Baskı Öncesi İnce Film Kaplamaların Ablasyonu Osman Burak Okan, Kerem Gören, Emre Yağcı, Gökтуğ Kuş, Ali Şekerli ATGB/ Otomotiv Camları Başkan Yardımcılığı"
12:40 - 13:00	"Farklı temizleme süreçlerinin cam yüzeyine etkileri Tuncay Turutoğlu, Lukas Simurka, Kira Rosanova, İlkay Sökmen ATGB/Fraunhofer IFAM"
13:00 - 14:00	Öğlen Yemeği /Lunch

PARALEL OTURUMLAR (3. OTURUM)	
SALON C 112	
OTURUM KONUSU KARAKTERİZASYON OTURUM BAŞKANI Melek Orhon	
14:00 - 14:30	"Analysis of multi-layered coatings with X-ray reflectivity Tomas Roch Comenius University, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Department of Experimental Physics"
14:30 - 14:50	"Cam üzerine büyütülen ince film kaplamaların GI-XRD ve XRR yöntemleri ile karakterizasyonu Sinem Eraslan Avcioğlu, Ahmet Melih Üstün, Öcal Tuna ATGB"
14:50 - 15:10	"Cam hatalarının karakterizasyonunda alternatif tekniklerin belirlenmesi Pelin Akkaya, İlkay Sökmen, Burak İzmirliloğlu ATGB"
15:10 - 15:30	"İsı ve güneş kontrol camlarında kaplamanın mekanik aşınma dayanımının görüntü işleme teknikleri ile incelenmesi Mehmet Ali Ak, Kerem Gören, Ozan Özer, Hasan Şıldır, Faruk Durulmuş ATGB/ Düzcamlar Grup Başkanlığı/ Trakya Yenişehir Cam San. A.Ş."
15:30 - 15:50	"Sülfür gazı ile dealkalizasyon uygulaması yapılmış düzcamların atmosfer yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimler Ü. Gülsüm Seziş, Tuğçe Semerci, Ahmet Melih Üstün, Tuncay Turutoğlu, Selen Erkan, İlkay Sökmen, Ufuk Şentürk ATGB/ İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü"
15:50 - 16:10	Ara (Çay/Kahve) / Coffee Break

PARALEL OTURUMLAR

Salon C 112

4. Oturum

PARALEL OTURUMLAR (4. OTURUM)	
SALON C 112	
OTURUM KONUSU YÜZEY MODİFİKASYONU OTURUM BAŞKANI Doç. Dr. Ufuk Şentürk	
16:10 - 16:30	"Iyon değişim yöntemi ile renklendirilmiş soda kireç silika camlarının optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi Melis Can Özdemir Yanık, Meryem Sarıgözel, Yusuf Öztürk, Esin Günay TÜBİTAK MAM"
16:30 - 16:50	"Studies on Mechanical and Antimicrobial Properties of Silver Containing Soda Lime Glass Prepared By Ion Exchange Duygu Güldiren, İpek Erdem, Sûheyla Aydın İstanbul Teknik Üniversitesi"
16:50 - 17:10	"Soda kireç silika camlarında gümüş nanokümlerinin oluşumunun incelenmesi Meryem Sarıgözel, Melis Can Özdemir Yanık, Yusuf Öztürk, Esin Günay TÜBİTAK MAM"
17:10 - 17:30	"Kurşun alkali esaslı ince cam kaplamalarda iyon yer değişim mekanizmalarının incelenmesi ve karakterizasyon çalışması Ceren İmer, Esin Günay, M.Lütfi Öveçoğlu İstanbul Teknik Üniversitesi / TÜBİTAK MAM"
17:30 - 19:00	KOKTEYL / COCTAIL

POSTER OTURUMU

POSTER OTURUMU	
1	INVESTIGATION OF Ni DOT COATED GLASS FOR MAGNETIC DEVICE APPLICATIONS Caner Değer Marmara Üniversitesi Perihan Aksu, Fikret Yıldız Gebze Teknik Üniversitesi
2	SENTETİK SODA ÜRETİMİNDE KATI ATIK OLUŞUMUNUN AZALTILMASI "Ömer Ünal, Seçkin Dokuzlar Can İrkörücü" Soda Sanayi A.Ş. Soda Fabrikası
3	POMZA VE MERMER TOZLARI KULLANILARAK ÜRETİLEN CAS ESASLI CAMLARIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNE CaF_2 İLAVESİNİN ETKİSİ "Zafer Yavuz Merkit Nil Toplan" Sakarya Üniversitesi
4	DOĞAL VE ATIK HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN CAS ESASLI CAM-SERAMİKLERE ÇEKİRDEKLEYİCİ OLARAK CaF_2 KATKISININ ETKİSİ "Zafer Yavuz Merkit, Nil Toplan, Özkan Toplan" Sakarya Üniversitesi
5	DENİZ KABUĞU VE SODA ŞİŞESİ CAM TOZLARINDAN CMAS (CAO-MGO-AL2O3-SiO2) SERAMİKLERİN ÜRETİMİ Nil Toplan, Özkan Toplan Sakarya Üniversitesi
6	ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU İLE İNCELEME ÖNCESİ DÜZCAM YÜZEYİNİN TEMİZLENMESİ "Ü. Gülsüm Seziş, Tuğçe Semerci, Mine Bahçeci, Ufuk Şentürk" İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Dr. İlkay Sökmen Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı
7	GROWTH OF CZTS ABSORBER LAYER THIN FILMS ON SLG SUBSTRATES WITH DIFFERENT SULFURIZATION TEMPERATURE "Dilara Gökçen Buldu, F. Gülşah Akca, Fulya Türkoğlu, Ayten Cantaş, Mehtap Özdemir, Gülnur Aygün, Lütfi Özyüzer" İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mehtap Özdemir Teknoma Technological Materials Ltd.
8	DEPOSITION OF ITO THIN FILMS BY LARGE AREA DC MAGNETRON SPUTTERING FOR OPTICAL APPLICATIONS Hatice İlhan, Şehriban Zeybek, Hasan Köseoğlu, Yasemin Demirhan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
9	Investigation of Percolation Thickness of Sputter Coated Thin NiCr Films on Clear Float Glass "Selen Erkan Erdem Arpat" Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı "Sven Peter SENTECH Instruments GmbH"
10	AZO/AG/AZO/CAM ÇOK KATMANLI YAPILARIN PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE GELİŞTİRİLMESİ VE ELEKTRO-OPTİK-MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ "Buse Cömert, Süleyman Özçelik, Nihan Akın Sönmez, Meltem Dönmez" Gazi Üniversitesi
11	KALAY ERGİTME VE BESLEME POTASI "Hüseyin Gün Mustafa Gürçan Akyol" Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikası
12	KENAR KARBON DESTEK TAKOZU "Hüseyin Gün Mustafa Gürçan Akyol" Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikası
13	MÜHENDİSLİK EĞİTİMİNE İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ KÜLTÜRÜNÜN ENTEGRASYONU Fatih Dökme Soda Sanayii A.Ş. Kromsan Fabrikası

31. CAM SEMPOZYUMU

ORGANİZASYON KURULLARI

Danışma Kurulu

Onursal Başkan

Prof. Dr. Ahmet Kırmacı

Üyeler

Prof. Dr. Şener Oktik
Dr. Reha Akçakaya
Cemil Tokel
Abdullah Kılınç
Burhan Ergene
Sabahattin Günceler
Serdar Gencer
Melek Orhon
Atilla Ünsal
Hande Sesigür
Dr. Hakan Sesigür

Yürütme Kurulu

Başkan

Dr. İlkey Sökmen

Üyeler

A.Semih İşevi
Dr. Seniz Türküz
Dr. Adnan Karadağ
Dr. Arca İyiel Orhan
Dr. Tunç Görüney
Barış Orhan
Dr. Vedat Sediroğlu
Dr. Kerem Gören
Taylan Sabaner
Dr. Yüksel Soykut
Nadiye Gür
Fatma Aksu

Hakem Kurulu

Üniversite

Prof.Dr. Pınar Mengüç
Prof.Dr. Ali Serpengüzel
Prof. Mehmet Ali Gülgün
Prof. Dr. Zafer Durusoy
Prof. Dr. Lütfi Özyüzer
Prof. Dr. Esra Özkan Zayım
Prof. Dr. Bedii Özdemir
Doç.Dr. Oğuzhan Gürlü
Doç. Dr. Fikret Yıldız
Doç. Dr. Osman Kodolbaş
Yrd.Doç.Dr. Ufuk Şentürk
Dr. Cleva Oğ Yang
Dr. Volkan Özgüz
Prof. Dr. Süleyman Özçelik
Doç. Dr. Melek Erol Taygun
Prof. Dr. Serdar Özgen
Prof. Dr. Naci İnci
Prof. Dr. Selim Küsefoğlu

Şişecam

Melek Orhon
Atilla Ünsal
Hande Sesigür
Dr. Hakan Sesigür
Dr. İlkey Sökmen
Dr. Seniz Türküz
Dr. Adnan Karadağ
Dr. Mustafa Oran
Haluk Gürelen
Süleyman Koç
Taylan Sabaner
Nadiye Gür
Dr. Mustafa Oran
Ertuğrul Yay
Habip Yıldırım
Dr. Vedat Sediroğlu
Dr. Kerem Gören
Dr. Yüksel Soykut
Dr. Arca İyiel Orhan
Dr. Tunç Görüney
Fehiman Akmaz
Dadal Arıburnu
Burak İzmirlioğlu
Banu Çopuroğlu
Uğur Arıkan

AÇILIŞ
KONUŞMALARI



Prof. Dr. Ahmet Kirman
Şişecam Topluluğu
Yönetim Kurulu Başkan Vekili
ve Genel Müdür

Saygıdeğer konuklar,

Değerli çalışma arkadaşlarım,

Şişecam topluluğu tam 81 yıldır, gücün bilgi ve teknoloji sahipliğinde olduğu inancıyla kararlı, sürekli ve saygın adımlarla zirveye doğru yürümektedir.

Ülkemizin en köklü kuruluşları arasında yer alan Şişecam topluluğu, camın tüm temel alanları ile soda ve krom bileşiklerini kapsayan iş kollarında küresel bir oyuncudur.

13 ülkede 44 üretim tesisi, 21 bini aşan çalışanı ile topluluğumuz, düzcamdan cam ev eşyasına, cam ambalajdan sektörünün ihtiyacı olan kimyasallara kadar geniş bir yelpazedeki ürünlerini 150 ülkeye satmaktadır.

Bugün dünyanın cam ev eşyasında üçüncü, cam ambalajda dördüncü, düzcamda ise beşinci büyük üreticisiyiz. Dünya cam sektörünün ana faaliyet alanlarının üçünde birden faaliyet gösteren tek küresel şirketiz.

Aynı zamanda dünyanın en büyük 10 soda üreticisi arasında yer alan ve krom kimyasallarında dünya lideri olan topluluğumuz, dünya liginde zirveye çıkmak ve zirvede kalmak hedefiyle ilerlemektedir.

1935 yılında büyük önder Mustafa Kemal Atatürk'ün talimatıyla temeli atılmasının kurulmasının ardından teknoloji transferi yoluyla büyüyen şişecam topluluğu, 1976 yılından bu yana araştırma ve teknolojik geliştirmeye dayalı olarak ürün ve teknolojiye sahip olma stratejisini benimsemiştir.

Bu uzun soluklu çabamızda insan kaynaklarına ve alt yapıya yaptığımız yatırımlarla araştırma ve teknolojik geliştirme çalışmalarımız cam bilimi ve teknolojisi alanında ülkemizdeki en önemli ve uluslararası alanda saygınlığı yüksek kaynak olmamızı sağlamıştır.

Araştırma ve teknolojik geliştirme faaliyetlerimize ciromuzdan ayırdığımız pay sürekli artarken 2015 yılında yaklaşık % 1,5'e ulaşmıştır.

Ayrıca 2014 yılında Şişecam bilim ve teknoloji merkezi için yaptığımız 40 milyon TL'yi aşan alt yapı yatırımı ile güçlenen araştırma ve teknolojik geliştirme faaliyetlerimiz 150'yi aşkın tam zamanlı araştırmacı ile 13 ülkede 44 noktadaki üretimde rekabet yarışımızda itici gücümüz olmaktadır.

Bilim ve teknoloji merkezimiz yanında yurt içi ile yurt dışı bölge laboratuvarlarımızdaki üretim birimlerimizde ürün geliştirme ve kalite kontrol çalışmalarına destek olan tam zamanlı araştırmacımızın sayısı ile birlikte araştırmacı sayımız 250'ye yaklaşmaktadır.

Endüstri 4.0 ya da dördüncü endüstri devrimi şemsiyesi altındaki en önemli kavram "bilginin, insanların ve nesnelerin iletişimi ve bağlantılarıdır".

Şişecam bilim ve teknoloji merkezimizin yanı sıra üretim birimlerimizde üretilen bilgi ve teknoloji, güçlenen beceri ve yetkinliklerimizin ilişkilendirilerek etkin değerlendirilmesi amacıyla Şişecam cam sempozyumları başlangıçta kurum içi faaliyetler olarak sürdürülmüştür.

Ancak fikirden nihai ürüne giden yolculukta, rekabet öncesi araştırma ve teknolojik geliştirmelerin ulusal ve uluslararası iş birlikleri ile daha etkin yürütülebileceğine inanan Şişecam, önce ulusal, ardından uluslararası ölçekte bu faaliyetin etki alanını genişletmiştir.

31'inci cam sempozyumumuzda cam sektöründe uluslararası ölçekte öne çıkmış 9 çağrılı konuşmacı yanında 53 sözlü ve 13 poster bildiri olmak üzere toplam 66 çalışma 4 paralel oturumlarda sunulacaktır.

Nitel ve nicel olarak her yıl büyüyen güçlenen Şişecam cam sempozyumu, gelecek yıl 21-24 Ekim 2017 tarihlerinde uluslararası cam komisyonu yıllık toplantısı ile birleştirilerek Haliç Kongre Merkezi'nde gerçekleşecektir.

Teknolojiye ve ürüne araştırma ve teknolojik geliştirme yoluyla sahip olma çabalarımızın rekabet öncesi çıktılarının paylaşıldığı 31'inci Şişecam Cam Sempozyumu'na katılarak bizlere güç kattığınız için içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu organizasyonda emeği tüm çalışanlarımıza teşekkür ederim.



Prof. Dr. Şener Oktik
Şişecam Topluluğu
Araştırma ve Teknolojik Geliştirme
Başkanı

Cam ile hemen ilişkilendirebildiğimiz alanlar yiyeceğimizin, içeceğimizin ve sağlığımızla ilgili ilaçlarımızın saklandığı ambalajlardan başlayıp, soframızı ve sosyal yaşamımızı estetik ve de güvenilir ölçeklerle güçlendiren cam ev eşyaları, iletişim dünyasındaki her türlü ekran, yapı malzemeleri dünyasında pencere / kapı camları, ayna, cephe kaplamaları, aydınlatma için kullanılan camlar olarak sayılabilir. Bu alanlardaki taleplerimiz ise ürünlerin bizlere çağın teknolojisine uygun ve çevre dostu teknolojilerle uluslararası rekabet içerisinde en uygun fiyatlarla sunulması olarak özetlenebilir. Ancak sektörde yarış bizlerin algılayıp talep ettiklerinin ötesine taşınmış olup hayal gücümüzün götürebildiği her alana ulaşmıştır.

Cam endüstrisi döngüsel ekonomi stratejileri kapsamında; doğal kaynakların ve atıkların en etkin şekilde kullanmayı, üretim faaliyetlerinin çevresel etkisini en aza indirmeyi amaçlayan araştırma ve teknolojik geliştirme çabalarını yoğun bir şekilde sürdürmektedir. Yeni ve inovatif ürünler alanında, cam ambalaj sektörü “akıllı şişeler” yiyeceğimizi, içeceğimizi ve ilaçlarımızı saklamada heyecan verici yaklaşımlar sunarken, cam ev eşyası sektörü “interaktif” bardaklar / tabaklar ve estetik ve fonksiyonel tasarımlarla bizleri başka bir boyuta taşımaktadır. Düzcama dünyasında cam kalınlıkları önce milimetrenin binde birine indirilerek, esnek camlarla çok sayıda yeni uygulama alanı hayatımıza girmiş ve bugün saç kalınlığının yarısından daha az kalıpta üretilen “bükülebilir camlar” hayal etmekte zorlandığımız birçok alanda yeni ufuklar açmaya devam etmektedir.

Camın yapısına yeni gelişmeler ve cam üzerine yapılan ikincil işlemlerle cam ürünlerine kazandırılan pasif ve aktif fonksiyonlar; enerji sektörünün, inşaat sektörünün, otomotiv ve ulaşım sektörünün, enformasyon ve iletişim sektörünün, elektronik sektörünün, sağlık sektörünün, hizmet ve ikram sektörünün, gıda ve tarım sektörünün vizyonlarını önemli ölçüde değiştirmiştir.

Şişecam da “kurumsal araştırma ve teknolojik geliştirme” faaliyetlerindeki üç temel kabuk şu şekilde özetlenebilir.

- Birinci kabukta ürün tedarikçisi olduğumuz sektörlerde uluslararası rekabet edebilen bir büyümenin sürdürülebilirliğini sağlama;

- İkinci kabukta kaynaklarımıza ve teknolojilerimizle uyumlu yakın alanlarda ürün ve teknoloji fırsatlarını belirleyerek ürüne / teknolojiye dönüştürme,
- Üçüncü kabukta ise uzun vadede sektörün öngördüğü potansiyel alanlarda temel ve uygulamalı araştırmalar yaparak ürün ve teknoloji sahibi olma...

Çalışmalarımızın çıktılarını kayıt altına alıp patentlenme çabalarımızla 2016 yılında 4 adet patent başvurumuz tescillenmiş, ayrıca 22 adet patent başvurusu gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra, 5 adet patent iş birliği anlaşması girişi yapılmıştır.

Özellikle ikinci ve üçüncü kabuktaki faaliyetler kapsamında yaratılan bilgi beceri ve yetkinliklerin ulusal ve uluslararası ölçekte paylaşılmasının yararına inanan Şişecam, cam bilimi ve teknolojisi alanındaki araştırmacıları ve üreticileri her yıl bir araya getirmektedir. 2015 yılında seçtiğimiz “Sürdürülebilir Gelecekte Cam” teması, kalıcı bir biçimde sempozyumlarımızın içeriğinin belirleyicisi olacaktır. Bu tema altında sektörün değer zincirinin her halkasında öne çıkan enerji verimliliği, üretim verimliliği, çevresel etkiler, camın kullanım alanlarının sınırlarını genişleterek yeni ve inovatif alanlar yaratma yanında, cam için geri dönüşüm teknolojilerindeki ArTeGe konularında kurum içi ArTeGe ve Ür-Ge çalışmaları, yurt içinde 19 üniversite ve araştırma kurumu, yurt dışında 10 üniversite ve araştırma kurumu ile yaptığımız anlaşmalar çerçevesindeki yürüttüğümüz Ar&Ge çalışmaları ve de cam bilimi ve teknolojisi alanında ulusal ve uluslararası araştırmacılar tarafından Sempozyumumuza gönderilen bildiri özetleri “Sempozyum Hakemler Kurulu” tarafından incelenerek seçilmiştir.

Çağrılı konuşmacılarımızın değerli sunumları yanında gün boyu dört paralel oturumda bu bildirileri tartışacağız. Dileğimiz günün sonunda ölçülebilir çıktılarla bu birlikteliğin bütün paydaşlara yararlı olmasıdır.

Bu yıl 31’incisi gerçekleşen Şişecam Cam Sempozyumlarının bugüne kadar gelişen ve güçlenen içerikle her yıl aralıksız gerçekleşmesine katkı sağlayan araştırmacılara, sempozyum mutfağında hiçbir özveriden sakınmadan görev alan çalışma arkadaşlarıma, 31 yıldır desteğini sürdüren yönetime ve katılımlarıyla bizlere güç veren bütün katılımcılara yüreğinden teşekkür ederken; Uluslararası Cam Komisyonu (International Glass Commission) ICG’nin Yıllık Toplantısını Şişecam ev sahipliğinde 22-25 Ekim 2017 tarihlerinde İstanbul’da Haliç Kongre Merkezinde düzenleyerek, “32. Şişecam Cam Sempozyumunu” uluslararası platforma taşıma yolundaki çabamıza vereceğiniz desteğe olan inancım, saygılarımı sunarım.

BİLDİRİLER

Aspects Of Climatic And Infrastructurally Adjusted Energy-Efficient Glass Coating Products Development On Example Of Russian Market



Dmitriy Bernt

NSG Pilkington Glass, Glass Coating Technology
dmitriy.bernt@spglass.ru

Dmitriy Bernt Large-area PVD Coating Process Engineer, NSG Pilkington Glass

2013 - present (3 years), Ramensky, Russia Coating line "green-field" start up, products and process development; Invited Lecturer at Centre of Plasma & Laser Research and Technologies, NRNU

2015 - present (1 year), Moscow, Russia "Applied Plasma Technologies" and "Industrial Deposition of Functional Thin Film Coatings onto the Extra-Large Area Substrates" lection series course holding; Research-engineer at the Laboratory of Low-Energy Ions, National Research Nuclear University (former Moscow Engineering and Physics Institute)

2010-2013 (3 years), Moscow, Russia Plasma-assisted supercapacitors (ionistors) elements modification for properties enhancement. Plasma-assisted metals hardening/material erosion-resistance increase;

Academic background: M.Sc. in Nuclear Physics of the Atomic Core and Particles with the specialization in Plasma-Surface Interactions and Vacuum-based Thin Films Deposition, NRNU MEPhI / Kyushu University

Current sphere of scientific interests: hydrophobity and oleophobity of thin films and optical coatings, structural constructs growth processes in thin films deposition, gas phase transport in thin films;

Member of the Board at the International Council for Coatings on Glass and Plastic ICCG e.V.

Member of the European Society of Thin Films EFDS e.V. and the Russian Atomic Industry Professional Labor

Authorised Subject Matter Expert at KPGM US and Expert Network Group LLC.

ABSTRACT

Although the business of energy-efficient thin film coatings that are deposited onto the architectural glass substrates is considered to be quite mature nowadays, having seen several decades of development, it's spread towards the new markets raises the new challenges in presenting the products of this sort.

This includes the requirement of increasingly attentive evaluation and setting of the product's characteristics, that would take into account not only the climatic, but also the number of infrastructural features of the region, the localized product being developed for. Such enhanced level of mutual climatic and infrastructural adjustment can in it's place obviously result in the both increased product's use corresponding energy

efficiency, as well as it's local market spread dynamics.

In this presentation an example of such climatic and infrastructurally adjusted energy-efficient glass coating products development approach will be demonstrated on the basis of the Russian residential solar-transmitting architectural

constructions market. The corresponding efforts in the required approach towards the product's layerstack adjustment would also be reviewed.

Keywords: *Architectural coating, climate, localization, layerstack setting*

Şişecam Ürünleri Ve Cam-Polimer Arayüzeyi



Prof. Dr. Selim Küsefoğlu

Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Bölümü ve
Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi
kusef@boun.edu.tr

Selim Küsefoğlu Michigan Üniversitesinde kimya lisans üstü ve doktorasını 1976 da tamamladıktan sonra Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümünde öğretim üyesi oldu. Organik Kimya, Polimer Kimyası ve Polimer Kompozitleri derslerini verdi. University of Delaware Center for Composite Materials, University of Southern Mississippi Kimya Bölümü, ve University of Michigan Polymer Research Center de misafir öğretim üyesi olarak çalıştı. Polimer sentezi, bitkisel yağ bazlı polimerler, polimer-dolgu arayüzeyi, poliesterler, siklofanlar konularında makaleler yazdı ve patentler aldı. 1991 yılında başlayarak Şişecam A.Ş nin değişik gruplarında danışmanlık yaptı.

ÖZET

Polimerler organik, polar olmayan, hidrofob, uzun, zincir gibi moleküllerden oluşur. Cam ise inorganik, iyonik ve polar, hidrofil bir ağ dokusudur. Bu iki yüzey uyumlu değildir, birbirini ıslatmaz, bağ yapmaz, birbirine yapışmaz. Yine de birçok uygulamada bu iki malzeme bir arada, yan yana, üst üste birbirine yapışmış halde kullanılmaktadır. Cam elyafta, lamine otomotiv camında, çift cam uygulamasında, cam ev eşyasında termoplastik ve UV boyalarda, cam ambalajda serigrafı boyalarda, dağılmaz şişelerde, aynada koruyucu boyalarda hep cam ile polimerin birbirine yapışması gerekir. Fakat doğa böyle bir yapışmaya izin vermemektedir! Ne yapabiliriz? Bu iki uyumsuz malzemenin arayüzey bağ kuvvetini artırmak zorundayız!

Kimya literatüründe bu konuda çok sayıda makale ve patent bulunmaktadır. Bu arayüzeyde başarılı bir bağ kuvveti sağlayabilmek için cam yüzeyde temizlik ve tazelik (pristine) önemlidir. Polimer-cam arayüzeyindeki temas açısını düzeltmek için ıslatıcı ve yüzey gerilimi azaltıcı aditifler kullanılmalıdır. Tecrübe göstermektedir ki kullanılan polimerlerde hidroksil, karboksilik asit veya sulfonik asit gibi polar fonksiyonel gruplar bulunmalıdır. Kullanılan polimere organosilan veya organotitan bazlı bağlayıcı molekülleri (Coupling Agent) eklenmelidir. Bu moleküller cam ile polimer arasında bir geçiş bölgesi (interphase) yaratırlar ve adhezyonu artırır. İşletmelerimizde bu ve bunun gibi birçok teknik kullanılmakta ve bu iki uyumsuz yüzeyi içeren başarılı ürünler üretilmektedir.

Anahtar Sözcükler: Polimer, cam-polimer

Dynamic Glazing



Dr. Damoder Reddy
Argil Inc.
damoder.reddy@argilinc.com

Damoder Reddy Founder and CEO of Argil, Inc., is a serial entrepreneur who also founded Solexant, a printed nanocrystal thin film solar cell company and Nuelight, a mixed signal IC developer for active matrix organic light emitting diode (OLED) displays. He was COO of Opsys, an OLED materials/devices developer and COO of Lite Array, a china based thin film electroluminescent display manufacturer. He held technical management roles at Raychem on Polymer dispersed liquid crystals, Rockwell on optical thin films, and Dow Chemical on thin film membranes. He obtained his PhD in Physical Chemistry from Osmania University (India). He was a postdoctoral researcher at University of Denver (USA) and Princeton University (USA).

ABSTRACT

Smart window technologies have numerous applications in architectural and automotive markets. Existing smart window technologies such as commercially available electrochromics use slow vacuum deposition processes making them very expensive for most high volume applications. In this talk we present smart window film based on low cost solution based process and compare its performance with traditional vacuum deposited electrochromic technologies and also other smart window technologies based on suspended particles (SPD) and Liquid Crystals (PDLC). Recent progress on roll to roll process development will be reviewed and examples of devices suitable for architectural and automotive applications will be presented.

Keywords: *Smart window, dynamic window, electrochromic film, electrochromic glazing*

Apply Glass Furnace Simulation For Glass Quality Assessment And Advanced Process Control



Dr. Oscar Verheijen
CelSian Glass
oscar.verheijen@celsian.nl

Oscar Verheijen received his master degree in Chemical Engineering in 1995 at the Eindhoven University of Technology in the Netherlands. Following this, he started as glass technologist at the Dutch research institute TNO. In 2003, Oscar finalized his PhD-study entitled 'Thermal and chemical behavior of glass forming batches'. After being active for 12 years in the field of glass melting technology, glass tank modeling and process control, Oscar became responsible within TNO for business development of sustainable technologies with emphasis in the last years on thin film solar technologies. In September 2013, Oscar rejoined the former TNO Glass Group and is now active as consultant for CelSian Glass & Solar. His main focus areas comprise energy and emission reduction at glass furnaces and securing glass furnace lifetime by means of applying a unique set of tools including dedicated industrial furnace measurements and advanced glass furnace simulation models.

ABSTRACT

Glass furnace modeling is a well-established technology to support the glass industry in furnace design and -operation optimization and process troubleshooting. The predictive power of glass furnace simulation relies on the quality of the underlying sub-models (describing for example spectral radiation, batch melting, glass melt evaporation, etcetera) and the key-important properties (for example glass melt properties, batch (melting properties), and refractory and combustion properties).

The quality of the glass melting process is too large extent determined by the melting-in performance, the sand grain dissolution and the removal of gas bubbles by fining. For a good quality it is essential that each trajectory/path starting from batch charging to the throat or waist of the tank shows complete melting and fining. Each part of the glass melt, ending in the product, should be exposed during sufficiently long time to a temperature for good fining. The fining onset temperature and melting performance for an industrial glass depends on the batch composition, sand grain size, type and amount of fining agent, furnace atmosphere and the redox number of the batch. Laboratory experiments (comprising also trials with CelSian's HTMOS-EGA equipment that is also used by Siseecam) are carried out to determine the most important parameters at industry-near conditions for industrial batches. At CelSian, the results of these laboratory experiments are used as input to the CFD model GTM-X, which then provides the temperature and flow fields in the industrial melting tank, along with the trajectories of individual bubbles and sand grains in the glass melt. This combination of experiments and CFD simulation proves to be a very powerful tool for determining the fining and melting performance of industrial furnaces. In the presentation, fining and melting-in experiments as well as CFD modeling of industrial furnaces will be presented and the critical trajectories for these furnaces will be identified.

The large improvement in quality of industrial validated glass furnace simulation models over the last decades enables the use of these simulation models as basis for advanced Model-based predictive control (MPC) technology. Whereas conventional Model based Predictive controllers are using process models that are derived from observations during field tests (describing the process dynamics in a certain operational point), advanced MPC technology (referred to as rMPC) are based on process models from detailed glass furnace simulation models. As these simulation models describe the full 3D behavior of the glass melting process in detail, it is no longer necessary to execute tests on the process (and disturb production) to obtain process data for the design of the control

model. Also the process simulation models do not only describe the furnace time-transient dynamics and important correlations in a very accurate way, but they also present the furnace behavior in a much broader operational window. In the presentation, some examples of results of MPC technology based on industrial validated glass furnace simulation models is presented. Finally, some attention is paid to the use of inline CO-O₂ sensing for combustion monitoring / control applying CelSian's recently developed sensor.

Keywords: *Glass furnace simulation, glass quality, advanced process control, CO-O₂ sensing*

Düzcam Fırınlarında Port Altından Ve Port Yanından Yakma Sistemlerinin Sayısal İncelemesi



Merve Durubal, Burçin Gül
Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme
Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü
mdurubal@sisecam.com
bugul@sisecam.com

Merve Durubal 2013 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2014 yılından beri Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi Modelleme ve Simülasyon Müdürlüğü'nde Yardımcı Araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

ÖZET

Matematiksel modelleme cam fırınlarının ve üretim koşullarının geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yeni ergitme teknolojilerinin geliştirilmesinde, ürün kalitesinin değerlendirilmesinde, üretimin çevreye olan etkisi ve enerji verimliliğinin optimize edilmesinde matematiksel modellemeye başvurulur. Bunun başlıca sebebi cam üretim kampanyalarının uzunluğu, yüksek yatırım ve işletim maliyetleridir. Cam üretiminde yüksek tonaj, düşük enerji tüketimi, düşük çevresel etki ve yüksek cam kalitesi talebinden ötürü Modelleme ve Simülasyon Müdürlüğü'nde arkadan ve yandan ateşlemeli fırın tasarımlarını ve işletme parametrelerini geliştirmek amacıyla matematiksel modelleme çalışmaları yapılmaktadır.

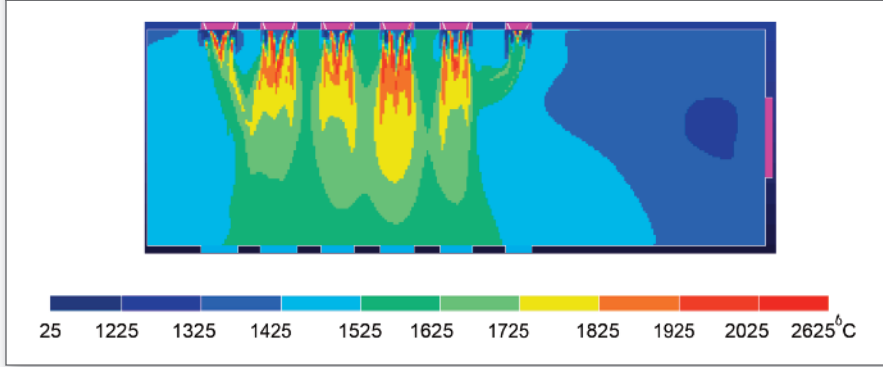
Şişecam'da arkadan ateşlemeli fırınlarda port altından yakma sistemi üzerine köklü bir deneyim vardır. Cam dünyasındaki eğilimler doğrultusunda, Şişecam float fırınlarında port yanından yakma sistemi yaygın olarak kullanılan bir alternatiftir. Port altından yakma sistemine dair yoğun simülasyon uygulamaları ve işletme gözlemine dayalı teknik bilgi kullanılarak, port altından yakma sistemi float fırınlarına uygulanmıştır. Bu çalışmada port altından ve port yanından yakma sistemleri tasarım ve işletme parametreleri her bir sistemin ihtiyacı göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, her iki sistemde de optimize edilen durumlar ile benzer enerji verimliliğinin elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Matematiksel modelleme, float fırınları, yanma, port yanından yakma sistemi, port altından yakma sistemi

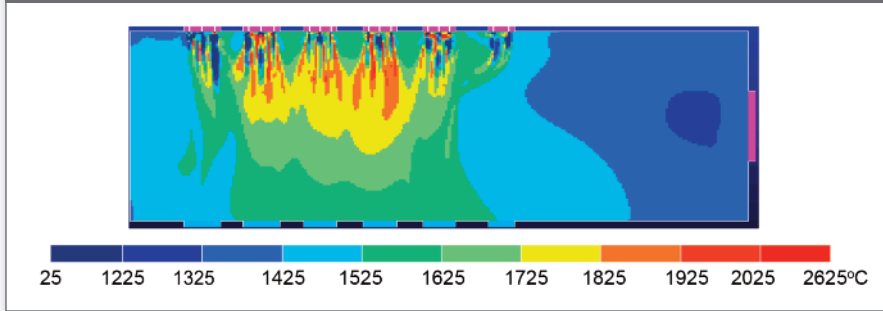
1. GİRİŞ

Cam üretiminde port altından ateşlemeli (PAA) yakma sistemleri, arkadan ateşlemeli fırınlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistem, yakıt tüketimi ve NOX emisyonu hedeflerinde operasyonel kolaylık sağlamaktadır. Şişecam'da arkadan ateşlemeli fırınlarda port altından yakma sistemi üzerine köklü bir deneyim vardır. Port altından yakma sistemine dair yoğun modelleme ve simülasyon uygulamaları ve işletme gözlemine dayalı teknik bilgi kullanılarak, bu sistemi yandan ateşlemeli fırınlara uygulayarak enerji açısından verimli ve düşük emisyonlu cam fırını tasarımlarının geliştirilmesinde kullanılabilir. Bu doğrultuda, son yıllarda düzcamlar endüstrisinde

Şekil 1. PYA sisteminde yanma atmosferinde bek hizasından alınan bir sıcaklık profili (üstten görünüş)



Şekil 2. PAA sisteminde yanma atmosferinde bek hizasından alınan bir sıcaklık profili (üstten görünüş)



port altından ateşlemeli fırınlar devreye alınmasına rağmen yapılan çalışmaların sonuçlarına dair detaylı incelemeleri içeren sınırlı sayıda makale yayınlanmıştır.

Matematiksel modelleme cam fırınlarının ve üretim koşullarının geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Cam üretim kampanyalarının uzunluğu, yüksek yatırım ve işletim maliyetleri sebebiyle yeni ergitme teknolojilerinin geliştirilmesinde, ürün kalitesinin değerlendirilmesinde, üretimin çevreye olan etkisi ve enerji verimliliğinin optimize edilmesinde matematiksel modellemeye başvurulur.

Bu çalışmanın amacı; yandan ateşlemeli bir düz cam fırınında, port altından yakma sisteminin performansını incelemektir. Bu nedenle ilk olarak, port yanından ateşlemeli (PYA) ve 750 ton/gün kapasiteli bir Şişecam düzcam fırını Şişecam Matematiksel Modeli kullanılarak sayısal olarak incelenmiştir. Ardından aynı fırın, tüm tasarım ve işletme parametreleri sabit tutularak, sadece yakma sistemi port altından ateşlemeli olarak değiştirilip incelenmiştir. Bu kapsamda, port altından yakma sistemi için bek ucu-cam yüzeyi mesafesi, bek açısı ve kemer yüksekliği etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda, her iki

sistem için de optimize edilen durumlar için benzer enerji verimliliğinin elde edildiği görülmüştür.

2. PORT ALTINDAN VE PORT YANINDAN ATEŞLEME SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

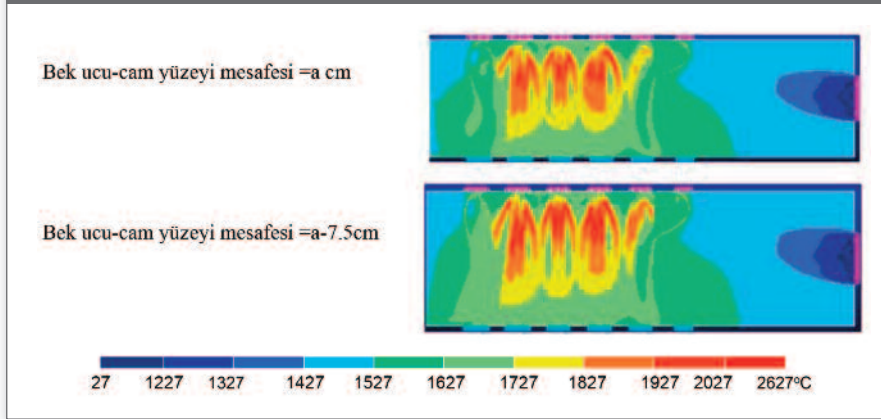
Port yanından ateşlemeli (PYA) sistemler düzcam fırınlarında uzun yıllardan beri başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Ancak, yeni ergitme teknolojileri mevcut fırın teknolojilerinde önemli gelişmelere sebep olmaktadır.

Fırın tasarımında ve işletmesinde yapılan geliştirme çalışmaları fırın verimliliğinin artırılması, özgül enerji tüketiminin düşürülmesi ve cam kalitesinin artırılması amacıyla gerçekleştirilmektedir. Bu doğrultuda, belirli bir Şişecam düzcam fırınında tüm tasarım ve işletme parametreleri sabit tutularak, iki farklı yakma sisteminin incelenmesi amacıyla modelleme çalışmaları yapılmıştır.

2.1. PORT YANINDAN ATEŞLEME SİSTEMLERİ

Port yanından ateşleme (PYA) sistemlerinde bekler portun yan duvarlarına yerleştirilir. Bek sayısı iki ile sınırlıdır. Bu

Şekil 3. PAA sisteminde farklı bek ucu-cam yüzeyi mesafeleri için yanma atmosferinde bek hizasından alınan bir sıcaklık profili (üstten görünüş)



şekilde hava ve yakıtın iyi bir şekilde karışımı sağlanmış olur. PYA, doğalgaz kullanılan sistemlere uygundur.

2.2. PORT ALTINDAN ATEŞLEME SİSTEMLERİ

Port altından ateşleme (PAA) sisteminde iki veya daha bek, port altına yerleştirilir. Port tabanı ve port kemeri açılıdır. Verilen hava aşağı doğru eğimlidir. Bek açısı, yanma verimi, alev şekli ve alev uzunluğu üzerinde kritik bir öneme sahiptir.[2]

Şekil 1 ve 2'den görüldüğü üzere PAA sistemindeki alev daha yayvan, PYA sistemindeki alev ise daha ince ve uzundur. Çalışma sonucunda elde edilen genel alev profili ise benzerdir.

Bu çalışmada port altından yakma sistemi için bek ucu-cam yüzeyi mesafesi, bek açısı ve kemer yüksekliği olmak üzere üç farklı kritikal parametrenin etkisi incelenmiştir.

a) BEK UCUCAM YÜZEYİ MESAFESİ

Bek ucu-cam yüzeyi mesafesi harman örtüsü üzerindeki alevin şeklini, uzunluğunu, konumunu etkileyen önemli bir parametredir. Bu da ısı transferinin verimini etkilemektedir. Bek ucu-cam yüzeyi mesafesini incelemek için iki durum çalışılmıştır. Birinci durumda her iki sistem için de aynı bek ucu-cam yüzeyi mesafesi kullanılmıştır. Bu durumda port yanından ateşleme sisteminde (PYA), port altından ateşleme (PAA) sistemine göre maksimum harman örtüsü uzunluğu 70cm uzamıştır. Bu durum, her iki sistemde aynı bek ucu-cam yüzeyi mesafesi kullanıldığında PYA sisteminin ertirme kapasitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir. İkinci durumda, PAA sisteminin ertirme kapasitesini

arttırabilmek için bek-ucu cam yüzeyi mesafesi 7.5cm azaltılarak çalışılmıştır. Sadece bu parametrenin etkisini görebilmek için yanma atmosferi hacmini sabit tutabilmek amacıyla kemer yüksekliği değiştirilmiştir. Bek ucu-cam yüzeyi mesafesi azaltıldığında oluşan etki Şekil 3'te gösterilmektedir.

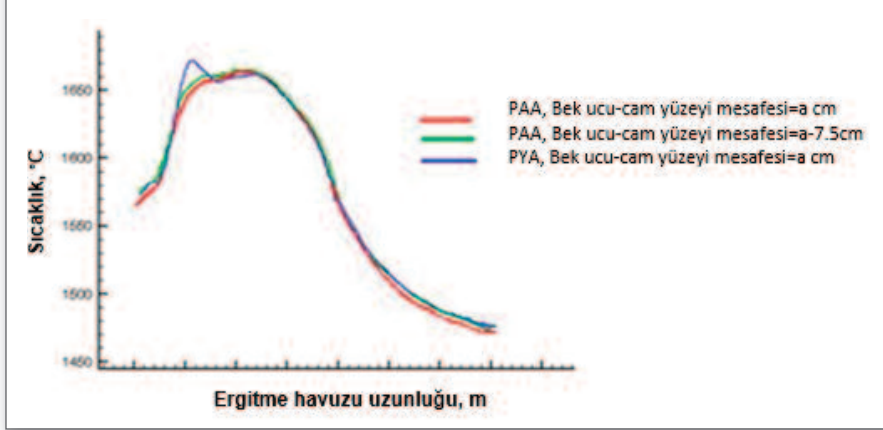
Bek ucu-cam yüzeyi mesafesinin 7.5cm azaltıldığı durumda maksimum harman örtüsü, port yanından ateşleme (PYA) sistemindekine göre 20cm uzamıştır. PAA sistemini optimize edebilmek amacıyla, bek ucu-cam yüzeyi mesafesi 2.5cm daha azaltılmıştır. Bu durumda her iki yakma sisteminde aynı maksimum harman örtüsü uzunluğu elde edilmiştir. Bu durum, aynı ertirme kapasitesine ulaşıldığını göstermektedir.

Şekil 4'te farklı bek ucu-cam yüzeyi mesafelerinde yanma atmosferinde fırın uzunluğu boyunca elde edilen sıcaklık profili gösterilmektedir. Sıcaklık profillerinin her iki yakma sisteminde de benzer olduğu görülmektedir.

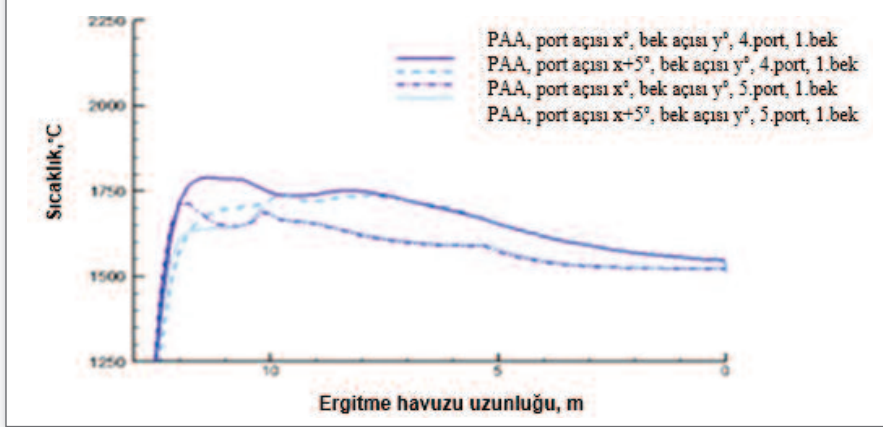
b. BEK AÇISI

Bek açısındaki değişiklikler alevin şeklini, uzunluğunu ve konumunu etkiler. Port altından ateşleme sisteminde bek açısının azalmasıyla alev uzunluğu ve yan duvar sıcaklıkları artar. Bek açısının artırılmasıyla ise alev uzunluğu azalır ve alev içerisinde yüksek sıcaklık bölgeleri oluşur. Port yanından ateşleme sisteminde ise, optimum alev oluşumu için bekin portun yan duvarıyla yaptığı açı daha önemlidir. PYA sisteminde bekin yaptığı yatay açının belirlenmesinde port genişliği, port taban açısı ve kemer açısı başlıca olmak üzere port tasarımı önemli bir faktördür. [3]

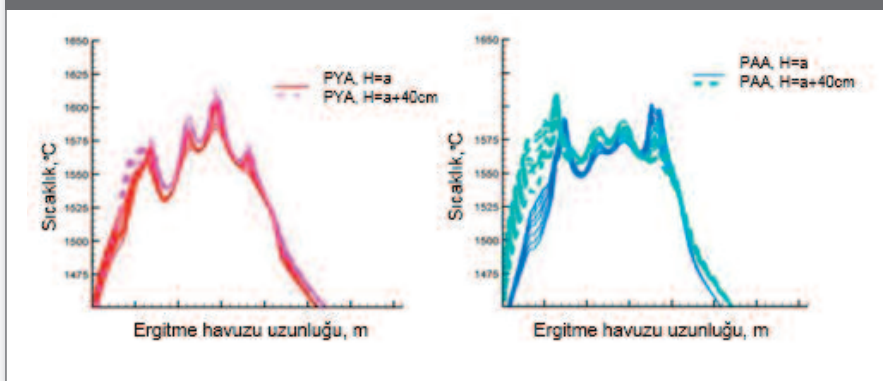
Şekil 4. PAA ve PYA sistemlerinde fırın ekseninde fırın uzunluğu boyunca yanma atmosferindeki sıcaklık profili (bek hizasında)



Şekil 5. Fırın genişliği boyunca alevin sıcaklık profili (yandan görünüş)



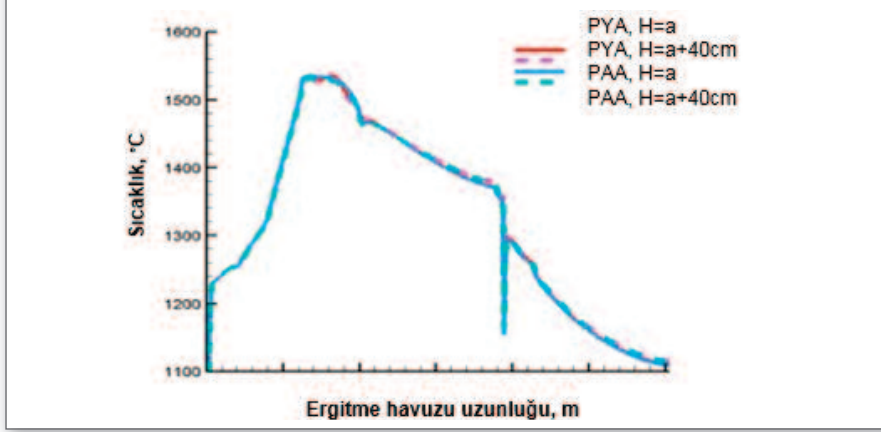
Şekil 6. Kemer yüksekliğinin çıkış portunda yanma atmosferin sıcaklıkları üzerindeki etkisi (port yüksekliği boyunca) (a) Port yanından ateşleme (PYA) (b) Port altından ateşleme (PAA)



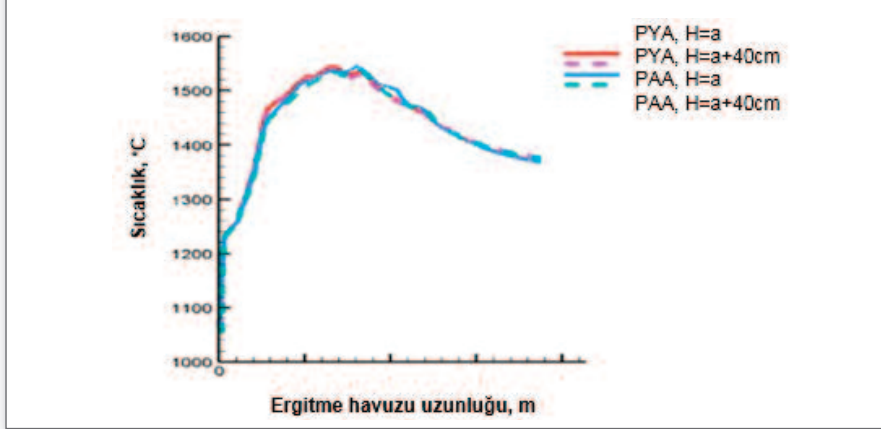
Alev formu üzerinde port kemeri ve port taban açısının da etkisi vardır. Bu sebeple bek açısı port kemeri ve port tabanına uyumlu seçilir. Şekil 5'te port açısı ve bek açısı ilişkisinin önemi görülmektedir. Port taban açısı arttıkça, daha iyi bir ısı

transferi için bek açısı düşürülebilmektedir. Bu çalışmada optimize edilen bek açısı PAA sistemi için incelenmiştir. PYA sisteminde bek açısı incelemesi ise daha önceki çalışmalarda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7. PYA ve PAA sistemlerinde fırın uzunluğu boyunca fırın ekseninde cam yüzeyi sıcaklıklar



Şekil 8. ergitme havuzu bölgesinde alevlenen duvar tarafından 35 cm uzaklıkta alınan kesit boyunca cam yüzeyi sıcaklıklarını



c. KEMER YÜKSEKLİĞİ

Port altından ateşleme sisteminde, bekleri portun altına yerleştirebilmek için portlar yukarı çekilir. Bunun sonucu olarak port üzerindeki yanma hacmi küçülür. Önceki çalışmalarda [3], kemer yükseldikçe yanma hacminin artacağı, alev üzerinde oluşan daha büyük hacimli döngü sebebiyle cam yüzeyine paralel olarak alevin uzayacağı belirtilmiştir.

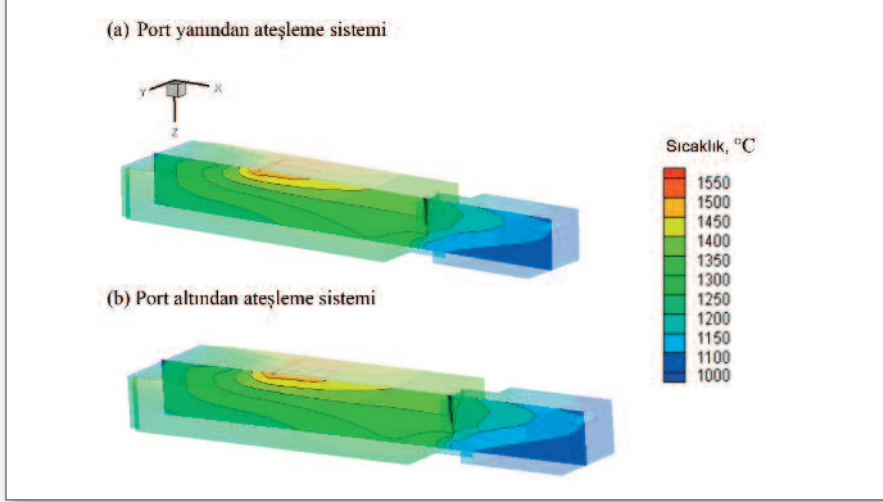
Şekil 6'da görüldüğü üzere fırın kemer yüksekliği arttıkça alev uzunluğu artmaktadır. Port yanından ateşleme (PYA) sisteminde çıkış portundaki yanma gazı sıcaklıkları yaklaşık 10°C artmaktadır. Buna karşın, port altından ateşleme sisteminde fırın kemeri yükseldikçe birinci port öncesindeki bölümde yanma gazı sıcaklıkları önemli ölçüde artmaktadır. Port altından yakma sistemindeki bek yerleşimi, port kemeri-fırın kemeri mesafesini azalttığı için kemer yüksekliğinin artması sıcaklıklar üzerinde önemli bir etki yapmaktadır. 2.,

3. ve 4.portlardaki gaz sıcaklıkları sırasıyla 20°C, 10°C, 5°C artmaktadır. 5.port sıcaklığı ise 5°C azalmaktadır.

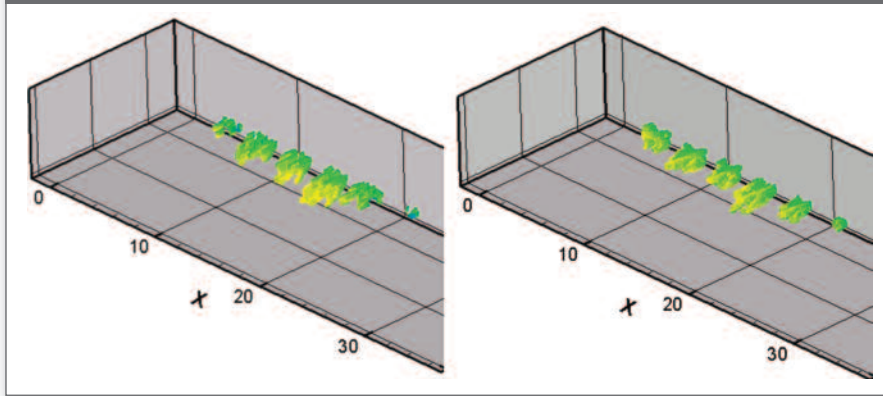
Şekil 7'de görüldüğü üzere, iki ateşleme sisteminde de cam yüzeyi sıcaklıkları sıcak nokta civarı haricinde benzer bulunmuştur. Her iki durumda da kemer yüksekliği arttıkça ergitme havuzu kemer sıcaklıklarında düşüş görülürken, afinasyon bölgesindeki kemer sıcaklıklarında artış görülmektedir. Bu doğrultuda; her iki uygulamada ergitme havuzu bölgesinde cam yüzeyi sıcaklıkları sabit kalırken, afinasyon sonunda ve dinlendirme bölgesinde cam sıcaklığının 5°C artmış olduğu görülmüştür.

Şekil 8, ergitme havuzu bölgesinde alevlenen duvar tarafından 35 cm uzaklıkta alınan kesit boyunca cam yüzeyi sıcaklıklarını göstermektedir. Ergitme havuzu bölgesinde sıcak nokta öncesinde PYA sisteminde cam yüzeyi sıcaklıklarının, PAA sistemine göre 15°C fazla olduğu

Şekil 9. Fırın ekseninde cam banyosu sıcaklıkları (a) port yanından ateşleme sistemi ve (b) port altından ateşleme sistemi



Şekil 10. 2000-2200°C arasındaki alev sıcaklıkları (a) PAA (b) PYA sistemleri



görülmektedir. Bu sebeple bu bölgede PYA sistemi uygulaması daha avantajlıdır. Bu fark, PYA sisteminde hava ve yakıtın port içinde karışmasından ileri gelmektedir. Buna karşılık sıcak nokta sonrasında PAA sisteminde cam yüzeyi sıcaklıklarının PYA sistemiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 20°C arttığı görülmektedir. Her iki sistemde de cam tabanı sıcaklıklarında belirgin bir fark gözlenmemektedir. Buna ek olarak, Şekil 7’de afinyasyon ve dinlendirme bölgesinde cam yüzeyinde gösterilen yaklaşık 5°C’lik sıcaklık artışı, cam tabanı sıcaklıklarını etkilememiştir.

3. SONUÇ

Bu çalışmada, optimize edilen parametreler ile incelenen her iki yakma sisteminde de cam banyosu sıcaklıkları benzer bulunmuştur (Şekil 9). Yanma atmosferinde ve cam yüzeyinde bölgesel sıcaklık farkları elde edilmiştir. Buna karşılık, bu farklılıklar cam banyosu bütününde belirgin bir sıcaklık

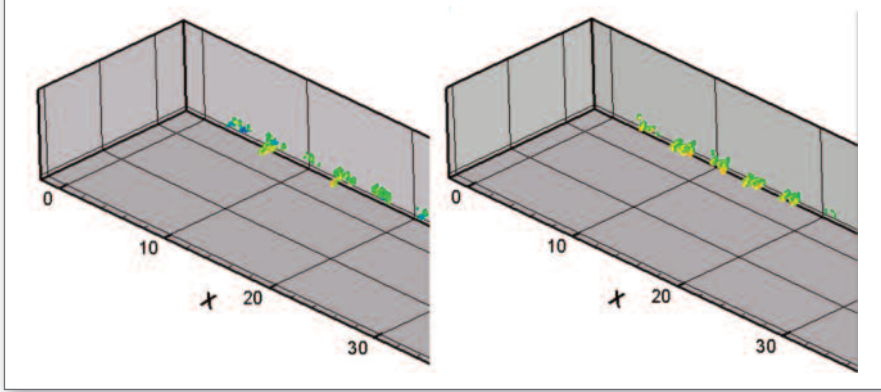
değişimi oluşturmamıştır. Bu sebeple her iki yakma sistemi de enerji ve fırın verimliliği açısından kullanıma uygundur.

Fırın ekseninde cam derinliği boyunca cam yüzeyi sıcaklıkları benzer bulunmuştur. Ergitme havuzu bölgesinde farklı noktaların sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Farklı kemer yüksekliklerinin çalışıldığı durumlar arasında sadece afinyasyon bölgesinde 5°C’lik sıcaklık farkı görülmüştür.

Çalışma kapsamında NO_x oluşumu için kritik sıcaklık aralığı incelenmiştir. Fosil yakıtlarda 2000°C’nin üzerinde baskın olan mekanizma termal NO_x’tur.[4] Her iki yakma sisteminde de 2000-2200°C derece aralığındaki yüksek sıcaklık bölgeleri benzerdir.

2300-2500°C arasındaki yüksek sıcaklık bölgeleri port yanından ateşlemeli sistemde daha fazladır. Buna karşılık,

Şekil 11. 2300-2500°C arasındaki alev sıcaklıkları
(a) PAA (b) PYA sistemleri



2500°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklık bölgeleri port altından ateşlemeli sistemde daha genişlemiştir.

Fırında kalış süreleri incelendiğinde, her iki yakma sisteminde de cam banyosundaki parçacıklar fırın içerisinde iyi bir afinyasyon için gereken süreyi sağlamıştır. Cam banyosu sıcaklık profilleri benzer olduğundan, oluşan konveksiyon döngüleri de benzerdir. Cam kalitesi ve homojenite açısından önemli bir faktör olan fırında kalış süreleri, bu sebeple iki yakma sisteminde de aynıdır. Sonuç olarak, port altından ateşleme ve port yanından ateşleme sistemlerinin birbirine üstünlüğü olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Önsel, L., Eltutar, Z., Özel, S., "Glass Furnace Modelling", 4th Balkan Glass Science and Technology Conference, Varna, Bulgaria, September 2008.
2. Önsel, L., Eltutar, Z. and Özel Uçar, S., "Mathematical Modelling Analysis on Increasing Furnace Performance with Improvements in Design and Operation", ICG - Glass Trend Workshop paper, p:36-39, Glass International, November 2013.
3. Eltutar, Z., Özel Uçar, S., Önsel, L., "The Use of Mathematical Modelling for Furnace Design with Higher Furnace Performance and Lower NOx Emissions", V. Balkan Conference on Glass Science and Technology, Nessebar, Bulgaria, 25-29th September, 2011.
4. Eltutar, Z., Önsel, L., Özel, S., "Simulation and Evaluation of NOx in Glass Furnaces", 10th International Seminar on Furnace Design - Operation & Process Simulation, Velke Karlovice, Czech Republic, June 2009.

Cam Fırınının Yapay Sinir Ağları İle Modellenmesi Ve Optimizasyonu



Hasan Şıldır

Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü
hsildir@sisecam.com

Hasan Şıldır 2010 yılında Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2014 yılında Koç Üniversitesi Kimya ve Biyoloji Mühendisliği'nde, endüstriyel proseslerin modellenmesi, optimizasyonu ve proses kontrolü üzerinde doktorasını tamamlamıştır. 2015 yılından beri Araştırma ve Teknoloji Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü'ne bağlı Modelleme ve Simulasyon Müdürlüğü'nde Araştırmacı olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Cam fırınları gibi yüksek kapasiteli kompleks üretim proseslerinde, proses yönetimindeki verimlilik ekonomik getiri ile doğrudan ilgilidir. Prosesi daha iyi izlemek amacıyla prosesin pek çok yerinden anlık; laboratuvarında ise daha seyrek ölçümler depolanmaktadır. Bu ölçümler kompleks mekanistik modellerin ve empirik modellerin oluşturulmasında kullanılır. Empirik modeller, oluşturulmasının kolaylığı ve proses elemanları arasındaki ilişkileri ortaya çıkarması bakımından çok kullanışlıdır. Bu çalışmada yapay sinir ağları, bir cam ambalaj fırınında, ergitme prosesinin girdileri ve çıktıları arasında empirik model kurmak için kullanılmıştır. Fırının son 3 yıllık verilerinin bir bölümü sinir ağlarının geliştirilmesinde; kalanı ise doğrulanmasında kullanılmıştır. Empirik model performansının yeterli olduğu tespit edildikten sonra bazı değerlendirme problemleri tanımlanmıştır. İlk olarak, fırın nominal çalışma koşulları etrafında bir çalışma penceresi oluşturulmuştur ve olası girdi değişiklik kombinasyonlarının etkileri gösterilmiştir. İkinci olarak fırın ekonomik optimizasyonu yapılmıştır. Son olarak da benzer çıktılar üreten girdi kombinasyonunun belirlendiği girdi çoklukları incelenmiştir. İncelenen durumlar, empirik modellerin günlük operasyon koşullarında ekonomik verimliliğe katkı sağlayacağı ve ürün kalitesinin anlık olarak daha verimli kontrol edilebileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Sözcükler: Veri analizi, yapay sinir ağları, optimizasyon, girdi çokluğu

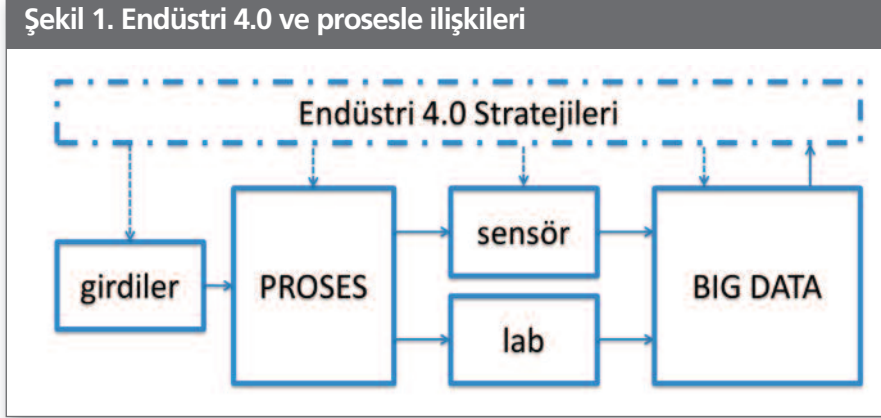
1. GİRİŞ

4. nesil endüstri devrimi anlık verilerin proses geliştirme için kullanılması ve proses elemanları arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesini içerir. Şekil 1'de tipik bir bilgi akışı görülmektedir. Big data işleme yeteneği farklı frekasta ve bilgi içeren büyük verilerden çıkarım yapabilmeyi içerir.

Bu çalışmada bir ambalaj fırınının geçmiş verileri kullanılarak yapay sinir ağları yöntemiyle çıkarımlar yapılmıştır ve proses geliştirmesi için öneriler sunulmuştur.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:33-38
©Şişecam

Şekil 1. Endüstri 4.0 ve prosesle ilişkileri



2. HAM VERİ VE ÖN İŞLEME

Proses ham verilerinde girdiler ve çıktılar belirlenmiştir. Bunlar Tablo 1’de gösterilmiştir. Teorik olarak ergitme prosesini etkileyen pek çok parametre vardır. Onların da Tablo 1’deki sete eklenmesi sonucunda daha iyi tahmin performansı beklenmektedir.

Tablo 1. Proses girdileri ve çıktıları

GİRDİLER	ÇIKTILAR
'Çekiş'	'Sakalt'
'Cam kırığı'	'k1'
'Doğal Gaz '	'k2'
'Fuel/air'	'k3'
'BatchElec'	'k4'
'HotSpotElec'	'k5'
	'k6'
	'T1'
	'T2'
	'T3'
	'T4'
	'T5'
	'T6'
	'T7'
	'habbe'

Öncelikle proses değişkenlerinin korelasyonu incelenmiştir. Şekil 2’de korelasyon matrisi gösterilmiştir.

Şekil 2’de girdilerin ve çıktıların ilişkisi görülmektedir. Örneğin; kemer sıcaklıkları arasındaki korelasyonun 0.8 ve üzerinde olduğu görülmektedir. Bu da pozitif ve güçlü bir ilişki olduğunu ifade eder. Başka bir örnek de doğal gaz ve cam kırığı arasındadır. Burada -0.1’lik korelasyon ter ve zayıf bir ilişki olduğunu belirtmektedir. Diğer taraftan

beyaz renk ile gösterilen ilişkilerin çok zayıf olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 2’de değişkenlerin ilişkisi sorgulanmıştır. Şekil 3’te ise günlük ölçümlerin birbirine olan yakınlığı gösterilmiştir.

Şekil 3’teki noktalardan her biri farklı bir günü temsil etmektedir ve birbirine yakın günlerin operasyonel olarak da yakın olduğunu söylemek mümkündür. Bazı günlerde çok farklı operasyon bölgeleri vardır ve bunların datadan temizlenmesi gerekir. Günlerin önemli bir kısmının birbirine yakın koşullarda çalıştığı belirlenmiştir ve modelin bu günleri hedef alması gerekmektedir. Şekil 3’de 20 farklı operasyon modu belirlenmiştir. Pratik uygulamalarda her operasyon moduna farklı veri analizi gerekebilir.

3. YAPAY SİNİR AĞLARI

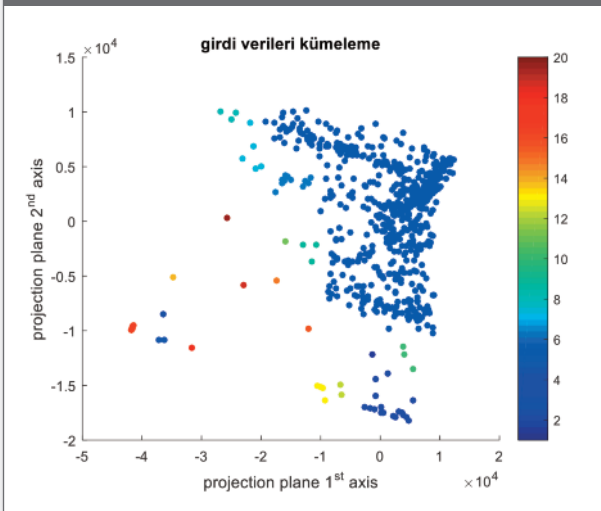
Sinir ağları insan beyindeki nöronların etkileşiminden esinlenerek oluşturulmuş bir yapıdır. Matematiksel olarak incelediğimizde ise girdiler ile çıktılar arasında lineer olmayan ilişkiler kuran gelişmiş bir eğri uydurma işleminden çok farklı değildir. Yaklaşımın tipik şeması Şekil 4’te gösterilmiştir. Şekil 4’ün sol tarafında girdilerden başlayarak ara çıktılara ve son çıktılar uzanan ilişki ağının bir örneği vardır.

Şekil 4’te görülen her bir katman ve nöron için tanımlanmış denklem tipi ve parametreler vardır. Etkileşim sayısı yüzünden nöron sayısı ve parametre sayısı da çoktur. Alışıl gelmiş eğri uydurma yöntemlerinden temel farkı da budur. Bu nöronlar ve parametreler çok esnek bir ilişki ağı yaratılmasına imkan tanır. Örneğin, bir sinir ağı yapısı farklı parametreler ile aynı girdi için sinüs benzeri bir çıktı

Şekil 2. Korelasyon matrisi

	'cekiş'	'cam kirigi'	'Dogal Gaz'	'Fuel/air'	'BatchElec'	'HotSpotElec'	'SakalT'	'k1'	'k2'	'k3'	'k4'	'k5'	'k6'	'T1'	'T2'	'T3'	'T4'	'T5'	'T6'	'T7'	'habbe'
'cekiş'	1.0	0.2	0.6	0.4	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.5	0.4	-0.4	-0.3	-0.3	-0.1	-0.3	-0.3	-0.4	0.1
'cam kirigi'	0.2	1.0	-0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.2	0.0
'Dogal Gaz'	0.6	-0.1	1.0	0.1	0.4	0.4	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	0.0
'Fuel/air'	0.4	0.0	0.1	1.0	0.1	0.4	0.0	-0.1	-0.1	-0.4	-0.4	-0.1	-0.4	-0.6	-0.5	-0.5	0.4	-0.5	-0.5	-0.6	0.3
'BatchElec'	0.6	0.0	0.4	0.1	1.0	0.1	0.4	0.6	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	-0.3	-0.3	-0.4	-0.4	-0.4	-0.3	-0.4	-0.1
'HotSpotElec'	0.7	0.1	0.4	0.4	0.1	1.0	0.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.2	-0.3	-0.2	-0.2	0.1	-0.1	-0.2	-0.2	0.2
'SakalT'	0.6	0.0	0.6	0.0	0.4	0.5	1.0	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.1	0.1	0.1	-0.2	0.1	0.1	0.1	0.0
'k1'	0.6	-0.1	0.6	-0.1	0.6	0.4	0.8	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.1	0.1	0.0	-0.4	0.1	0.1	0.1	0.0
'k2'	0.6	-0.1	0.6	-0.1	0.5	0.5	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.1	0.1	0.0	-0.4	0.1	0.1	0.1	0.0
'k3'	0.4	0.0	0.5	-0.4	0.4	0.3	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	0.8	0.3	0.3	0.2	-0.4	0.2	0.2	0.3	0.0
'k4'	0.4	-0.1	0.5	-0.4	0.4	0.3	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	0.8	0.3	0.3	0.2	-0.3	0.2	0.3	0.3	-0.1
'k5'	0.5	-0.1	0.5	-0.1	0.5	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	0.9	0.9	0.1	0.1	0.1	-0.3	0.1	0.1	0.1	0.0
'k6'	0.4	-0.1	0.5	-0.4	0.5	0.2	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0	0.3	0.3	0.2	-0.4	0.2	0.2	0.3	-0.1
'T1'	-0.4	-0.2	-0.1	-0.6	-0.3	-0.3	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.3	1.0	0.9	0.8	0.1	0.8	0.9	1.0	-0.2
'T2'	-0.3	-0.2	-0.1	-0.5	-0.3	-0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.3	0.9	1.0	0.8	0.1	0.7	0.8	0.9	-0.2
'T3'	-0.3	0.0	-0.1	-0.5	-0.4	-0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.2	0.8	0.8	1.0	0.1	0.7	0.7	0.8	-0.2
'T4'	-0.1	0.0	-0.2	0.4	-0.4	0.1	-0.2	-0.4	-0.4	-0.4	-0.3	-0.3	-0.4	0.1	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1
'T5'	-0.3	0.0	-0.1	-0.5	-0.4	-0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.8	0.7	0.7	0.1	1.0	0.7	0.8	-0.1
'T6'	-0.3	-0.1	-0.1	-0.5	-0.3	-0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.9	0.8	0.7	0.1	0.7	1.0	0.9	-0.2
'T7'	-0.4	-0.2	-0.1	-0.6	-0.4	-0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.3	1.0	0.9	0.8	0.1	0.8	0.9	1.0	-0.2
'habbe'	0.1	0.0	0.0	0.3	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	0.1	-0.1	-0.2	-0.2	1.0

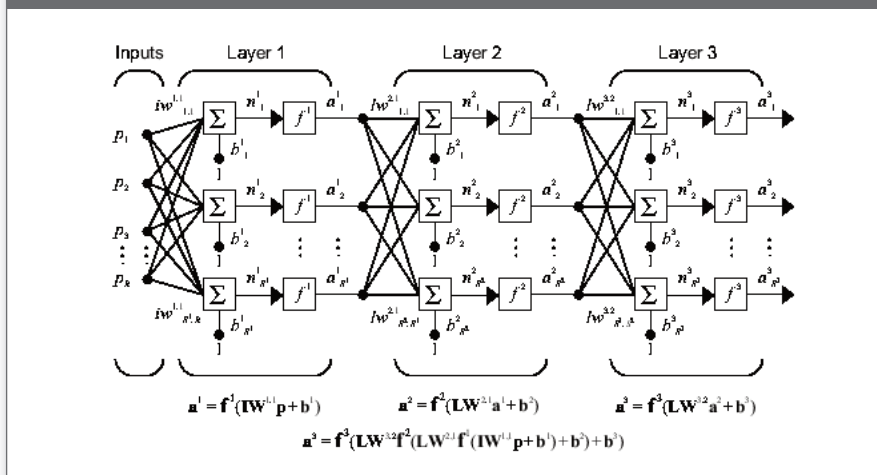
Şekil 3. Günlük ölçümlerin kümelenmesi



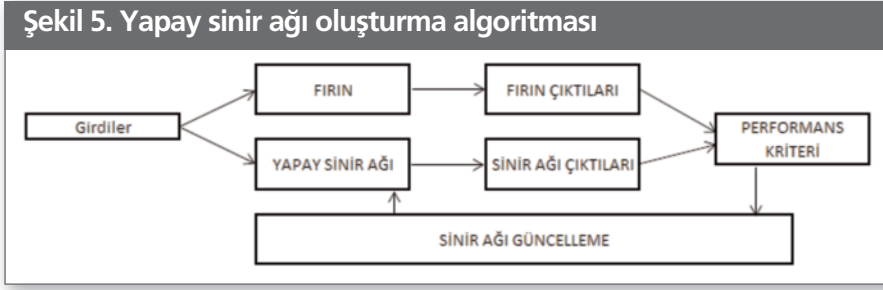
üretebileceği gibi tamamen lineer bir çıktı da üretebilir. Sonuç olarak, ampirik model oluşturmak için belirli bir ilişki tipi önermektense bunu verilerin davranışından çıkarmak işlem kolaylığı sağlar.

Sinir ağlarının kullanımı ile ilgili dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. İlk olarak, sinir ağları nümerik verilerden yola çıktığı için, gerçek ve güvenilir çok sayıda veri ile eğitilmelidir. Girdi ve çıktı arasında kullanılması gereken ara nöron sayısı ve yapısı sistemlere özeldir ve genel geçer bir kuralı yoktur. Teorik olarak, hem bozucu etkileri hem de ölçüm hatalarının kaybolması için, veri sayısının parametre sayısından çok daha fazla olması gerekir. Az sayıda veri beslendiği durumda bu verileri tarif eden sinir ağı kolayca oluşturulabilir; oysa ki proses

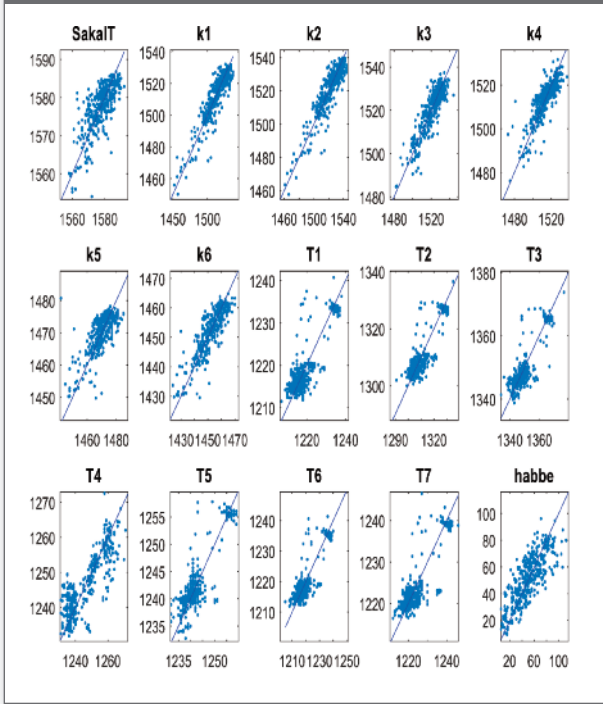
Şekil 4. Yapay sinir ağları şematik gösterim



Şekil 5. Yapay sinir ağı oluşturma algoritması



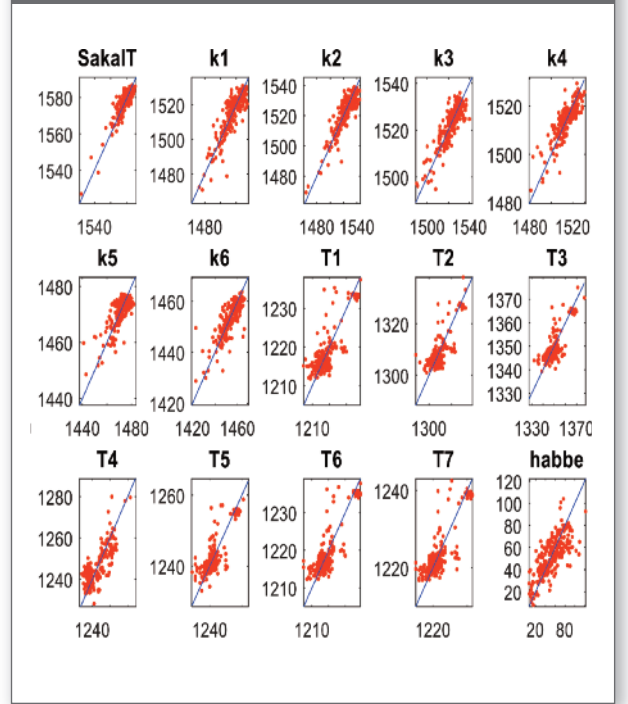
Şekil 6. Yapay sinir ağları öğrenme performansı



davranışı yakalanmamış olur. İkinci olarak, veri sayısının çok olmasına ek olarak, verilerin prosesin genel davranışını da yansıtmaması beklenir. Bu da ancak tüm operasyon koşullarından veriler sağlanarak yapılabilir. Üçüncü olarak, giriş bölümünde belirtildiği gibi, yapay sinir ağları gelişmiş bir eğri uydurmadan farklı değildir. Tüm eğri uydurma yöntemleri gibi eğitildiği koşullar için güvenlidir ve bunun dışındaki bölgeler için daha dikkatli davranılması gerekir. Son olarak, sinir ağları oluşturulurken fiziksel gerçeklikler direkt olarak hesaba katılmadığı için (Örneğin: Kütle denklemi) bazı simülasyonlarda bunlarda sapma görülebilir.

Bu çalışmada 17.03.2013-29.04.2016 aralığındaki günlük takip verileri incelenmiştir. Bu veriler günlük ortalama değerleri içermektedir. Bu çalışmada verilerin fırın davranışını tarif ettiği ve yeterli olduğu varsayılmıştır. Bununla birlikte daha detaylı inceleme için verilerin

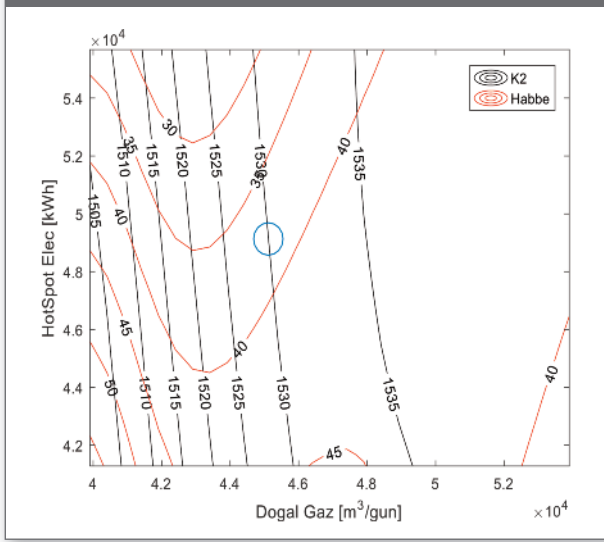
Şekil 7. Yapay sinir ağları tahmin performansı



güncellenmesi ve düzenlenmesi gerektiği görülmüştür. Dolayısı ile bu bölümdeki sonuçlar direkt olarak fırına uygulanmadan önce detaylıca doğrulanmalıdır.

Tablo 1’de fırın takip dosyasındaki önemli görülen ve verilerin olduğu bazı değerler dahil edilmiştir. Prosesi etkileyen diğer önemli değişkenler (Örneğin: bubbler) de modele dahil edildiğinde daha iyi sonuçlar alınması beklenmektedir. Yukarıda bahsedilen değişkenlerden bazılarının değerleri bu rapordaki grafiklerde çizilmiştir. Şekil 4’deki ağı oluşturmak için verilerin bir bölümü öğrenme amaçlı kullanılmıştır. Böylece belli girdilerin çıktılara olan etkileri belirlenebilmiştir. Bu işlem bir ters problem çözümünü gerektirir. Girdilerin etkileri fırında gözlenmiş durumdadır. Aynı etkileri gösteren yapay sinir ağını tasarlayabilmek için sinir ağı çıktıları ile fırın çıktıları arasındaki farkı azaltacak optimizasyon problem çözülmüştür. Yeterli performans görüldüğünde

Şekil 8. Operasyon penceresi



optimizasyon sonlandırılmıştır ve sinir ağı test edilme aşamasına geçilmiştir. Temel algoritma şekil 5’de gösterilmiştir:

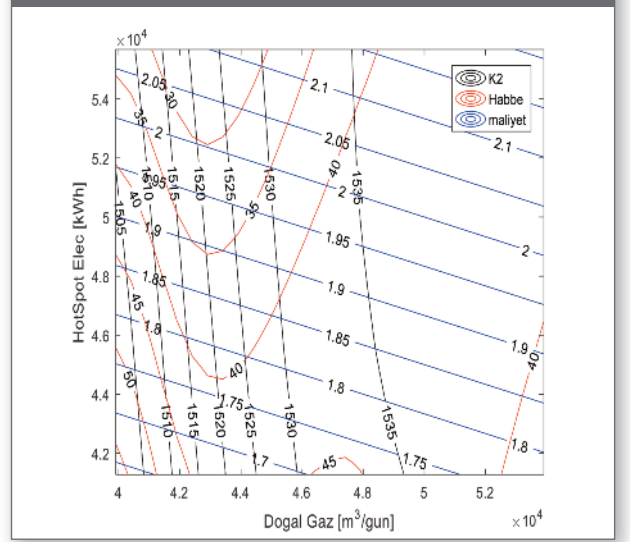
Şekil 5’de model güncellemesi sürekli olarak yapılmalıdır. Özellikle yeni operasyon moduna geçilmesi ya da yanlış tahminler üretilmesi sonucunda model güncellenmelidir. Bunun sıklığı operasyonun davranışına göre belirlenmelidir.

Şekil 5’deki yaklaşımdan sonra beklenen temel performans kriteri fırın çıktıları ile sinir ağı çıktılarının birbirine yakın olmasıdır. Belirli günler için bu karşılaştırma Şekil 6’de sunulmuştur. Model tahmini ve fırın ölçümü x=y grafiğinin etrafında yoğunlaşması durumunda fırın davranışının doğru tahmin edildiği tespit edilmiştir. Tahmini en yüksek sapmada olan değişken habbedir. Bunun fiziksel ve matematiksel sebepleri olabilir. Fiziksel olarak habbeyi etkileyen parametrelerin veri setinde bulunmaması ya da ölçümünün yeterince hassas yapılmaması bunun nedeni olabilir. Matematiksel olarak da nöron sayısının artırılması ya da farklı bir optimizasyon algoritmasıyla öğrenme işleminin yapılması sebep olabilir.

Şekil 7’de de tahmin edilen dataların performansı gösterilmiştir:

Şekil 6 ve 7’deki sonuçlarla birlikte model performansının yeterli düzeyde olduğu öngörülmüştür. Sonrasında 7 adet

Şekil 9. Operasyon penceresi



girdi içinden 2 tanesi test için seçilmiştir ve çeşitli kombinasyonda yapay sinir ağları çalıştırılarak operasyon penceresi çizilmiştir.

Şekil 8’de 2 numarası kemer sıcaklığı ve habbe sayıları gösterilmiştir. Operatörler herhangi bir doğalgaz ve elektrik takviye değişiminde kemer sıcaklığı ve habbe sayısına olan etkisini görebilmektedir. Örneğin; kemer sıcaklığının daha çok doğalgaza duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan doğalgazın artışı habbe sayısını belli yerlerde arttırmakta belli yerlerde de azaltmaktadır. Modelin en kullanışlı olabileceği şekli bu operasyon penceresini sağlamasıdır.

Ek olarak bir hedef için optimizasyon problemi de tanımlanabilir. Denklem 1’de tipik bir optimizasyon problemi tanımlanmıştır.

$$\begin{aligned} & \text{Min}_{\text{DogazGaz, HotSpotElec}} (K_2 - 1530)^2 \\ & \text{s.t.} \\ & y = f(u) \\ & \text{Habbe} \leq 40 \\ & \text{HotSpotElec} \leq 5000 \end{aligned} \quad (1)$$

Denklem 1’in çözümü Şekil 8’deki mavi halkayı vermektedir. Gerekli durumlarda Denklem 1’e yeni limitler eklenerek daha spesifik bir durum kolayca yaratılabilir. Çoğu zaman Şekil 8’in oluşturulması Denklem 1’in

çözülmesinden daha avantajlıdır. Bazı optimum noktalar marjinal olarak düşük getiri sağlamakla birlikte proses olarak çok farklı noktada çalışmayı gerektirir. Bu sebeple operatörün sadece optimum noktayı incelemektense bütün pencereyi bilmesine fayda vardır.

Şekil 8'e ek olarak maliyet bilgisi de Şekil 9'a eklenmiştir. Operatör kemer sıcaklığını yükseltmek isterse öncelikle doğalgazı arttırmanın daha ekonomik olacağını Şekil 9'da açıkça görebilmektedir. Diğer taraftan doğalgazı yükseltmenin habbe sayısını bazı bölgelerde arttırdığını; elektrik takviyesinin ise habbeyi azalttığı tespit edilmiştir. Operatör tüm değişkenleri aynı anda değerlendirerek bir karar almalıdır.

4. DEĞERLENDİRME

Yapay sinir ağları büyük verilerden anlam çıkarma yöntemlerinden sadece bir tanesidir. Literatürde yapay zeka ve makine öğrenme konularında araştırmalar yapılarak farklı empirik modellere ve bunların yazılımlarına ulaşmak mümkündür.

Bu çalışmada fırın ölçümleri arasında ilişkiler kurulmuştur ve olası yeni operasyon koşulları önerilmiştir. Oluşturulan empirik modelin yeni veriler geldiğinde kolaylıkla güncellenmesi ve yeni tahminlerin yapılması mümkündür. 4. nesil endüstri uygulamaları sadece verileri analiz etmekle limitli olmamakla birlikte; görüntü analizi, ses ve ışık analizi, yapay sensör tasarımı ve optimum kontrol algoritmalarının geliştirilmesini içermektedir.

Otomotiv Camlarında Optik Simülasyon Kullanımı



Hazal Özcan

Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü
hbal@sisecam.com

Murat Yörük

Şişecam Topluluğu, Düzcam Grup Başkanlığı, Otomotiv Camları Başkan Yardımcılığı
myoruk@sisecam.com

Hazal Özcan 1989 yılında Ankara'da doğdu. 2014 yılında Boğaziçi Üniversitesi kimya mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimini, lisans öğrenimini ise 2012 yılında Hacettepe Üniversitesi kimya mühendisliğinde tamamladı. 2010-2011 akademik yılında Erasmus öğrenci değişim programı çerçevesinde İngiltere Newcastle upon Tyne Üniversitesi'nde öğrenim gördü. 2015 yılında Şişecam Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı altında Modelleme ve Simülasyon Müdürlüğü'nde yardımcı araştırmacı olarak göreve başladı. Halen bu bölümde çalışmaktadır.

ÖZET

Günümüzde otomotiv camı şekillendirme süreçlerinin iyileştirilmesi ve kalitenin artırılması oldukça önem taşımaktadır. Otomotiv camı tasarımcıları ve cam üreticileri uzun yıllardır süregelen zorluklarla karşılaşmaktadırlar. Bu zorluklar, tasarımcılar için daha hafif ve daha efektif tasarımlar ortaya çıkarmak olurken, cam üreticileri için hazırlanan dizaynların en az seviyede optik distorsiyon ve en az maliyetle hayata geçirilmesidir. Bu nedenle otomobil üreticileri sipariş vermeden önce camın optik performansını ve üretilebilirliğini belirleyen simülasyonlar talep etmektedirler. Simülasyon, otocam üretim proseslerinin kalite ve maliyet açısından geliştirilmesinde ve ürün tasarımına yüksek seviyede katkı sağlayabilecek bir yöntemdir. Simülasyon ile elde edilen sonuçlar, iyileştirme girişimlerini desteklemek ve tasarım değişikliklerinin camın optik performansına etkisinin niceliksel olarak öngörülmesi için oldukça önem taşımaktadır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan simülasyon programı ile cam tasarımları çizim aşamasında değerlendirilmiş, ilgili tasarıma göre geçme ve yansıtma optik distorsiyonları (optik kalite) simule edilerek optik distorsiyonlu bölgeler belirlenmiştir. Ayrıca, optik kalitenin sıkı bir şekilde şekillendirme prosesine ve tasarımın karmaşıklığına bağlılığından dolayı kullanılacak üretim metodu hakkında da bilgi verilmiştir.

Simülasyonu gerçekleştirilen örnekler için yüzeylerin tüm eğrilik özellikleri hesaplanarak yüzey kaynaklı optik distorsiyonlar belirlenmiştir. Gözlemci koordinatları, cam-duvar mesafesi ve cam kalınlığı gibi parametrelerin girişleri yapılarak optik güç sayısal değerleri elde edilmiş, aynı zamanda Zebra board testinin de simülasyonları tamamlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Otomotiv camı, optik performans, simülasyon

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:39
©Şişecam

The Effect Of Sulphur Chemistry On Bubble Nucleation And Foaming In Glass Melts



Jaroslav Klouzek
University of Chemistry
and Technology Prague
klouzekj@vscht.cz

Dr. Jaroslav Klouzek

Education: 1977 – 1981 gymnasium Milevsko, natural science 1981 – 1985 Institute of Chemical Technology Prague (UCT Prague), Faculty of Chemical Engineering Department of Analytical Chemistry

1986 – 1990 PhD. Study, Department of Glass and Ceramics, UCT Prague

Practice: 1991 - 2003 research worker, Department of Glass and Ceramics and Laboratory of Inorganic Materials, UCT Prague
2003 Associated Professor UCT Prague

Specialization: Glass melting process, Interaction of gases and glass melt, Batch reactions, Refractory corrosion, Mathematical and experimental modelling of melting processes

Other Activities: Editor of the journal *Ceramics-Silikaty* Chairman of the ICG Technical Committee 18 “Glass Melting“

ABSTRACT

The paper targets the effect of sulphur compounds on refining, sand dissolution as well as on the bubble nucleation and glass foaming as a function of the ratio between carbon and sodium sulphate, added to the glass batch. The nucleation of bubbles in glass melt was studied quantitatively by a method of high temperature observation to determine the temperature at which the bubbles were nucleated on a platinum wire immersed in the melt of a glass contacting sulphate. The bubble nucleation temperature has been determined at the temperature of bubble zero size. The intensity of bubble nucleation in the form of the number of nucleated bubbles and the volume of released gas versus time were also measured in both glass samples and described by a theoretical equations. The foaming and bubble nucleation on the level of the molten glass were observed in glasses with sulphate additions when the water vapour partial pressure in the atmosphere exceeded 50 kPa, but the bubble nucleation in the reduced glass was observed also at a lower partial pressure. The bubbles nucleated on the glass level in both the oxidized and reduced melts with sulphate additions grew by a rate exceeding the bubble growth rate in the volume of glass by almost one order of magnitude. The unstable but rapidly renewed foam subsequently spread over the glass level. The most intensive foaming was observed in the glass melt without carbon and in the slightly reduced glass. The mechanism of the reaction between water vapour and glass is discussed in terms of controlling process as well as its impact on the glass melting process.

Keywords: Sulfur, bubble, nucleation, glass foaming

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:40
©Şişecam

Forehearth'dan Renklendirme Yöntemi ile Renkli Borcam Üretimi



Erkul Efendiler¹, Coşkun Güneri², Arca İyiel³, Duygu Öktem³, Banu Çopuroğlu⁴, Hazal Bal⁴

¹ Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Üretim Başkan Yardımcılığı

² Paşabahçe Bulgaria EAD

³ Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Cam Teknolojisi Direktörlüğü

⁴ Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü

eefendiler@sisecam.com

cguner@sisecam.com

aiyiel@sisecam.com

bcopuroglu@sisecam.com

hbal@sisecam.com

Erkul Efendiler 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2000-2003 yılları arasında Boğaziçi Üniversitesinde Kimya Mühendisliği üzerine yüksek lisans çalışmalarında bulunmuş, 2003-2005 yılları arasında Eczacıbaşı ilaç San. ve Tic. A.Ş. 'de Arge Mühendisi, 2005-2007 yılları arasında Danone Tıkveşli Gıda San. ve Tic.A.Ş.'de Proses Projeleri Yönetici olarak görev almış olup halen Paşabahçe Kırklareli Fabrikasında Fırın Harman Şefi olarak görev yapmaktadır.

ÖZET

Renkli ve opalimsi borosilikat cam üretimi ile şirket imajını güçlendirmek, alternatif ürün geliştirilmesi, atıl üretim kapasitesinin değerlendirilmesi ve üretimi arttırmak amaçlanmıştır. Bu bağlamda Paşabahçe Kırklareli Borosilikat firmında forehearthdan renklendirme yöntemi ile renkli cam üretimi gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli araştırma ve geliştirme çalışmalarının ardından iki kez farklı FH'larda tasarım değişiklikleri gerçekleştirilerek deneme üretimleri yapılmıştır. Deneme üretimlerinin ışığında forehearth tasarımı olgunlaşmış ve nihai halini almıştır. Dizayn edilen Forehearth açık ve kapalı bölgeleri ile birden fazla ısıtma kaynağıyla hibrit yapıdadır. Açık bölgede renklendirme prosesi gerçekleştirilmekte, kapalı bölgede ise şartlandırma tamamlanmaktadır. İstenilen renkteki borosilikat camları teknik özelliklerini koruyarak başarıyla üretilmiştir. Bu bildiride forehearth'tan renklendirme yöntemi ile renkli borosilikat camı üretimi için yapılan çalışmalar ve süreç paylaşılmıştır.

NOTLAR

Sektörel araştırmalarımızda Renkli borosilikat cam üretimlerinin Fırından renklendirme yöntemi ile gerçekleştirilmekte olduğu bilgisi edinilmiş olup üretilen renklerin de bal rengi veya kahverengi olarak ifade edilebilecek tonlarda olduğu ve renk çeşitliliğinin son derece az olduğu tespit edilmiştir. Bazı cam üreticilerinde F/H'tan renklendirme yöntemlerinin denenmiş olmasına karşın çeşitli nedenlerden dolayı başarısız olduğu ve yapılamadığı bilgileri edinilmiştir. F/H'tan renklendirme usulü ile renkli borcam üretimlerinin yapılabilmesi durumunda üretim çeşitliliği anlamında birtakım avantajların yakalanabileceği öngörülerek, F/H'tan renklendirme çalışmalarına başlanmıştır. F/H'tan renklendirme yöntemi ile borcam üretimi için renksiz olarak üretim yapan F/H'lardan birinde çeşitli modifikasyonları yapılarak renkli üretim için gerekli olan şartların oluşturulması sağlanmış ve geçici bir süre ile renkli üretim denemeleri yapılmış akabinde şartların optimize edilmesi ile fiili üretimler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneme çalışmaları sonucunda gri, siyah, kırçılı beyaz, kırçılı mavi, koyu mavi, turkuaz, evergreen, aubergine, georgia green, kahverengi tonlarda üretimler yapılarak F/H'tan renklendirme yöntemi ile borosilikat cam üretiminin mümkün olabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Sözcükler: Borosilikat camı, renkli borosilikat, forehearthdan renklendirme

Teknik Bülten (Mart 2017):

Cilt:46, Sayı:1(230), sy:41

©Şişecam

Sanatsal Cam Olarak Cr_2O_3 , CuO Ve Fe_2O_3 İçerikli Cam Kompozisyonları



Gökтуğ Günkaya,
Khorrām Manafidizaji
Anadolu Üniversitesi, Cam Bölümü
ggunkaya@anadolu.edu.tr
khorram.64@gmail.com

Gökтуğ Günkaya 1998 yılında Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2001 yılında Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. Doktora sırasında TÜBİTAK bursiyeri olarak projede görev aldı. 2008 yılında Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında doktor ünvanını aldı. 2008-2010 yılları arasında Anadolu Üniversitesi, Cam Bölümünde misafir öğretim görevlisi olarak derslere girdi. 2010-2013 yılları arasında Anadolu Üniversitesi, Cam Bölümünde öğretim görevlisi olarak görev yaptı. 2013 yılından bu yana Anadolu Üniversitesi, Cam Bölümünde Yardımcı Doçent olarak görev yapmaktadır.

Çalışma alanları, cam teknolojisi, kaplama (EPD, elektrokaplama), camların kimyasal dayanımı, ileri teknoloji seramikleri, nano teknoloji, algılayıcılar ve cam bünyelerin renklendirilmesidir. Çeşitli projelerde araştırma faaliyetlerine destek olmaktadır.

ÖZET

Bu çalışmada, fırında seramik potalar kullanarak farklı kompozisyonlarda cam üretilmiştir. Atölye ortamında homojen, transparan, renkli cam üretmek için uygun süreçler geliştirmek amacıyla çeşitli denemeler yapılmıştır. Hammadde olarak, atık soda-kireç-silika camı ve renklendirici olarak, metal oksitler kullanılmıştır. Renkli cam üretimini bazı önemli değişkenler etkilemektedir, bunlardan en önemlisi cam kompozisyonu ve içinde bulunan renklendirici maddelerdir (genelde metal oksitler) ve bunların miktarlarıdır. Krom (III) oksit (Cr_2O_3), Bakır (II) oksit (CuO) ve Demir (III) oksit (Fe_2O_3) içerikli kompozisyonlar ile renk denemeleri yaparak farklı tonlarda çeşitli yeşil camlar üretilmiştir. Oksitler %0,1 - %5 arasında değişik miktarlarda kullanılmıştır. Öğütülmüş atık soda-kireç-silika camına Krom (III) oksit (Cr_2O_3) ilavesi ile yeşil cam elde edildikten sonra aynı kompozisyonlara Bakır (II) oksit (CuO) ve Demir (III) oksit (Fe_2O_3) ilave ederek krom yeşili olan camda ortaya çıkan rengin farklılaşması incelenmiştir. Metal oksit miktarının artırılması ile renk değişimi ve koyulaşması incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda camların termal özellikleri gözlenmiş ve üretilen renkli camların ısıl genleşme katsayısı belirlenerek herhangi bir ilave eklenmemiş saydam cam ile uyumlu olup olmadığı tespit edilmiştir. Üretilen renkli camlar kullanılarak sanatsal denemeler yapılmıştır.

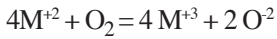
Anahtar Sözcükler: Cam, renkli cam üretimi, sanatsal cam üretimi, atölye için cam renklendirme, Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3

1. GİRİŞ

Renkler hemen hemen tüm malzemelerde kullanılmıştır ancak nadiren parlaktırlar. Renk camsı malzeme ile birleştiğinde şeffaflık ve parlaklık özellikleri de önem kazanır. Donald Judde minimaliz sanatçı, Dan Flavin tarafından yapılan bir sergi hakkında:

“Cam rengin, form almasını sağlayan bir malzeme olarak görünebilir. Başka bir deyişle cam renk, form ve ışığı birleştirebilen bir malzemedir” demiştir[1]. Camın renklendirilmesi çalışmaları antik çağlara kadar uzanmaktadır. Ancak M.Ö. 15. YY’dan önce renkli camların üretim amacı, ya kıymetli taşların yerine kullanılması ya da şeffaf camdaki hava kabarcıklarının giderilememesidir. Sanatçıların notlarına göre antik dönemlerde yapılan renkli camlar reçete ile değil sadece üretilen rengi etkileyen faktörlerin kontrolü ile yapılmıştır [2,3]. Elde edilen bilgiler ve cam teknolojisi konusundaki çalışmalar neticesinde camda renk oluşumuna etki eden faktörler aşağıdaki gibidir:

a) Fırın atmosferi ve ergitme sıcaklığının etkisi; Birden fazla metal oksit cam bileşiminde farklı değerlikte bulunabilirler. Fırın atmosferindeki oksijen ve iyonlar arasında aşağıdaki denge bulunur (M herhangi birçok değerli veya nadir toprak metalidir).



Oksijen basıncının artması veya ergitme sıcaklığının düşmesi, yüksek değerlikli iyon oranının artmasına neden olur ve böylece aynı metal oksit ile farklı renkler elde edilebilmektedir [4].

b) Cam bileşiminin etkisi; Camın içinde bulunan renklendirici oksit veya oksitler ve harmandaki miktarları elde edilen renk tonunu etkileyen en önemli faktörlerdendir. Eğer metal oksitin miktarı yüksek olursa daha koyu renk tonu veya farklı bir renk ortaya çıkabilmektedir. Cam rengi, renk merkezinin niteliği kadar, gelen ışığın niteliğine de bağlıdır. Eğer harmanda birden fazla renklendirici madde bulunursa renk kontrolü daha zor olmaktadır [4,5]. En çok kullanılan cam renklendirici metal oksitler ve bunlar kullanılarak elde edilen renkler Tablo 1’de görülmektedir.

c) Redoks koşulların etkisi; Bazı geçiş metalleri birden fazla değerliliğe sahiptirler. Cam harmanı ile karıştırıldığında farklı renk etkileri gösterebilmektedirler. Bu metaller cam içinde çözüldüğü zaman, metalin farklı değerliklerini temsil eden iyonlar arasında bir denge kurarlar. Camın rengi bu iyonların oranına bağlıdır. Denge oranı ise: camın eritildiği fırın atmosferindeki oksijen basıncına, ergitme sıcaklığına, camın bileşimine, harmanın içinde diğer çok değerlikli metallerin olup olmadığına ve miktarı gibi pek çok faktöre bağlıdır [4].

Tablo 1. Renklendirici Metal Oksitler [6]

Renklendirici Etkisi	Renklendirici	Eklenen Oksit
Mavi /turkuaz	Cu ⁺² iyon Co ⁺² iyon	Cu ⁺² +CuO Co ₃ O ₄
More /violet	Mn ⁺² iyon Ni ⁺² tetrahedral Nd ⁺³ iyon	Mn ₂ O ₃ NiO potasyum silikat camında Nd ₂ O ₃
Yeşil	Cr ⁺³ iyon Fe ⁺³ iyon V ⁺⁵ iyon	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ +CuO V ₂ O ₃
Kahverengi	Mn ⁺² iyon Kompleks iyon Kompleks iyon Ni ⁺² iyon	MnO MnO+Fe ₂ O ₃ MnO+CeO ₂ NiO
Sarı	Kolloidal CdS Ce ⁺⁴ +Ti ⁺⁴ Kolloidal Ag U ⁺⁶ iyon	CdS CeO ₂ +TiO ₂ AgNO ₃ +SnO ₂ UO ₃
Turuncu	Kolloidal CdS:Se	
Kırmızı	Kolloidal Au Kolloidal Cu	AuCl+SnO ₂ CuO
Gri ve siyah	Co ⁺² diğer iyonlar PbS, FeS, CoSe _x	Co ₃ O ₄ +Mn, Ni, Fe, Cu ve krom oksit Farklı sülfür ve Selenidler

Bunlara ek olarak, camın ısıl işlemi ve soğutma süreci, cam renklendirme işlemi sırasında önemli rol oynamaktadır [7,8].

2. DENEYSEL SÜREÇ

Bu çalışmada, sıcaklığın cam rengi ve kalitesi üzerine olan etkisi göz önüne alınarak atölye ortamında fırında ve seramik potalar kullanarak, homojen ve transparan, renkli cam üretmek için uygun süreçler geliştirmek amacıyla çeşitli denemeler yapıp farklı kompozisyonlarda camlar üretilmiştir.

Yapılan testlerin genel amacı sanatsal kullanım için farklı renk tonlarında olan uygun yeşil cam kompozisyonları elde etmektir. Ayrıca bu testler bize renk yoğunluğuna göre ne miktarda renklendirici oksit kullanımı hakkında bilgi vermektedir. Hedeflenen camlardan istenen özellik farklı aydınlatma koşullarında ışığı geçirecek saydamlıkta ve şeffaf olmalarıdır. Yaklaşık 50 mm çapında, 50 mm yüksekliğinde ve 5 mm et kalınlığına sahip geniş ağızlı silindir biçiminde olan potalarda camlar ergitilmiştir. Bu potalar, döküm çamurundan yapılmış ve 900°C’de ısıl işleme tabi tutularak hazırlanmışlardır ayrıca yaklaşık 1200 ° C’ye kadar

Şekil 1: Ergitmeye hazır kompozisyonlar



dayanıklıdır. Soda-kireç-silika camı pulverisette 9 model değirmende yaklaşık $20 \mu\text{m}$ 'ye öğütülmüştür. Homojen bir kompozisyon hazırlamak için öğütülmüş cam ve renklendirici oksitler kapalı bir kapta 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler 50g cam üzerinden yapılmıştır.

Yukarıda belirtilen renk oluşumuna etki eden faktörlerden ikincisi olan cam bileşiminin etkisi tekniği üzerinden gidilerek iki farklı tonda yeşil cam (sarımsı yeşil ve mavimsi yeşil) üretilmesi amaçlanmıştır. Bunun için krom içerikli (Cr_2O_3) yeşil cam kompozisyonuna bakır(II) oksit (CuO) ve demir(III) oksit (Fe_2O_3) ilave edilmiştir. Üretilen renkli camların ısıl özelliklerinin gözlenmesi ve ısıl genleşme katsayısı incelenmesinin amaçlandığı için geniş yelpazede yeşil renk tonlarının elde edilmesi ikinci plana bırakılmıştır ve sadece 6 farklı tonda yeşil cam üretilmiştir. Tüm denemelerde, farklı yeşil tonları elde etmek için sabit renklendirici olarak kullanılan krom(III) oksit (Cr_2O_3) içerikli cam kompozisyonlarına bakır(II) oksit (CuO) ve demir(III) oksit (Fe_2O_3) ilave edilmiştir. Öğütülmüş soda-kireç-silika camına % 0,1, % 0,3 ve % 2,5 oranında krom(III) oksit (Cr_2O_3) ve aynı oranlarda bakır(II) oksit (CuO) ilave ederek mavimsi yeşil transparan cam elde edilmiştir. Sarımsı yeşil elde etmek

Şekil 2. Üretilen camlar. Mavimsi yeşil camlar; 1: % 0,1 bakır içerikli, 2: % 2,5 bakır içerikli. Sarımsı yeşil camlar; 3: % 0,1 demir içerikli, 4: % 2,5 demir içerikli.



için öğütülmüş soda-kireç-silika camına aynı oranlarda (% 0,1, % 0,3 ve % 2,5) krom(III) oksit (Cr_2O_3) ve demir(III) oksit (Fe_2O_3) ilave edilmiştir.

Küçük miktarlarda (50g) kompozisyonları hazırlanan renkli camların ergitme işlemleri için aşağıdaki diyagram ve bu diyagramda görülen farklı maksimum sıcaklıklar uygulanmıştır.

Tablo 2. Fırınlama diyagramı

Zaman (dk.)	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dk.)
180	600	30
180	1150/1175/1200	300
180	800	5
30	510	300
60	400	30
20	300	30
120	25	End

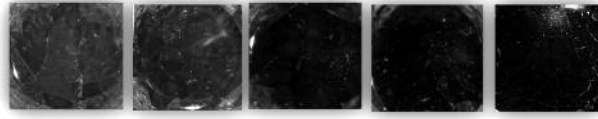
3. TARTIŞMA

3.1. Krom(III) Oksit (Cr_2O_3)

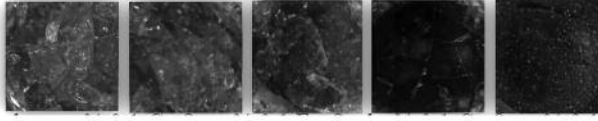
Yeşil cam eldesi için renklendirici olarak krom(III) oksit kullanılmış, krom(III) oksit miktarı % 0,3'tün altında olacak şekilde cam kompozisyonu hazırlanmıştır [9]. Krom(III) (Cr_2O_3), yüksek erime sıcaklığı (yaklaşık 2300°C) ve oksidasyon direnci nedeniyle önemli bir refrakterik malzemedir. Ancak ısıl olarak ısılenebilirliği çok zayıftır ve yüksek yoğunluk sağlamak için özel ısıl işlem koşulları gerektirir [10].

Krom(III) oksit'in, çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle bazen potasyum dikromat olarak üretilmektedir. Spektrumun kırmızı bölgesinde tüm krom camlarının yüksek geçirim özelliği gösterdiği bilinmektedir. Krom, eritilmiş cam içinde çok miktarda Cr_2O_3 kristallerinin oluşması nedeniyle aventurin camının üretimi için kullanılmıştır [10].

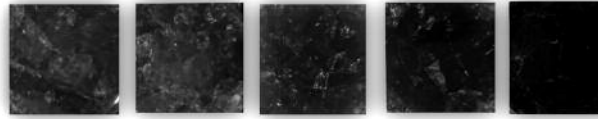
Krom (III) oksit, ağırlıkça % 0,1 – % 0,3 ve % 2,5 miktarlarında saydam cam kompozisyonuna ilave edilerek farklı tonlarda saydam yeşil cam elde etmek için kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı, eritme sırasında ergitilmiş camın taşmasını önlemek için düşük hız ile 1150°C (şekil 3), 1175°C (şekil 4) ve 1200°C (şekil 5) sıcaklıklara yükseltilmiştir. Camın tamamen homojen olması için 300 dakika maksimum sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonra cam numuneleri 510°C 'de tavllanmış ve sonrasında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.



Şekil 3. 1150 °C'de ergitilen camlar; a: % 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 Fe₂O₃, b: % 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 CuO, c: % 0,3 Cr₂O₃ + % 0,3 Fe₂O₃, d: % 0,3 Cr₂O₃ + % 0,3 CuO, e: % 2,5 Cr₂O₃ + % 2,5 CuO



Şekil 4. 1175 °C'de ergitilen camlar; a: % 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 Fe₂O₃, b: % 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 CuO, c: % 0,3 Cr₂O₃ + 0.3 Fe₂O₃, d: % 0,3 Cr₂O₃ + % 0,3 CuO, e: % 2,5 Cr₂O₃ + % 2,5 CuO*



a b c d e

Şekil 5. 1200 °C'de ergitilen camlar; a: % 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 Fe₂O₃, b: % 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 Cu, c: % 0,3 Cr₂O₃ + % 0.3 Fe₂O₃, d: % 0,3 Cr₂O₃ + % 0,3 CuO, e: % 2,5 Cr₂O₃ + % 2,5 Fe₂O₃**

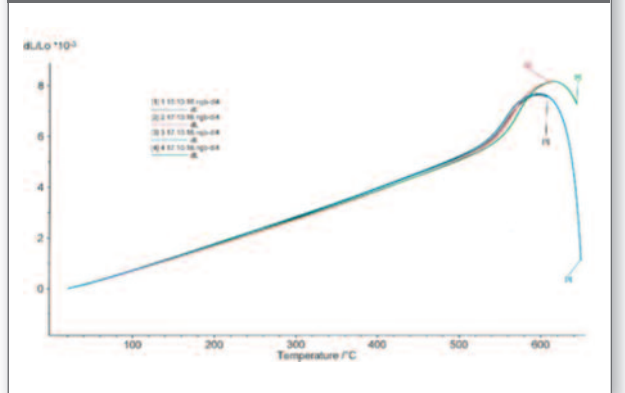
*, ** CuO'nin erime sıcaklığı (1326 °C) Fe₂O₃'den(1565 °C) daha düşük olduğu için % 2,5 bakır oksit içeren kompozisyonlar düşük sıcaklıklarda (1150°C ve 1175°C'de) ve demir içeren kompozisyonlar ise daha yüksek sıcaklıkta (1200°C'de) ergitilmiştir.

Şekillerde görüldüğü gibi renklendirici yüzdelerin artmasıyla renk tonu koyulaşmıştır ve Cr₂O₃ miktarı % 0,3 üzerinde olan camlarda kristalleşmeler ve topaklanmalar meydana gelmiştir (şekil 3 – şekil 5: c,d,e kodlu örnekler). Dolayısıyla bu sonuçlara göre yeşil cam üretmek için renklendirici olarak krom(III) oksit kullanıldığında, krom(III) oksit miktarı % 0,3'ün altında olmalıdır.

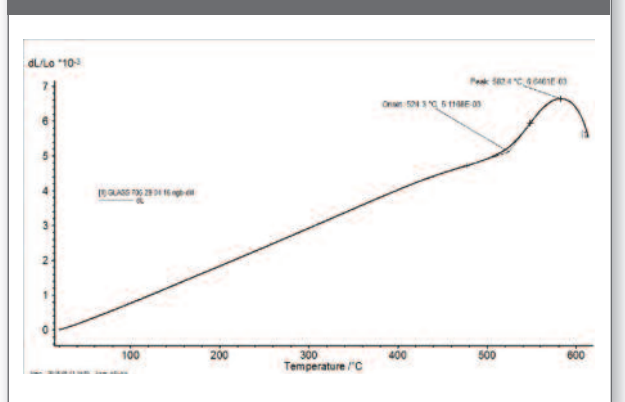
3.2. Analizler ve ısı genleşme katsayısı

Dilatometre analizi camın sıcaklık değişimi ile hacim ve formunda meydana gelen genleşme miktarının ölçmesi için yapılan bir analizdir. Bu çalışmada, üretilen camların şeffaf soda-kireç-silika camı ile uyumlu olup olmadığını incelemek için dilatometre analizi yapılmıştır. Bu sebeple üretilen camlardan en küçük ve en büyük miktarda bakır ve krom içeren (% 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 CuO, % 2,5 Cr₂O₃ + % 2,5 CuO) ve en küçük ve en büyük miktarda demir ve krom içeren (% 0,1 Cr₂O₃ + % 0,1 Fe₂O₃, % 2,5 Cr₂O₃ + % 2,5 Fe₂O₃) renkli camların dilatometre analizi yapılmak üzere seçilmiştir.

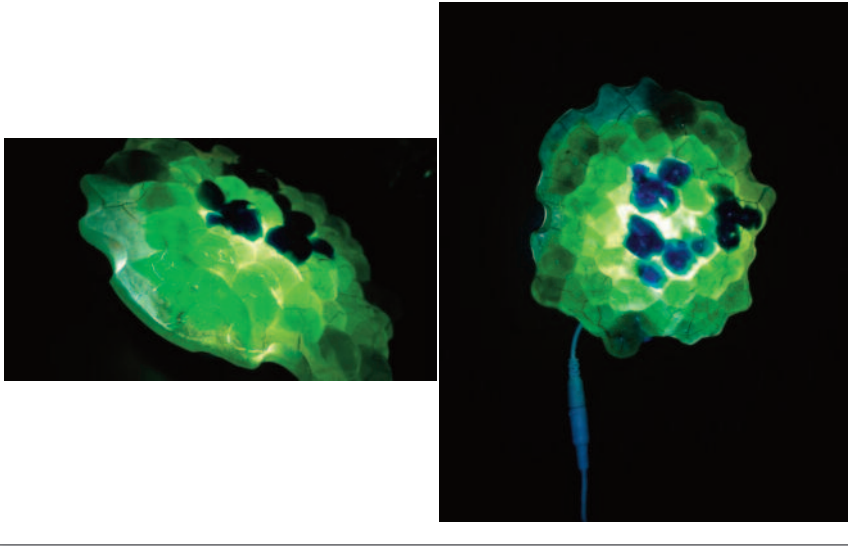
Şekil 6. Bakır ve demir ilaveli krom içerikli camların dilatometre analizleri



Şekil 7. Şeffaf camın dilatometre analizi



Şekil 8. Üretilen yeşil ve şeffaf cam ile yapılan sanatsal bir ürün



Fe_2O_3 'ün ergime, değişim ve yumuşama sıcaklığı CuO 'dan daha yüksek olmasına rağmen dilatometre analiz sonuçları bu farklı renklerde olan camların ve renklendirici oksit ilave edilmemiş şeffaf camın benzer ısıl genişleme katsayıları olduğunu ortaya koymaktadır. Bir başka deyişle, şeffaf cama ilave edilen renklendirici oksitler camın ısıl genişleme katsayısında kritik değişiklik yapmayıp, renkli ve şeffaf camın ısıl genişleme açısından uyumlu olduğunu kanıtlamıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu farklı renkteki cam bileşimlerini birarada kullanarak sanatsal eserler üretilebileceği görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ısıl işlemin ve cam kompozisyonunda bulunan metal oksit yüzdelерinin cam renklendirmede olan etkisi incelenmiştir. Araştırmada farklı tonlarda yeşil cam elde etmek için CuO ve Fe_2O_3 ilaveli olan krom (Cr_2O_3) içerikli cam kompozisyonları kullanılmıştır ve üç farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. En iyi sonuçlar $1150^{\circ}C$ 'de ve % 0,1 ve % 0,3 metal oksit ilave edilerek elde edilmiştir. Denemelerin dilatometre analizlerine göre en düşük (% 0,1) ve en yüksek (% 2,5) miktarda metal oksit ilavesi sonucu elde edilen camların ısıl genişleme katsayılarının çok büyük farklılık göstermediği tespit edilmiştir. Böylece, atölye ortamında renklendirici oksitleri ekleyerek $1150^{\circ}C$ gibi düşük sıcaklıklarda renklendirme işlemi başarıyla yapılabildiği görülmüştür. İlave olarak ergitilerek elde edilen ve saydam camların biraraya getirilerek sanatsal ürün tasarımında kullanılabileceği örnek bir ürün ile sunulmuştur.

5. KAYNAKLAR

1. Colack S. C, Aral E., SEM, EDX and UV Spectrums of Fe_2O_3 Doped Soda – Lime Silica Glass, Rom. Journ. Phys., Vol. 50, Nos. 9–10, P. 1041–1046, 2005.
2. Dan B., Catalogue of Western Asiatic Glass in the British Museum, 35, London: The Museum in association with Magnes Press, Hebrew University, Jerusalem, 1985.
3. Katz D., The World of Colour, Translated by R. B. MacLeod and C. W. Fox. New York: Johnson Reprint Corp, 1970.
4. Kocabağ, D., Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması, İstanbul, Birsen Yayınevi, 1995.
5. Brachlow, H., Shaping Color: Density, Light and Form In Solid Glass Sculpture, Royal College of Art, 2012.
6. Harper, C., Handbook of Ceramics Glasses, and Diamonds, McGraw Hill Professional, 2001.
7. Rasmussen, S.C., How glass changed the World: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century. Vol. 3. 2012: Springer Science & Business Media.
8. Rogers, F. and A. Beard, 5000 years of glass, 1937.
9. Bray, C., Dictionary of Glass: Materials and Techniques, University of Pennsylvania Press, 2001.
10. Meenambika R, R.S.A.C.T.T., Structural and Morphological Properties of Cr_2O_3 Nanoparticles Synthesized By Novel Solvent Free Method, Journal of Engineering Research and Applications, 4(2(version 3)), p. 20-23, 2014.

Bioactive Glass Powders Produced By Melting At Different Temperatures



Azade Yelten, Suat Yılmaz
İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve
Malzeme Mühendisliği Bölümü
azade.yelten@istanbul.edu.tr
syilmaz@istanbul.edu.tr

Azade Yelten 28 Mayıs 1987 tarihinde İstanbul'da doğmuştur. İlköğrenimini Özel Kültür İlköğretim Okulu'nda yapmıştır. Ortaöğrenimini Özel Kültür Lisesi'nde birincilikle tamamlamıştır. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü kazanmıştır. 2008 yılında bölüm birincisi ve fakülte ikincisi olarak mezun olmuştur. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edilmiştir ve yüksek lisans tezini Aralık 2010'da savunmuştur. Eylül 2011'de İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya ve İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başlamıştır. Halen aynı kurumda görevine ve doktora çalışmalarına devam etmekte olup ilgi alanları arasında biyokompozit malzemeler; hızlı prototipleme sistemleri, sol-jel yöntemi ve yaş kimyasal çöktürme tekniği kullanarak biyoseramik malzeme üretimi yer almaktadır. Çeşitli dergilerde ve bildiri kitaplarında yayınları bulunan Azade Yelten, iyi derecede İngilizce bilmektedir.

ÖZET

Kaza, hastalık, yaşlılık vb. gibi çeşitli sebeplerden ötürü vücudumuzdaki yumuşak veya sert dokular zarar görebilmektedir. Kimi durumlarda hasarlı doku veya organ iyileştirilebilir. Ancak bazen de söz konusu doku veya organların yerine aynı niteliklerdeki protez veya implant gibi başka bir malzemenin yerleştirilmesi gerekmektedir. Vücutta kullanılabilen malzemeler metalik, seramik, kompozit ya da polimer olabilmektedir. Gündelik yaşamın vazgeçilmez bir unsuru olan cam, biyomedikal uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır. Biyoaktif camlar ve cam-seramikler, biyoseramik malzemeler grubunda yer almaktadır. "Biyocam (Bioglass)" ticari ismiyle anılan "45S5" kimyasal kompozisyonlu (ağırlıkça % 45 SiO₂, % 24.5 Na₂O, % 24.5 CaO ve % 6 P₂O₅) biyoaktif cam malzeme, yumuşak ve sert doku yenileme tedavilerinde ve doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu araştırmada, 45S5 biyoaktif cam tozları klasik ergitme-su verme yöntemiyle elde edilmiştir. Cam harmanını ergitme işlemi 1250, 1300 ve 1350 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Su verme kademesi, buzlu su ortamında yapılmıştır. Üretilen biyoaktif cam örnekleri kimyasal (XRD; X-Işınları Difraksiyonu), mikroyapısal (SEM; Taramalı Elektron Mikroskobu) ve moleküler bağ (FTIR; Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi) özellikleri açısından karakterize edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Biyoaktif cam, klasik ergitme-su verme prosesi, ergitme sıcaklığı, karakterizasyon

ABSTRACT

Soft or hard tissues in our bodies can be damaged because of several reasons such as

accidents, illnesses, elderliness, etc. For some cases, these damaged tissues or organs can be healed. However, sometimes it is required to replace them with a prosthesis or an implant material having the same or similar properties. Materials used in our bodies can be metal, ceramic, composite or polymer. Glass, an indispensable element of daily life, is also frequently used in biomedical applications. Bioactive glasses and glass-ceramics take part in the bioceramic materials group. Bioactive glass material with the “45S5” chemical composition (45 wt.% SiO₂, 24.5 wt.% Na₂O, 24.5 wt.% CaO and 6 wt.% P₂O₅) which is commercially called as “Bioglass” can be employed in soft and hard tissue regeneration treatments and tissue engineering studies. In this research, 45S5 bioactive glass powders were produced through the conventional melting&quenching process. Melting the glass batch was carried out at three different temperatures, 1250, 1300 and 1350 °C. Quenching step was performed in cold water with ice. Obtained bioactive glass samples were characterized in terms of chemical (XRD; X-Ray Diffraction), microstructural (SEM; Scanning Electron Microscope) and molecular bonding (FTIR; Fourier Transform Infrared Spectroscopy) properties.

Keywords: *Bioactive glass, conventional melting-quenching process, melting temperature, characterization.*

1. INTRODUCTION

Biomaterials can be used to repair or renew the damaged or non-functional tissues or organs of the body. Main classes of the biomaterials are defined as the metallic biomaterials, bioceramics, polymeric biomaterials and biocomposites. Bioceramic materials may exhibit bioinert, bioactive or bioresorbable/biodegradable type of bioactivity behavior according to the material-tissue response. Glass materials take place in the bioceramics group and show bioactive character. Bioactive glasses are able to form a bone-like (hydroxycarbonate apatite-HCA deposition) layer on their surface. HCA layer creates potential area for the evolution of the new bone tissue [1-3].

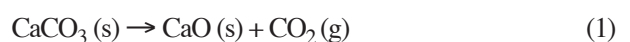
Bioglass®-45S5 is a bioactive glass material developed by Prof. Dr. Hench and his co-workers [2,3]. Bioactive glasses can be prepared in various forms such as powders, granules, fibers, coatings, etc. It is possible to benefit from bioactive glasses in soft and non-load bearing hard tissue applications. The “S” in 45S5 represents the SiO₂ component, 45 stands for

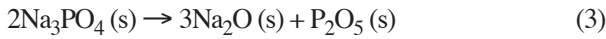
the weight % of SiO₂ and 5 is for the wt. ratio of (CaO/P₂O₅). The wt. ratio of (CaO/P₂O₅) draws attention because it is higher than the other glasses include. Moreover it is stated that the melt-derived glasses with SiO₂ content above wt. 60% are bioinert and therefore do not form biochemical bonds with the tissue. SiO₂ is the network forming component of the glass material and a higher amount of SiO₂ leads to an increase in the network connectivity. However, this situation causes a decrease in the dissolution rate of the glass material in body fluids and the bioactivity behavior of the glass [1-3].

The most common method for producing bioactive glasses practically and economically is known to be the conventional melting technique or traditional melt-quenching route. This process has two main steps which can be defined as melting the oxides together at high temperatures (usually above 1300 °C) and quenching the melt. Bioactive glasses melt in the range of 1250-1550 °C according to the CaO-Na₂O-SiO₂ ternary phase diagram [3-7]. In this research, melting the glass batch was carried out at three different temperatures which are 1250, 1300 and 1350 °C and then quenching was applied. Characterization studies were performed to analyze the chemical, microstructural and molecular bonding properties of the synthesized bioactive glass powders.

2. MATERIALS AND METHOD

Bioactive glass powders were produced by using the conventional melting technique. Mixing the components, melting the mixture and pouring the melt (quenching) are the main steps of the production process [2, 3, 7-11]. The commercial 45S5, Bioglass® material has a specific chemical composition which includes 45 wt.% SiO₂, 24.5 wt.% Na₂O, 24.5 wt.% CaO and 6 wt.% P₂O₅ [2, 3, 12]. SiO₂ (Silica, Sigma-Aldrich, 99.8%), CaCO₃ (Calcium carbonate, Sigma-Aldrich, Reagent Plus), Na₂CO₃ (Sodium carbonate, Sigma-Aldrich, Reagent Plus, ≥99.5%) and Na₃PO₄ (Sodium phosphate, Sigma Aldrich, 96%) are the precursors that were utilized to prepare the bioactive glass powders. Depending on the specific composition of the Bioglass®, calculations were made to determine the required amounts of the starting materials. These calculations were carried out considering the reactions (Eq. 1-3) that occur during the melting process.





The starting materials were weighed and mixed in a turbula mixer for 20 min. The glass batches were melted at three different temperatures, 1250 °C, 1300 °C and 1350 °C, in a muffle furnace for 3h. Melting was realized in a platinum crucible to prevent possible contamination. Subsequently, the molten mixtures were poured (quenched) into cold water with ice. Temperature of the quenching medium was measured before and after melting as ~5,5 °C and ~7 °C, respectively. Finally, the glass phase was observed as adhered to the bottom of the platinum crucible and separated from the crucible by slightly scratching. The obtained glass samples were coded as BAG-1250, BAG-1300 and BAG-1350. Descriptions of the samples are presented in Table 1. After the quenching step, glass powders were ground with a mortar grinder.

Table 1. Sample codes and descriptions of the produced glass powders.

Sample Code	Description
BAG-1250	melting at 1250 °C, 3h
BAG-1300	melting at 1300 °C, 3h
BAG-1350	melting at 1350 °C, 3h

Characterization analyses were performed to investigate the properties of the achieved bioactive glass powders. Chemical phase determination was carried out by X-Ray Diffraction

(XRD) analyses through monochromatic Cu-K α radiation ($\lambda= 0.154 \text{ nm}$) at Rigaku D/Max-2200/PC branded device. Microstructure observation of the powder samples were done with a Jeol branded JSM 5600 model Scanning Electron Microscope (SEM) and the elemental analyses were conducted with a XRF branded 550I model Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) which is integrated to the SEM. The powder samples were coated with a thin layer of gold before being placed in the SEM. Molecular bonding properties of the powders were characterized with the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses using a Perkin Elmer Spectrum 100 branded device and the ATR method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD results of the obtained glass powders (Fig. 1) exhibited a wave-like tendency in the baseline which indicates the formation of an amorphous phase. All samples possess the amorphous structure, no distinctive crystalline peaks were detected and these results were confirmed from the previous studies in the literature [12-15]. FTIR results of the bioactive glass powders are represented in Fig. 2. Since the ATR method was used, the bands that may arouse from adsorbed water while preparing the KBr pellets for the FTIR analyses were not seen. The peaks at 1472.57-1458 cm^{-1} , 1011.51-1004.52 cm^{-1} , 915.34-906.76 cm^{-1} and 732.08-721.60 cm^{-1} were assigned to the C-O stretching, Si-O-Si and P-O stretching, Si-O stretching and Si-O-Si absorption bands, respectively [9, 13, 15-18]. Fig. 3 (a-c) shows the SEM

Figure 1. XRD results of the produced bioactive glass samples.

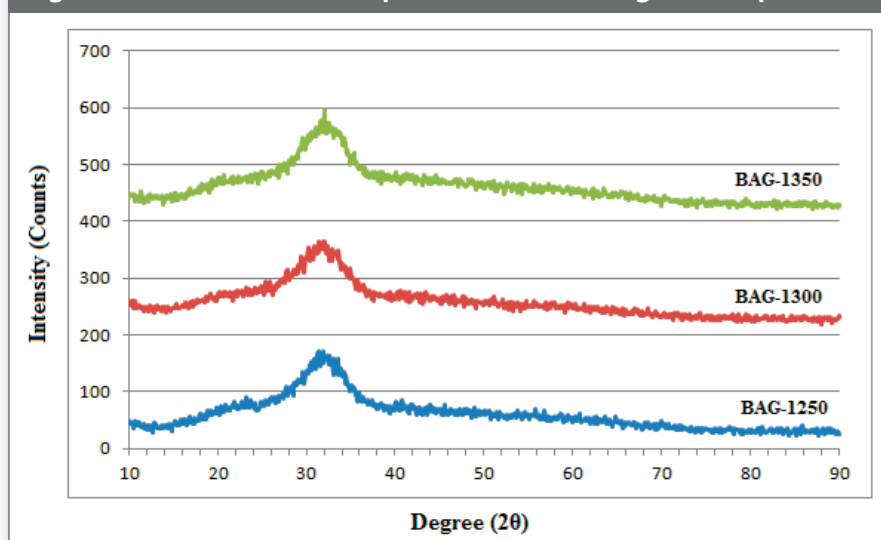


Figure 2. FTIR results of the bioactive glass samples.

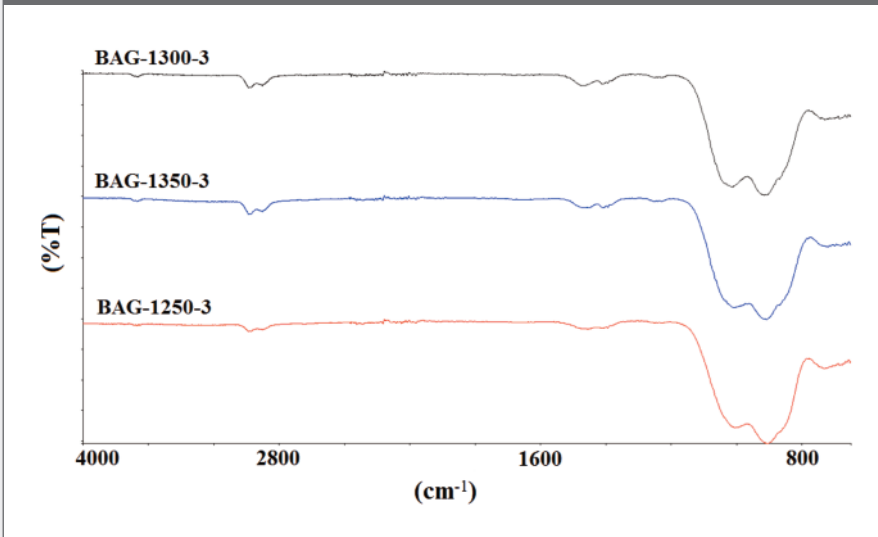
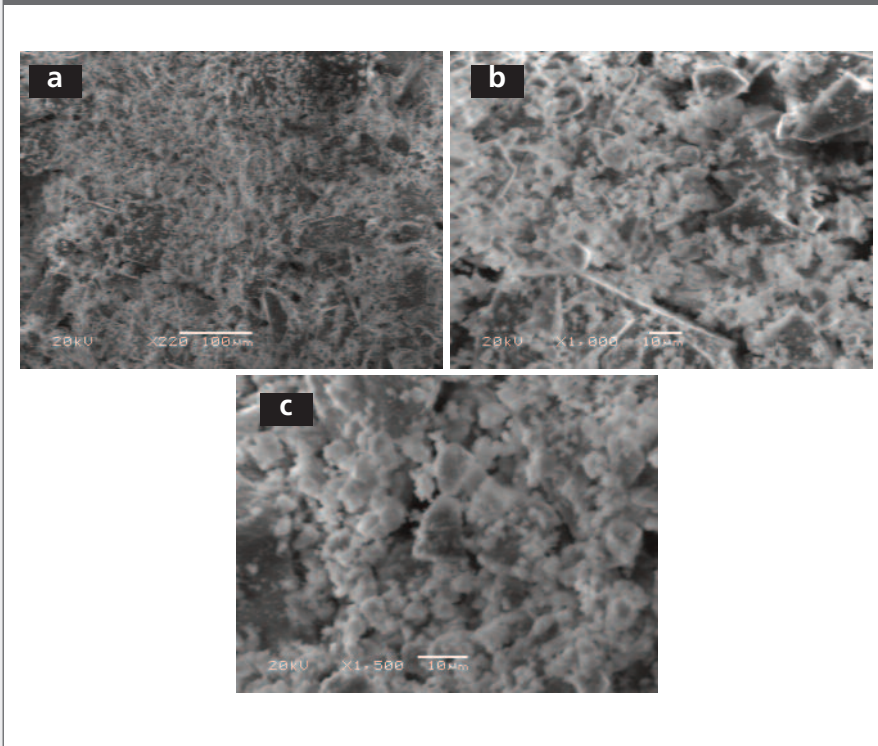


Figure 3. SEM images of the (a) BAG-1250, (b) BAG-1300 and (c) BAG-1350 samples.



images of the synthesized bioactive glass powders. After grinding with a mortar grinder, the samples gain a cluster like morphology composed of fine particles. It is seen from the SEM images that the glass powders have non-porous surfaces and have a tendency to form agglomerates. Si, Ca, Na, P and O were identified from the EDS elemental analyses and wt. % amounts of these elements are close to the original values in 45S5 material.

4. CONCLUSION

Some important facts about this research can be summarized as:

Bioactive glass powders were obtained by using the conventional melting technique. Mixing the components, melting the mixture and pouring the melt (quenching) are the main steps of the production process.

XRD results of the synthesized glass powders exhibited a wave-like tendency in the baseline which indicates the formation of an amorphous phase.

After grinding with a mortar grinder, the samples gain a cluster like morphology composed of fine particles.

C-O stretching, Si-O-Si stretching, P-O stretching, Si-O stretching and Si-O-Si absorption bands were identified from the FTIR spectra.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Research Fund (BAP) (Grant no: 37881) and Teaching Staff Training Program Office (ÖYP) of Istanbul University for providing financial support to this project.

5. REFERENCES

- Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. 2004. Biomaterials science an introduction to materials in medicine 2nd edition. New York-London: Elsevier Academic Press.
- Hench, L.L. 2006. The story of Bioglass®. *J Mater Sci: Mater Med* 17(11): 967-978.
- Jones, R.J. 2013. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta Biomaterialia* 9(1): 4457-4486.
- Brinkley, A.L. 1994. Characterization of rocky flats and oak ridge glass containing mixed wastes. Master of Science in Nuclear Engineering: Massachusetts Institute of Technology.
- Hench et al. Bioglass Coated Metal Substrate, United States Patent, 1980.
- Arstila, H. Crystallization Characteristics of Bioactive Glasses. Report 08-07, Process Chemistry Centre Laboratory of Inorganic Chemistry, Abo Akademi, Finland, 2008.
- Zhang, Z. et al. 2011. Phase equilibria in the Na₂O-CaO-SiO₂ system. *Journal of the American Ceramic Society* 94(9): 3088-3093.
- Mirhadia, B., Mehdikhanib, B. 2012. Investigation of crystallization and microstructure of Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂-Al₂O₃ bio glass ceramic system, *New Journal of Glass and Ceramics* 2: 1-6.
- Filho, O.P., LaTorre, G.P., Hench, L.L. 1996. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. *Journal of Biomedical Materials Research* 30: 509-514.
- Arstila, H., Hupa, L., Karlsson, K.H., Hupa, M. 2008. Influence of heat treatment on crystallization of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354: 722-728.
- Yelten, A. Investigation of the properties of the biomaterials produced with the three-dimensional printing technique. PhD Thesis, Istanbul University, continuing.
- Volzone, C., Stabile, F.M. 2013. Structural changes by thermal treatment up to glass obtention of P₂O₅-Na₂O-CaO-SiO₂ compounds with bioglass composition types. *New Journal of Glass and Ceramics* 3: 53-57.
- Bretcanu, O. et al. 2009. Sintering and crystallization of 45S5 Bioglass® powder. *Journal of the European Ceramic Society* 29: 3299-3306.
- Chen, X., Meng, Y., Li, Y., Zhao, N. 2008. Investigation on bio-mineralization of melt and sol-gel derived bioactive glasses. *Applied Surface Science* 255: 562-564.
- Deng, M. et al. 2013. Effects of 45S5 bioglass on surface properties of dental enamel subjected to 35% hydrogen peroxide. *International Journal of Oral Science* 5: 103-110.
- Mami, M. et al. 2008. Synthesis and in vitro characterization of melt derived 47S CaO-P₂O₅-SiO₂-Na₂O bioactive glass. *Ceramics-Silikaty* 52(3): 121-129.
- Lefebvre, L. et al. 2007. Structural transformations of bioactive glass 45S5 next term with thermal treatments. *Acta Materialia* 55(10): 3305-3313.
- Vyas, V.K., Kumar, A.S., Tripathi, H., Singh, S.P., Pyare, R. 2014. Effect of Cr₂O₃ addition on the bioactivity and physico-mechanical properties of 45S5 bioactive glass and glass-ceramic. *International Journal of Engineering Research & Technology* 3(2): 1479-1493.

Perlitin Karakterizasyonu Ve Genleşme Davranışı



Dilek Gül, Ufuk Şentürk

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
dilekgul85@hotmail.com
ufuksenturk@iyte.edu.tr

Dilek Gül 1985 İzmir doğumluyum. İlköğretim ve lise eğitimimi İzmir’de tamamladım. Celal Bayar Üniversitesi, Fizik bölümünü ikincilik derecesi ile bitirdim. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Yüksek lisansı (%100 İngilizce) başarıyla tamamladım. Yüksek lisans da cam ve seramik malzemeler üzerine çalıştım. Yüksek lisans dönemim boyunca, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezinde kısmi zamanlı çalışmam oldu ve malzeme karakterizasyonu için XRD ve XRF cihazlarıyla malzeme analiz tecrübelerine sahibim.

ÖZET

Perlit, alümina silica bazlı doğal volkanik bir camdır. Alümina silikat camların cam geçiş sıcaklığı üzerinde (yaklaşık 808-818°C) ani ısıtıldığında genişerek ekonomik olarak daha kullanışlı hale gelir. Bu çalışmada Bergama (İzmir), Avdan (Kütahya) ve Mollatepe (Erzincan) madenlerinden alınan ham perlit örnekleri karakterize edilip laboratuvar ortamında genleşme davranışları izlendi. Analizler için, amorf-kristal yapısını belirlemede XRD, kimyasal kompozisyonu için XRF, ağırlık kaybı ölçülmesinde TGA, morfolojik yapısını belirlemede SEM ve ham ve genişmiş perlitin görüntü alımı için Optik Mikroskop kullanıldı. Laboratuvar ortamında geliştirilen 600°C, 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda ve 400-500µm, 315-400µm, 200-315µm ve 160-200µm boyutlardaki perlit örnekleri sıcaklık öncesi ve sonrası saf hacimleri ve yoğunluk değişimleri ölçülüp genleşme oranları karşılaştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Perlit, genişmiş perlit, alümina silikat cam

Temperli Camlarda Gerilim Normalizasyonu Ve Cam Ev Eşyası Temperleme Üretim Sürecine Uygulanması



**A.Zeki Alimoğlu¹,
Dadal Arıburnu², Türkay Yıldız²,
Çağlar Şahin³,
Dr. A.Yüksel Soykut³,
Hakan Erdil⁴, İlker Özen⁴,
Haluk Tuğrul⁴, Erkan Latifaoğlu⁴,
Gülümser Hamzova⁴**

¹Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü

²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Cam Teknolojileri Direktörlüğü

³Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grubu Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü

⁴Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Üretim Başkan Yardımcılığı

zalimoglu@sisecam.com
dariburnu@sisecam.com
tyildiz@sisecam.com
csahin@sisecam.com
ysoykut@sisecam.com
herdil@sisecam.com
iozen@sisecam.com
htugrul@sisecam.com
elatifaoglu@sisecam.com
ghamzova@sisecam.com

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:53
©Şişecam

A.Zeki Alimoğlu İTÜ Makina Fakültesinde 1984 yılında lisans, 1987 yılında ise Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 1987 yılında Paşabahçe Cam San. Tic. A.Ş. Teknik Hizmetler Müdürlüğünde proje mühendisi olarak topluluğa katıldı. 1999 yılında CEE Temperleme Teknolojisi Geliştirme grubunda proje lideri olarak görev aldı. Döner şoklamalı, bant tipi, rulolu bant tipi olmak üzere farklı teknikte 30'a yakın temperleme hattının devreye alınmasında proje lideri ve tasarımcı olarak katkı yaptı.

Tuğrul Misoğlu ile birlikte Grup adına 'Rulolu Şoklama Ünitesine Sahip Bant tipi Cam Temperleme Sistemi' konusunda patenti mevcuttur. Cam Ev Eşyası Grubunun (CEE) toplam elektrik tüketimini %13 azaltan özgün bir teknoloji olan "Düşük Basınçlı Hava Tekniğini" geliştirdi (2004). Bu tekniğin tüm CEE Grup Fabrikalarında uygulamasında görev aldı. Yeni Savurma Section Tasarımı (2010) ve elektronik huni hareket mekanizmasına sahip "Yeni Savurma Makinası" (2012) tasarımına Proje Lideri ve tasarımcı olarak katkı yaptı.

2013 yılında Cam Ev Eşyası Grubu sıcak uç makine fanları için reform önerisini geliştirmiştir. Cam Ev Eşyası Üretim proseslerde birçok özgün enerji tasarruf projelerinin ve makine tasarım projelerinin geliştirmesine doğrudan katkı yapmıştır. CEE Grubu Geliştirme Müdürlüğünde Geliştirme Uzmanı olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Temperli soda kireç camlar 290 °C sıcaklığın üstünde tanımlanan sürelerde bekletilmesi ile temperleme gerilimleri normalize olmaya başlamaktadır. Temperleme prosesi ile cama yüklenen gerilimler, azalmakta ve camın kırılma formasyonu değişmektedir. Bu süreç gerilim normalizasyonu olarak tanımlanmaktadır. Temperli cam ev eşyası ürünlerin üretim sonrası kullanım süresi içinde nedensiz kırılma riskini minimize etmek; kırılma durumunda açığa çıkan enerjinin bir sonucu olan cam parçacıklarının çevreye saçılmasını kontrol etmek, aşırı gerilimleri dengelemek için gerilim normalizasyonu tekniği araştırılmıştır. Çalışma kapsamında 350°C-375°C-385°C-400°C-425°C sıcaklıklarında gerilim normalizasyonu şartları deneysel olarak incelenmiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde foto elastisite stress ölçümü ve CEE Temperli Ürün Kalite Kontrol İş Yöntemi kullanılmıştır.

Geliştirilen Gerilim Normalizasyon Tekniği ile cam üzerindeki aşırı gerilimler normalize olmakta, kullanım sırasında kendiliğinden kırılma riski minimize olmakta, kırılan camın çevreye saçılma etkisi azalmaktadır. Buna karşın temperleme ile cama kazandırılan termik ve mekanik direnç artışı korunmaktadır. Çalışma kapsamında in-line ve off-line gerilim normalizasyon prosesinin şartları tanımlanmış ve CEE Temperli Cam üretim prosesinde uygulanmaya başlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Tempered glass, stress relaxation, fracture pattern

Denizli Cam Fabrikası, Pres Ve Üfleme Hattı Projesi



**Özgür Evren Balcı¹,
A. Yüksel Soykut¹,
Hakan Pehlivaner²,
Mehmet Bolu², Selçuk Yılmaz²**

¹Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü
²Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Denizli Cam Sanayii ve Ticaret A.Ş.

obalcı@sisecam.com
ysoykut@sisecam.com
hpehlivaner@sisecam.com
mbolu@sisecam.com
syilmaz@sisecam.com

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:54-57
©Şişecam

Özgür Evren Balcı Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Makina Mühendisliği lisans eğitimini 1998, yüksek lisans eğitimini 2004 yılında tamamlamıştır. 1998-2004 yılları arası Arsal Otomotiv'de tasarım mühendisi, 2004 yılından itibaren Paşabahçe Eskişehir ve Rusya fabrikalarında Üretim Mühendisi ve İşletme Bakım Şefi görevlerinde bulunmuştur. 2012 yılından bu yana CEE Grubu Geliştirme Müdürlüğünde Geliştirme Uzmanı olarak görevine devam etmektedir.

ÖZET

Proje CEE grubu içerisinde el imalatı yapan Denizli Cam Fabrikası'nda, mevcut kapasitenin daha verimli kullanılarak, gerektiğinde el imalatı kalitesine yakın standartlarda ve ölçülerde otomatik üretim yapılmasına imkan verecek bir üretim hattının kurulumunu içermektedir.

DC- 2 nolu fırında bulunan, cam çubuk üretiminde kullanılan forehearthın yapısı değiştirilerek, otomatik üretim yapılabilen bir hattın kurulumu gerçekleştirilmiştir.

Yeni kurulan hat ile;

- Pres-Üfleme
- Üfleme-Üfleme
- Pres
- Enjeksiyon Pres
- Savurma
- Sabit Üfleme (dar boyunlu veya şişe tipi ürünler)
- Damla Hazırlama

Prosesleri gerçekleştirilebilmektedir.

Tek bir hatta farklı üretim tiplerinin yapılabilen olması müşterilerimizden gelecek farklı taleplere yanıt verebilmemizi sağlamış, esnek üretim kabiliyetimizi artırmıştır.

Hat, servo kontrollü, platin orifisli bir feeder, biri üfleme makinasına ön şekillendirme görevini gerçekleştiren iki adet pres istasyonu, 6 istasyonlu indeksli çalışan bir üfleme makinası, iki adet yakma istasyonu ile bir adet sabit üfleme ünitesinden oluşmaktadır.

Tercih edilecek üretim tipine göre hattın belirli üniteleri bir arada kullanılmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Pres, pres üfleme, otomatik üretim, esnek üretim

1. GİRİŞ

Denizli Cam Fabrikası CEE grubu içinde el imalatı yapan tek fabrikadır. El imalatının yanı sıra elle besleme yapılarak çalıştırılan manuel pres ve savurma tezgahları da mevcuttur. Zaman içerisinde gelişen pazar şartları nedeniyle fabrikanın mevcut kapasitesini daha etkin kullanmak, gerektiğinde üretim kalitesini düşürmeden daha yüksek miktarlı

taleplerin üretimini sağlayabilmek amacıyla mevcut fabrikada bir otomatik üretim hattının kurulması kararı alınmıştır.

Kurulacak hatta uygulanabilecek prosesler belirlenirken özellikle fabrikanın verimliliğini artıracak nitelikteki ürünler göz önünde bulundurulmuş, el imalatında üretilmesi güç olan ürünlerin üretebileceği bir hat olmasına önem verilmiştir.

2. DENİZLİ CAM FABRİKASI MEVCUT DURUM

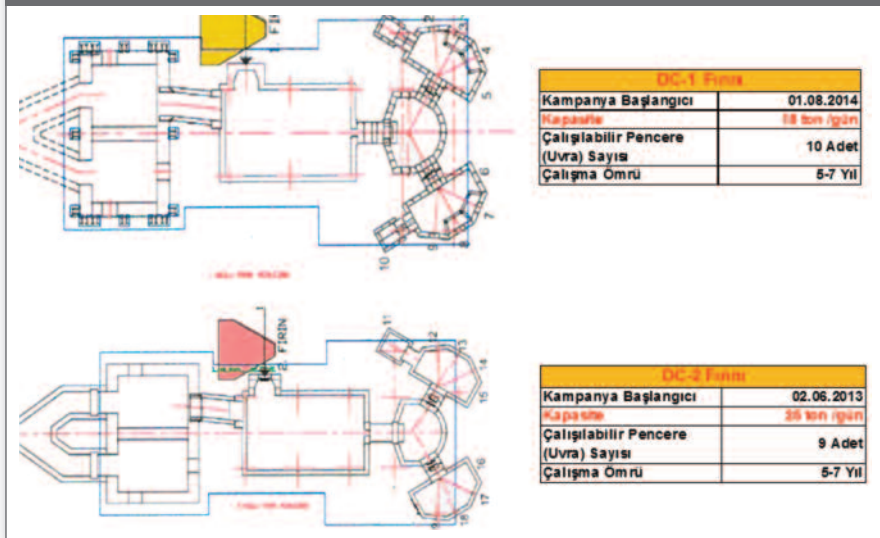
Denizli Cam Fabrikası'nda 18 ve 25 ton/gün kapasiteli iki adet Soda Camı fırınında, kendi dallarında uzmanlaşmış ekiplerce üç vardiya olarak el imalatı gerçekleştirilmektedir. Fırınlara ait çalışma havuzlarında bulunan pencerelerden pipo ile alınan

camlar kalıplar içerisinde üflenerek, veya pres kalıplarında preslenerek el imalatı gerçekleştirilmektedir. Aşağıda adları verilen 9 farklı üretim tipinde toplam 50 adet ekip çalışmaktadır.

EL İMALATI PROSELER ÇEŞİTLERİ

- Büyük Üfleme
- Orta Üfleme
- Küçük Üfleme
- Fiskalı Küçük Üfleme
- Kulplu Bardak
- Takma Ayak
- Serbest Şekil
- Mekanize
- Kristal

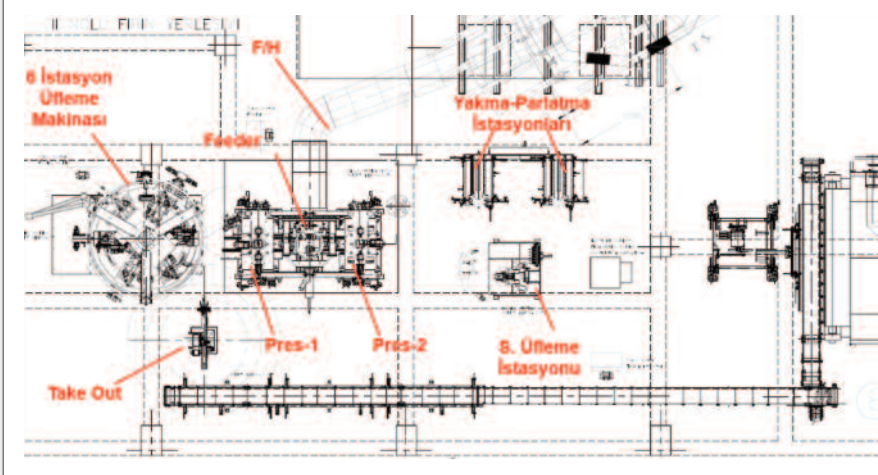
Şekil 1. DC-1 ve DC-2 Fırın Yerleşimleri



Şekil 2. Otomatik üretimi yapılması planlanan ürün çeşitleri



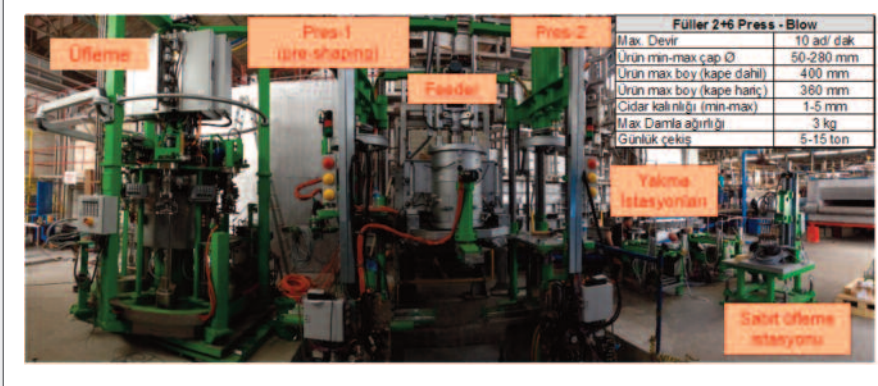
Şekil 3. Pres ve Üfleme hattı yerleşimi



Şekil 4. İşletme alanında yapılan çalışmalar



Şekil 5. Hattın kurulu görüntüsü ve teknik verileri



25 ton/gün kapasiteli DC-2 no'lu fırında bulunan cam çubuk üretimi için kullanılan F/H'nin çelik ve refrakter yapısı yenilenerek kurulması planlanan hatta uygun hale getirilmiştir.

3. OTOMATİK ÜRETİM HATTI

Otomatik üretim projesi Denizli Cam'da el imalatıyla üfleme prosesiyle üretilen karaf, vazo gibi büyük ürünlerin el imalatı kalitesinde otomatik makinada üretilebilirliği ve mevcut fırının kapasitesinin daha efektif kullanılması fikriyle ortaya çıkmıştır.

Şekil 6. Otomatik üretim prosesleri

Araştırmalar esnasında fabrikaya esnek üretim yeteneği kazandırabilmek amacıyla, ürün tiplerine tumbler ve pres ürünleri de eklenmiştir.

Belirlenmiş olan ihtiyaçlara göre yapılan görüşmeler sonucu FÜLLER Glastechnologie firması ile anlaşma sağlanmış, hattın yerleşim çalışmaları birlikte yapılmıştır.

Yapılan yerleşim çizimine uygun olarak makinaların konacağı yerler hazırlanmış ve mevcut F/H yenilenmiştir. Otomatik üretim fabrikalarında 3400-3500 mm olan cam seviyesinin Denizli fabrikasında 1950 mm olması nedeniyle feeder ve pres makinalarının bulunacağı zemin kesilerek 450 mm derinlikte bir platform inşa edilmiştir.

Fabrika binasının otomatik üretim makinaları düşünülerek inşa edilmemiş olması nedeniyle ortaya çıkan statik yetersizlikler ve transfer sorunları, yapılan müdahaleler ve zemin güçlendirme işlemleri ile aşılmış, hattın kurulumu başarıyla gerçekleştirilmiştir.

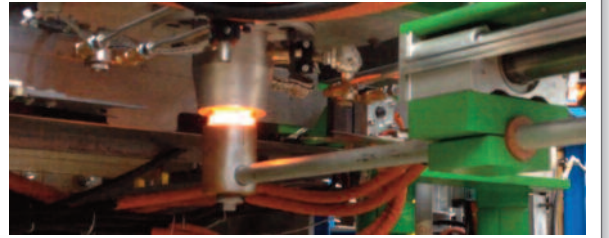
4. SONUÇ

Denizli Cam'da kurulumu gerçekleştirilen Pres ve Üfleme hattı sayesinde aşağıda belirtilen avantajlar elde edilmiştir.

- Platin orifis ve orifisteki cam akışını geçici olarak durduran hareketli su ceketini (Şekil 7) sayesinde düşük devirlerde yüksek gramajlı damla alınabilmekte, ve arıza durumlarda oluşan hammadde kaybı önlenmektedir.
- Pres istasyonları ebüşör tablalarının yatay ve dikey hareketleri sayesinde damla ebüşöre direkt ve istenen hareketle yüklenebilmektedir.
- Damla ağırlıkları maksimum %10 farklı olması ve benzer üretim hızlarına sahip ürünler olması şartıyla pres ve üfleme üretimi aynı anda yapılabilir.
- Üfleme makinasının ana base rayları üzerinde 1 mt. geri alınabilmesi (Şekil 8) sonucu iki pres istasyonunun aynı anda pres üretimi yapabilmesi sağlanır.
- Üretim makinasında bulunan düşey eksenli servo kontrol

sahip şartlandırma istasyonunda ihtiyaca göre parizona oksijenli alevle ısıtma, hava ile soğutma uygulanarak sarkmalar kontrol edilmekte; aynı esnada süflaj başlığından uygulanabilen vakum sayesinde dar boyunlu ürünlerin üretimi de sağlanmaktadır. Yapılan deneme çalışmalarında 1/7 boyun/gövde oranına sahip karaf tipi ürünler üretilmiştir.

- Pres istasyonlarının pres, enjeksiyon pres, savurma, casting ve sabit üfleme parizon üretimi proseslerinin gerçekleştirilmesi ile esnek üretim yeteneği kazanılmıştır.

Şekil 7. Orifis kapatma mekanizması**Şekil 8. Üfleme makinasının geri çekilmesi****Şekil 9. Parizon şartlandırma istasyonu**

Obje Eklenmiş Cam Ev Eşyası-Insert Glass



**O. Haluk Erdem¹,
A. Yüksel Soykut¹,
Umut Enkara²**

¹Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü
²Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Üretim Başkan Yardımcılığı
herdem@sisecam.com
ysoykut@sisecam.com
uenkara@sisecam.com

O. Haluk Erdem Lisans eğitimini ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde 1994 yılında tamamladı. 1995 yılında Paşabahçe Beykoz Fabrikasında İşletme Mühendisi olarak başlayan Erdem, 2000 yılında İşletme yüksek lisans derecesini "Üretim çizelgelemede bilgisayar kullanımının irdelenmesi: Paşabahçe Fabrikası örneği" konulu teziyle Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden aldı.

Pres üfleme ürünlerin temperleme teknolojisinin geliştirilmesine yönelik 1999 yılında başlatılan teorik ve deneysel proje çalışmasında deneysel çalışmaları yürüttü. Bu çalışmanın ilk sonucu olarak "Döner Şoklamalı Temperleme Sistemi"nin tasarımına katkıda bulundu. Bu proje sonucunda gerçekleştirilen ilk üretim hattı 2001 yılında Kırklareli Fabrikasında devreye alındı.

Cam Ev Eşyası Grubunu temperli cam ev eşyası üretiminde kendi tasarımı temperleme hatları ile dünyada en önde gelen lider üretici konumuna yükselten adımların bir çoğuna katkıda bulundu. 2004 yılında Tuzla Tezyinat İşletmesinin kuruluşunda önemli rol aldı. Çok sayıda dekor makinası satınalma, geliştirme, devreye alma çalışmasında aktif rol aldı. Şirket bünyesinde gerçekleştirilen tüm organik boyama hatlarının projelendirilmesi, tedariği ve devreye alınmasında önemli roller üstlendi.

Büyüme yatırımlarında ihtiyaç duyulan şekillendirme makineleri, tavlama ve dekor fırınları, kesme-yakma, soğuk kesme makineleri, baskı makineleri vb. teklif alma, detaylandırma, seçim süreçlerinde aktif rol aldı. Temperleme, CEE Dekorlama teknolojileri ve cam boyaları konusunda uzmandır.

ÖZET

Cam ev eşyası ürünlerin kalın dip kısmına, sıcak şekillendirme aşamasında bazı objeler yerleştirilebilmektedir. Ancak bu sıcaklıklara dayanabilen malzemeler hem şekillendirme sıcaklığına dayanabilmeli, hem de ısıl genleşme özellikleri cam ile uyumlu olmalıdır. Bu yüzden ticari uygulamalarda malzeme olarak seramik figürlerin cama eklenmesi dışında bir uygulamaya rastlanmamaktadır. Geliştirilen yöntemde oda sıcaklığında bir çok farklı malzeme, cam dibinde oluşturulan boşluğa yerleştirilir ve üzeri şeffaf bir dolgu malzemesiyle doldurulur. Uygulama sayesinde dekoratif amaçlı yahut fonksiyonel malzemeler kullanılarak bulaşık makinesi direnci olan şaşırtıcı ürünlerin üretimi mümkün hale gelmiştir.

Anahtar Sözcükler: *Obje eklenmiş cam ev eşyası, insert glass*

Boyun Soğutucu Tahrik Sistemi Uygulaması



**Zafer Erol¹, Hasan Dinç¹,
Mahmut Ferah¹, Gürcan Akyol²,
Mete Kiray², Kemal Dinçdölek³**
Şişecam Topluluğu, Düzcamlar Grup
Başkanlığı, Trakya Cam Sanayii A.Ş.
Mersin Fabrikası
zerol@sisecam.com
mferah@sisecam.com
hdinc@sisecam.com

Zafer Erol 21 Nisan 1969 yılında Niğde'nin Bor ilçesinde doğdu. Endüstri Meslek Lisesi (Torna Tesviye) bölümünden mezun olmuştur. Göreve ilk olarak 1996 senesinde Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikasında başlamış olup, 1 yıldır Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikasında Üretim Teknisyeni olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Düzcamlar fırınlarımızda boyun soğutucular özgül yakıt, kalite ve kapasite üzerinde etkili ekipmanlardan biridir. Caraskal ve balansör uygulaması ile sabitlenen; değişimi sırasında da yoğun fiziksel efor gerektiren boyun soğutucular özellikle sık renk değişimi yapılan hatlarda operasyon merkezi haline gelmektedir.

Boyun soğutucu değişimi işlemi her bir soğutucu için en az 4 kişi ile yapılabilmekte ve toplamda 1 saatten fazla sürmektedir. Boyun soğutucu derinlik ayarı ise en az 2 kişi ile yapılabilmekte ve 30 dakika sürmektedir. TM personeli tarafından tasarlanan taşıyıcı ve tahrik sistemi ile birlikte boyun soğutucu değişimi işlemi süresi yarı yarıya, boyun soğutucu derinlik ayarı ise 2 dakikaya düşmüştür. Kullanılan malzemelerde yapılan iyileştirilmeler ve sistemin tam otomatik hale getirilmesi ile birlikte kişi sayısından ve sürelerden ek tasarruf edilmesi planlanmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Boyun soğutucu

1. BOYUN SOĞUTUCULAR VE TAŞIYICI SİSTEMİ

Boyun soğutucular float fırınlarında boyun bölgesi girişine cam akışına dik olarak karşılıklı yerleştirilen, üretilen camın tonaj-rengine bağlı olarak farklı batıklıklarda kullanılan ve ergitme havuzundaki geri dönüş akımlarının rejimini etkileyen su soğutmalı ekipmanlardır.

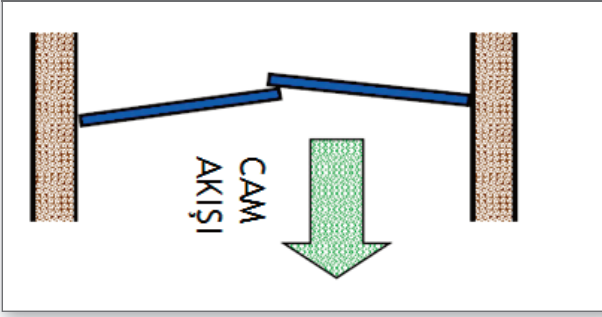
Boyun soğutucu batıklığı fırın içi akımların rejimi, sıcak noktanın pozisyonu, harman pozisyonu, logların durumu, birim yakıt tüketimi, homojenite, fırın-dinlendirme taban sıcaklıkları, maksimum tonaj, şerit kalitesi gibi birçok parametre üzerinde etkilidir.

Bunların dışında renk geçiş süreleri üzerinde en etkili parametrelerden biri boyun soğutucu batıklık değişimlerinin zamanlamasıdır. Renksiz üretimi yapan hatlarda soğutucu değişimi gerekmezken sık renk geçişi yapılan hatlarda yılda 8-10 kez değişim gerekebilmektedir.

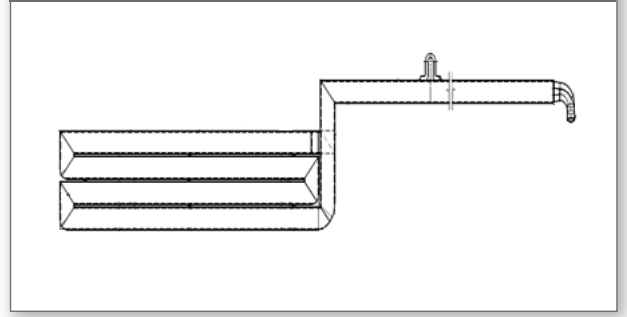
Klasik taşıyıcı sistemde caraskal ve balansör yardımıyla soğutucu sabitlenmektedir. Ancak değişim işlemi yoğun fiziksel efor gerektirmektedir ve zaman almaktadır.

*Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:59-61
©Şişecam*

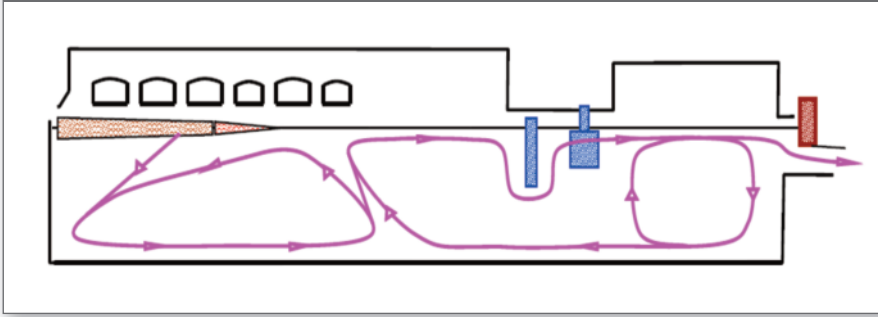
Şekil 1: Temsili BS Yerleşimi Görüntüsü



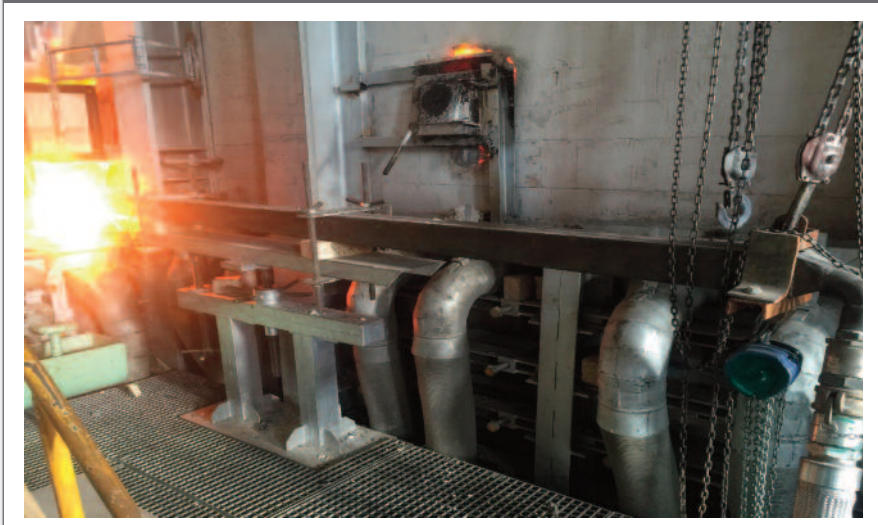
Şekil 2: Boyun Soğutucu Teknik Çizimi



Şekil 3: Float Fırını Kesiti ve Boyun Soğutucularının Fırın İçi Akımlara Etkisi



Resim 1: TR3 Fırını Boyun Soğutucu Taşıyıcı Sistemi



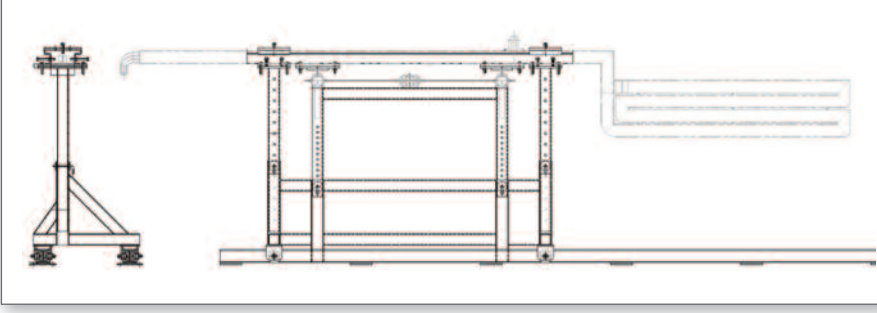
2. YENİ NESİL BOYUN SOĞUTUCU TAŞIYICI SİSTEMİ

Boyun soğutucu tahrik sistemi değiştirme-kaldırma işlemlerinin balansör ve caraskal ile manuel olarak yapılması yerine motorlu tahrik gerçekleştirilmesi amacıyla Trakya Cam Sanayii A.Ş. Mersin Fabrikası Fırın-Harman Şefliği teknisyenleri tarafından dizayn edilmiştir.

İlk deneme soğuk tamir sonrası TR4 fırınında yapılmıştır. Cam çekişinden itibaren 2 ay süre ile taşıyıcı sistem kullanılmıştır. Soğutucu batıklıklarının değişiminde kriko ve elektrik motoru kaynaklı herhangi bir sorunla karşılaşmamıştır.

Eylül ayı içerisinde gerçekleştirilen boyun soğutucu değişimi

Şekil 4: Yeni Nesil Boyun Soğutucu Taşıyıcı Sistemi



Resim 2: Yeni Nesil Boyun Soğutucu Taşıyıcı Sistemi



operasyonunda taşıyıcı sistem üzerinde gelişime açık detaylar belirlenmiştir.

Devredeki soğutucuların dışarıya alınması işleminin hızlı ve pratik şekilde yapılabilmesi için taşıyıcı sistem tasarımında yapılması gereken revizyonlar belirlenmiş ve geçici olarak eski sisteme geçilmiştir.

Revizyonların tamamlanmasının ardından sık renk geçişi yapılan TR3 hattında yeni uygulamaya geçilecektir.

3. SONUÇ

Hâlihazırda kullanılan sistem ile boyun soğutucu batıklıklarının değişimi 2 personel ile yaklaşık 30 dakika sürmektedir. Soğutucu değişim operasyonu ise 8 kişilik kalabalık bir ekiple yaklaşık 2 saat sürmektedir.

Yeni uygulamada batıklık değişimi 1 personel ile birkaç dakikada yapılabilmektedir. Değişim operasyonunun ise daha az sayıda personel ile 1 saatten kısa sürede tamamlanacağı öngörülmektedir.

Sistemin önemli avantajlarından birisi rijit yapısı sayesinde soğutucu paralelliğinde sorun yaşanmamasıdır. Öte yandan iş güvenliği ve işçi sağlığı açısından da fiziksel efor gereksinimini minimuma indirdiği için ciddi avantaj sağlamaktadır.

Chemically Processed Inorganic Nanostructures For Energy And Health Applications



Sanjay Mathur

University of Cologne, Inorganic
and Materials Chemistry
sanjay.mathur@uni-koeln.de

Sanjay Mathur is the Director of the Institute of Inorganic Chemistry at the University of Cologne in Germany. He is also the Director of the Institute of Renewable Energy Sources at the Xian Jiao Tong University, Xian, China and a World Class University Professor at the Chonbuk University in Korea. He also holds Visiting Professorships at the Central South University, China and National Institute of Science Education and Research, India.

His research interests focus on application of nanomaterials and advanced ceramics for energy technologies. He holds ten patents and has authored/ co-authored over 400 original research publications and has edited several books. He is a Titular Member of the International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC) and a member of the ISO Technical Committee on Nanotechnologies. He serves as the Editor for Journal of Electroceramics, and as the Principal Editor of J. Mater. Research. He is also an Associate Editor for International Journal of Applied Ceramics Technology, International Journal of Nanoscience and Nanomaterials. He is also on the Editorial Boards of journals International Journal of Nanotechnology, Materials, Journal of Ceramic Science and Technology, and NanoEnergy.

He is an Academician of the World Academy of Ceramics and Fellow of the American Ceramic Society. He also acts as the “International Ambassador” of the University of Cologne. He is the recipient of the Global Star and Bridge-Building awards of the American Ceramic Society, Lee Hsun award of the Chinese Academy of Science and Surface Innovator Award of the global company AkzoNobel. He is a member of the Advisory Board of the Federation of German Materials Science (DGM) and also serves on the Board of the German Chemical Industries Network CHEMCOLOGNE. He is appointed on the Review Advisory Panel of the CSIR, South Africa and also serves as International Advisor to Korean Institute of Industrial Technology (KITECH), Incheon, Korea and Vice-President of the Thin Film Society, Singapore.

ABSTRACT

Chemical nanotechnologies have played, in the past few decades a major role in the convergence of life, physical and engineering sciences leading not only to simple collaboration among the disciplines but to a paradigm shift based on true disciplinary integration. The successful synthesis, modification and assembly of nanobuilding units such as nanocrystals and wires of different materials have demonstrated the importance of chemical influence in materials synthesis, and have generated great expectations for the future. Implications of chemistry as an innovation motor are now visible for knowledge leap forward in various sectors such as materials engineering for energy, health and security.

Materials chemistry mostly housed at the universities and academic research institutions

has delivered tremendous knowledge leap in the domain of functional materials but in the absence of proper validation of new materials for possible device application their commercial uptake is severely limited.

Inorganic nanostructures inherit promises for substantial improvements in materials engineering mainly due to improved physical and mechanical properties resulting from the reduction of microstructural features by two to three orders of magnitude, when compared to current engineering materials. This talk will present how chemically grown nanoparticles, nanowires and nanocomposites of different metal oxides open up new vistas of material properties, which can be transformed into advanced material technologies. The examples will include application of superparamagnetic iron

oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging (MRI) and drug delivery applications, vapour phase synthesis and electrospinning of nanowires for application as electrode materials and in PEC water splitting reactions (solar hydrogen production). A novel sensing concept based on the integration and correlation of complementary functionalities originating from multiple junctions in a singular nanostructure to palliate the current issues in gas sensor technologies such as low power consumption, low operating temperature and cost effective production will be elaborated. Finally, the current challenges of integration of nanomaterials in existing device concepts will be discussed.

Keywords: *Nanostructures*

Fabrication Of The Ultrastable ZnO QD's For The Hybrid Nanomaterial Applications



Osman Arslan¹, Sanjay Mathur²

¹Bilkent University, National Nanotechnology Center (UNAM)

²University of Cologne, Inorganic and Material Chemistry Department
arslan@unam.bilkent.edu.tr
arslan@unam.bilkent.edu.tr

Osman Arslan was born in Manisa, Turkey in 1980. He has completed his Bachelor (2001) and Master (2004) studies about 'Nanocomposites and Functional Surface Coatings' in Akdeniz University, Chemistry Department under the supervision of Prof. Ertugrul Arpac. In 2006 he has joined to Inorganic Chemistry Institute-TU Graz to collaborate with Prof. Christoph Marschner in different projects related to the Molecular Substructures of Silicon and Production of the Cyclic and Linear Silicon Molecules. Later, he has joined to Inorganic and Material Chemistry Institute-University of Cologne (2009) to complete his Ph.D. studies (2013). During his Ph.D. thesis, he focused on the Hot Injection and Thermal Decomposition Methods for the Anisotropic Nanoparticles/Quantum Dots, Functional Surface Coatings from Designed Hybrid Materials, Nanoparticles, Visible Light Photocatalysis and Plasmonics, Nanotoxicity, Silane Coupling Agents and Silicon Nanocomposites, Biodegradable Polymers, Polymer-Particle Nanocomposites, Electrospinning and Energy Applications of the Nanomaterials. He returned to Bilkent University (2015), National Nanotechnology Center (UNAM) for a Tubitak Project aiming to fabricate 'Hybrid, Electrospun, Cyclodextrin and Polymer based Nanofibers Decorated with Metallic and Metal Oxide Nanoparticles for Material Applications.' and keeps on his studies with Prof. Tamer Uyar.

ABSTRACT

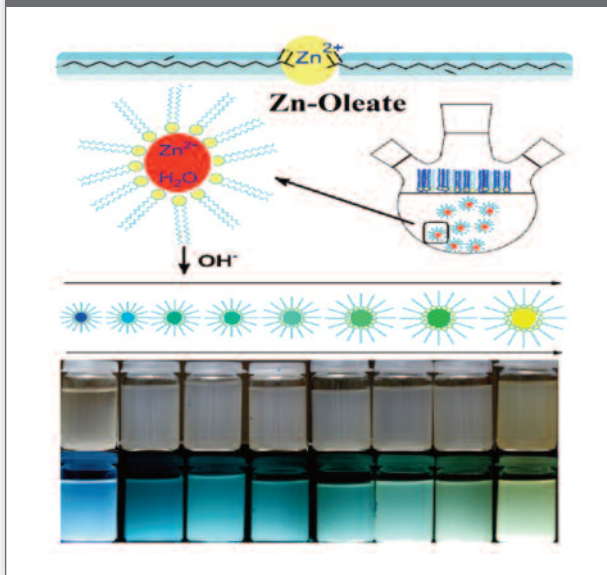
Ultrastable and surface capped, visible light emitting ZnO quantum dots (QDs) have been synthesized by a modified sol-gel method and examined for fabrication of large-scale synthesis. Surface chelation with different molecules and their implications on particle growth were investigated by comprehensive NMR experiments and photoluminescence measurements. High-resolution electron microscopy and X-ray diffraction confirmed the high crystallinity and well-dispersed character of ZnO QDs. Investigated ZnO nanocrystals were found to be suitable for phase transfer synthesis (non-polar to polar dispersion medium) even after prolonged storage times that was verified by unchanged visible light emission. Surface ligand gallery for the growth and emission control was investigated. Results clearly showed that absorption wavelength could be tuned by adjusting the nucleation kinetics and upon anchoring bulky ligands that provided control over surface defects responsible for optical (visible) properties. In addition to that nanotoxicity of the ZnO QD's can be controlled by varying the surface chemistry as probed by different cell interactions. Obtained QD's can be used in different applications such as sensing, surface coatings, solar applications, theranostics or bionanomaterials as verified by various investigations.

Keywords: ZnO QD's, Surface modification, optical materials, hybrid coatings

1. INTRODUCTION

Visible emission in ZnO nanostructures and its defect- and size-dependent photoluminescence properties have triggered great spurt of activities in the last years [1-2]. Among them ZnO QD's has a very special role. Metal chalcogenide quantum dots (CdSe, CdS, CdTe. etc.) were the subject of more intense investigations due to their high quantum yields and controllable emission properties manifesting distinct size-property relationship.

Figure 1: Synthesis of the ultrastable, visible light emitting ZnO QD's by engineering surface characteristics



But as a wide-band semiconductor, ZnO, has limited suitability for visible light absorption and emission, but its availability and functional implications in various fields such as transparent conductive oxides, light absorbers and photocatalysts has sustained the interest in its synthesis and modification. Therefore long time stable ZnO QD fabrication arised as an aim for the last decades [3-4].

Controlled generation of surface defects in ZnO nanocrystals and their modulation by organic surface chelators has been demonstrated to endow broadband emission throughout most of the solar spectrum. Radiative recombination of the conduction band electron/valence band hole and its direct association with the UV absorption points out that UV absorption in ZnO nanocrystals exhibits confinement effect. Strikingly, ZnO quantum dots synthesized by the sol-gel method and other methods tend to aggregate due to the weak surface engineering and ripen in the solution already at

ambient conditions evident as a gradual red-shift in the fluorescence spectra[5-8].

To solve the problem herein, we are presenting a fine surface engineering (Figure 1) of the ZnO QD's providing ultrastability and wide range utilization even after storing long time periods without aggregation or visible light emission shift.

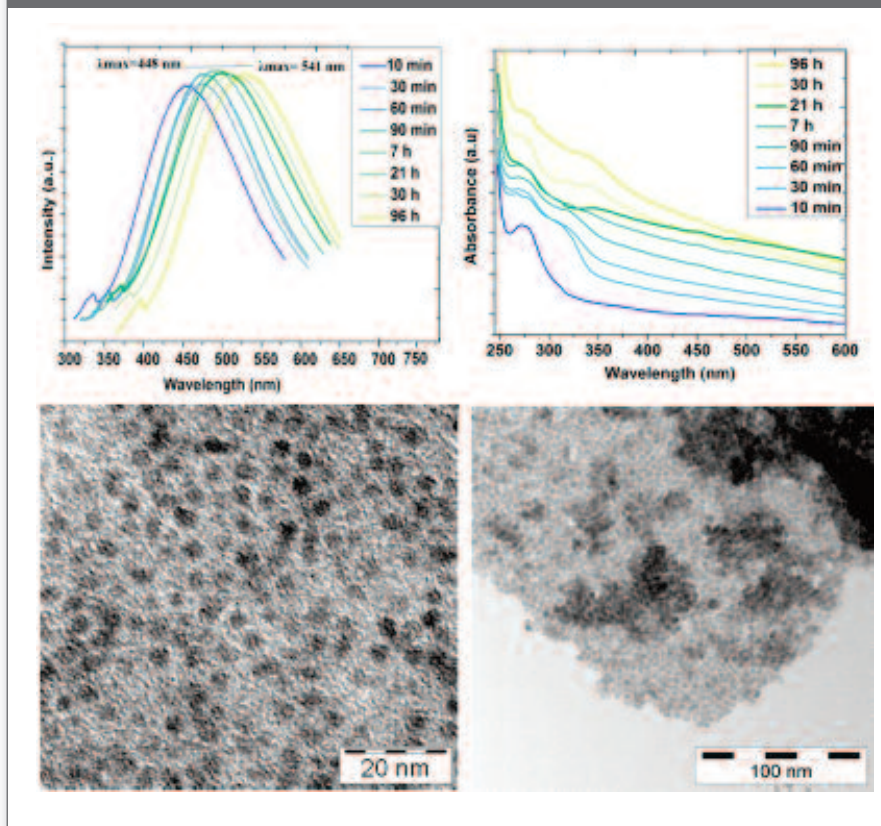
2. CHARACTERIZATION

Particle size and distribution in ZnO QDs were investigated on a TEM (LEO 912 Omega, Zeiss, Oberkochen, Germany) operated at 120kV with zero loss conditions. The energy-filtered electron micrographs were recorded with a high-speed scanning camera (sharp: eye, 2048 x 2048 pixels, TRS, Moorenweis, Germany) under remote control using the image acquisition system (iTEM, Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Münster, Germany). The powder X-ray diffraction (XRD) patterns of as-synthesized and thermally treated ZnO QDs were measured with a STOE-STADI MP vertical system in transmission mode using Cu K α ($\alpha=0.15406$ nm) radiation. UV-Visible and photoluminescence measurements were carried out using Perkin-Elmer Lambda 950 and Yvon-Horiba FluoroMax-3, respectively. Surface morphology of the QD layer and EDX analysis were acquired by Nova Nano SEM 430 on silicon substrates, which were ultrasonically cleaned in an acetone bath before use. The surface and atomic composition of fibers was performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Scientific). XPS spectrums have been obtained by a flood gun charge neutralizer system equipped with a monochromated Al K- α X-ray source ($h\nu=1486.6$ eV) from 400 mm spot size on the nanocrystals. Wide energy survey scans have been recorded between 0–1360 eV binding energy range, at detector pass energy of 200 eV and with energy step size of 1 eV. High resolution spectra was obtained at pass energy of 50 eV and with energy steps of 0.1 eV for each atom.

3. RESULTS and DISCUSSION

Surface engineered ZnO QDs were prepared by decomposition of Zn precursor which was prepared previously[9]. In a typical synthesis Zinc precursor, was dissolved in an alcohol mixture (50:50, v/v) and LiOH.H₂O or NaOH solution was introduced under vigorous stirring conditions. Temperature variatons can be controlled as one

Figure 2: PL and UV evolution of the surface engineered ZnO QD's and some examples of the surface engineering by TEM investigation



of the most important actors for the formation. The resulting milky solution was refluxed for the desired time ranges under nitrogen atmosphere to obtain suspensions of ZnO QD's. Aliquots were collected at different time intervals (10, 30, 60, 90 minutes and 7, 21, 30, 96 hours) to investigate the photoluminescence behavior and to record the particle size evolution by optical absorption spectra. Similar synthesis procedure was applied for the swift synthesis of blue and green emitting ZnO QD's whereby concentration, temperature, precursor and reflux rates were varied. The as-prepared ZnO QD's were precipitated out by adding hexane to the reaction mixture and subsequently washed with water, ethanol and acetone and dried in vacuum for 6h at 90 °C. Photoluminescence and UV absorption evolution of the as-synthesized ZnO QD's together with the TEM images of the ZnO QD's obtained via different complexing agents were shown in Figure 2.

Engineering on the surface functionalization provides various advantages[10]. For example during the reflux time if time

arranged to to 90 minutes and temperature was lowered blue or green-cyan emission rates were observable. In addition to that if Zn: base ratio was varied into 1:2 faster hydrolysis condensation reactions were observed Figure 3. In these images blue emitting QD's show $\lambda_{max}=442$ nm and green was $\lambda_{max}= 502$ nm. For comparison sake, if lower alkyl chain was used as a protecting agent, large agglomerations were observed as seen in Figure 2.

X-ray diffractograms (Figure 4) were used to characterize the size and crystallinity of the surface modified znO QD' s. Results indicated very small grain size of the ZnO QDs, while sharpening of peaks was observed in samples heat-treated at 200°C as confirmed by TEM images of the samples before and after heat treatment.

Peak broadening in XRD spectra of the QD's is attributed to the very small grain size of the ZnO QD's. In the case of long alkyl chains for the surface of the ZnO QDs, heat treatment do not cause morphological or shape variation TEM

Figure 3: Visible light emission characteristics of the blue, cyan, green, orange emitting ZnO QD's

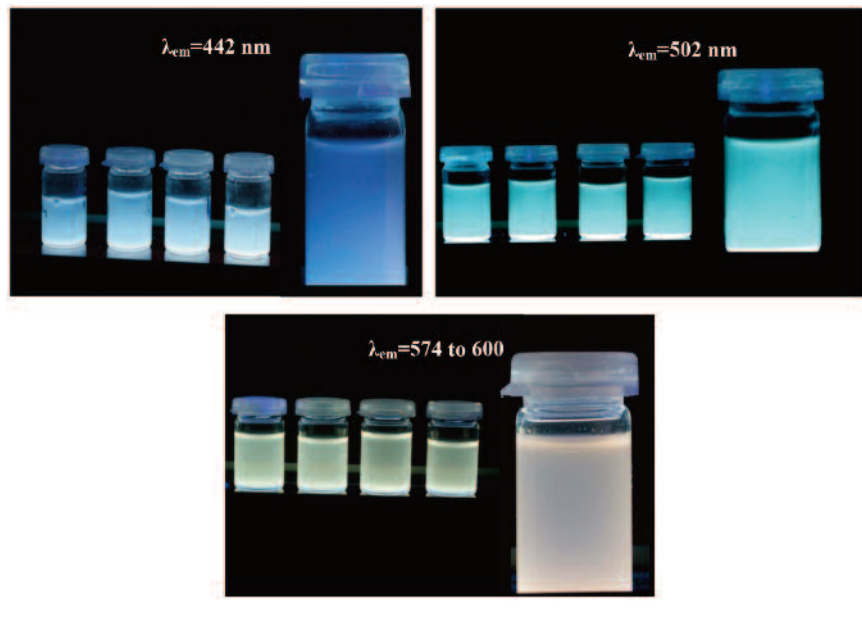
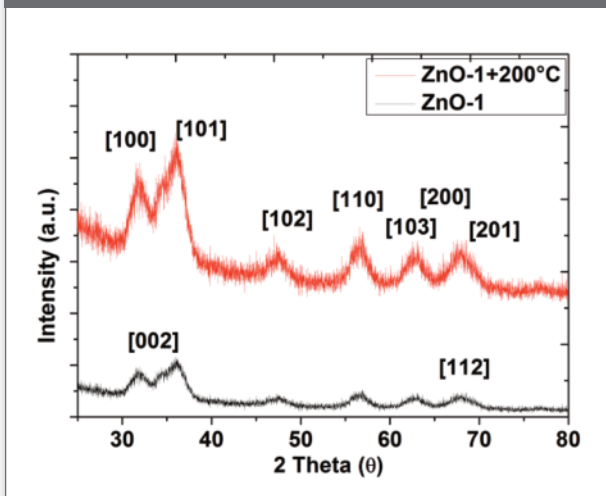


Figure 4: X-Ray diffraction of the as-synthesized and heat treated ZnO QD's



investigation after the heat treatment depicted the spherical morphology with a predominant narrow size distribution. These values can be compared in the Table 1. As seen increasing size also resulted with increasing visible light emission maxima.

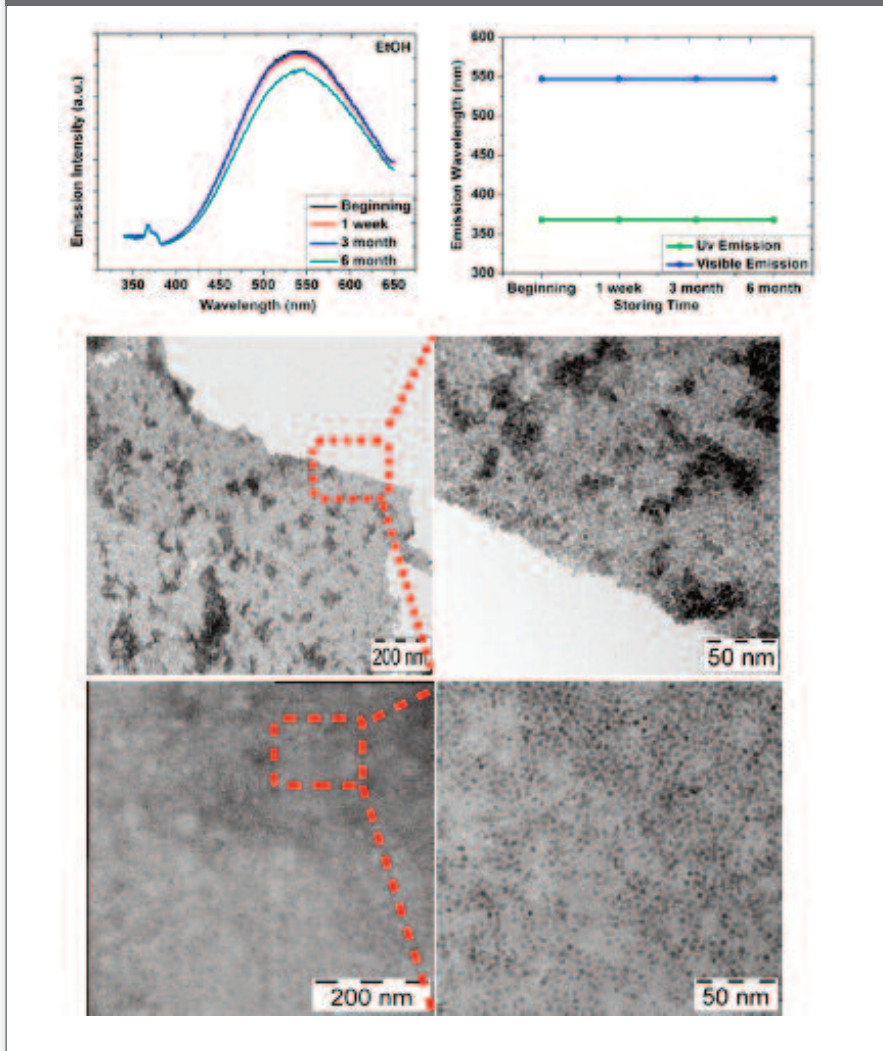
Remarkably, the suspensions of the surface engineered ZnO QDs showed visible emissions of same intensity even after several months (Figure 5). This can be seen in the TEM images even after long storing periods. Spectral position of the visible light emission maintained its original value but since

Table 1: Calculated sizes of the long alkyl modified ZnO QD's from different methods a) Obtained from UV-Vis absorption b) Obtained from effective mass model model ($m_e = 0.26 m_0$, $m_h = 0.59 m_0$, m_0 is the free electron mass, $\kappa = 8.5$, and $E_{g,bulk} = 3.3$ eV) c) From UV-Vis absorption

Synthesis Time	Size ^(a) (nm)	Size ^(b) (nm)	Band Gap ^(c) (eV)	Visible Maxima (eV)	UV Maxima (eV)
10 min	---	---	---	2.76	3.72
30 min	2.08	2.52	3.60	2.63	3.56
60 min	2.20	2.74	3.58	2.62	3.51
90 min	2.20	2.74	3.58	2.62	3.51
7 h	2.33	2.93	3.41	2.46	3.35
21 h	3.08	3.81	3.34	2.40	3.17
30 h	3.19	3.94	3.22	2.35	3.14
96 h	3.30	4.13	3.01	2.29	3.08

EtOH solutions can cause small surface variations, intensity was slightly reduced. Investigated TEM images clearly showed that short alkyl chains for the surface protection of the ZnO QD's was not able to keep (Figure 5) the QD's separate. Agglomerated QD's causes shift in the spectral emission value since QD's attach to each other and theoretically QD size increases causing a shift in the emission

Figure 5: Ultrastability of the surface engineered ZnO QD's as evidenced by PL spectroscopy b) Short c) long alkyl groups for the surface protection of the ZnO QD's



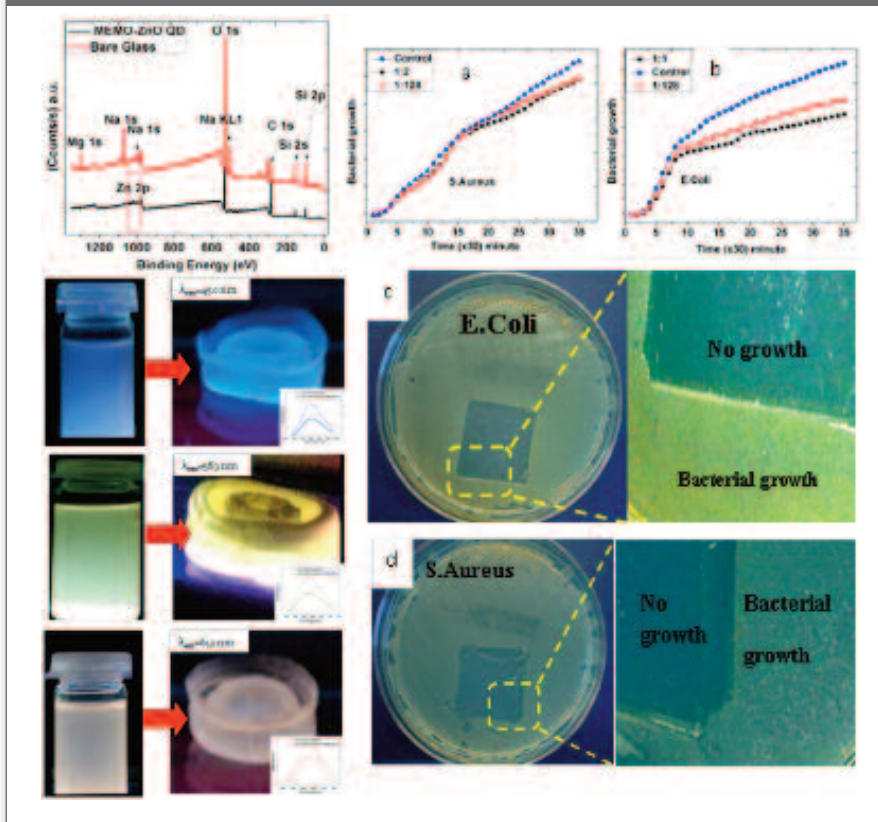
values. Hence, when green light emitting but short alkyl modified QD's are prepared, storing experiments resulted with huge agglomerations as TEM iamges also unveiled.

Absence of the hexane, alcohol, OH- or water in the final material is vitally important for stability of QDs during storage since their presence induces agglomeration due to hydrogen-bonding ultimately causing spontaneous growth manifested in the shift in the visible emission band. The amount of the surface modifying agents can be detected by different techniques such as FT-IR, Raman, TGA or NMR measurements. It is known that, due to the chemical nature some ligands tend to attach physically onto the QD's but these ligands can be removed easily by simple washing processes. Especially TGA method can define the amount of physically

attached ligands on the ZnO QD's. In low temperatures till 150-200 °C these ligand will remove the surface. By FT-IR technique, some specific shifts for the selected functional groups must be observed.

Surface engineered ZnO QD's can be used in many different application as revealed in Figure 6. As stressed before, agglomeration problem can be solved by the surface modification which provides hydrophobic modification on the QD surfaces. In addition to that, since ligands are interchangeable hydrophobicity can be transformed into hydrophilicity by more soluble ligands. Generally mentioned this process is called as phase transfer reaction. Since apolar solvents are more suitable for the dispersion of the hydrophobic modified QD's, surface must always be

Figure 6: a) XPS investigation of the ZnO containing antibacterial formulation b) antibacterial tests for the hybrid nanocomposite structures c) Visible light emitting hybrid nanocomposite plastics



modulated since theranostic and biological investigations require water soluble or dispersible QD's to be used[9]. XPS investigation together with antibacterial tests clearly showed the antibacterial UV curable hybrid nanocomposites can be prepared by these surface engineered ZnO QD's.

After the phase transfer reactions, QD surfaces become water compatible and due to the functional –OH groups on the QD surfaces, sol-gel chemistry acts as a suitable method for the hybrid nanocomposite formulations. From this viewpoint, it is possible to prepared hybrid nanocomposite structures as flexible glasses which emits visible light or by the incorporation into a UV polymerizable matrix QD's can act as antibacterial agent as shown in Figure 6.

4. CONCLUSION

In summary, a facile method for the preparation of the highly luminescent, hydrophobic and surface engineered ZnO QDs with highly efficient visible emission and ultrastable storage behavior even after several months storing is reported. Investigations show that these QD's are suitable for the

nanomaterial applications in their pristine or surface modified form. Visible emission properties can be controlled by chelation of various surface ligands to produce different emission features. In addition, potential phase-transfer reactions can be used for the hybrid flexible plastic or antibacterial nanomaterial fabrication as presented.

5. REFERENCES

1. Alivisatos A.P., (1996) Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots Science, 933, 271
2. Liu, C.H., Zapfen, J.A., Yao, Y., Meng, X. M., Lee, C. S., Fan, S. S., Lifshitz, Y., Lee, S. T., (2003) High Density, Ordered Ultraviolet Light Emitting ZnO Nanowire Arrays, Adv. Mater.,15, 838
3. Spanhel, L., Anderson, M.A., (1991) Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids J. Am. Chem. Soc.,113,2826
4. Meulenkamp, E. A., (1998) Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles J. Phys. Chem. B, 102, 5566

-
5. Fu, Y., Du, X., Kulinich, S.A., Qiu, J., Qin, W., Li, R., Sun J., Liu, J., (2007) Stable Aqueous Dispersion of ZnO Quantum Dots with Strong Blue Emission via Simple Solution Route, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 16029.
 6. Abdullah M., Shibamoto, S., Okuyama, K., (2004) Synthesis of ZnO/SiO₂ nanocomposites emitting specific luminescence colors *Opt. Mater.*, 26, 95.
 7. Xiong, H.M., Wang, Z.D., Xia, Y.Y., (2006) Polymerization Initiated by Inherent Free Radicals on Nanoparticle Surfaces: A Simple Method of Obtaining Ultrastable (ZnO) Polymer Core-Shell Nanoparticles with Strong Blue Fluorescence *Adv. Mater.*, 18, 748
 8. Arslan, O., Singh, A.P., Belkoura, L., Mathur, S., (2013) Cysteine-functionalized zwitterionic ZnO quantum dots, *J. of Materials Research*, 28, 1947
 9. Arslan, O., Belkoura, L., Mathur, S., (2015) Swift synthesis, functionalization and phase-transfer studies of ultrastable, visible light emitting oleate@ZnO quantum dots *Journal of Materials Chemistry C* 3 (45), 11965-11973
 10. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., Kumar, R., (2013) Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites A review *Progress in Polymer Science* 38, 1232-1261

Magnetron Sputter Deposition Of Vanadium Dioxide Thin Films On Various Substrates For Thermochromic Applications



**Hüriyet Yüce¹, Mehtap Köklü²,
Lütfi Özyüzer¹, Gülnur Aygün¹**
¹Physics Department, İzmir Institute of
Technology
²Teknoma Technological Materials Ltd.
hurriyetyuce@iyte.edu.tr
mehtapkoklu@gmail.com
lutfiozyuzer@iyte.edu.tr
gulnuraygun@iyte.edu.tr

Hüriyet Yüce lisans derecesini 2011 yılında Balıkesir Üniversitesi Fizik bölümünden almıştır. Yüksek lisansını 2015 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde "Miknatıssal Saçırma Tekniği ile Bityütülen Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Karakterizasyonu" tez başlığı ile tamamlamış olup, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünün doktora programında eğitimine devam etmektedir.

ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO₂) exhibits metal-insulator transition (MIT) at ~68°C which infrared (IR) transmission drops up to ~ 50% [1,2]. This is important application for thermochromic windows that saves energy in office or home. At lower temperature than MIT temperature (TMIT), VO₂ shows insulator properties with its monoclinic crystal structure. However, at higher temperature than TMIT, VO₂ becomes metallic with its tetragonal crystal structure. During MIT, the resistivity of VO₂ decreases an order of four. Therefore, the optical and electrical properties of this material vary depending on the temperature. As using these properties, VO₂ thin films play an important role on thermochromic window applications.

In this work, VO₂ thin films were deposited on c-Al₂O₃ and fused silica substrates by dc magnetron sputtering technique. In order to obtain a good crystal structure, substrates were heated up to 550°C. Also, substrates were rotated for providing surface homogeneity during deposition. Grown VO₂ thin films were characterized by Raman microscopy and UV-VIS-NIR spectrometer at different temperatures. In addition, electrical measurements were carried out depending on temperature. According to analysis results, the change in resistivity of VO₂ at TMIT was around 104, and the change in near-IR transmittance was nearly 50%. Room temperature dependence of IR transmission could be applied to windows. Therefore, during summer time, 50% of IR light cannot pass through the window. During the winter, it transmits IR light and reach up to room temperature.

*This research is partially supported by TÜBİTAK (Scientific and Technical Research Council of Turkey) project number 113F349.

References

1. D. Ruzmetov et al, J. Appl. Phys. 107, 114516 (2010)
2. M. Jiang et al, Thin Solid Films 562, 314 (2014)

Keywords: Thermochromic, VO₂, magnetron sputtering, thin film

Metal Çekirdekleştiricinin Ag İnce Filmlerin Elektrik, Optik Ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi



Nihan Akın Sönmez¹,
Buse Cömert¹,
Halil İbrahim Efkeri¹,
Seniz Türküz²,
Süleyman Özçelik¹

¹Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi

²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Kaplama Teknolojileri Direktörlüğü
nihanakin@gazi.edu.tr
busecmrt@gmail.com
halilibrahimefkeri@gmail.com
sturkuz@sisecam.com
sozcelik@gazi.edu.tr

Nihan Akın Sönmez Esnek ve katı alttaşlar üzerine ZnO tabanlı ince filmlerin geliştirilmesi, ZnO-UV dedektör üretimi kapsamlı doktora çalışmasını 2015 yılında Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü'nden tamamladı. 2011 yılından bu yana, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde araştırmacı olarak çalışmaktadır. Literatürde SCI kapsamlı dergilerde 10'dan fazla yayını olan araştırmacı, yarıiletken malzemelerin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve bu malzemelere dayalı prototip elektro-optik aygıt üretimi konularında ar-ge çalışmaları yapmaktadır.

ÖZET

Spektral olarak seçici saydam kaplamalar enerji verimli cam üretimi için büyük öneme sahiptir. Düşük yayıcı (DY) malzemeler binaların hem optik geçirgen (saydam) hem de geçirgen alanlarında enerji kullanımını azaltıcı olarak kullanılmaktadır. DY kaplamalar genellikle metal-oksit (M-O) katmanlar arasına ince bir metal filmin sandviçlenmesi şeklinde geliştirilmektedir. Düşük yayıcılık ve yüksek KÖ yansıtıcılık metal katmanın direnci ile doğrudan ilgilidir. Görünür bölge geçirgenliğini ve KÖ yansıtıcılığı maksimum yapabilmek için, yüksek iletkenliğe sahip çok ince metal film üretimi başarılmalıdır. Metal film olarak Cu, Au ve Ag gibi metaller kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde en yaygın kullanıma sahip olan Ag metalidir. Bir çok metale benzer şekilde, gümüş cam gibi amorf yüzeyler üzerinde adacıklı yapıya sahip olarak büyüme probleminde sahiptir. Atomik kümeleşmeyi minimuma indirebilecek önlemleri olarak, çok ince (<10 nm) Ag katmanının film sürekliliğinde elde edilebilmesi önemlidir. Ag ve M-O arasına çok ince çekirdekleştirici bir metal filmi kaplanması Ag'nin oksitlenmesi nedeniyle oluşacak iletkenlik kaybını ve arayüzey taşıyıcı saçılmasını azaltacağı gibi <10 nm kalınlıklı Ag'nin film oluşturma kalitesini de artırmaktadır. Bu çalışmada, cam üzerine M-O olarak Al:ZnO (AZO) tabakası eş-püskürtme tekniği ile kaplandı. Cr, Mo, Ni, Nb, Pt, Ti metalleri (<1 nm kalınlıkta), Ag/AZO arasına çekirdekleştirici olarak kullanıldı. Geliştirilen Ag/metal/AZO/cam ince film kaplamaların elektriksel, optik ve morfolojik özellikleri incelenerek çekirdekleştirici metal etkisi araştırıldı. Nb ve Ti çekirdekleştiricinin, Ag ince filmlerin hem morfolojik hem de elektro-optik karakterlerini iyileştirdiği görüldü.

Teşekkür: Bu çalışma, TÜBİTAK 1511-Enerji-2013-Ev-03-1130233 (ŞİŞECAM); 2011K120290 ve 2016K121220 (Gazi Üniv.) nolu projelerle desteklenmektedir.

Anahtar Sözcükler: Ag ince film, metal-çekirdekleştiriciler, AZO, püskürtme, cam

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:72-76
©Şişecam

1. GİRİŞ

Isı ve güneş enerjisi kontrolü sağlayan düşük emisyonlu camlar, enerji tasarrufuna ve

çevrenin korunmasına sağladığı katkı ile vazgeçilmez ürün konumuna gelmiştir. Cam üreticileri, güneş enerji kazancını ve geçirgenlik kayıplarını birlikte değerlendirerek net enerji tüketimini dikkate alır. Günümüzde, kullanılan toplam enerjinin yaklaşık %40'ı binalarda harcadığı değerlendirilmektedir. Avrupa Birliği, genel olarak ısıtma ve soğutma için binalarda kullanılan enerjiyi 1990 yılına oranla 2020 yılında %20 ve 2050 yılında %50 oranında azaltmayı hedeflemiştir [1]. Güneş enerjisinin yaklaşık %48'inin yakın kızılötesi spektral bölgede (700-2500 nm) olduğu dikkate alındığında, bu spektral bölgeyi yüksek oranda yansıtan camlar enerji verimli olarak adlandırılmaktadır. Güncel teknolojiye cam ve benzeri optik geçirgen yüzeylerin düşük yayıcı özelliğe kavuşturulması, yüzeyleri üzerine yüksek iletkenliğe sahip metal ince filmlerin kaplanması ile gerçekleştirilmektedir. İnce metal filmler, genel olarak, cam üzerinde iki dielektrik arasına sandviçlenerek oluşturulur; üstteki dielektrik görünür ışığın yansımalarını azaltma, alttaki ise cam yüzeyine metalin tutunmasını kolaylaştırma rolüne sahiptir [2-4].

Görünür bölge geçirgenliğini maksimum ve KÖ geçirgenliğini minimum yapabilmek için, yüksek iletkenliğe sahip çok ince metal film üretimi başarılıdır. İnce metal filmler içerisinde en yaygın kullanıma sahip olan Ag metalidir. Ancak bir çok metale benzer şekilde, Ag de cam gibi amorf yüzeyler üzerinde kümeleşerek adacıklı yapıda büyüme göstermektedir. Bu nedenle, atomik kümeleşmeyi minimuma indirebilecek önlemleri alarak, çok ince (< 10 nm) Ag katmanının film sürekliliğinde elde edilebilmesi önemlidir. Ag ve metal-oksit (M-O) arasına çok ince çekirdekleştirici bir metal filmi kaplanması Ag'nin oksitlenmesi nedeni ile oluşacak iletkenlik kaybını ve arayüzey taşıyıcı saçılmasını azaltacağı gibi < 10 nm kalınlıklı Ag'nin film oluşturma kalitesini de arttıracaktır [5,6].

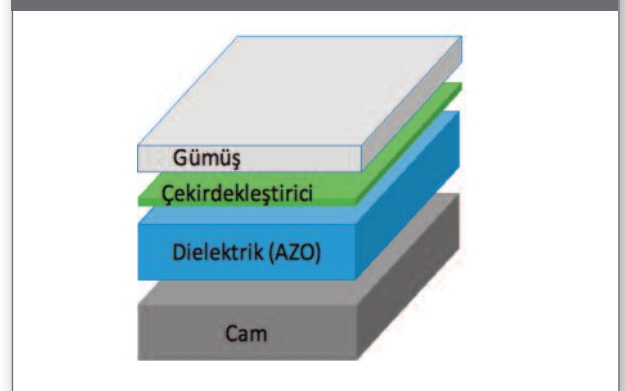
Bu çalışmada, farklı metal-çekirdekleştirici (M) kullanılarak eş-püskürtme tekniği ile geliştirilen Ag/M/AZO/cam yapılarının elektrik, optik ve morfolojik özellikleri araştırıldı. Ti, Nb, Cr, Ni, Mo, Pt, Cu ve Ru metalleri (< 1 nm kalınlıkta), Ag/AZO arasına metal-çekirdekleştirici olarak kullanıldı. Bu çekirdekleştiricilerin Ag ince filmlerin kalitesine olan etkilerinin birbirleri ile kıyaslamaları neticesinde, sırası ile 2.84 ve 2.81 ohm/kare dirence sahip Ti ve Nb çekirdekleştiricili Ag filmlerin (CTS-427 ve CTS-440 kodlu) en iyi elektro-optik özelliklere sahip filmler olduğu görüldü.

Ayrıca, bu filmler için ölçülen 0.76 ve 0.47 nm yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerleri ile filmlerin yüzeylerinin oldukça düzgün, homojen ve az kusurlu olduğu anlaşılmaktadır.

2. PÜSKÜRTME TEKNİKLE AG/M/AZO/CAM YAPILARININ GELİŞTİRİLMESİ

Cam üzerine sırası ile; AZO (Al:ZnO), metal-çekirdekleştirici (M) ve Ag kaplamaları püskürtme (sputtering) tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Cam alttaşlar sisteme yüklenmeden önce kimyasal yolla temizlendi. AZO ve Metal-çekirdekleştiriciler için RF güç kaynağı kullanılırken, Ag kaplanmasında DC güç kaynağı kullanıldı. Tüm kaplamalar için sistemin başlangıç basıncı 10-7 mTorr basınçta oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Alttaş döndürme hızı 5 rpm ve işlem (Argon (Ar) gazı) basıncı 3 mTorr olarak alındı. Tüm kaplamalarda; AZO kaplamasının ardından, ortamın oksitten arındırılması amacı ile 30 dk. kaplamaya ara verilerek başlangıç basıncının tekrar 10-7 mTorr civarına düşmesi sağlandı. AZO kaplaması 100 W'da 5 dk. yapıldı. Metal-çekirdekleştiriciler 70 W'da 3, 5 ve 7 sn kaplandı ve bu sayede sürenin ince filmlerin elektro-optik ve morfolojik özelliklerine olan etkisi araştırıldı. Metal-çekirdekleştirici katmanın kalınlığı < 1 nm olduğu için, kalınlık açısından tartışılmamaktadır. Ag kaplamasında ise 8-10 nm kalınlık hedefli film oluşturmak için, 70 W'ta 35 sn kaplama yapıldı. Geliştirilen ardışık filmlerin şematik gösterimi Şekil 1'de verildi.

Şekil 1. Geliştirilen ince film yapısı (şematik)



Ag/M/AZO/cam kaplamalarının yapısal, elektriksel, optik ve morfolojik analizleri sırasıyla XRD, dört nokta direnç ölçüm sistemi, UV-Vis Spektrometre ve AFM ile araştırıldı. KÖ yayıcılığı 300-2500 nm dalgaboyu aralığında Şişecam'da alınan UV-Vis Spektrometre ölçümleri ile irdelendi.

3. KARAKTERİZASYONLAR

3.1. Yapısal Karakterizasyon

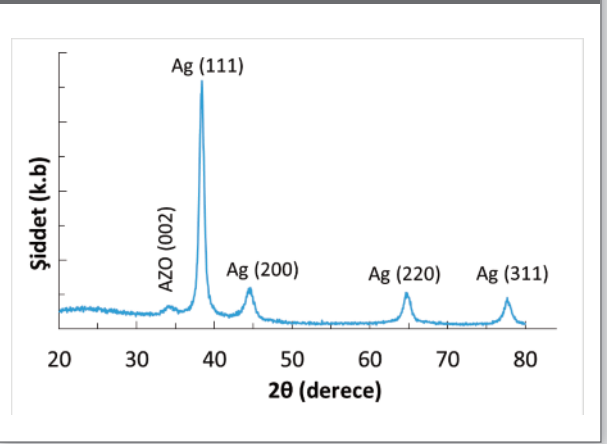
Cam üzerine üretilen ince filmlerin kalınlıkları stylus tipli profilometre ile ölçüldü. Ag ve AZO filmlerinin kalınlıkları, sırasıyla, 8-9 nm ve 25 nm olarak ölçüldü. Ag/AZO arasına metal-çekirdekleştirici yerleştirilmesi sonucunda üzerlerine kaplanan çok ince Ag filminin oluşumu düşük açılı XRD ölçümleri ile test edildi. Büyütülen yapının, bir örnek olarak, XRD deseni Şekil 2’de gösterildi. Büyütülen AZO filminin (002) yönelimine ait kırınım piki 340 civarında gözlemlendi. Bu gözlem AZO filminin polikristal olarak oluştuğunu göstermektedir. Ag filminin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri 2θ= 38.21, 44.40, 64.60, and 77.600 (JCPDSNo.87-0720) açılarında gözlemlendi. Elde edilen bu veriler, metal-çekirdekleştiricinin Ag film kalitesini iyileştirdiği ve film sürekliliğine sahip kübik fazda Ag filminin büyütülmesinin başarılı olduğunu göstermektedir.

3.2. Elektriksel ve Optik Karakterizasyon

Cam üzerine büyütülen Ag/M/ZNO filmlerinin özdirençleri dört prob tekniği ile ölçüldü (Tablo 1). Metal çekirdekleştiriciler (MÇ) dikkate alındığında en düşük dirençli yapıların Ti ve Nb kullanılan numuneler olduğu gözlemlendi. MÇ kullanılmayan CTS-424 nolu film yapısının özdirençinin 6.51 Ohm/sq’lik değeri ile MÇ kullanılan numunelerden çok büyük olduğu gözlemlendi. Bu durum MÇ kullanılması ile Ag filminin film sürekliliğinde ve iyi kalitede büyütüldüğünü göstermektedir.

Ag filminin KÖ yansıtıcılığı (R), özdirençine ve film kalınlığına bağlı olarak $R=1-4 \rho \epsilon_0/d$ ile verilir [7]. Burada

Şekil 2. Ag (8nm)/Pt/AZO(25 nm) yapısının XRD deseni.



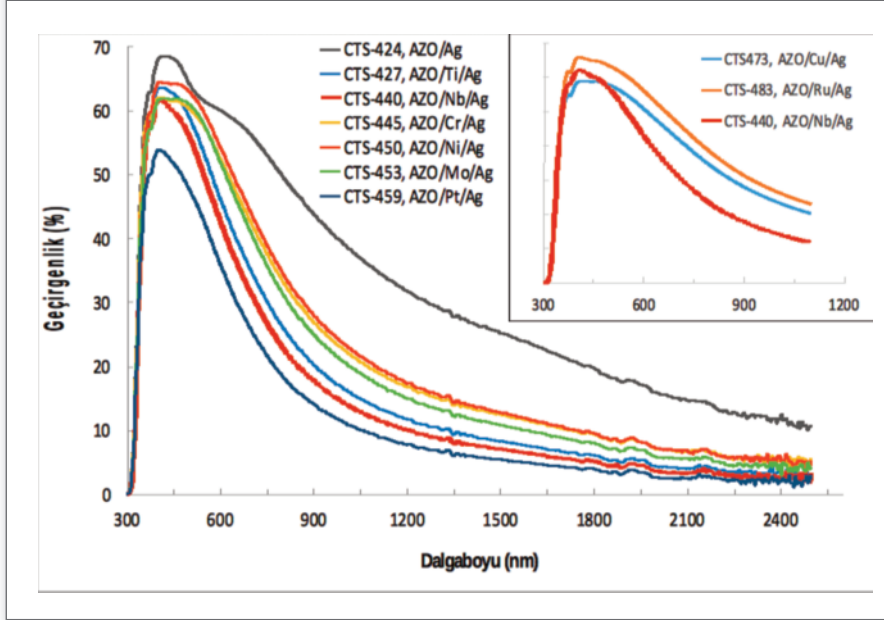
ρ özdirenç, c ışık hızı, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12} F/m), ve d filmin kalınlığıdır. Direnç azaldıkça ve kalınlık arttıkça KÖ yansıtıcılık artmaktadır. Bununla birlikte görünür geçirgenliğin artması için film kalınlığının ince olmasına dikkat edilmelidir. Bu tartışma ışığında enerji verimli cam kaplamalarında çok düşük dirençli Ag filmini çok ince olarak kaplamanın önemi ortaya çıkmaktadır. Büyütülen filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 3.’de verildi. Farklı çekirdekleştirici-metal (M) kullanarak üretilen Ag/M/AZO/cam ve çekirdekleştirici kullanmadan üretilen Ag/AZO/cam yapılarının optik karakterleri, UV-Vis spektrometre ile 300-2500 nm dalgaboyu aralığında ölçülen geçirgenlik spektrumları yardımı ile değerlendirildi.

Şekil 3’de gri ile verilen CTS-424 (Ag/AZO/cam) kodlu numunenin görünür bölge geçirgenliği %70 civarında olmakla birlikte yakın KÖ yansıtıcılığı, 1200 nm referansında

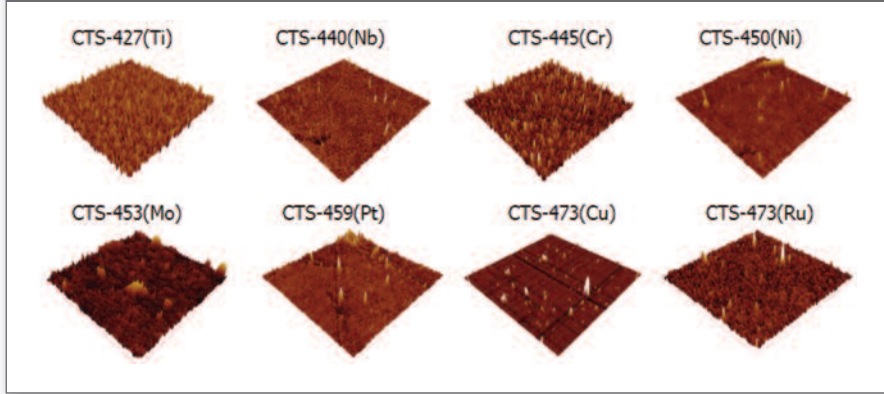
Tablo 1. Ag/M/AZO/cam filmlerinin farklı çekirdekleştiriciler için bazı özellikleri

Numune kodu	(MÇ)	MÇ kaplama süresi (s)	Geçirgenlik (%)		RMS (nm)	Özdirenç (ohm/sq)
			Görünür	KÖ (1200 nm)		
CTS-427	Ti	5	65	12	0.76	2.84
CTS-440	Nb	7	62	10	0.47	2.81
CTS-445	Cr	7	62	17	1.05	4.51
CTS-450	Ni	7	66	18	0.59	4.25
CTS-453	Mo	5	62	15	0.69	4.14
CTS-459	Pt	5	52	8	-	3.24
CTS-473	Cu	3	59	20	2.84	6.10
CTS-482	Ru	7	56	11	0.51	-
CTS-424	-	-	68	32	-	6.51

Şekil 3. Farklı çekirdekletiricilerin Ag/AZO'nin geçirgenlik spektrumları üzerine etkisi.



Şekil 4. 10 x 10 µm²'lik alandaki 3D AFM görüntüleri



KÖ geçirgenliğinin % 35 civarında, enerji verimli camlar için hedeflenen değerden oldukça düşüktür: Düşük emisyonlu cam teknolojisi açısından bu KÖ geçirgenlik oldukça yüksektir. Bununla birlikte, Ag ince filmlerin KÖ yansıtıcılığını artırmak için kullanılan her bir çekirdekletiricinin (Ti, Nb, Cr, Ni, Mo, Pt, Cu, Ru) KÖ bölgede geçirgenliği düşürmede etkin olduğu optik spektrumdan açıkça görülmektedir. Bununla birlikte Pt'nin, 1200 nm referansında % 8 KÖ geçirgenliğe sahip olmasına rağmen UV-Vis geçirgenliğinin en düşük (% 52) olmasından ötürü, Nb ve Ti'nin Ag ince filmlerin optik özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan diğer metallerle kıyasla daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu tartışmada, Pt kullanımının yüksek KÖ yansıtıcılıkla sonuçlanması, görünür geçirgenlikteki azalmanın yansımadan kaynaklandığı değerlendirilerek, uygun yansıtıcı önleyici ile

iyileştirilebileceğini de hatırlamak yararlı olacaktır. Ayrıca, ÇM içeren numunelerin görünür bölge geçirgenliklerinin %52-68 arasında değiştiği görülmektedir. Bu düşük geçirgenlik, Ag üzerine yansıtıcı önleyici ve geniş bant aralıklı dielektrik film(ler)in (AZO, TiO₂ vb. veya bunların ardışık yığınları) kaplanması ile > % 80 değerlerinin üzerine çıkarılabilir.

3.3. Morfolojik Karakterizasyon

Cam amorf bir yapı olduğu için üzerinde yapılan kaplamalar sonrasında oluşan yüzeyin durumu değerlendirilerek geliştirilen filmlerin hem optik hem de elektriksel özellikleri açısından yüzeyden etkilenmeleri incelendi. Farklı ÇM kullanarak üretilen Ag/M/AZO/cam yapılarının yüzey görüntüleri AFM ile irdelendi. Şekil 4'de numunelerin 10x10

μm^2 'lik alandaki 3D AFM görüntüleri sunulmaktadır. Görüntülerden özellikle Cu, Ru, Mo ve Ni çekirdekleştiricili geliştirilen numunelerin yüzey homojensizliği dikkat çekicidir. Bunun yanı sıra, diğerleri ile aynı şartlarda üretilmesine rağmen Cu çekirdekleştiricili Ag filminde oksitlenmiş bölgeler gözlemlendi. Elektro-optik açıdan Cu çekirdekleştiricili CTS-473'ün diğerlerine göre yüksek dirençli ve yüksek KÖ geçirici olması numunenin yüzey kusurları ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, Nb ve Ti'nin Ag ince filmlerin optik özelliklerinin iyileştirilmesi de yüzeylerinin düzgün ve düşük RMS'li olmasına atfedilebilir.

Sonuç olarak, Ag filmlerinin cam üzerine yüksek film kalitesinde büyütülmesinde püskürtme süreçlerinin optimizasyonu yanında, metal çekirdekleştirici kullanılmasının önemli rol üstlendiği belirlendi. Bu çalışmada kullanılan çekirdekleştirici Ti, Nb, Cr, Ni, Mo, Pt, Cu, Ru metalleri içerisinde Ti ve Nb'nin kullanımı ile düşük yayıcı cam geliştirmede daha yararlı olabileceği belirlendi.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK 1511-Enerji-2013-Ev-03-1130233 (ŞİŞECAM); 2011K120290 ve 2016K121220 (Gazi Üniv.) nolu projelerle desteklenmektedir.

4. KAYNAKLAR

1. European Union, Directive 2010/31/EU of the European parliament and of the council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings, Off. J. Eur.Union 153(2010)13.
2. Alvarez, R., González, J.C., Espinós, J.P., González-Elipe, A.R., Cueva, A., Villuendas, F. 2013. Growth of silver on ZnO and SnO₂ thin films intended for low emissivity applications. Applied Surface Science 268:507-515.
3. Miao, D., Jiangn, S., Shang, S., Chen, Z. 2014. Infrared reflective properties of AZO/Ag/AZO trilayers prepared by RF magnetron sputtering. Ceramics International 40:12847-12853.
4. Durrani, S.M.A., Khawaja, E.E., Al-Shukri, A.M., Al-Kuhaili, M.F. 2004. Dielectric/Ag/dielectric coated energy-efficient glass windows for warm climates. Energy and Buildings 36:891-898.
5. Ni, C., Shah, P., Sarangan, A.M. 2014. Effects of different wetting layers on the growth of smooth ultra-thin silver thin films Proc. SPIE 9170, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XI, doi:10.1117/12.2061256.
6. Neghabi, M., Behjat, A., Ghorashi, S.M.B. 2010. Parameters of ZnS/Metal/ZnS Nanostructured Systems with Different Metal Layers. IJOP, Vol. 4, No. 2.
7. Hagen, E., Rubens, F., 1903. Annalen der Physik 11, 873.

Production Of High Performance Fto And Ito Thin Films On Glass Substrates Using Ultrasonic Spray Deposition For Dye Sensitized Solar Cell Applications



Ahmet Macit Özenbaş¹,
Kerem Çağatay İçli²

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü
ozenbas@metu.edu.tr
cagatayicli@yahoo.com

Ahmet Macit Özenbaş 1981 yılında ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden doktorasını almıştır. Daha sonra Almanya'da Max-Planck Enstitüsünde doktora sonrası çalışmalar yapmış, 1997-1998 yıllarında da ABD'de Princeton Üniversitesinde misafir öğretim üyesi olarak bulunmuştur. Halen ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Profesör olarak görevini sürdürmekte ve aynı zamanda Disiplinlerarası Mikro ve Nanoteknoloji Programında ve Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi GÜNAM'da da çalışmaktadır.

ABSTRACT

We employed ultrasonic spray pyrolysis deposition method (USP) for production of high quality FTO thin film TCOs in this work. Deposited films exhibited dense and crystalline structure with homogeneous coverage on solar glass substrates. Electrical resistivity and light transmission values of FTO coatings are almost the same compared to commercially available FTO coated glasses used widely in the industry. After optimization of the chemistry and deposition conditions, 10x10 cm sized glass substrates could be produced for large area photovoltaic modules. Produced FTO films were used to construct dye sensitized solar cells and modules in comparison with commercial coatings. Efficiency value of 3% could be achieved which is slightly higher than commercial substrate proving the electronic conductivity and efficiency of electron collection power in addition to high visible light transmission of USP deposited films. We proved in this work that USP method can be an efficient and low cost alternative to common CVD and PVD techniques by means of deposition of high performance oxide layers employed in mass production of dye sensitized solar cells and thin film technologies.

Keywords: Ultrasonic spray pyrolysis, FTO, ITO, DSSC.

1. INTRODUCTION

Fluorine doped tin dioxide (FTO) thin films are emerging as the choice of transparent conducting oxide (TCO) material in most optoelectronic applications like electrochromic devices, light emitting diodes, LCDs, heat resisting windows, thick film gas sensors and solar cell applications. High electronic conductivity, low cost, chemical and mechanical strength and moderate visible light transmission are the major advantages of FTO thin films compared to In_2O_3 , ZnO , etc [1]. Tin dioxide has a wide band gap of around 3.2 eV and in addition to visible light transmissivity, shows limited conductivity in intrinsic form, however upon doping with cations like antimony or anions like fluorine, carrier concentration values can be extended and n-type electrical

conductivity is achieved [2]. Fluorine has an ionic radius of 1.17 Å in comparison to oxygen ion having 1.22 Å and easily substitutes in tin dioxide lattice [3]. As a result of high mobility observed in SnO₂, FTO is a common TCO material. In contrast to indium tin oxide (ITO) which is known to be the highest performance TCO material, FTO can withstand most reactive chemicals and especially high temperatures in which ITO films face degradation due to oxidation of oxygen vacancies and lose most of their performance by means of electrical conductivity [4].

Several methods for growth of FTO thin films have been proposed including sol-gel methods like spin and dip coating [5-6], chemical vapour deposition [7], reactive sputtering [8] and spray deposition [9-15]. Among all, spray pyrolysis method is the most widely preferred technique for growing homogeneous and dense thin films, especially the oxides because deposition can be carried out in atmospheric conditions and eliminates the necessity of expensive vacuum chambers and complicated metalorganic precursors required in CVD method. Ultrasonic spray pyrolysis (USP) method uses high frequency ultrasonic vibrations to create a fine mist of precursor solvents including the fine droplets instead of compressed air. USP method has the advantage of fine and homogeneous droplet size distribution where conventional spraying contains fine droplets mixed with coarser ones. Deposition of FTO layers using USP have been reported using aqueous solutions of dimethyl tin dichloride or tin dichloride as precursors on glass substrates [16-17].

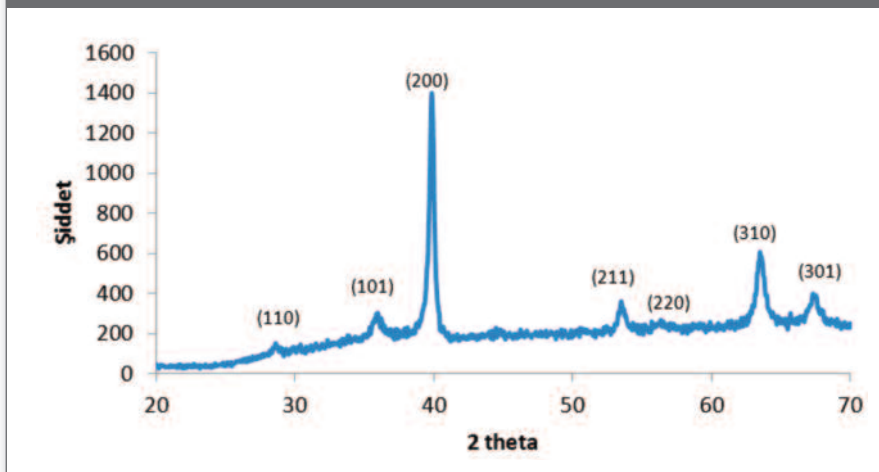
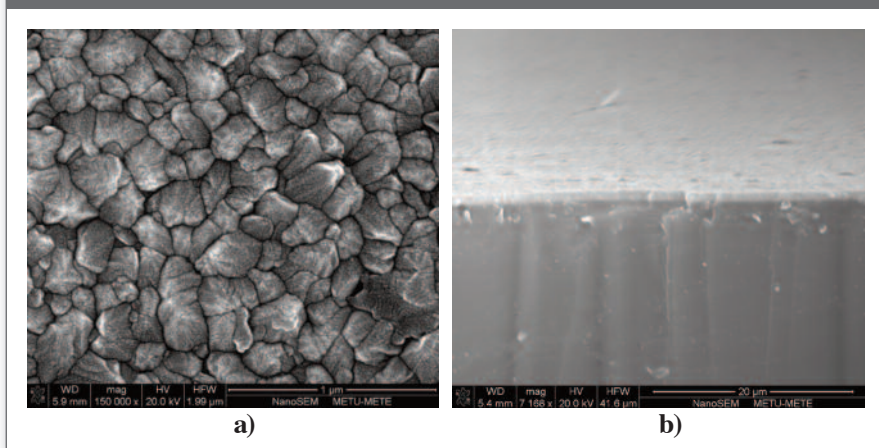
In this paper, we report deposition of FTO on glass substrates with USP method from methanolic solutions. Effect of fluorine and tin concentration in precursor solution on electrical, optical and morphological properties has been investigated. As a demonstration for mass production with USP method, a 10x10 cm sized glass substrate was also coated using our laboratory made coating system equipped with an x-y scanner stepper motor and piezoelectric transducer. Parallel type dye sensitized solar modules were constructed using the produced glass substrates in comparison to commercial FTO glass.

2. EXPERIMENTAL

For deposition of FTO layers, firstly precursor solutions were prepared using SnCl₄.5H₂O as tin source and NH₄F as the fluorine source. Concentration of SnCl₄.5H₂O was kept

constant at 0.2 M for all depositions and ammonium fluoride was added to the solution according to F/Sn atomic ratios from 0 to 3. In literature ethanol is the mainly employed solvent but in our work, 1.63 MHz nebulizer frequency is not sufficient to break the bonds of ethanolic solution and no mist formation occurred. Due to this reason, methanol was chosen as the solvent and SnCl₄.5H₂O was dissolved in this solution. Saturated aqueous solutions of NH₄F were prepared and added to the main solution and subjected to ultrasonic treatment in an ultrasonic bath until a completely clear solution was obtained. 50 ml of each deposition solution was enough for small samples, for 10x10 cm sample, 100 ml solution was consumed. Depositions were carried out on clear solar glass substrates (having a 90% visible light transmission) at a hot plate programmed to 500°C and temperature was kept constant for all depositions. The deposition setup is made of two components, the nebulizer where precursor solutions are converted to fine mist under ultrasonic vibrations derived from the piezocrystal and the x-y scanner stepper motor which scans the surface of the substrate and delivers the mist through a nozzle which is carried by air. Factors like the scan speed, nozzle height, mist flow rate and scanning area were all optimized in order to achieve the best homogeneity.

Parallel type dye sensitized solar module was constructed using the 10x10 cm sized FTO coated substrate and for comparison, with a commercial FTO coated solar glass (Solaronix 22-7). Both substrates had a sheet resistance value of 7 ohm/sq and similar visible light transmission. For preparation of the solar modules, TiO₂ layers were deposited on the precleaned substrates using screen printing method. The screen paste including 20 nm TiO₂ nanoparticles was prepared by acidic hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide and synthesized particles were dispersed in terpineol and ethyl cellulose according to a previously published procedure [18]. For deposition of 200 nm scattering layer, Dyesol WER2-O commercial paste was used. The module is consisted of 7x92 mm sized 8 stripes which corresponds to an active area of 51.5 cm² and fired at 500°C. Silver grids were deposited by screen printing a commercial silver paste between and around each stripe. The thick films were immersed in a 0.5 mM N719 (Solaronix) acetonitrile solution for 24 hours. Counter electrodes were prepared using a commercial platinum paste (Dyesol) and electrolyte was injected through the holes pre-drilled on each stripe. Working

Figure 1. XRD spectrum of the sample FTO 1.62**Figure 2. SEM images of the surface (a) and cross section (b) of FTO thin films**

and counter electrodes were laminated by hot pressing at 100°C using a hot melt thermoplastic Surlyn film. I-V characterization of the modules was conducted under 1.5 AM conditions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD spectra of the FTO films are given in Figure 1. Here, sample name FTO 1.62 refers to F/Sn ratio inside the precursor solution. It is seen that FTO films are formed in cassiterite crystal structure of tin dioxide (ICDD Card No 41-1445) without any secondary phase and preferential orientation of (200) plane can be seen.

Absence of secondary phases like tin fluoride or residual ammonium fluoride shows that both fluorine and tin are successfully doped into the lattice which is the main reason of the enhancement of electrical properties. It is known that

substitutional replacement of the dopant atoms into the lattice leads to increased electron concentration in conduction band of semiconductors. Films are well crystallized and show dense structure as there is no significant peak broadening in the XRD spectra and revealed by the cross sectional and surface SEM images of the films given in Fig. 2.

In Table 1, sheet resistance and resistivity values of FTO films measured using four point method related to different dopant concentration in the starting solution is given.

For solar cell applications, window layers not only should provide a low resistivity, but also should have high light transmission values for maximum light harvesting. In Fig.3 visible light transmission values of the FTO coatings for two different sheet resistance values are given. It is seen that upon coating, visible light transmission values are

Table 1. Variation of sheet resistance, measured thickness and resistivity values of FTO films

Sample	FTO 0	FTO 0.25	FTO 0.5	FTO 0.75	FTO 1	FTO 1.25	FTO 1.62	FTO 2	FTO 2.5	FTO 3
Sheet resistance (Ohm/sq)	25.0	20.6	6.7	7.3	6.2	7.2	6.5	7.1	9.2	7.4
Thickness (nm)	510.0	600.0	1200.0	910.0	875.0	890.0	750.0	1500.0	680.0	870.0
Resistivity (Ohm.cm) $\times 10^4$	12.76	12.38	8.08	6.61	5.43	6.43	4.90	10.65	6.25	6.40

Figure 3. UV-Vis spectra of (a) FTO thin films with different sheet resistance values and (b) uncoated solar glass and commercial FTO substrate

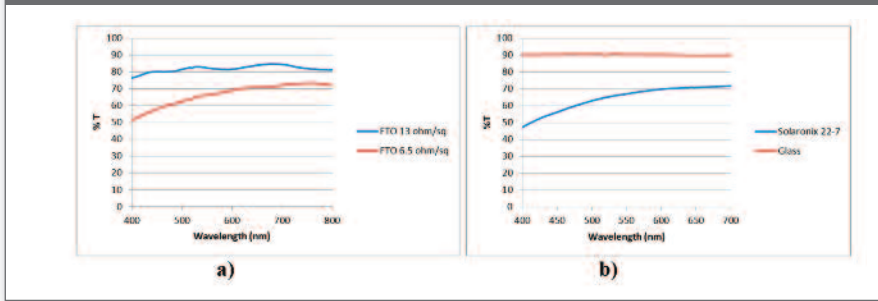
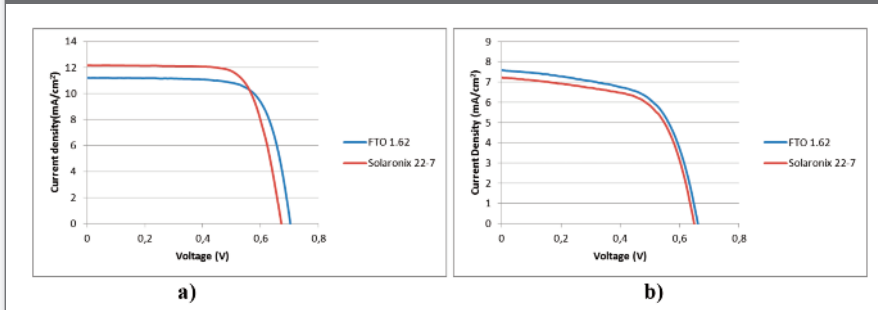


Figure 3. UV-Vis spectra of (a) FTO thin films with different sheet resistance values and (b) uncoated solar glass and commercial FTO substrate



decreased compared to that of uncoated glass (Fig.3b) and lower sheet resistance leads to lower transmission at the same time. This is due to both thicker coatings required for lower resistance and free electron absorption event in the conduction band.

For production of dye sensitized cells and modules, FTO thin films having sheet resistance of 6.5 ohm/sq and for comparison commercial FTO film with 7 ohm/sq were used. These two films have similar resistance and visible light transmission as can be seen from Fig.3. 10x10 cm sized glass substrates were deposited and used to construct parallel type

modules and I-V characteristics of the small scale cells (0.20 cm²) and modules are given in Fig. 4.

Dye sensitized solar cells produced using the commercial and substrate deposited by USP method in this work have similar performances as expected from the sheet resistance and light transmission values which are close to each other for two substrates. Small deviations in the open circuit voltage, current density and fill factors are attributed to cell preparation conditions. Modules of 10x10 cm size have efficiency values approximately 2 times lower than cells. This situation is a common property of all types of solar cells and is related to

high surface resistance of large area substrates. Although silver lines deposited on the coated glasses, fill factors around 0.72 is not possible for modules which have around 0.61. Low fill factor and related decreased photo current values are the main reasons of the reduction in the overall efficiency values. Best efficiency value obtained in this work is 3.04 % for the USP deposited substrate and is slightly higher than the commercial substrate which again can be related to module preparation conditions.

In summary, ultrasonic spray deposition method is a versatile and low cost alternative method to deposit high quality and homogeneous oxide layers on glass substrates used in dye sensitized solar cells and thin film photovoltaics. Enlargement of the coating to commercial sizes is possible and seems to be an efficient way of mass production. Laboratory scale cells as well as modules prepared from USP deposited substrates show no significant difference in performance compared with commercial substrates prepared under identical conditions which clearly reveals that USP method is a convenient alternative to costly CVD and PVD methods allowing researchers or producers in solar market to reduce material costs or gain ability to create new window layer designs depending on the solar cell architecture.

4. REFERENCES

1. J. Robertson, *J. Phys. C, Solid State Phys.* 12, 4767, 1979.
2. Z.M. Jarzebski, J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* 123, 2, 2000
3. A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.* 119, 515, 1972.
4. M. Gross, A. Winnacker, P.J. Wellmann, *Thin Solid Films* 515, 8567–8572, 2007
5. Y. Takahashi, Y. Wade, *J. Electrochem. Soc.* 127, 267, 1990
6. S. Rani, N.K. Puri, S.C. Roy, M.C. Bhatnagar, D. Kanjilal, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266, 1987, 2008
7. J.R. Brown, P.W. Haycock, L.M. Smith, A.C. Jones, E.W. Williams, *Sens. Actuators B* 63, 109, 2000
8. S. Boycheva, A.K. Sytchkova, M.L. Grilli, A. Piegari, *Thin Solid Films* 515, 8469, 2007
9. T. Fukano, T. Motohiro, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82, 567–575, 2004
10. M. Abd-Lefdil, R. Diaz, H. Bihri, M. A. Aouaj, F. Rueda, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38, 217–219, 2007
11. C. Agashe, J. Hupkes, G. Schope, M. Berginski, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 1256–1262, 2009
12. B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402, 71–78, 2002
13. K. S. Ramaiah, V. S. Raja, *Applied Surface Science* 253, 1451–1458, 2006
14. A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, J.H. Kim, *Applied Surface Science* 255, 9358–9364, 2009
15. D. Perednis, L. J. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111, 2005
16. K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, M. Murozono, *Journal of The Electrochemical Society* 146, 2113–2116, 1999
17. V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose, F. Atay, *Applied Surface Science* 256, 6586–6591, 2010
18. M. Gratzel et al., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 15, 603–612, 2007

Cu₂ZNSnSe₄ İnce Filmlerinin Cam Alttaşlar Üzerine Isıl Buharlaştırma Tekniğiyle Üretilmesi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi



Özge Bayraklı, Hasan Hüseyin Güllü, Makbule Terlemezoğlu, Mehmet Parlak
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Fizik Bölümü
ozgebayrakli@gmail.com
hgullu@metu.edu.tr
tmakbule@metu.edu.tr
parlak@metu.edu.tr

Özge Bayraklı 1986 Ankara doğumludur. Lisans derecesini Gazi Üniversitesi'nden almıştır. Lisans sonrası doktora öğrencisi olarak ODTÜ Fizik Bölümü'ne başlamıştır. Aynı zamanda ODTÜ Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Prof. Dr. Mehmet Parlak Danışmanlığında Kesterit ince film güneş gözeleri üzerine doktora tez çalışmalarına devam etmektedir.

ÖZET

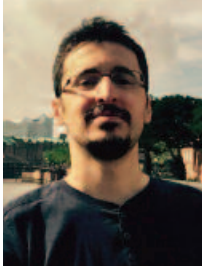
Hızla büyüyen enerji ihtiyacı çağımızın çözülmesi gereken en büyük problemlerindedir. Son yıllarda, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde fotovoltaik teknolojisi hızla gelişen, ülkelerin gelecekteki enerji politikalarında yer verdikleri ve büyük yatırımlar yaptıkları bir alandır. Günümüzde, silikon tabanlı güneş gözeleri dünya fotovoltaik pazarının yaklaşık % 85'ini teşkil ederken, ince film kalkojenit tabanlı güneş gözeleri de bu pazardaki yerini almaya başlamıştır. Bu yapılar, silikon ile karşılaştırıldığında, daha ince bir emici tabaka kullanımı olanağı sağlamaktadır. Ayrıca, yapı içerisindeki farklı metal veya kalkojenlerin kullanımı ile malzemenin bant aralığı istenen uygulamaya yönelik ayarlanabilmektedir. Bu durum güneş spektrumu ile ilgili olarak emici band aralığının optimizasyonuna olanak sağlamaktadır. İnce film amorf silisyum güneş pillerinde verim %14'ler civarında iken son günlerde popüler olan Cu (In,Ga) (Se,S ya da Te)₂ (CIGS) ince film kalkopirit güneş gözelerinde maksimum verim %20'lere ulaşmıştır [1]. Kalkopiritler, fotovoltaik ve doğrusal olmayan optik uygulamalarındaki potansiyelleri bilinen çok yönlü yarıiletken malzeme sınıfında yer almaktadır [2].

Güneş gözeleri çalışmalarında en popüler yarıiletken CIS ve CIGS ince filmlerinde kullanılan In ve Ga gibi elementlerin maliyetinin yüksekliği ve doğada az bulunması gibi dezavantajları sebebiyle yeni güneş pilleri malzemeleri araştırılmaktadır [3, 4]. Deneysel kısımda, metal katkılı kalkopirit malzeme davranışlarının, özellikle karakteristiklerinin belirlenmesi ve optimize edilmesi yönünden, belirlenmesi yeni bir çalışma alanıdır. Özellikle ince film CuZnSnTe₂ (CZST) ve Cu₂ZnSn(Se,S)₄ (CZTS) bazı yeni nesil güneş pillerinin büyük potansiyele sahip olacağı düşünülmektedir. CZTS direk bant aralıklı yarıiletken olup, soğurma katsayısı 104 cm⁻¹ in üzerinde, yasak band aralığı ise 1.45-1.6 eV civarındadır. Bu değerler ideal güneş pili için gereken değerlere çok yakındır. Bu çalışmada Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) Kesterit yapısı ısıl buharlaştırma tekniği ile katmanlı bir şekilde cam alttaşlar üzerine ince film olarak üretilmiştir. Üretim sonrası gerekli selenizasyon ve ısıl işlemler uygulanmıştır. Bu ince filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Güneş hücreci, ince film, cam alttaş, kesterit

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:82
©Şişecam

Alüminyum İle Cam Desenleme Yönteminde Sıcaklığın Tavlama Sürecindeki Ve Aşındırma Sonrasında Desene Etkisi



**Mustafa Ünal¹, Aydın Tankut¹,
İlkay Sökmen², Raşit Turan¹**
¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama
Merkezi
²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı,
Yüzey Teknolojileri Müdürlüğü
mustafa.unal@metu.edu.tr
aytankut@gmail.com
isokmen@sisecam.com
turanr@metu.edu.tr

Mustafa Ünal 2009 Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü mezunu. Şu anda yüksek lisans eğitimine Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mikro ve Nano Teknoloji Bölümü'nde devam etmektedir. Alüminyum ile Cam Desenleme üzerine çalışmalarına Güneş Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde devam etmektedir.

ÖZET

Işığın hapsedilmesi ince film güneş gözeleri için büyük önem taşımaktadır. Bu amaç için bir çok yöntem mevcut olup, alüminyum ile cam desenlemesi (AIT) bu amaç için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem ile cam ile geçirgen-iletken oksidin (TCO) ara yüzeyinin desenlemesi hedeflenmektedir. AIT yönteminde, cam öncelikle alüminyum ile kaplanır ve 500 °C üstündeki bir sıcaklıkta metalik alüminyum ile cam arasındaki tepkimenin tetiklenmesi sağlanır. Tavlama işleminde tepkime rastgele başladığı için yüzey deseni bu aşamada oluşmaktadır. Tepkime ürünü kristal Si ve Al₂O₃'ün yüzeyden ıslak aşındırma ile uzaklaştırılmasıyla da desenli cam yüzeyi elde edilir. Desen büyük oranda tavlama sürecinde olduğu için, bu süreçte tepkimenin nasıl gerçekleştiğini anlamak, farklı sıcaklıklarda tepkime mekanizmasını modellemek desenin kontrolü için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde tavlama işlemleri gerçekleştirilmiş, elde edilen örnekler incelenerek bir model oluşturulmuştur.

Anahtar Sözcükler: Alüminyum ile cam desenleme, tavlama, ince film güneş hücresi, c-Si

Influence Of Deposition Parameters On Composition, Density, Optical And Mechanical Properties Of Sinxoy Thin Films On Glass



Lukas Simurka¹, Selen Erkan¹,
Tuncay Turutođlu¹,
Tomas Roch², Klaus Bange³

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı,
Yüzey Teknolojileri Müdürlüğü

²Faculty of Mathematics Physics
and Informatics, Comenius University,
Experimental Physics

³MK Consulting GmbH

lsimurka@sisecam.com

serkan@sisecam.com

tturutoglu@sisecam.com

tomas.roch@fmph.uniba.sk

klaus.bange@live.de

Lukas Simurka was born in 1987 in Trencin, Slovakia. He received his master's degree in physical chemistry from Institute of Chemical Technology in Prague, Czech Republic in 2011. Prior to his career at Sisecam, he spent one year at the Department of glass and ceramics of Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuremberg. Since 2013 he is a member of Surface technology group at SISECAM Science and technology center. His work focuses mainly on characterization and optimization of coatings and glass surfaces.

ABSTRACT

A multimethod approach is used to determine the influence of the most relevant deposition parameter of reactive DC magnetron sputtering on the composition, density, optical and several mechanical properties of SiN_xO_y thin films on soda lime glass. The gas composition and process pressure exhibit a strong influence on the film properties while the power used for sputtering creates only smaller changes.

Obtained film composition, density, mechanical and optical properties are strongly correlated to the deposition conditions and interpreted in such terms. Studied films exhibit broad range of mechanical properties - residual stress from compressive (385 MPa) to tensile (26 MPa) and hardness from hard (12.9 GPa) to soft (2.7 GPa). The film density varied between 2.66 g.cm⁻³ and 1.85 g.cm⁻³ and the refractive index between 1.82 and 1.48.

Keywords: Thin films, glass, residual stress, hardness, density, composition

1. INTRODUCTION

The properties of thin films deposited by reactive magnetron sputtering are also strongly related to the process conditions used, and there is a multitude of detailed knowledge required regarding this technique – but for many film compositions, this has not been reported yet. In particular, the properties of SiO_xN_y films are seldom published in detail in this context. However, silicon oxynitrides deposited by this technique have an enormous potential, for example by using the thin films in the large area Low-E system or as large area antireflective layers.

This paper reports the results of silicon oxynitride thin films obtained by reactive DC magnetron sputtering on soda lime glass substrates using a silicon target, oxygen, and nitrogen as reactive gasses, and argon as a process gas. During our previous investigations of SiN_x films deposited in large area sputter systems small amounts of oxygen were always observed in the film composition. To simulated the reality in

Table 1. Samples names, deposition parameters and film thickness.

Sample name	Pressure (Pa)	Power (W)	Argon (Pa)	Nitrogen (Pa)	Oxygen (Pa)	Deposition rate (nm/s)	Thickness (nm)
58/200	0.58	200	0.37	0.19	0.02	0.11	249
73/200	0.73	200	0.52	0.18	0.03	0.12	251
88/200	0.88	200	0.66	0.18	0.04	0.14	267
102/200	1.02	200	0.80	0.17	0.05	0.08	205
58/400	0.58	400	0.37	0.19	0.02	0.23	293
58/600	0.58	600	0.37	0.19	0.02	0.35	253

production lines we decided to work in the lab with a “defined leak” to create SiOxNy and investigated the influence of the deposition parameters and the leak on composition, optical and mechanical properties of thin films on glass.

2. MATERIALS AND METHODS

Sample preparation

The studied films were deposited on commercially available soda-lime silicate float glass (ŞİŞECAM, Turkey) with a size of 100 x 100 mm² and with a thickness 4 mm. Additionally, circular borosilicate glass cover slips (Menzel, Germany, size 18 mm x 0.145 ± 0.015 mm, elastic modulus 72.9 GPa, Poisson’s ratio 0.208) were used as a substrate for residual stress measurements. The used deposition parameters and film thickness are given in Table 1.

Before the deposition a standardized 4 step cleaning process consisting of a) bubbling bath of tap water, b) alkali solution (10 min, 60 °C, 1 % KOH), and c) acidic solution (10 min, 60 °C, 1 % H₃PO₄) and d) continuously regenerated deionized water with ultrasound was performed on the substrates. Subsequent drying by 100° C hot air for 10 min was applied to remove residual water from the glass.

The deposition was performed in architectural glass coating system Micks (Vaksis, Turkey) by DC magnetron reactive sputtering from Si (10% Al doping to avoid charging effects) with argon used as a working gas and oxygen and nitrogen as reactive gasses. Oxygen was introduced along with argon as a mixture with the constant O₂/Ar ratio. N₂ was kept constant at 20 sccm. Gasses were dosed via flow meter, and the total pressure was measured by the vacuum gauge placed in the work chamber. The listed values of partial pressures (Table 1) were calculated from measured total pressure and used gas flows. The chamber of the coating system was evacuated to 5x10⁻⁴ Pa before deposition. No additional heating was

applied, and the resulted films were amorphous (confirmed by X-ray diffraction). A uniform coating of the substrate surface was achieved by linear movement under the plasma with speed 0.2 m/min in multiple passes.

Analytical techniques

Hardness and reduced modulus values were obtained by dynamic nanoindentation measurements conducted on nanoindenter G200 (Keysight, USA). The measurements were performed in continuous stiffness mode [16] to the depth of the substrate. An oscillation frequency of 45 Hz and oscillation amplitude of 2 nm were used. The indentation was performed at a constant strain rate of 0.05 s⁻¹. Berkovich tip calibrated on fused silica was used for indentation. In every experiment, 25 indents were done on each sample. Presented values are extracted from the indentation depth of 30 nm for reduced modulus and 60 nm for hardness. These depths revealed reliability for the used type of tip.

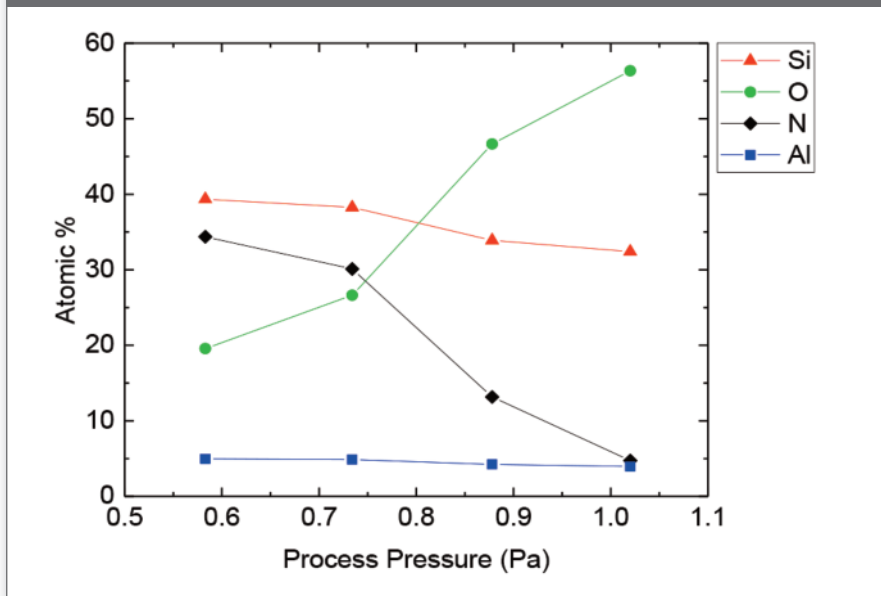
Measurement of average residual stress in the films was performed by substrate curvature analyses using the Stoney’s equation [17]:

$$\sigma = \frac{E_S}{6(1-\nu_S)} \frac{h_S^2}{h_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

where E_S the Young’s modulus, ν_S the Poisson’s ratio and h_S the thickness of the substrate, h_f the thickness of the film, and the curvature radii of the substrate after R and R_0 before deposition, respectively.

The curvature was determined by white light interferometer Contour GT-K (Bruker, USA). Since the substrate glasses are not perfectly flat, every cover slip was scanned before and after deposition. Two cover slips were used per each set of deposition parameters. The values of the radii of curvature

Figure 1. Film composition determined by XPS as a function of total pressure for films deposited at constant power and constant nitrogen flow rate for samples 58/200, 73/200, 88/200 and 102/200.



were obtained by Gwyddion [18] which determined the curvature with two orthogonal directions. The modified Stoney formula (Eq. 1) for a plate like a substrate was then used to calculate the residual stress. The presented values were averages of residual stresses calculated for each radius of curvature. The corresponding error bars were in the range of 2 – 7 MPa.

The film composition was obtained by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) using K- α spectrometer (Thermo Fischer Scientific, USA). Ar ion sputtering (2 keV, 10 s step) was performed to obtain compositions across the whole film. The compositions were shown in atomic %. The given values were extracted after sputtering of half of the thickness.

Layer's average density, thickness, and interface roughness were determined by the specular X-ray reflectivity (XRR) measurement using X'Pert Pro MRD diffractometer (PANalytical, Netherlands) with CuK α radiation (45 kV, 40 mA). Parabolic mirror with narrow 0.1 mm primary slit and parallel plate collimator with narrow acceptance slit of 0.1 mm were utilized. Measurement range between 0° to 1.5° with steps 0.002° q was applied. Measured specular reflectivity data were fitted using full dynamic theory with Parrat recursive formalism [19].

Film thickness, refractive index and extinction coefficient were obtained by spectroscopic ellipsometry measurements at angles of incidence of 50° and 70° using SE 800 (SENTECH, Germany) ellipsometer. Obtained ψ and Δ were fitted with Tauc-Lorentz dispersion model [20].

3. RESULTS

Film composition

The influence of the gas mixture on the final element composition of deposited films is investigated by XPS. As shown in Fig. 1. the increase of process pressure leads to increase of O content and a decrease of N. (Since a O + Ar mixture was used to throttle the pressure, increase of process pressure leads to the higher partial pressure of oxygen in the chamber). The decrease of nitrogen content suggests the substitution of N by the oxygen in the film also when the O partial pressure is always lower (by a factor of 3 up to 9) than the nitrogen partial pressure; the oxygen concentration almost linearly raises from 25 to 56 at. %. On the other hand, nitrogen content reduces from 35 to 5 at. %. Additionally, a slight change in silicon concentration is to observe (from 39 to 32 at. %) with increasing of process pressure. This reduction is expected to be a result of a change of the film compositions created by the differences in reaction kinetics for O and N. As a consequence of using a silicon target with 10 % Al, a constant aluminum content of 5 at. % is found to be present

Figure 2. The film density versus process pressure and oxygen content for samples 58/200, 73/200, 88/200 and 102/200.

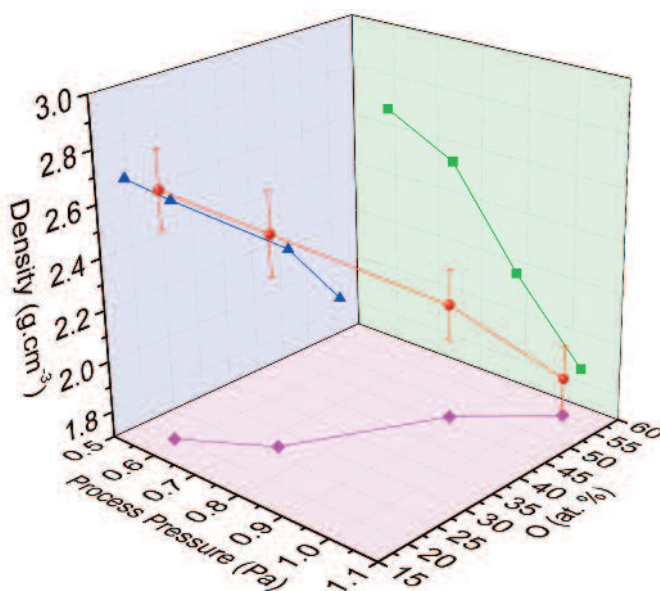


Table 2. Deposition parameters for the variation of power (at 58.3 Pa) and some selected film properties.

Sample	Power (W)	Density (g.cm ⁻³)	Hardness (GPa)	Reduced modulus (GPa)	Refractive index (633 nm)
58/200	200	2.66 ± 0.15	10.7 ± 0.4	112.6 ± 4.3	1.82
58/400	400	2.73 ± 0.11	11.6 ± 0.4	122.6 ± 5.6	1.88
58/600	600	2.79 ± 0.12	12.2 ± 0.6	128.0 ± 6.7	1.97

in the films and also a 1-2 at. % of the carbon content is observed. (not depicted in Fig. 1).

Influence of the process parameters on film density

Fig. 2 presents the changes in film density with oxygen content in the film (blue) and process pressure (green). Furthermore, the dependence of oxygen content of the film on process pressure is added (violet). It is evident that influence of process pressure and oxygen content cannot be separated. Due to this fact, the additional 3D line (red) showing density as a function of both process pressure and oxygen content at the same time is plotted. This dependence is almost linear, and the density drops from 2.66 to 1.85 g.cm⁻³ with an increase of oxygen content and process pressure.

The influence of sputtering magnetron power on the film

density is not as strong as the pressure (and composition) variation. Table 2 shows an only slight linear increase in density with increasing power; also mechanical and optical film properties are not strongly affected. The increase in film density is probably a result of higher packing density created by the higher kinetic energy of sputtered particles[21] and compositional changes [22,23].

The relation between the process pressure and the refractive index is shown in Fig. 3. With the increasing process pressure, the refractive index almost linearly decreases; the density data are depicted for comparison. It is evident that the film density is more influenced by process pressure than the refractive index. Refractive index decreases from 1.82 to 1.48, while the density changes from 2.66 to 1.85 g.cm⁻³. It can be guessed the reduction of refractive index is a combination of the

Figure 3. The refractive index (at 633 nm) and the film density versus process pressure for samples 58/200, 73/200, 88/200 and 102/200.

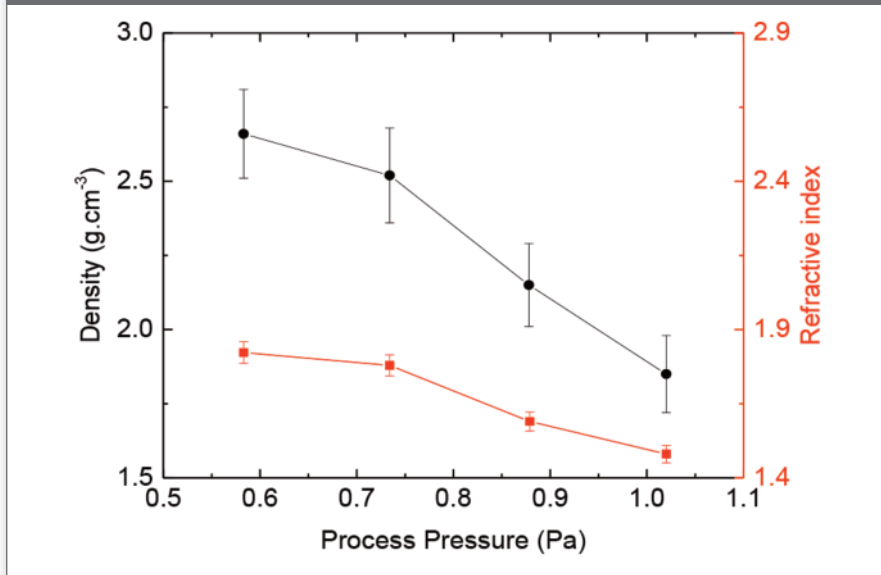
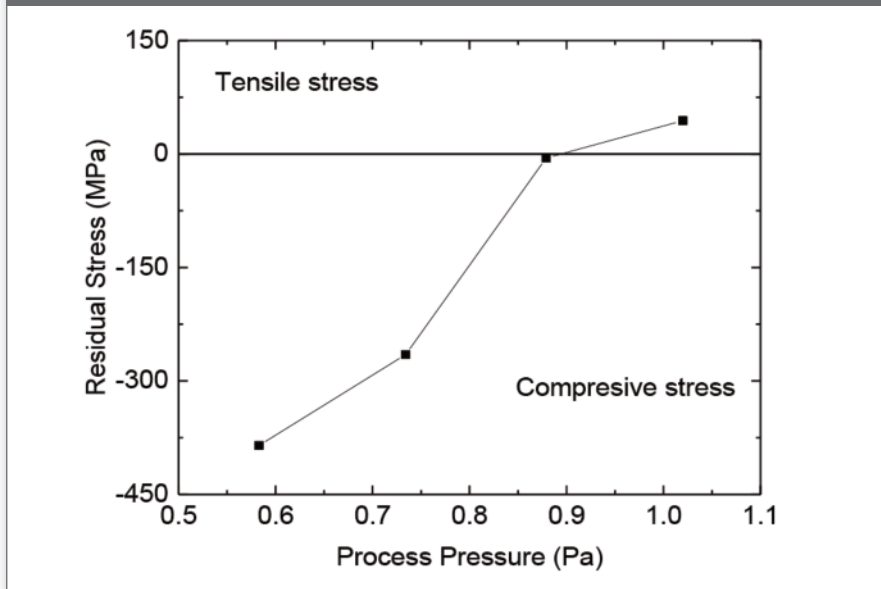


Figure 4. Residual stress as a function of process pressure (samples 58/200, 73/200, 88/200 and 102/200).



modification of the oxygen content in the film and the packing density of the film. The effect of sputtering power on the refractive index is comparable with the influence on the density (Table 2). A linear increase from 1.82 to 1.97 can be observed.

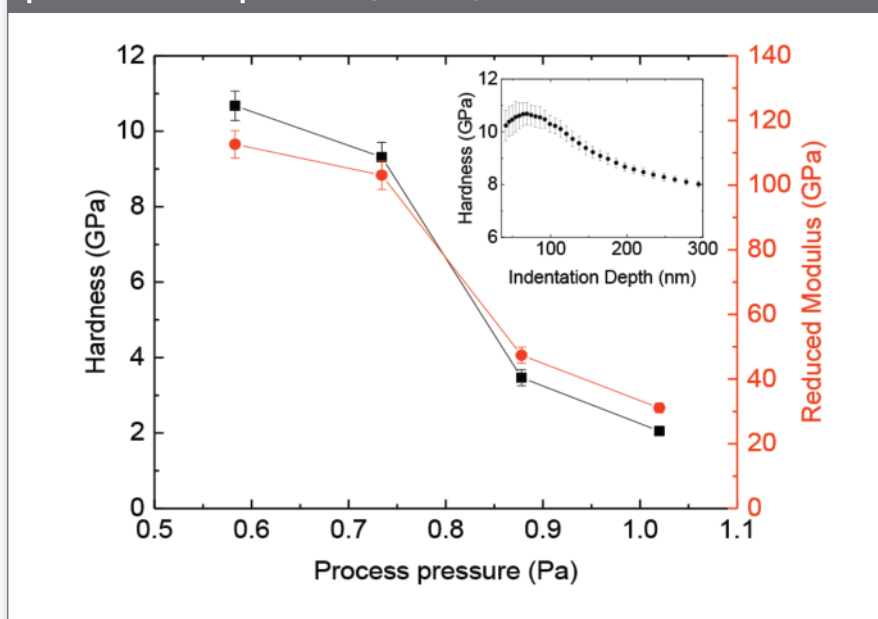
Mechanical properties

Fig. 4 exhibits a substantial variation in the residual film stress in dependence of the process pressure (at fixed sputtering

power). The values start from compressive stress (-358 MPa) in the low-pressure range and reach even low tensile stress (26 MPa) at higher process pressures. Such behavior is typical for sputtered thin films and has been reported for several materials [24, 25].

Hardness and reduced modulus values presented in Fig. 5 are obtained by dynamic nanoindentation depth profile measurements (see Sect 2.2). One example of such depth

Figure 5. Hardness and Reduced Modulus as a function of process pressure for sample 58/200, 73/200, 88/200 and 102/200.



profiling is depicted in the inset of Fig. 5. Due to the low film thickness, it was not possible to obtain intrinsic hardness and reduced modulus of the film only. The experimental results are always a combination of properties of film and the glass substrate. Since the substrate properties do not change, films can be quantitatively compared with each other.

Fig. 5 shows that also the film hardness is strongly connected to the process pressure. The increase in pressure leads to a decrease in hardness. Hard films of 10.7 GPa can be obtained at 0.58 Pa and changed into a soft film with hardness only 2.1 GPa at 1.02 Pa. This behavior is in good correlation with the data obtained for density. The reduced modulus shows the similar tendencies as the hardness. Modulus varies from 112.6 GPa to 31.1 GPa within our pressure range. The change of power exhibits no strong influence on the mechanical properties of the films (Tab. 2). A linear increase is to recognize in the hardness from 10.7 GPa to 12.2 GPa and the reduced modulus from 112.6 to 128.0 GPa by increasing the power from 200 W to 600W.

4. DISCUSSION

Reactions during film deposition and film composition

The variations of the film compositions with increasing process pressure, i.e. also with increasing oxygen partial pressure, are displayed in Fig. 1. A nearly linear increase in the oxygen content in the films is to recognize with the increasing

oxygen partial pressure, which is combined with an almost linear decrease of the nitrogen content. This effect suggests a substitution of nitrogen with oxygen.

The molecular “building blocks” in the films are probably Si₃N₄ and SiO₂ and different mixtures of these two components create the analyzed film composition, i.e. SiO₂ replaces Si₃N₄ with increasing pressure. This assumption is based and supported by various well-known facts, such as thermodynamic data (the heat of formation for SiO₂ is -910.8 kJ.mol⁻¹ and for Si₃N₄ - 743.0 kJ.mol⁻¹), the lower bond energy of O-O gas (498.4 kJ.mol⁻¹ for O₂ and 944.8 kJ.mol⁻¹ for N₂) which favor the dissociation of the O₂ molecule, the higher ionization probability of oxygen, which creates a high reactivity of oxygen, stronger bonds of silicon with oxygen as with nitrogen. (bonding energy of Si-O is 799.6 kJ.mol⁻¹ compared to 437.1 kJ.mol⁻¹ for Si-N [26]), etc. This data indicate that oxygen is the preferred reaction partner of Si even when its partial pressure is always by a factor of 3-9 lower than the nitrogen partial pressure.

With the assumption that the film contains stoichiometric silicon nitride (Si₃N₄) and silicon dioxide (SiO₂), the film composition (Fig.1) can be roughly verified. Table 3 shows the calculations of Si₃N₄-SiO₂ mixture composition in which stoichiometric coefficients N/Si = 1.33 and O/Si = 2 are used. As O is the preferred reaction partner for Si, it is assumed that

Table 3. SiO₂ and Si₃N₄ mixture calculated for stoichiometric materials explaining the measured composition.

Sample	SiO ₂		Si ₃ N ₄		SiO ₂ /Si ₃ N ₄	Deficit of N
	Si	O	Si	N		
58/200	10	20	30	39	0.33	-5
73/200	13	27	25	33	0.52	-3
88/200	23	47	11	14	2.09	-1
102/200	28	56	4	6	7.00	-1

Table 4. Summarized experimental results.

Sample	Density (g.cm ⁻³)	Hardness (GPa)	Reduced modulus (GPa)	Refractive index (633 nm)
58/200	2.66 ± 0.15	10.7 ± 0.4	112.6 ± 4.3	1.82
73/200	2.52 ± 0.16	9.3 ± 0.4	103.1 ± 4.4	1.78
88/200	2.15 ± 0.14	3.5 ± 0.2	47.4 ± 2.5	1.59
102/200	1.85 ± 0.13	2.1 ± 0.1	31.1 ± 1.4	1.48
58/400	2.73 ± 0.11	11.6 ± 0.4	122.6 ± 5.6	1.88
58/600	2.79 ± 0.12	12.2 ± 0.6	128.0 ± 6.7	1.97

all O is consumed before it is saturated with N. At low pressure, 10 % of Si is needed to bind the measured content of O; the remaining Si is used for nitride formation. As a result, a ratio of SiO₂ to Si₃N₄ of 0.33 is obtained. At high pressure, 29 % Si is needed for the formation of SiO₂ and the remaining 3 % of Si is for the nitride, which results in a SiO₂ / Si₃N₄ ratio of about 7. The change of this ratio indicates, that at low pressure SiO₂ represents a minority molecule, but is the dominating component at high pressure. As can be recognized in Table 3, the assumption of stoichiometric silicon nitride (Si₃N₄) and silicon dioxide (SiO₂) always creates a small deficit of N which suggests a small amount of substoichiometric material in the film.

Table 4 summarizes the obtained experimental quantities for the density, mechanical properties and refractive index of the investigated samples to simplify the correlation for the following more detailed discussion.

Optical properties and density

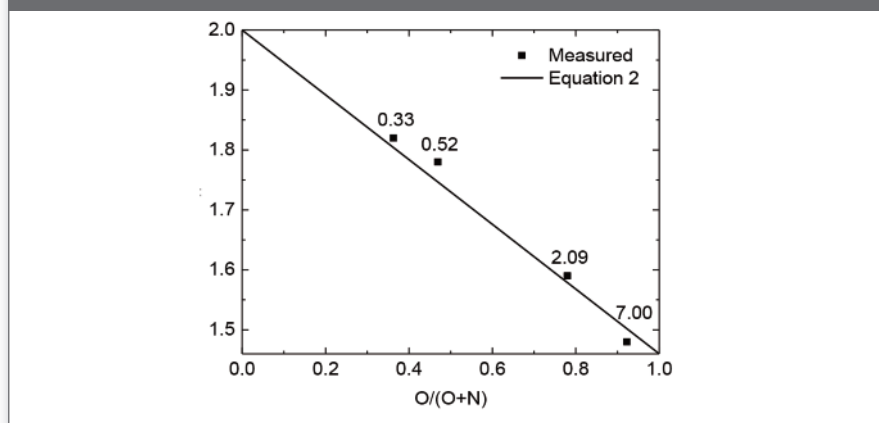
The nature of silicon oxynitrides offers an idea to calculate their properties based on a combination of corresponding oxides and nitrides. The refractive indices of amorphous SiO₂ and Si₃N₄ are 1.46 and 2.00, respectively [27,28]. (Al is presented only in a constant low concentration and its influence on refractive index and density is omitted). By calculation of refractive index as a function of oxygen content, the following simple linear relation can be applied:

$$n = 2.00 - 0.54(O/O+N) \quad (2)$$

Fig. 6 compares this relation to the measured data. The data are in good agreement with a maximum deviation of approx. 2%, which shows that the refractive index depends on the ratio of nitrogen and oxygen in the film. It is also in good agreement with the assumption of the Si₃N₄-SiO₂ mixture. The refractive index values of film dominated by Si₃N₄ (SiO₂/Si₃N₄ = 0.33) are closest to the values of pure silicon nitride. With the increased content of SiO₂ and its domination over Si₃N₄, refractive index exhibits values which are closer to the pure SiO₂.

The same approach could be used for calculation of density. However, already from a comparison of literature data for the density of SiO₂ (2.15 g.cm⁻³) [29] and Si₃N₄ (3.01 g.cm⁻³) [30], and our results (Table 4), it is evident that composition is not the only factor influencing film density. The density obtained for high Si content sample 102/200 is 14 % lower than the density of SiO₂. It is believed that a high process pressure is responsible for such small values. Variations in the density of sputtered films with process pressure have been already observed by other authors [30-32]. The packing of the film is decreased due to the lower kinetic energy of atoms arriving at the substrate at higher process pressure. According to Thornton's structure zone model, with increasing pressure film structure changes from compact to porous [33].

Figure 6. Calculated influence of the oxygen content on the refractive index. SiO₂/Si₃N₄ ratio values are shown above the measured points.



Effect of density on hardness, reduced modulus and stress

It is reported that hardness and reduced modulus of silicon oxynitride films are influenced by their composition with hardness range 8.3 GPa (SiO_{1.7}) to 17.1 GPa (SiN_{1.05}) and reduced modulus range 73.0 GPa (SiO_{1.7}) to 166.1 GPa (SiN_{1.05}) [34]. Table 4 shows that the analyzed film properties change with the composition (process pressure) however, the values obtained at higher deposition pressure are significantly lower, which suggest an additional influence parameter which is the density, i.e. hardness and reduced modulus correlate with the film density. This assumption is plausible since both deposition parameters (process pressure and sputtering power) influence the kinetic energy of bombarding particles. Additionally, a residual stress decrease from compressive to tensile is observed along with a decrease in density. It is well known that the growth morphology of thin films is influenced by deposition pressure. Lower pressure leads into a dense fibrous structure compared to an open porous structure appearing at high pressure [33]. Such structure exhibits tensile stress and can be transformed towards compressive stress by densification enhanced by energetic particle bombardment of the depositing film [24]. This effect is suppressed at low sputtering power and high pressure due to increased collision probability resulting in a decrease in kinetic energy of bombarding particles. In summary, it is believed that hardness, reduced modulus, and residual stress are determined mainly by the packing density of deposited films and secondly by their composition.

5. CONCLUSIONS

The influence of process pressure, oxygen partial pressure and sputtering power on composition, density, optical and

mechanical properties of sputtered SiO_xN_y thin films on glass is investigated. Oxygen is the preferred reaction partner for silicon and with rising in O₂ dosage, the oxide content in film increase and nitrogen decreases. A small growth in density, refractive index, hardness and reduced modulus is observed with the increase of sputtering power which can be attributed to the increased packing density of the film. The variations of refractive index, density and mechanical properties in dependence of process pressure were more significant than for the sputtering power. The refractive index, variations can be attributed mainly to compositional changes from silicon nitride to silicon dioxide while the obtained results for density, hardness, and reduced modulus cannot be explained by composition variation - for this quantity the packing density of the films is the dominant factor.

6. REFERENCES

1. Awan SA, Gould RD (2003) Conductivity and dielectric properties of silicon nitride thin films prepared by RF magnetron sputtering using nitrogen gas. *Thin Solid Films* 423:267–272.
2. Elmiger JR, Schieck R, Kunst M (1997) Recombination at the silicon nitride/silicon interface. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 15:2418.
3. Wilson AD (1984) Reactively sputtered silicon oxynitride films for solar absorber anti-reflection coatings. *Sol Energy Mater* 10:9–24.
4. Bohne W, Röhrich J, Schöpke A, et al (2004) Compositional analysis of thin SiO_xN_y:H films by heavy-ion ERDA, standard RBS, EDX and AES: A comparison. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect*

- B Beam Interact with Mater Atoms 217:237–245.
5. Gould RD, Awan S a. (2006) Deposition and DC electrical characterisation of rf magnetron sputtered silicon nitride thin films. *Thin Solid Films* 515:509–512.
 6. Bhatt V, Chandra S (2009) Silicon Nitride Films Deposited by RF Sputtering for Microstructure Fabrication in MEMS. *J Electron Mater* 38:1979–1989.
 7. Park YC, Jackson WB, Johnson NM, Hagstrom SB (1990) Spatial profiling of electron traps in silicon nitride thin films. *J Appl Phys* 68:5212–5221.
 8. Jeon YC, Lee HY, Joo SK (1994) I-V characteristics of electron-cyclotron-resonance plasma-enhanced chemical-vapor-deposition silicon nitride thin films. *J Appl Phys* 75:979–984.
 9. Dzioba S, Rousina R (1994) Dielectric thin film deposition by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition for optoelectronics. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct* 12:433.
 10. Garcia S, Mártíl I, Diaz GG, Fernandez M (1997) The influence of film properties on the electrical characteristics of metal - insulator - semiconductor devices. *Semicond Sci Technol* 12:1650–1653.
 11. Keller JH (1996) Inductive plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Sci Technol* 5:166–172.
 12. Han S, Jun B, No K, Bae B (1998) Preparation of α -SiN_x Thin Film with Low Hydrogen Content by Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *J Electrochem Soc* 145:652–658.
 13. He L-N, Xu J (2002) Properties of amorphous SiO₂ films prepared by reactive RF magnetron sputtering method. *Vacuum* 68:197–202.
 14. Attaf A, Benkhedir ML, Aida MS (2005) Influence of substrate bombardment on sputtered a-Si:N thin film properties. *Phys B Condens Matter* 355:270–279.
 15. Boudaden J, Oelhafen P, Schüler A, et al (2005) Multilayered Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂ coatings for glazed colored solar thermal collectors. *Sol Energy Mater Sol Cells* 89:209–218.
 16. Oliver WC, Pharr GM (1992) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 7:1564–1583.
 17. Stoney GG (1909) The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 82:172–175.
 18. Nečas D, Klapetek P (2012) Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Phys* 10:181–188.
 19. Parratt LG (1954) Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys Rev* 95:359–369.
 20. Jellison GE, Modine FA (1996) Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl Phys Lett* 69:371.
 21. Thornton JA, Hoffman DWW (1989) Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films* 171:5–31.
 22. Rebib F, Tomasella E, Dubois M, et al (2007) SiO_xN_y thin films deposited by reactive sputtering: Process study and structural characterisation. *Thin Solid Films* 515:3480–3487.
 23. Habraken FHPM, Kuiper AET (1994) Silicon nitride and oxynitride films. *Mater Sci Eng R Reports* 12:123–175.
 24. Hoffman DW, Thornton JA (1977) The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures. *Thin Solid Films* 45:387–396.
 25. Thornton JA, Tabock J, Hoffman DW (1979) Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 64:111–119.
 26. Luo Y, Kerr J (2007) Bond dissociation energies. *CRC Handb Chem Phys* 65–98.
 27. Pinard L, Mackowski JM (1997) Synthesis and physicochemical characterization of silicon oxynitride thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Appl Opt* 36:5451–60.
 28. Ghosh SK, Hatwar TK (1988) Preparation and characterization of reactively sputtered silicon nitride thin films. *Thin Solid Films* 166:359–366.
 29. Bender A, Gerber T, Albrecht H, Himmel B (1993) X-ray reflectivity study of r.f.-sputtered thin SiO₂ films. *Thin Solid Films* 229:29–32.
 30. Serikawa T (1984) Properties of Magnetron-Sputtered Silicon Nitride Films. *J Electrochem Soc* 131:2928.
 31. Juliet P, Koski K, Ho J, Holsa J (1999) Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 339:240–248.
 32. Cuffe R (1995) Study of thin alumina coatings sputtered on polyethylene terephthalate films. *Thin Solid Films* 266:198–204.
 33. Thornton JA (1977) High rate thick film growth. *Annu Rev Mater Sci* 7:239–260.
 34. Liu Y, Lin IK, Zhang X (2008) Mechanical properties of sputtered silicon oxynitride films by nanoindentation. *Mater Sci Eng A* 489:294–301.

Cam Uygulamalarına Yönelik Uzun Işıma Süreli Fosforesans Boyalar



Gülşah Kahraman, Burak Okan, Vedat Sedirolu
Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Kaplama Teknolojileri Direktörlüğü
gkahraman@sisecam.com
buokan@sisecam.com
vsediroglu@sisecam.com

Gülşah Kahraman 2007 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil danışmanlığında 'Cam ve Polimer Yüzeylerde Damla Buharlaştırma ve Kalıntı Oluşumu' üzerine yüksek lisans çalışmalarını yürüterek 2014 yılında mezun olmuştur. 2009-2014 yılların arasında Cam Elyaf Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü'nde Geliştirme Mühendisi olarak çalışmış, ağırlıklı olarak Doymamış Polyester Reçineler'e ve Termoplastiklerle uyumlu Cam Elyaf Takviyeleri'ne yönelik AR-GE projelerinde görev almıştır. 2014 yılından bu yana Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'nde 'Cam yüzeyi ile uyumlu organik kaplamalar' konusunda araştırma çalışmalarına devam etmektedir.

ÖZET

Boya, bir nesneye dekoratif veya koruma amaçlı uygulanan; en temel halinde bağlayıcı, pigment, kimyasal katkı ve çözücü olmak üzere dört ana bileşenden oluşan kimyevi bir karışımdır. Boya ve kaplama teknolojilerinde, pigment ve diğer fonksiyonel yapıların yüzeye taşınması ve yüzeyde kalıcı bir film tabakası oluşturulması için polimer temelli bağlayıcı yapıların kullanımı oldukça yaygındır.

Boya sisteminin ana bileşenlerinden biri olan pigmentler; renklendirme, dolgu, korozyon önleme ya da sisteme özel bir etki kazandırma gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadırlar. Dahil edildikleri boya sistemine fosforesans özellik kazandıran pigmentler soğurdukları belli dalga boyundaki ışığı, ışık kaynağı ortamdan uzaklaştırıldığında etrafa yaymaktadırlar. Bu pigmentler plastik ve boya uygulamaları başta olmak üzere, floresans lamba, katot ışın tüpleri, karolar için sıray uygulaması, güvenlik levhaları, fosforlu mürekkep ve sentetik fiber üretimi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Cam; boya uygulanabilirliği açısından metal, ahşap, kâğıt, kompozit, plastik ve beton gibi birçok yüzeye göre daha zordur. Mevcut fosforesans boya sistemleri cam yüzeyine uygulandığında mekanik mukavemet ve etki açısından yetersiz kalmaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı, cam yüzeyine fosforesans özellik kazandıracak cam yüzeyi ile uyumlu bir boya sisteminin geliştirilmesidir. Çalışma cam uygulamalarına yönelik geliştirilen fosforesans boyaların hazırlanması ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesini kapsamaktadır. Çalışmada farklı bağlayıcı sistemlerinde iki tip stronsiyum alümina temelli fosforesans pigment kullanılmış ve bu pigmentlerin yüksek şiddette, uzun süreli, mavi ve yeşil ışığa yaparken, kaplamanın film özelliklerini koruduğu uygun reçine sistemleri belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Alüminat temelli fosfor, cam kaplama, mavi-yeşil fosforesans, fosforesans boya, karanlıkta ışık

GİRİŞ

Fosfor esaslı malzemeler üzerine yapılan çalışmalar oldukça eski olup; fosfor, ilk olarak, 17. Yüzyılda Casciarolo tarafından ortaya konmuştur. İlk kez volkanik bir yanardağdan yanma reaksiyonu sonucu soy metal elde edilmesi amacıyla yapılan çalışmada, malzemenin gün ışığına maruz kaldığında karanlık ortamda parladığı gözlemlenmiştir. Günümüzde, bu malzemenin fosforun ana matris malzemesi olan BaS olduğu bilinmektedir. Işık saçan bu taşlara, yunan mitolojisinde ışık taşıyıcısı anlamındaki fosfor adı verilmiştir. Lüminesans terimi de fosfor ile benzer anlamda olup elektronik olarak uyarılmış maddenin mor ötesi, kızıl ötesi ve görüntür bölgede ışımaya başlaması olarak tanımlanmaktadır [1-3].

Lüminesans malzemeler ile ilgili en kapsamlı çalışma 20. Yüzyılda Lenard ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmalarında ZnS esaslı fosfor üretimi ve fosfor oluşum prensiplerini incelemişlerdir. 1920'lerde Pohl ve arkadaşları, Ti⁺ doplu alkali halejenür fosforlar üzerine çalışmalar yapmışlardır. İkinci dünya savaşından itibaren ise fosfor üzerine yapılan çalışmalar önemli ölçüde gelişmiş ve lüminesans oluşum mekanizmaları üzerine ayrıntılı çalışmalar hız kazanmıştır [1].

Karanlık ortamda uzun süreli ışımaya yapan malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, genel olarak ZnS esaslı geleneksel fosforlar ve toprak alkali esaslı lüminesans malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. 1970'lerde Lehman ve arkadaşları, güneş ışığı ile uyarılabilen, Bi⁺³, Eu⁺², Ce⁺³ doplu, toprak alkali sülfid esaslı fosforlar elde etmişlerdir. Bu tür fosforların inert olmayışı, çalışmaları kimyasal olarak reaksiyona girmeyen fosfor üretimine yöneltmiştir. 1995 yılında, Matsuzawa ve arkadaşları, yeni nesil uzun süreli ışımaya sağlayan Eu⁺², Dy⁺³ doplu SrAl₂O₄

esaslı fosforu üretmişlerdir. Yeni nesil bu fosforlar; uzun süreli ışımaya, yüksek ışımaya şiddeti, yüksek kimyasal ve termal direnç, kimyasal olarak reaksiyona girmeme gibi özellikleri ile geleneksel ZnS esaslı ve toprak alkali sülfid esaslı fosforların yerini almışlardır [4-6].

Uzun süreli ışımaya sağlayan fosforların üretimi sıvı ya da katı hal reaksiyonlarıyla yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, Matsuzawa ve arkadaşları katı hal reaksiyonu kullanarak SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³ esaslı fosforları 1300 °C 3 saat redüksiyon sonucu elde etmiştir [5]. Qiu ve arkadaşlarının, sol – jel sentezi ile 600 °C'de uzun süreli ışımaya sağlayan SrAl₂O₄ esaslı fosfor üretmiş ve üretilen fosforun ışımaya süre ve şiddetinin analizini spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirmiştir [7]. Huang ve arkadaşları, sol – jel sentez metodu ile 600 - 1300 °C aralığında çeşitli ısıl işlem şartları sağlayarak SrAl₂O₄ esaslı fosforesan malzeme üretmişler ve elde edilen fosfor malzemelerin analizlerinde; XRD, SEM ve spektrofotometre tekniklerini kullanmışlardır [8]. Zhang ve arkadaşları, SrAl₂O₄ esaslı fosfor malzemeyi, sol – jel yanma sentez tekniği ile 600 – 1150 °C aralığında yapılan ısıl işlemlerle elde etmiştir. Çalışmada bu malzemenin ışımaya şiddeti ve parlaklıkları karşılaştırılmış ve TEM analizleri ile ışımaya tane boyutunun etkisi araştırılmıştır [9].

SrAl₂O₄ esaslı fosfor malzemeler tekstil, plastik, kompozit ve boya gibi endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Bu uygulamaların birçoğunda inorganik yapılı bu malzemeler organik yapılı malzemeler ile karıştırılarak ışığı depolayan bir tür kompozit malzeme oluşturulmaktadır. Uygulamaların tamamında ışığı depolama, parlaklık, ışımaya süresi ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerini korumaktadır. Bu çalışmada cam uygulamalarına yönelik geliştirilen boya kompozisyonlarında

Tablo 1. Fosfor Malzemelerin Özellikleri

Fosfor Pigment	Mavi	Yeşil
Kimyasal Yapı	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺
Ortalama Tanecik Boyutu	2-40 um	2-40 um
Uyarım Dalga Boyu	200-450 nm	200-470 nm
Işımaya Dalga Boyu	490 nm	520 nm
Işımaya Parlaklığı	360 mcd/m ²	300 mcd/m ²
Işımaya Sönümü	> 3000 min	> 2000 min
Uyarım Süresi	~30 min	~20 min
Işık Haslığı	> 1000 h	> 1000 h

Tablo 2. Deney Numune Seti

Pigment	SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ (Yeşil)		Sr ₂ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ (Mavi)	
	Epoksi	Akrilat	Epoksi	Akrilat
Film Kalınlığı	30 µm	30 µm	30 µm	30 µm
	60 µm	60 µm	60 µm	60 µm
	120 µm	120 µm	120 µm	120 µm

stronsiyum alüminat esaslı uzun süreli ışımaya sağlayan fosforlar, epoksi ve akrilat temelli reçine sistemleri içerisinde kullanılmış; bu reçine sistemlerinin cam yüzeyine uygulanan fosforesan kaplamaların yapısal ve ışımaya davranışlarının analiz edilmesi amaçlanmıştır.

1. MATERYAL VE METOD

MATERYAL

Çalışma kapsamında Sr₂Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ ve SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ kimyasal yapılarına sahip mavi ve yeşil ışımaya yapan iki adet stronsiyum alüminat esaslı fosfor malzeme kullanılmıştır. Fosfor malzemelere ait özellikler aşağıdaki Tablo-1’de verilmiştir.

METOD

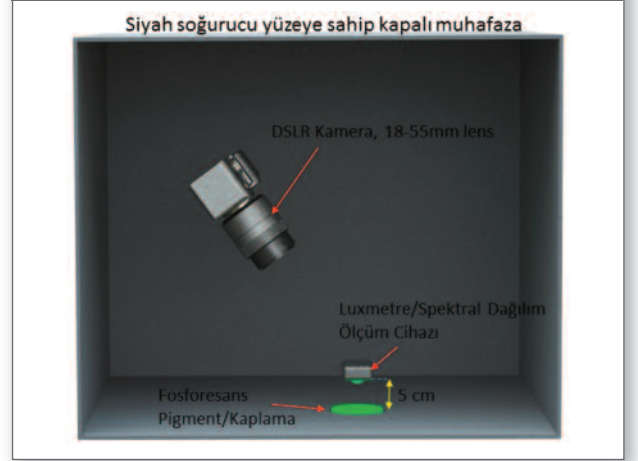
Kullanılan fosfor malzemeler akrilat ve epoksi temelli iki adet taşıyıcı reçine sistemi içerisine %25-%40 oranında eklenmiş ve mekanik karıştırıcı yardımı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Taşıyıcı reçineler %35-40 katı oranına sahip renksiz reçinelerdir.

Reçine ve hazırlanan boya sisteminin viskozite özellikleri 23 ±2 °C’de ASTM D1200 standardına göre 4 nolu Ford viskozite kabı kullanıldığında akış süresi 70 saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan boya sistemleri Erichsen marka film aplikatör ile 10 cm x 10 cm x 4 mm boyutlarındaki temizlenmiş cam numunelerinin hava yüzeyine uygulanmıştır. Uygulamalar 30 µm, 60 µm ve 120 µm film kalınlıklarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yaş kaplamalı cam numuneleri 160 ±5 °C’de konvansiyonel ısıtmalı etüvde 30 dakika boyunca kurutulmuştur. Hazırlanan numune setleri aşağıdaki Tablo 2’de yer almaktadır.

ÖLÇÜMLER

Tablo-2’de yer alan numunelerin her biri 3 dakika boyunca güneş ışığına maruz bırakılmış ve hemen sonrasında içerisine ışık almayan siyah bir kutu içerisinde alınarak 18-55mm lens takılmış olan bir Nikon D3200 fotoğraf makinası kullanılarak perde önceliği (shutter priority) modunda 1/8 saniye perde süresi ile görüntülenmiştir. Numunelerin maruz bırakıldığı

Şekil 1. Spektral Ölçüm ve Görüntüleme Düzenegi



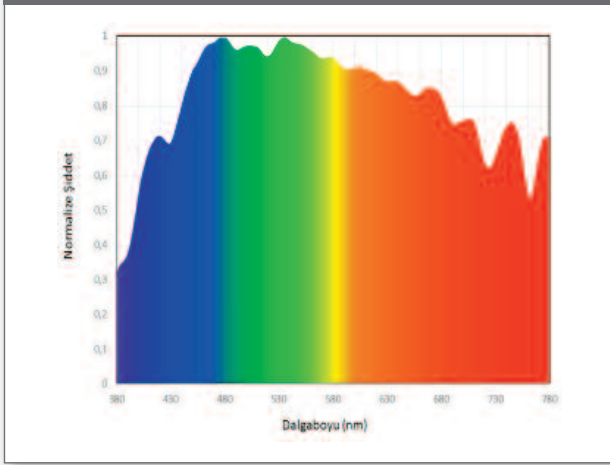
güneş ışığının ve pigment numunelerinin karanlık kutu içerisinde yapmış oldukları ışımaya spektral ölçümleri Sekonic marka C-700 model spektrometre ile yapılmıştır. Zamana bağlı ışımaya azalmaları ise 350 nm dalgaboyu uyarıcı ışık kullanılarak Agilent Cary floresans spektrofotometri cihazı ile yapılmıştır. Spektral ve fotoğrafik ölçümler için kullanılan düzeneğine ait şema aşağıdaki Şekil-1’de yer almaktadır.

2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

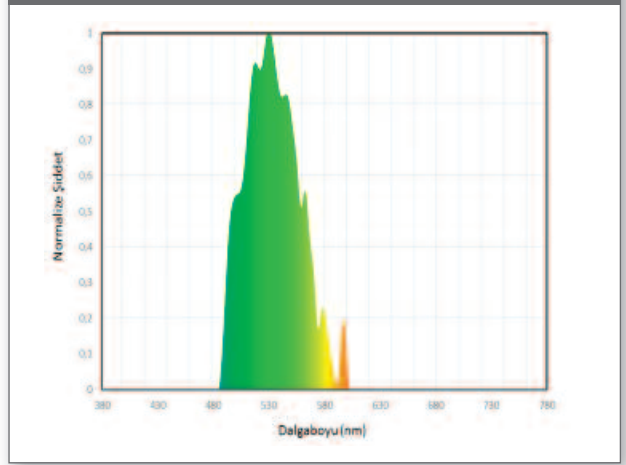
Deney numune setinin maruz bırakıldığı güneş ışığının anlık gerçek ışık şiddeti 85000 lux olarak ölçülmüştür. Yapılan ölçümde gün ışığının renk sıcaklığı ise 5485 K olarak tespit edilmiştir. Güneş ışığına ait görünür bölge spektrumu aşağıda Şekil-2’de yer almaktadır.

Üç dakika süre ile güneş ışığına maruz bırakılan yeşil ve mavi pigmentlerin karanlık ortamda yapmış oldukları ışımaların tarif edilebilmesi için ışımaya başladığı anda kolormetre yardımı ile spektral analizi yapılmıştır. Yapılan ölçümlere ait spektrumlar Şekil-3 ve Şekil-4’te verilmektedir. Elde edilen spektrumlarda yeşil pigmentin ağırlıklı olarak 490-580 nm, mavi pigmentin ise 460-560 nm dalga boyu aralığında ışımaya yaptığı tespit edilmiştir.

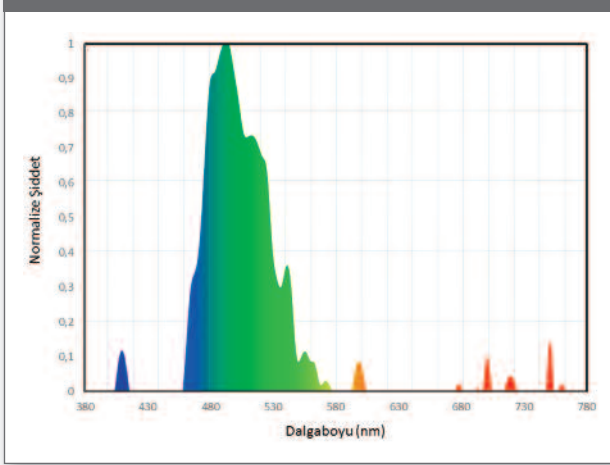
Şekil 2. Güneş Işığında Anlık Alınan Spektrum



Şekil 3. Karanlık Ortamda Yeşil ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) Pigmentten Alınan Spektrum



Şekil 4. Karanlık Ortamda Mavi ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) Pigmentten Alınan Spektrum



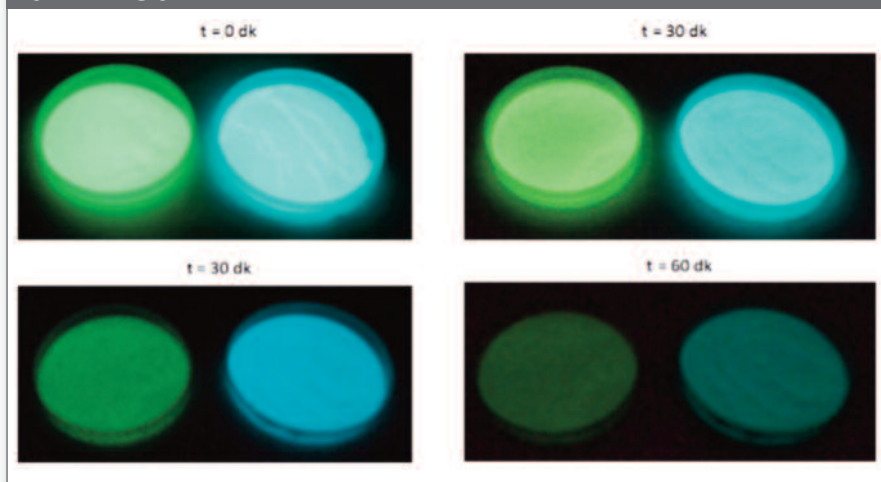
Aynı pigmentler ışımaya başlangıcı olarak belirlenen $t=0$ anından itibaren 1 saat boyunca anlık olarak takip edilerek görüntülenmiştir. Numunelerin $t=0$, $t=10$, $t=30$ ve $t=60$ 'ncı dakikalarda alınan görüntüleri Şekil-5'te yer almaktadır.

Şekil-5'te paylaşılan görüntülerde ölçüm başlangıç anında pigment ışımaya şiddetinin maksimum düzeyde olduğu ve bu ışımaya şiddetinin ilk 10 dakika içerisinde görülür biçimde azaldığı görülmektedir. Sonrasında ışımaya şiddeti zamana bağlı olarak azalsa da 1 saatten fazla süreyle çıplak gözle izlenebilir şekilde devam etmektedir.

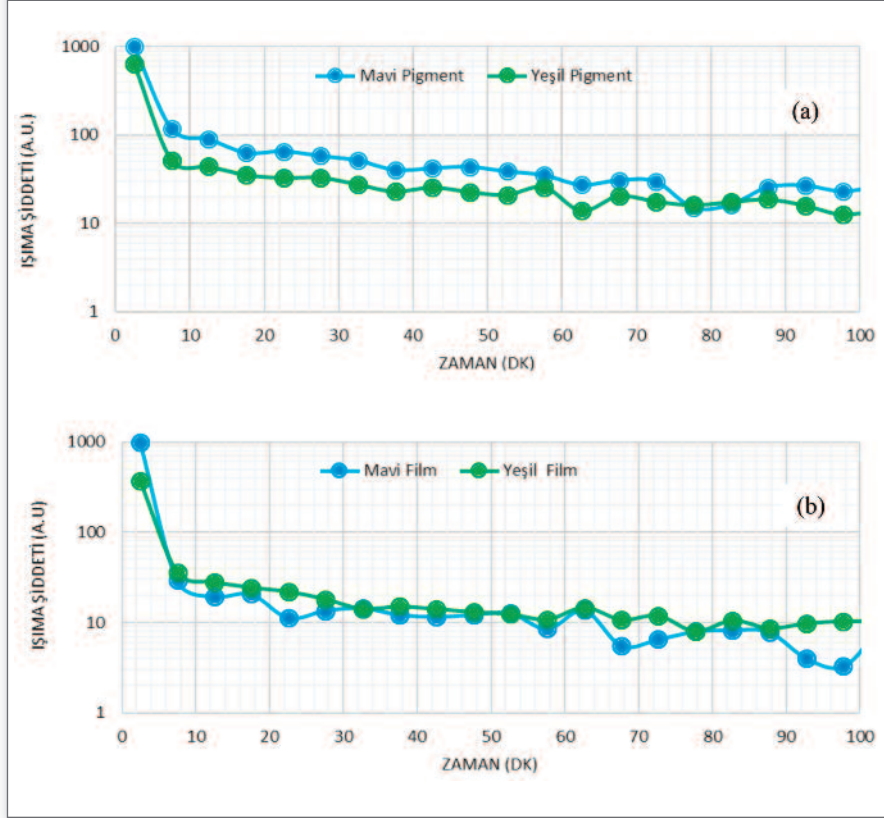
2.1. Organik Reçine Sisteminin Işıma Şiddeti ve Işıma Süresine Etkisi

Fosforesan pigmentlerin dahil edildikleri organik taşıyıcı

Şekil 5. Yeşil ve Mavi Fosforesans Pigmentlerde Zamana Bağlı Işıma Değişimi



Şekil 6. (a) Pigment ve (b) Boya Sistemlerinde Zamana Bağlı Işıma Şiddeti Değişimi



reçinelerin pigmentlerin ışık süreleri ve ışık şiddetleri üzerindeki etkisi, zamana bağlı olarak alınan ışık şiddeti ölçümleri ile incelenmiştir. Mavi ve yeşil pigmentlere ait ölçümler Şekil-6 (a)'da, aynı pigmentlerin organik reçine içerisindeki davranışları Şekil-6 (b)'de gösterilmektedir.

Mavi ve yeşil pigmentlerin Şekil-5'te görüntülenen ışık davranışları Şekil-6a'da yer alan zamana bağlı ışık şiddeti grafiğinde de doğrulanmaktadır. Buna göre fosforesans ışımını şiddetindeki azalma başlangıçta daha hızlı olarak gerçekleşmektedir. Grafikte görüldüğü üzere ölçüm esnasındaki yüksek ışık şiddeti 10 dakika süresince 100 a.u. (arbitrary units) seviyesi üzerindedir. Sonrasında 100 dakika boyunca azalarak 10 a.u. mertebesine düşmektedir. Şekil-6b incelendiğinde aynı pigmentlerin organik reçine içerisinde 100 a.u. mertebesine ilk 5 dakika içerisinde düştüğü, sonrasında pigmentlere göre daha düşük ışık şiddetinde 100 dakika boyunca ışımaya devam ettiği görülmektedir.

2.2. Film Kalınlığı ve Organik Reçine Sisteminin Işıma Şiddeti ve Işıma Süresine Etkisi

Cam yüzeyinde elde edilen fosforesan kaplama

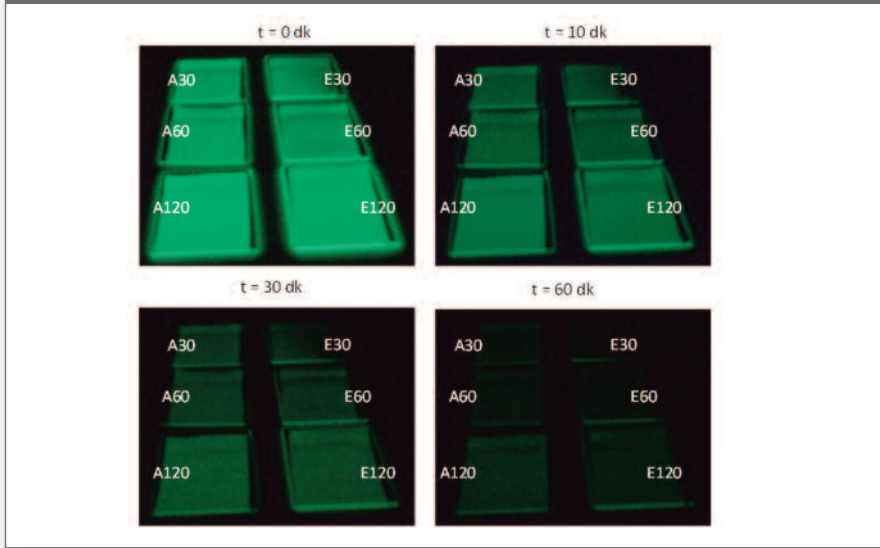
kalınlıklarının, ışık süresi ve ışık şiddetleri üzerindeki etkileri zamana bağlı olarak alınan görüntüler ile incelenmiştir. Işıma başlangıcı olarak belirlenen $t=0$ anından itibaren 1 saat boyunca anlık olarak alınan görüntülerden $t=0$, $t=10$, $t=30$ ve $t=60$ 'nci dakikalara ait olanları alınan görüntüleri Şekil-7 ve Şekil-8'de yer almaktadır. Aşağıdaki şekillerde akrilat temelli $30 \mu\text{m}$, $60 \mu\text{m}$ ve $120 \mu\text{m}$ kalınlığındaki örnekler sırası ile A30, A60 ve A120; epoksi temelli $30 \mu\text{m}$, $60 \mu\text{m}$ ve $120 \mu\text{m}$ kalınlığındaki örnekler ise sırası ile E30, E60 ve E120 olarak isimlendirilmiştir.

Şekil-7 ve Şekil-8 incelendiğinde A100 ve E100 numunelerinin kendi setleri içerisinde en parlak ve en uzun ışımının meydana geldiği numuneler olduğu; E serisini A serisine göre bir miktar daha parlak olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aynı şartlarda uyarılan ve takip edilen yeşil ve mavi fosforesan kaplamalarda, mavi rengin etkisinin daha parlak olduğu ve daha uzun sürdüğü tespit edilmiştir.

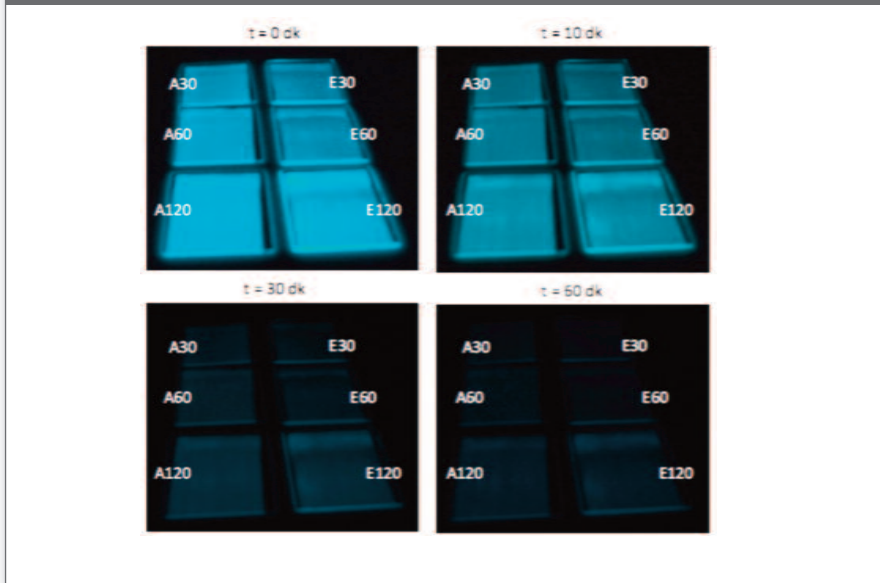
2.3. Pigment Yapısı, Reçine Tipi ve Film Kalınlığının Mekanik Performans Üzerindeki Etkisi

Cam yüzeyinde fosforesan kaplamalarla elde edilmiş

Şekil 7. Yeşil Fosforesan Kaplamada Reçine Tipi ve Film Kalınlığının Zamana Bağlı Işıma Üzerindeki Etkisi



Şekil 8. Mavi Fosforesan Kaplamada Reçine Tipi ve Film Kalınlığının Zamana Bağlı Işıma Üzerindeki Etkisi



filmlerin mekanik performansları kalem sertlik, yapışma ve bulaşık makinasına dayanım testleri yapılarak tarif edilmiştir. Cam yüzeyinde elde edilen fosforesan kaplamaların film özellikleri tespit edilirken kalem sertlik test standardı ASTM D3363, bant ile yapışma ölçümü test standardı ASTM D3359 ve mekanik bulaşık makinesi dayanımı test standardı EN 12875/1 standartları kullanılmıştır.

Elde edilen filmlerin mekanik performansları üzerinde Stronsiyum alümina temelli pigmentlerin kimyasal yapısının, kullanılan taşıyıcı reçine tipinin ve film kalınlıklarının etkisi

irdelenmiştir. Yapılan ölçümlere ait sonuçlar aşağıdaki Tablo-3'te yer almaktadır.

Tablo-3'te yer alan kalem sertlik ve yapışma değerleri incelendiğinde film kalınlığının ve seçilen pigmentlerdeki yapısal farklılığın fosforesan kaplamasının mekanik özellikleri üzerinde belirgin bir değişime sebep olmadığını görmektedir. Aksine elde edilen filmin mekanik performansının reçine tipine bağlı olarak değiştiği, epoksi temelli kaplamaların akrilat temelli olanlara göre daha sert karakterde olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Pigment Yapısı, Reçine Tipi ve Film Kalınlığının Mekanik Performans Üzerindeki Etkisi

Pigment		SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ (Yeşil)				Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ (Mavi)			
Taşıyıcı		Epoksi		Akrilat		Epoksi		Akrilat	
Mekanik Testler		Kalem Sertlik	Yapışma	Kalem Sertlik	Yapışma	Kalem Sertlik	Yapışma	Kalem Sertlik	Yapışma
Film Kalınlığı	30 µm	4H	5B	H	5B	4H	5B	H	5B
	60 µm	5H	5B	H	5B	5H	5B	H	5B
	120 µm	5H	5B	2H	5B	5H	5B	2H	5B
Bulaşık Makinesinde Yıkama Dayanımı		≥ 100 Çevrim		≥ 100 Çevrim		≥ 100 Çevrim		≥ 100 Çevrim	

3. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında cam uygulamalarına yönelik epoksi ve akrilat taşıyıcı sistemine sahip iki adet fosforesan boya kompozisyonu oluşturulmuştur. Her iki kompozisyon da fotoluminesan özellikte olup, 1 saatten fazla karanlıkta parlama süresine sahiptir. Yapılan çalışmada karanlıkta meydana gelen ışımaların renkleri kolormetre kullanılarak tayin edilmiş, ışıma şiddeti ve ışıma süresine film kalınlığının, reçine tipi ve fosforesans pigment tipinin etkisi irdelenmiştir.

Cam uygulamalarına yönelik geliştirilen fosforesan boyalar ile yapılan kaplamalarda film kalınlığı arttıkça, karanlıkta elde edilen ışımının ışıma şiddeti ve ışıma süresi artmaktadır. Genel anlamda fosforesan pigmentler organik bir reçine sistemine dahil edildiğinde ışıma süresi ve ışıma şiddetleri azalmaktadır. Epoksi ve akrilat temelli reçineler karşılaştırıldığında epoksi reçinelerde fosforesan etki daha yoğun ve daha uzun süreli olmaktadır. Farklı reçine tipleri fosforesan etki anlamında belirgin bir fark oluşmasa da kaplamaların mekanik performansları açısından belirleyici bir role sahiptir. Epoksi ve akrilat reçineler karşılaştırıldığında epoksi temelli olanlar akrilat temellilere göre daha sert yapıdadır. Cam uygulamaları için geliştirilen fosforesan boya kompozisyonunda stronsiyum alümina temelli fosforlar kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada kullanılan stronsiyum alumian bileşiği kaplamanın mekanik özelliklerini etkilemezken, ışıma şiddeti ve ışıma süresi açısından farklılık yaratmaktadır. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ bileşiği SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ bileşiğine göre daha uzun ve daha yüksek şiddette ışıma yapmaktadır.

4. KAYNAKLAR

1. M. Yen, W., Shionoya, S., and Yamamoto, H., 2006. Phosphor Handbook, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 3-8.
2. Url-1 <<http://www.electrochem.org/dllinterface/wtr/wtr09/wtr09-p042-045.pdf>>, alındığı tarih 22 Ocak 2010.
3. Kitai, A., 2008. Luminescent Materials and Applications, John Wiley&Sons,Ltd, Canada.
4. M. Yen, W., Shionoya, S., and Yamamoto, H., 2006. Phosphor Handbook Second Edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 254-258.
5. Murayama, Y., Takenuchi, N., Aoki, Y., Matsuwaza, T., 1995. Phosphorescent phosphor, United States Patent, No: 5,424,006 dated 13.06.1995.
6. Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., 2005, Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu²⁺-doped SrAl₂O₄ with codopants Dy³⁺ and B³⁺, Chem. Mater., 17, 3904-3912
7. Qiu, Z., Zhou, Y., Lu M., 2007. Combustion synthesis of long-persistent luminescent MAI₂O₄:Eu²⁺, R³⁺ (M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research, Acta Materialia, 55, 2615-2620.
8. Ping, H., Cai-E, C., and Sen, W., 2009. Synthesis and characterization of Sr₃Al₂O₆:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors prepared by sol-gel-combustion processing, Chinese Physics B, Vol.18 no.10.
9. Zhang, R., Han, G., Zhang, L., Yang, B., 2009. Gel combustion synthesis and luminescence properties of nanoparticles of monoclinic SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, Materials Chemistry and Physics, pp. 255-259.

“Cam Şişe Üzerine Organik Boya Kaplaması” – Çevre Dostu Ve Maliyet Düşürücü Uygulamaları



**Hakan Yavaşlar¹,
Karahan Bulut², Alexey Zaharov²**
¹Şişecam Topluluğu, Cam Ambalaj
Grubu Başkanlığı, Kalite ve Geliştirme
Direktörlüğü
²Şişecam Topluluğu, Cam Ambalaj Grup
Başkanlığı, Ruscam Ltd. Kirishi Fabrikası,
Rusya Federasyonu
hyavaslar@sisecam.com
kbulut@ruscam.ru
azaharov@ruscam.ru

Hakan Yavaşlar lisans eğitimini İstanbul Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği'nden 1994 yılında, Yüksek Lisans eğitimini aynı üniversitenin Makine Mühendisliğinden Bölümü'nden 1995 yılında tamamladıktan sonra Paşabahçe Cam Sanayii ve Ticaret A.Ş.'de Üretim Mühendisi olarak çalışmaya başlamıştır. 2001 yılından bu yana da Anadolu Cam Sanayii A.Ş.'de İş Geliştirme Müdürlüğü'nde İş Geliştirme Uzmanı olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Russian Standard firması Rusya Federasyonu'ndaki en büyük vodka üreticilerinin başında gelen firmalardan biridir. Bu firma, Anadolu Cam Sanayi Ruscam Kirishi fabrikası iştirakinden yılda 40 milyon adet organik boya kaplamalı dekorlu şişe talebinde bulunmuştur. Gerekli fizibilite ve proje çalışmaları sonrasında iki adet dekor hattı sırasıyla Mayıs ve Ekim 2015 aylarında başarılı şekilde devreye alınmıştır.

Müşteri tarafından dekorlu şişede aranan yüksek kalite standartları ve karlılık baskısı, hem cam ambalaj üretiminde hem de dekor tesisinde birçok maliyet düşürücü çalışma yapılmasına neden olmuştur. Bu çalışmalar sonucunda “Bir adet dekorlu şişe üretimi” için gerekli hammaddeler ve üretim tekniklerinde optimizasyona gidilerek şişe kalitesi ve üretim verimliliği artırılmış olup, fabrikanın karlılık seviyesinde çok olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Bu bildiride ele alınacak konular genel itibari ile iki bölümden oluşmaktadır; dekorsuz şişe cam ambalaj üretimi uygulamaları ve dekor tesisinde yapılan uygulamalar.

Birinci bölümde ele alınacak konular sırası ile “yüksek demir içerikli yerel tedarikçi kumu ile süper flint cam elde edilmesi”, “fırın ve harman redoks seviyelerinin optimizasyonu ile fırın çekişinin maksimuma çıkarılması” ve “nnpb kaynak malzemesi kullanımı ile mandren kullanılarak ağız içi hatalarının minimize edilmesi”dir.

İkinci bölümde dekor tesisinde yapılan uygulamalar ele alınacak olup bunlar sırası ile “kestamid tipi şişe tutucu yerine alüminyum tipi tutucu kullanılması ile boya tüketiminin ve dekor kaynaklı şişe hatalarının azaltılması” ve “turnet dişlisinde yapılan revizyon ile duruş ve bakım maliyetlerinin düşürülmesi” dir.

Bu yapılan uygulamalar sonucunda üretim ve ürün kalitesi değerleri artırılarak çevre üzerindeki gereksiz enerji ve hammadde kullanımı azaltılmış olup, fabrikamızın cam sektöründe daha rekabetçi bir konuma adım atması sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Dekorasyon, organik boya, maliyet, cam ambalaj

GİRİŞ

Bu çalışmada Rusya Federasyonunda bulunan Anadolu Cam Sanayi A.Ş. iştiraklerinden Ruscam Kirishi fabrikasının, Russian Standard firması için yıllık 36 milyon dekorlu şişe ihtiyacı için dekorasyon tesisinde ve cam üretiminde yaptığı inovasyon çalışmaları anlatılacaktır.

Projenin fabrika ve müşteri için önemi anlatıldıktan sonra dekorasyon ve üretimi konusunda bilgiler verilecektir.

Bundan sonra dekorsuz şişe ve dekorasyon bölümünde yapılan maliyet düşürücü çevre dostu çalışmalar anlatılacaktır.

Bu çalışmaların sonucunda fabrika müşteri karşısında stratejik üretim tesisi ünvanını kazanarak rekabetçi pazarda konumunu daha da güçlendirmiştir.

1. RUSSIAN STANDARD PROJESİ VE KİRİŞİ FABRİKASI İÇİN ÖNEMİ

Ruscam Kirishi fabrikası, Russian Standard firmasına 150 km uzaklıkta olduğundan stratejik ilişki kurulması yönünde 2009 yılından bu yana adımlar atılmaya çalışılmıştır. Russian Standard firması, Rusya Federasyonu'nun export vodka ihracatı yapan firmalarının başında gelmektedir. Firmanın Polonya, Macaristan ve İtalya ülkelerinde ayrıca dolun tesisleri vardır. Dünya çapındaki yapılan vodka markası bilinirliğinde Russian Standard markası dünyada 18. sıradadır. Yıllık 54 milyon satış kapasitesine sahip olan firma Rusya vodka üreticilerinin başında gelmektedir.

Kirishi fabrikasının lojistik yönünden müşteriye yakın olması, ve dekorasyonlu şişelerin kar marjlarının yüksek olması nedeni ile 2014 yılı sonunda projenin uygulamaya geçilmesi kararı alınmıştır.

Bu proje Türkiye Paşabahçe fabrikaları ve Şişecam araştırma merkezi bilgi ve tecrübesi de kullanılarak kısa zamanda başarılı şekilde devreye alınmıştır.

Dekorlu ürünlerin kar marjlarının yüksek olması nedeni ile fabrikanın finansal sonuçları, projenin başlaması ile beraber çok olumlu yönde etkilenmiştir. Böylece rekabetçi piyasada Ruscam Kirishi fabrikası Türkiye Şişecam'daki bilgi birikimi ve tecrübeyi de arkasına alarak Rusya Federasyonundaki en büyük müşterilerden biri ile çalışma şansı yakalayarak Pazar payını karlı şekilde arttırmayı başarmıştır.

2. FABRİKA VE DEKORASYON TESİSİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Ruscam Kirishi fabrikası, Anadolu Cam Sanayi'nin Rusya Federasyonu Saint Petersburg bölgesinde bulunan toplam iki fırına sahip fabrikalarından biridir. Fabrikanın Saint Petersburg limanına yaklaşık 160 km uzakta bulunmasından dolayı export ürün çeşitliliği geniştir. Export yapılan ülkelerin başında Norveç, İsveç, Belçika, Estonya, Fransa ve Litvanya gibi ülkeler gelmektedir. Fabrikadaki farklı çeşitli eksen mesafesine sahip IS makineleri nedeni ile Rusya piyasasındaki tüm ürün çeşitlerini yapabilecek boyuttur.

2009 yılından beri Russian Standard firması ile yapılan görüşmeler sonucunda en nihayet 2015 yılında dekor tesisi montajına başlanmış olup, 2015 Mayıs ayı itibari ile dekorasyon üretimi başlamıştır. Aşağıda dekorasyon prosesi ve üretimi konularında genel bilgiler verilecektir.

2.1. Dekorasyon Prosesi

Sablaj adı verilen kumlama prosesi ile başlayan cam ürünleri matlaştırma işlemi zaman içinde yarattığı yüksek kapasite nedeni ile asit dağlamaya (Acid etching) yönelmiştir. Çevreyi koruma bilincinin artması ile birlikte 2000'li yılların başında önce asit dağlama görüntüsü ve etkisini boyama yoluyla sağlamaya yönelik inorganik su bazlı ürünler piyasaya sürülmüştür. Bu dönemde cam yüzeyine tutunmaları zayıf olan organik kaplamalar zaman içinde yapılan geliştirmeler ile önemli dayanım sağlamışlardır ve bunların kullanımı bugün giderek artmaktadır.

Russian Standard firması ürünlerinin su bazlı organik boyalar ile boyanması nedeni ile bu yönde bir yatırım yapılmış ve bu konuda projeler hazırlanmıştır. Paşabahçe fabrikalarında bulunan elektrostatik çan ve infrared fırınlı boyama sistemi incelenmiş ve Eskişehir Dekor Tesisimizde bulunan organik boyama sistemimiz ile birlikte değerlendirilerek yeni tasarımlar çalışılmıştır. Oluşturulan sekiz farklı tasarım olumluluk ve olumsuzlukları ile değerlendirilerek şu an kullanılmakta olan hibrid küreme sistemli boyama hatları seçilmiştir.

Elektrostatik boyama sistemimizde kullanılan bağımsız odacıklı bekler ile kontrollü mavi alev sağlanarak sade ürünler sisteme girerken yüzeyleri hem aktive edilmiş hem de bir sonraki adımda kullanılan de-iyonize hava bıçağı ile yüzeyleri temizlenmiştir.

Boya sistemlerinde en fazla yaşanan kabin kirliliği ve periyodik temizleme sorunları düşünülerek elektrostatik disk ve tabanca sistemlerinde geri dönüş uygulaması yapılmıştır. Bu sayede boyanın sürekli çalışmada da sirküle edilerek olası çökelmelerin önüne geçilmiş, disk ve tabancaların temizlenmesinde kullanılan su ise geri boya tanklarına döndürülerek tahliye edilmiştir.

Boya tankları, mevcut üretim kapasitesi göz önüne alınarak en az duruşu sağlayacak şekilde optimum büyüklükte ve beraber çalışacak 50 kg kapasiteli iki tank şeklinde yapılmıştır. Boyada herhangi bir çökme olmaması için tanklarda karıştırma sistemi kullanılmıştır.

Sistemde, işletme ve yatırım maliyetleri düşünülerek kuru tip filtre kullanılmıştır. Su perdeli sistemlere göre kuru tip filtrelerin işletme maliyetleri Yaklaşık %70 daha düşüktür.

Ana boyama bölümü olan elektrostatik disk kabini öncesine farklı müşteri isteklerini karşılamak ve farklı ürün yelpazesi çalışabilmek için spreylen tabanca kabini yerleştirilmiştir. Bu sayede çift renk ya da degrade gibi ürünler çalıştırılabilecektir.

Sistemde anma konveyör hızı üretim projeksiyonu ve müşteri talebi doğrultusunda 10,5 metre/ dakika olarak seçilmiştir. Organik boyama sistemlerinde tümleşik kür fırını kullanıldığından, konveyör hızı arttıkça fırının da aynı artış oranında büyütülmesi gerekmektedir. Infrared fırınlar konvansiyonel fırınlara göre daha az yer kaplamaktadır. Infrared fırın ile konvansiyonel fırın kürü arasında 3-4 kat bir kür süresi farkı vardır. Sistem, bu değer 3,5 olarak tasarlanmıştır. Ancak, tamamen infrared fırın kullanımının işletme pratiği açısından yaşatacağı sıcaklığın kontrolü, sürekli müdahale riski gibi sıkıntılar nedeni ile hibrid bir sistem tasarlanmıştır. Anma konveyör hızında 3 dakika orta dalga ışımaya yapan, gaz armatürlü infrared bölgeden geçen boyalı ürünler 12 dakika endirekt ısıtmalı konvansiyonel fırında kalmaktadırlar. Endirekt fırının avantajı kalite olurken dezavantajı artan yakıt maliyeti olmaktadır. Orta dalga ışımaya boya içinde bulunan suyun absorpsiyon bandına uygundur. Ayrıca infrared sadece dış yüzeyi ısıttığı için boyanın kuruma işlemi daha çabuk gerçekleşmektedir.

Hibrid kür sistemi ile toplam konveyör zincir uzunluğu 79 metre kısalmış, genel yakıt tüketiminde tamamen konvansiyonel fırına göre % 30 tasarruf sağlamıştır. Infrared

bölüm sonunda 100°C'a çıkan boyalı ürünler konvansiyonel fırında kürlenmelerini tamamlamaktadırlar. İşletme deneyimimizin gelişmesi ile birlikte 3.2 bölümünde bahsedildiği üzere infraredin son ürünün matlık değeri üzerine etkisi de olmuştur.

Soğutma bölümünde, üç farklı kaynaktan karma ya da tekil olarak yararlanılmaktadır. Birincisi klima, diğerleri ise iç ortam havası ve dış ortam havasıdır. Özellikle dış ortam havasının kullanılması klimanın yükünü azaltarak enerji tasarrufu da sağlamıştır.

2.2. Dekorasyon Üretimi

Ruscam Kirishi fabrikası dekorasyon üretimi elektrostatik organik boya prensibine göre kurulmuştur. İki hat mevcuttur. Toplam üretim kapasitesi aylık 3 milyon şişe civarındadır. Müşterinin senelik 36 milyon şişe ihtiyacı sağlanmaya çalışılmaktadır. Toplam dekor maliyetlerinin yüzde 50'sini boya maddesi oluşturduğu için boyanın ekonomik ve efektif kullanılması çok önemlidir. Elektrostatik alanda yapılan boya uygulamasını olumsuz etkileyebilecek kirlilik sonucu oluşan etkenler işletme tarafından minimuma indirilmeye çalışılmaktadır. Bu sebeple haftalık ve günlük periyodik bakım ve temizlik işlemleri uygulanmaktadır.

Russian Standard firması özellikle satışlarını dünyanın tüm pazarları ve havalimanlarındaki duty-free mağazalarına yaptığından sene içinde talep dalgalanması yoktur. Müşterinin yıl içindeki sabit talebi dekorasyon tesisinde herhangi bir büyük duruş ve kalite şikayetine neden olmadan gerçekleşmesi gerekmektedir.

Boyanın pişirilmesi ve şişenin kurutulması iki adet infrared ve bir adet konveksiyonel fırında gerçekleşmektedir. Buradaki sıcaklık dağılımları boyanın matlık değerini değiştirdiğinden işletme tarafından devamlı kontrol altında tutulmaya çalışılmaktadır.

Rusya Federasyonu Kirishi bölgesinde yıl içindeki hava sıcaklıkları +35 ve -35 derece arasında değiştiğinden işletme ortam sıcaklığı da fırınların etkili çalışması açısından çok önemlidir. Kış aylarında sorun yaşanmaması için işletmede gerekli ısıtma koşulları sağlanmıştır.

Maliyet düşürücü uygulamalarda bu üretim konusunda daha detaylı bilgiler verilecektir.

3. MALİYET DÜŞÜRÜCÜ UYGULAMALAR

Maliyet düşürücü uygulamalar iki ana başlıkta incelenecektir. Dekorsuz şişe cam üretimi ve dekorasyon bölümünde uygulanan inovasyon çalışmaları ile karlılık ve müşteri memnuniyeti artırılmıştır. Bu uygulamalar aralıksız olarak devam ettirilerek fabrikanın piyasadaki rekabetçi konumu güçlenecektir.

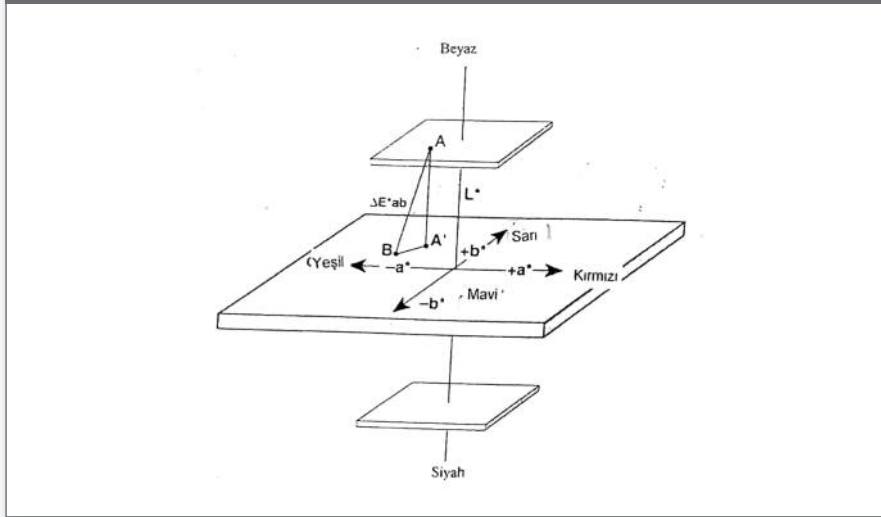
3.1. Dekorsuz Şişe Cam Üretimi Uygulamaları

Dekorasyon bölümünde kullanılan şişelerin üretimleri yine Ruscam Kirishi fabrikasında yapılmaktadır. Russian Standard şişeleri fabrikanın A1-A2 hatları, Çek Cumhuriyeti menşeli Sklostroj 140 mm eksen mesafeli IS makinelerinde üretilmektedir. Tüm şişelerin teorik cidar kalınlıklarının 2.8

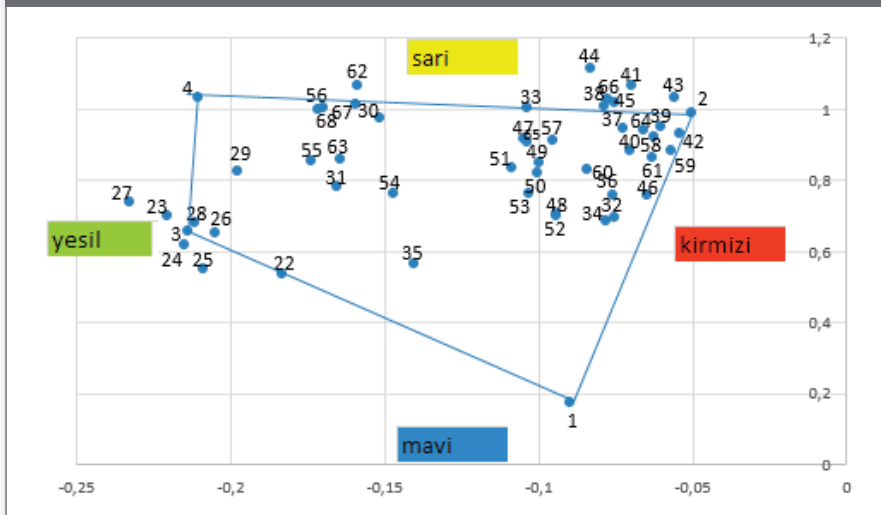
mm ve üstü olmasından dolayı, kullanılan proses üfleme ve üfleme(BB)'dir.

Dekor yapılan şişenin kalitesi, üretimi yapılan şişe ile doğrudan ilişkilidir. Özellikle bu projede renk, renk geçirgenliği, görüntü hataları, ağız içi ölçüleri gibi parametreler müşteri tarafından çok sıkı şekilde kontrol edilmektedir. Bu projede üretilen ve dolumu yapılan şişelerin büyük kısmının ihracat şeklinde dünyanın birçok tüketim noktasına gönderilmesi nedeni ile kalite spesifikasyonları en üst düzeydedir. Bu sebeple dekorsuz şişe ürün maliyetini düşürebilmek için yukarıda bahsedilen hataların minimize edilmesi, daha ucuz yerel hammadde kaynakları kullanılması ve sabit giderleri düşürmek için fırın çekişinin maksimum

Şekil 1. L*a*b renk koordinatı sistemi[1]



Şekil 2. RSO projesi a*b değerleri Şubat 2015



düzye de tutulması gerekmektedir. Aşağıdaki anlatılan uygulamalar bu amaçla yapılmıştır.

3.1.1. Yüksek Demir İçerikli Yerel Tedarikçi Kumu İle Süper Flint Cam Elde Edilmesi

Russian Standard firması ile yapılan anlaşmaya göre, dekorsuz cam şişede renk değerlerinin aşağıdaki şekilde görülen Lab sistemine göre, belli koordinatlar altında olması gereklidir. Cam rengi değiştiğinde aynı reçete ile yapılan dekor uygulaması sonrası nihai ürün renk tonunda değişme meydana gelebilmektedir. Müşteri renk konusunda çok hassas olduğundan, üretim sırasında L*a*b renk ekseninde belli parametrelere göre üretim yapılmasını istemektedir.

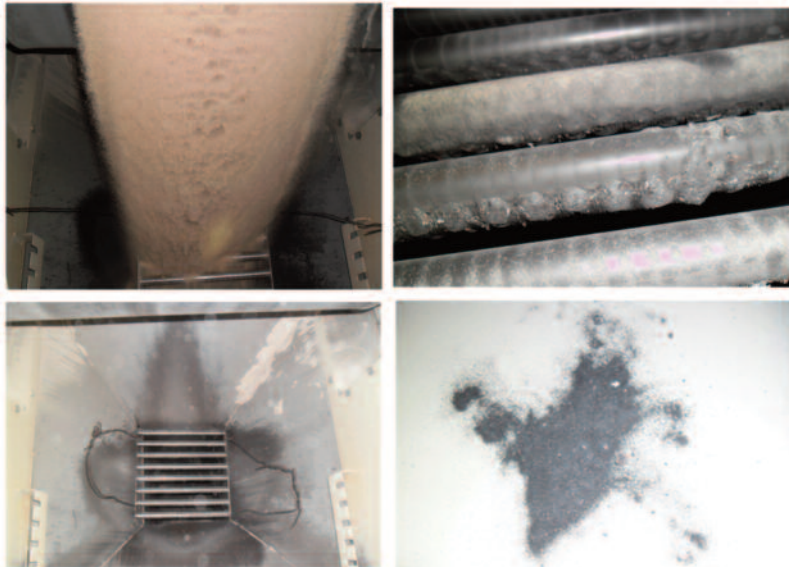
2013 yılında Russian Standard proje fizibilite çalışmalarının olumlu çıkması ile bu projeyi 10 senedir yürüten ve Russian Standard firmasına bu süre zarfında tüm dekorlu ürünleri sağlayan “OAO Sital” isimli Rusya menşeli cam fabrikasının ürettiği ürünler detaylı şekilde incelendi. Yapılan ters mühendislik çalışmasında dekorsuz camdaki demir oranının 100 kg camda %0,03-%0,035 seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Camın içindeki dolomit oranının yüksek olması ve dolomitin de doğada yüksek demir içeriğine sahip olduğu bilindiğinden yapılan araştırmalar sonucunda rakip firmanın bu camı üretmek için Kum’unu Ukrayna’dan getirdiği tespit edilmiştir. Kum kalitesinin de Rusya’da BC015-BC020

denen maksimum %0,02 demir içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak kum tedarikçisinin Ukrayna’da yaklaşık 1800 km uzakta olması, lojistik ve gümrük işlemleri nedeni ile doğan maliyet artışları bu kumun kullanılmasının üretim maliyetlerini ciddi şekilde yükselteceği hesaplandığından yeni arayışlara girilmiştir. Kirishi fabrikasına 150 km uzaklıkta olan Nebolich tesisinin en düşük demir olarak BC030 kumu verebileceği tespit edildikten sonra, Şişecam Araştırma merkezi ile yapılan araştırma sonucunda Selen ve Kobalt değerlerinin optimum noktada çalışılması halinde, cam renk değerlerinin hem müşterinin istediği grafik içinde olacağı hem de elde edilen mat flint rengi ile dekorasyon kısmında nihai olarak elde edilen gri tonlu rengin tutturulabileceği tespit edilmiştir.

Uzun süre yapılan optimizasyon sonuçlarına göre elde edilen bulgular şu şekilde özetlenebilir;

- 1) Camdaki toplam demir değeri yüksek olduğu zaman, yeşil ton rengi nedeni ile -a değeri yükselmektedir.
- 2) Selenyum artışı ile beraber +a değeri yükselmektedir. Camın dalga boyunda da artış görülmektedir.
- 3) Camdaki renklendirici katkıları arttığı zaman +b değerinde yükseliş görülmektedir.
- 4) Stabil bir cam rengi elde etmek için 100 kg camda toplam demir değerinin %0,05’ten düşük olması gerekmektedir. Aksi takdirde fırın tonajı

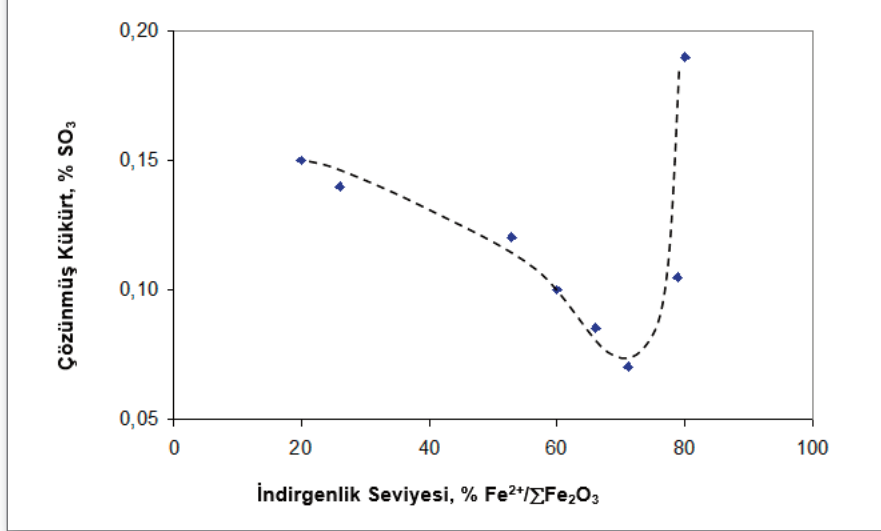
Resim 1. Camdaki demir oranını düşürmek için kullanılan seperatör sistemi



Tablo 1. Seperatörden toplanan malzemedan yapılan analiz

SiO2	CaO	MgO	Al2O3	Fe2O3	TiO2	K2O	Na2O	Cr2O3
0,12	17,02	5,48	0,5	62,66	1,53	0,31	0,13	2,33

Şekil 3. Sülfat Çözünürlüğü ve Budd Eğrisi[1]



oyunalarında özellikle –a değerinin çok fazla değişken olduğu tespit edilmiştir.

Proje başında yukarıdaki parametreler ışığında, ana problem özellikle kumdan gelen demir oranının düşük olmaması nedeni ile L*a*b değerlerinin stabil gitmemesi olmuştur. Bunun önüne geçmek için aşağıda resimleri görülen demir mıknaatsız tutucu sistem kullanılarak, kumun içindeki demir ağırlıklı yabancı madde kumdan temizlenerek demir oranı %0,038-0,047 aralığına kadar düşürülmüştür.

Tablo'da analizi yapılan malzemenin özellikleri görülmektedir.

Bu sayede ayda harman tonu başına 7,8 dolar kazanılmış olup, aylık 35,000 dolar tasarruf edilmiştir. Olaya çevresel boyutta bakıldığı zaman, 1800 km uzaktan kum getirmek yerine 150 km'deki kum ocağının kullanılması ile ayda 0,5 ton CO₂ emisyonu azaltılarak çevre için de daha pozitif bir uygulamaya adım atılmıştır.

3.1.2. Fırın ve harman redoks seviyelerinin optimizasyonu ile fırın çekişinin maksimuma çıkarılması
Kirishi A fırını ergitme alanı 101,4 m² olup, 240 ton/gün eritme kapasitesine sahiptir. Teorikte boosting kullanımı ile 260 ton/gün cam ergitmesi gerçekleştirilebilir. Ancak Russian

Standard projesinde afinasyon kaynaklı 2 mm altı habbe ve habbecik toplam sayısının 240 ton ve üstü tonajlarda 48 cm² cam yüzeyinde 15 ve üstünde olmasından dolayı, 2015 yılı Haziran-Ağustos ayı ortalarında sıkıntı yaşanmıştır. Bu ergime ve afinasyon kaynaklı habbe ve habbecik hatası özellikle şişe dekor yapıldıktan sonra daha belirgin hale gelmektedir. Cam sektöründe sabit girdi maliyetlerini düşürmek ve böylece karlılığı arttırmak için en önemli parametrelerin başında fırın çekişinin en üst düzeyde kullanılması gerekmektedir.

Yukarıdaki sorunun çözümü için Şişecam Araştırma Merkezi ile irtibata geçilerek, bu konuda özellikle Paşabahçe fabrikalarının büyük tecrübelerinin olduğu, flint camda demir oranı azaldıkça ortamın oksidana kaydığından dolayı habbecik oranında artış yaşanabileceği, bunu önlemenin yolunun renk değerlerini çok bozmadan cam redoks seviyelerinin olabildiğince indirgene tarafa çekilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Geçmiş dönemlerde yapılmış olan çalışmalarda Budd'ın bulunduğu camın oksidasyon seviyesi ile sülfat çözünürlüğü arasındaki ilişki Şekil 3'de verilmektedir. Literatüre Budd eğrisi olarak geçen bu grafiğe göre, cam oksidandan indirgene kaydıkça (camın oksidasyon seviyesi Fe²⁺/Σ Fe₂O₃ olarak ifade edilmektedir) SO₃ çözünürlüğü azalmakta, bir

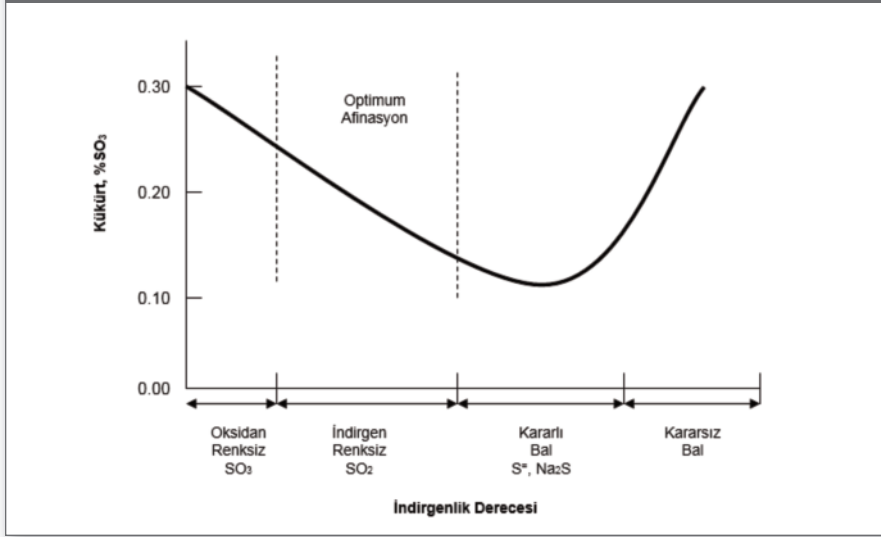
minimum verdikten sonra çok indirgen camlara gidildikçe tekrar hızlıca artmaktadır.

Aşağıdaki grafikten de görüleceği üzere harman kompozisyonuna eklenen karbon ve bir miktar düşürülen sülfat ile cam ve harman redoksu daha indirgen seviyelere kaymakta ve böylece bu indirgen camların SO_3 çözünürlükleri daha düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Düşük çözünürlük, bu gazların daha çabuk atılmasına neden olduğundan indirgen camların afinasyonu daha düşük sıcaklıklarda başlamamın yanı

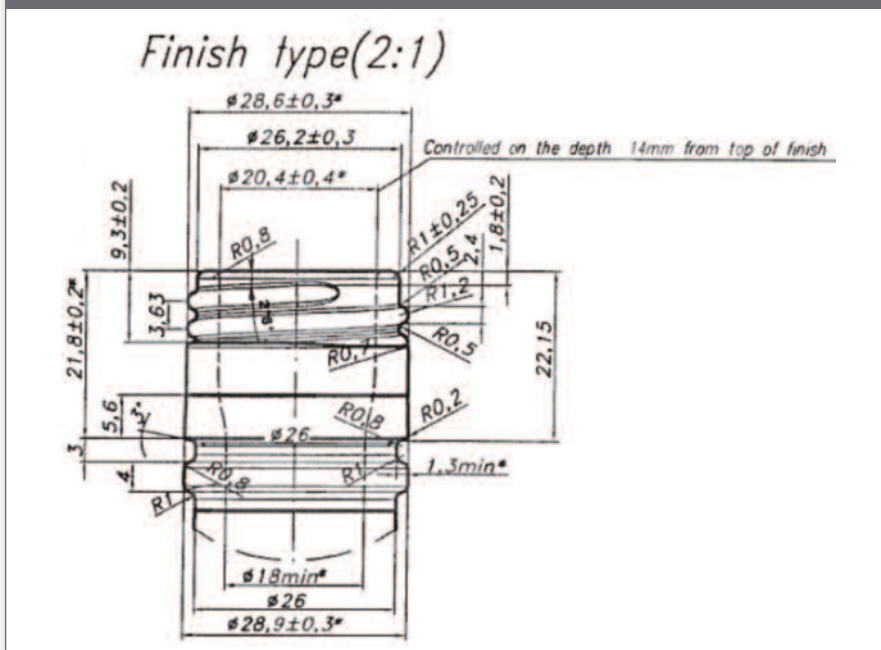
sıra, afinasyon hızları da oksidantlara oranla yüksek olur. Bu tecrübe ve değerli teorik bilgiler ışığında 100 kg cam elde etmek için kullanılan sülfat değeri 0,65 kg'dan 0,61 kg'a ve 0,02 kg kömür değeri 0,03 kg'a çekilmiş olup, $Fe^{+2}/\Sigma Fe_2O_3$ değerleri aynı toplam demir oranı için 23'den 27 seviyelerine kadar gelerek camdaki habbe ve habbecik sorunu 240 ton üstü çekişlerde minimuma indirilmiştir.

Böylece hem üretim maliyetleri düşürülmüş olup, hem de camın kalitesi artırılmıştır.

Şekil 4. Renk ve Budd Eğrisi[1]



Şekil 5. Russian Standard projesinde kullanılan kafa tiplerinden birinin şekil resmi



3.1.3. Nnpb kaynak malzemesi kullanımı ile mandren kullanılarak ağız içi hatalarının minimize edilmesi

Russian Standard şişelerinde müşteri tarafından tekrar dolum yapılmaması için emniyet olarak ağız içi bilyeli sistem kapak kullanılmaktadır. Bu sebeple müşteri ağız içi ölçülerinde çok hassas davranmaktadır. Sırasıyla şişe ağız üstü yüksekliğinden 3 mm, 7 mm ve 13 mm’de ağız içi ölçüleri toleranslarına +/- 0,4 mm olarak bakılmaktadır. Buradaki ölçüler genel olarak IS timing değerleri, şişe ağız içini yapan kalıp ekipmanı mandren profili ve cam sıcaklığı ve kompozisyonu ile yakından ilgilidir. Aşağıda, bu projede kullanılan kafa tiplerinden birisinin resim şekli görülebilir.

Projenin başlangıcında ağız ölçülerinin stabil gitmemesi nedeni ile %3-5 arası kayıplar yaşanmıştır. Bu da üretim maliyetlerini olumsuz etkilemiştir. Yapılan araştırma sonucunda kullanılan mandrenlerin kaynak tozunun sertliğinin HRC 30 olması ve çalışma şartlarının damla ile temas etmesinden dolayı, yüzeylerinin çabuk aşınmaya mağruz kaldığı ve kaynak malzemesinin aşındığı tespit edilmiştir. Bu esnada Ruscam Kuban fabrikası da bu konuda detaylı çalışma yapmış olup, sorunun çözümü için 60 HRC sertliğe sahip Dar Boyunlu Presleme Üfleme prosesinde (NNPB) mastörlerinde kullanılan malzemenin, bu prosese uygunluğu konusunda rapor yayınlamıştır. Nisan 2016’da bir set mandren fabrikaya ulaşmış olup, 20 günlük Russian Standard çalışma kampanyası boyunca ağız içi dar ya da ağız içi geniş gibi hatalara rastlanmamış olup, hiçbir mandrende

hasar, yanma ve aşınma tespit edilmemiştir. Mandrenlere bu süre boyunca kaynak işlemi yapılmadığından hem kaynak tozu tasarrufu ve hem de işçilikten tasarruf edilmiştir. Alınan olumlu neticeler sonucunda uzun kampanyalara ait tüm ürünlerde bu tarz özel malzemeye sahip mandrenlerle çalışma kararı alınmıştır.

Bu proje sayesinde Nisan-Ekim 2016 döneminde yaklaşık 360 ton cam üretimi kaybı önlenerek yaklaşık 60 bin dolar civarında üretim maliyet tasarrufu yapılmıştır. Böylece yapılan tasarrufun çevre boyutu 504 ton CO₂ emisyonu’dur.

3.2. Dekorasyon Tesisinde Yapılan Uygulamalar

Dekor tesisinin devreye alınması ile beraber, karlılık baskısı ve müşterinin yüksek kalite çıtası sonucunda yaklaşık bir sene içinde, dekor tesisinde birçok yeni uygulamaya adım atılmıştır.

Dekorasyon tesisinin müşteri talebi nedeni ile hiç aralıksız tam kapasite çalışması gereklidir. Aylık mevcut kapasitede 3 milyona yakın şişenin dekoru yapılmaktadır. Maliyet analizi incelendiğinde boya maliyetinin amortisman dahil tüm dekor maliyetinin yaklaşık %50’sini oluşturduğu görülmektedir. Bu sebeple maliyet düşürücü uygulamaların başta boya tüketimini, duruş yüzdelerini ve diğer dekor maliyetlerini azaltacak yönde olması gereklidir. Aşağıda Mayıs 2015 ve Eylül 2016 yılları arasında yapılan uygulamaların belli başlı olanları ele alınacaktır.

Resim 2 sol. Toplam 3 gün çalışma sonrası makineden sökülen standart mandren(kaynak işlemi gerektiriyor)
Resim 2 sağ. Toplam 30 gün makinede çalışan, NNPB kaynak malzemesiyle yapılan mandren



3.2.1. Kestamid tipi şişe tutucu yerine alüminyum tipi tutucu kullanılması ile boya tüketiminin ve dekor kaynaklı şişe hatalarının azaltılması

Elektrostatik organik boya prosesi uygulamasında, hat boyama hızları 50-60 şişe/dakika gibi yüksek bir rakam olduğundan sorunsuz şekilde boya yapılabilmesi için boyanın viskozite değerleri, boya kabini basınç değerleri, boya püskürtür turbo-disk sistemi ayarları, ve özellikle boya yapılan ortamın elektrostatik alanı ve gerekli topraklama en önemli parametrelerdendir.

Sistemde yetersiz topraklama mevcut ise, boya yapılan malzeme ve diğer ekipmanların elektrik yükü artarak elektrostatik alanı bozmakta ve böylece boyama işleminde sorun yaşanmaktadır.

Boyanan yüzeyin de elektrik geçirgenliğinin zayıf olması ya da boya kabini içinde cam, plastik ve tahta gibi parçaların bulunması da elektrostatik alanı olumsuz etkileyerek boyama işleminde zorluk çıkarmaktadır. Bu tip elektrik geçirgenliği zayıf cisimlerin elektrik iletimini arttırmak için şişe tutuculara boyama yapılmadan önce su verilmesi uygulaması yaygındır. Ancak suyun içindeki tuzlar buharlaşarak sistemde ve boyanan yüzeyde kirlilik oluşturabilmektedir.

Şişe tutucuların 24 saat çalışması nedeni ile, tutucularda boya birikimi yaşanmakta olup bu boya birikimi ve kirlilik sonucu, elektrostatik kuvvetler olumsuz etkilenerek boyama kalitesi düşebilir. Bu sebeple bu tutucuların hattın boyama

kapasitesini çok olumsuz etkilemeden periyodik olarak değiştirilmesi ve temizlenmesi gereklidir.

Tutucular döner zincire tutulduğundan, zincirin topraklaması da çok önemlidir. Döner zincirde topraklama sorunu yaşandığında yine dekor hattının elektrostatik bölümü olumsuz etkilenerek boyama işlemi zorlaşmaktadır. Zincirde dönen bölgelerde özel yağlar kullanılarak, bu bölgelerdeki elektrik iletimi artırılmaya çalışılmaktadır.

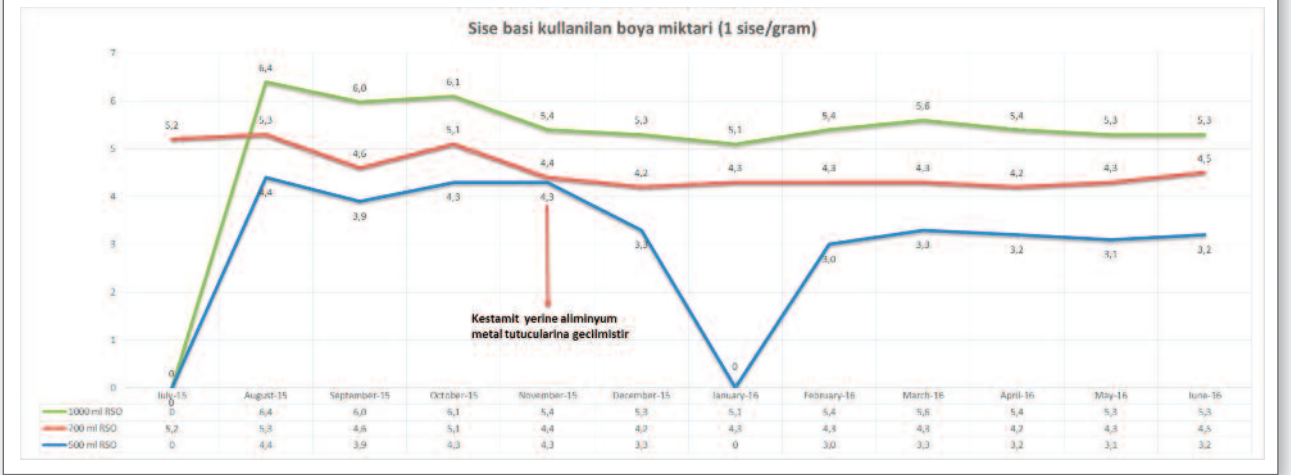
Dekor tesisi devreye alındığında, tutucu olarak seçilen malzeme kestamid idi. Sanayide ve bu tip dekor uygulamalarında çok kullanılan poliamid türevli olan kestamid, yüksek mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu malzeme 220 dereceye dayanıklı olduğundan infrared ve konveksiyonel fırınlar içinde etkilenmemektedir. Bu malzeme ile çalışmaya başlandıktan sonra, tutucuların temizlenme güçlüğü, malzemenin ithal edilmesi nedeni ile pahalı olması, üstünde aşırı boya birikimi sonucu hem boya tüketimini hem de boyama kalitesini olumsuz etkilediğinden yeni arayışlara girilmiştir.

Yapılan araştırmada kestamid malzemesinin dielektrik sabiti 3,9 olup(cam yüzey 6,9), yalıtkanlık özelliği sebebi ile elektrostatik alanı olumsuz etkilediği görülmüş olup, özellikle boyun bölgesinde kaplama sorununa neden olduğu anlaşılmıştır. Yalıtkan malzemelere uygulanan elektrik alanı belli bir kritik değeri aşarsa, mevcut elektronlar enerji aralığını

Resim 3. Kestamid malzeme ile yapılan kaplama(solda), yeni tip tutucu ile yapılan kaplama(sağda, boyunda kaplama hatası kalmamıştır)



Şekil 6. Ürün bazında boya tüketimi ve yeni tutucular ile sağlanan tasarruf



atlayarak serbest hale geçebilir ve bu bölgede elektrik seli oluşarak elektrik alanını bozabilir. Bu nedenle bu dielektrik malzemede yanma, kavrulma veya ergime şeklinde tahribat meydana geldiği tespit edilmiştir.

Zincirde bulunan tutucu sayısının 2100 adet olması, seçilecek yeni malzemenin hafif olması zorunluluğunu doğurmuştur. Yalıtkan olmayan ve yakma fırınında 450 dereceye kadar dayanabilen en uygun malzeme olarak alüminyum seçilmiştir. Böylece hem elektriği iletebilecek, mevcut elektrik akımını bozmayacak ve üstündeki boya birikintisi yakma fırınında yakılarak rahatça malzemenin temizlenmesi planlanmıştır.

Yapılan ilk uygulamada özellikle boyun bölgesinde meydana gelen kaplama sorununun yüksek elektrik akım dolayısıyla tamamen giderildiği görülmüştür. Aşağıda resimler görülebilir.

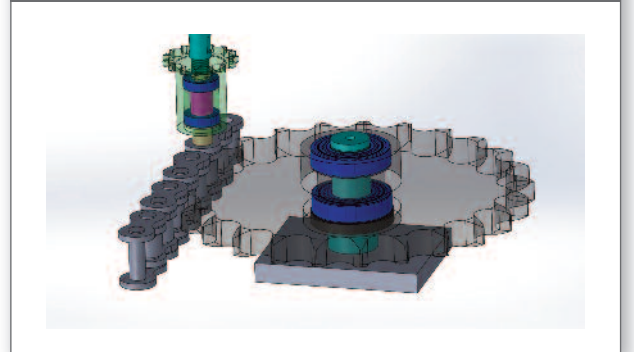
Kasım 2015'te kestamid malzemesi yerine alüminyum malzemeye geçilerek aylık boya sarfiyatında yaklaşık %15 tasarruf sağlanarak, 2 milyon ruble aylık boya maliyeti düşürülmüştür. Böylece ayda yaklaşık 1000-1500 ton arası kimyasal organik boya malzemesi çevreye atılmamış olup, hem operasyonel sonuçlar iyileştirilmiş olup hem de çevreyi koruma açısından büyük bir adım atılmıştır.

3.2.2. Turnet dişlisinde yapılan revizyon ile duruş ve bakım maliyetlerinin düşürülmesi

Döner zincir ve tutucu mili arasındaki dişlinin rulman sistemine sahip olması nedeni ile 200 derece üstü

sıcaklıklarda boya malzemesi nedeni ile oluşan kirlilik sonucunda bu rulmanlarda kitlenme ve dönüş kabiliyetlerinin azalması neticesi ile boyama işleminin efektif yapılamadığı görülmüştür.

Resim 4. Turnet Dişlisi ve Zinciri Montaj Resmi



Duruş sürelerini azaltmak, boyama kalitesini arttırmak için rulman sisteminden vazgeçilip 200 derece sıcaklığa ve takıp sökülmesi rahat olan bronz tip yatağa geçilmesine karar verilmiştir.

Resim 5. Yeni tip Bronz Yatak



Resim 6. Dekorasyon Hattı – Otomasyon Sistemi Bitmiş Hal



Resim 7. Dekorasyon Hattı – Otomasyon Sistemi Bitmiş Hali-2



Böylece tutucuların kabin içinde dişli kitlenmesi nedeni ile dönmeme sorunu giderilerek, daha dayanıklı ve basit bir tip uygulamaya geçilmiştir.

3.2.3. Hattın otomasyon işlerinin yapılması ile işçilik giderlerinin azaltılması

Ruscam Kirishi fabrikası dekorasyon hattında kurulum aşamasında dekorsuz ürünün hatta yüklenmesi ve dekorlu ürünün paketlenmesi işlemleri elle yapılması kararlaştırılmıştır. 2016 senesi başına kadar dekor bölümü bu şekilde çalışmıştır. Ancak elle ürün toplaması sonucu meydana gelen hatalar, ambalaj kalitesi bozukluğu, ve işçilik maliyetleri sebebi ile fabrikanın elinde bulunan atıl ekipmanlar ve yeni shrink makinesi yatırımı ile iki dekor hattının otomasyonunun yapılması kararı Ekim 2015 itibari ile alınmış olup, 2016 senesi başında iki dekor hattı da

otomatik paketlenme yapacak şekilde donatılmıştır. Aşağıdaki resimlerde dekor hatlarının otomasyon yapıldıktan sonraki fotoğrafları görülebilir.

Bu uygulamadan sonra işçilik sayısında yüzde %25 azalma sağlanarak iki hatta kullanılan toplam kullanılan taşeron sayısı 30 kişiye indirilmiştir. Ürün ambalaj kalitesi artırılarak müşteri memnuniyeti artırılmış olup, hazır mamulün ambarda stoklanma ömrü de artırılmıştır. Böylece lojistik ve yükleme kaynaklı müşteri şikayetleri tamamen giderilmiştir.

4. SONUÇ

Yukarıda anlatılan çalışmaların ışığında Ruscam Kirishi fabrikası karlılığını arttırarak rekabetçi pazarda yerini daha fazla sağlamıştır.

Resim 8. Dekorasyon Hattı – Ürünlerin Palletizer Kısımına Giriş Bölümü



Resim 9. Dekorasyon Hattı – Ürünlerin Shrink Kısımına Giriş Bölümü



Şişecam'ın çok yönlü araştırma ve teknik altyapısı sayesinde, zorluk derecesi çok yüksek olan bir proje kısa zamanda çok etkili bir şekilde hayata geçirilerek şirketin zorlu pazar şartlarında müşteri portföyünü geliştirmiştir.

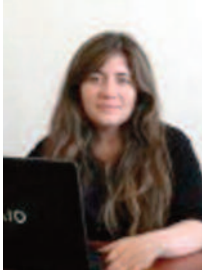
Fabrika olarak, renk ve afinasyon konularında Sayın Fehiman Akmaz, dekorasyon hattı kurulumu ve montajında Sayın

Taylan Sabaner, Sayın Yusuf Ay ve Sayın Engin İnnal'a ve son olarak mandren malzemesi geliştirmesinde Sayın Emrah Şahin ve adını sayamadığımız diğer tüm değerli Şişecam çalışanlarına teşekkürlerimizi iletiriz.

5. KAYNAKLAR

1. İleri Cam Teknolojisi, 2003, Şişecam

Modelling And Fabrication Of Tunable Metamaterial Filters For Optical Applications



Yasemin Demirhan¹,
Hakan Alaboz¹,
Mehmet Ali Nebioğlu²,
Hakan Altan², Cumali Sabah², Lütfi
Özyüzer¹

¹İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Fizik Bölümü

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Fizik Bölümü

yasemindirhan@iyte.edu.tr

hakanalaboz@iyte.edu.tr

mehmetalinebioglu@gmail.com

hakanaltan@metu.edu.tr

sabah@metu.edu.tr

lutfiozyuzer@iyte.edu.tr

Yasemin Demirhan 1985 yılında İzmir’de doğan Ar. Gör Yasemin Demirhan, 2008 Yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başlayan ve Araştırma Görevlisi olan Yasemin Demirhan 2011 yılında Master eğitimini tamamlamıştır. 2011 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme mühendisliği bölümünde doktora eğitime başlamıştır. Doktora eğitimi devam etmektedir. Süperiletkenler, vakumda ince film malzeme büyütilmesi, malzemelerin elektriksel, manyetik ve optik özellikleri, mikroelektronik ve nanoelektronik aygıtlar, terahertz ışına konularında çalışmaları bulunmaktadır.

ABSTRACT

Metamaterials are novel structures that show unique optical properties and promise applications such as perfect lenses, filters, invisibility cloaks and antennas [1,2]. Their use as frequency selective surfaces is expected to gain importance as metamaterial filters can be used for electromagnetic shielding or filtering purpose by integrating to windows of the buildings . In addition to these, these devices can be beneficial in scenarios where restriction of frequencies other than 350 GHz band is desired for security reasons. In this study, we develop narrow band THz band-pass filters based on metallic and superconducting metamaterials. Au, Cr and Cu were selected as metallic layer due to their property of having good attachment to the substrate and electrical conductivity. Using high vacuum magnetron sputtering system we have grown these films. We fabricated terahertz resonant filters lithographically from 150-300 nm metal films grown on 1 mm thick fused silica substrates and 80 nm YBa₂Cu₃O_y (YBCO) thin films on sapphire substrate. After the fabrication process, the samples were measured with a Bruker Vertex V80 FTIR spectrometer. Preceding the transmission measurements, center frequencies and bandwidths close to the design predictions were observed. Finally, the created structures were characterized by temperature dependent time-domain THz spectroscopy (THz-TDS) system. We observed a temperature dependent tunability of superconducting metamaterial filters in THz frequency region. For the simulation studies of transmittance properties of filter structures, CST microwave studio were used and the obtained data is compared with experimental results. The unique properties of the proposed metamaterial filter make it suitable for use in optical systems and other applications.

*This research is partially supported by TUBITAK (Scientific and Technical Research Council of Turkey) project number 114F091

References

- [1] M. Tonouchi, Nat. Photonics 97, 1 (2007)
- [2] L. Ozyuzer et al., Science 318, 1291 (2007)
- [3] Y. Demirhan et al., Vacuum 120, 89-94 (2015)

Keywords: Electromagnetic waves, metamaterials, terahertz filters, active optical THz devices

Assessment And Implementation Of Best Available Techniques (BAT) In The Glass Manufacturing Process



Bianca Maria Scalet
Italian Presidency of the Council
of Ministers
b.scalet@governo.it

Bianca Maria Scalet Full university degree in Industrial Chemistry. From November 1972 to February 2008, worked at Stazione Sperimentale del Vetro, the Italian Glass Research Centre. Head of environmental department from 1989 to 2001 and head of chemical and environmental department from 2001 to 2008. From February 2008 to September 2013, seconded national expert at European Commission, JRC-IPTS, Seville Spain – European IPPC Bureau - Unit Sustainable Production and Consumption. In charge of the elaboration of European reference documents for the implementation of the Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. Author of Best Available Techniques reference document for the Manufacture of Glass and BAT Conclusions (Commission Decision 2012/134/EU). Member of staff of the Undersecretary to the Italian Prime Minister.

ABSTRACT

The implementation of European Industrial Emissions Directive 2010/75/EU to the glass manufacturing industry is disciplined by Commission Decision 2012/134/EU, which sets the emission levels associated with the best available techniques (BAT-AELs), providing a list of techniques which are neither prescriptive nor exhaustive. Other techniques that ensure an equivalent level of protection of the environment may be used, including emerging techniques.

Energy efficiency is a key factor for the assessment and implementation of BAT and for achieving an overall emission reduction, taking into account the cross-media effects associated with the different techniques.

The approach used for the determination of BAT-AELs and the relation between concentrations and specific mass emissions are discussed.

Keywords: *Glass manufacturing, BAT, BAT-AELs, energy efficiency, concentrations, specific mass emissions*

PV Modülleri Ve Solar Termal Kollektörlerde Kullanılan Düşük Demirli Cam Üretiminde NO_x Emisyonlarının Düşürülmesi



**Barış Orhan¹, Gökhan Ertan²,
Aydın Buğdaycı²,
Serhat Kolbaşı²,
Efe Çağlayan¹**

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı,
Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik
Direktörlüğü

²Şişecam Topluluğu, Düzcam Grup
Başkanlığı, Trakya Cam San. A.Ş.
Mersin Fabrikası
borhan@siseecam.com
gertan@siseecam.com
abugdayci@siseecam.com
skolbasi@siseecam.com
ecaglayan@siseecam.com

Barış Orhan 19 Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 1998 yılında lisans derecesini almıştır. Bir çevre danışmanlık firması ve Akenerji Elektrik Üretim A.Ş.'de toplam 4 sene çalıştıktan sonra 2003 yılından itibaren Şişecam'da çalışmaya başlamıştır. Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı'na bağlı Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü'nde Yönetmen Uzman Çevre Mühendisi olarak görevini sürdürmektedir.

ÖZET

Sürdürülebilirlik kavramı ile birlikte yenilenebilir enerji kaynakları yatırımları günden güne artan bir ivmeyle artış göstermektedir. Özellikle PV modülleri ile elektrik üretiminin son yıllarda alternatif enerji kaynakları konumundan çıkarak merkezdeki konuma doğru hızla yol aldığı görülmektedir.

PV modülleri ve solar termal kollektörlerde kullanılmak üzere Trakya Cam Sanayi A.Ş. Mersin fabrikasında üretilen solar cam (düşük demirli cam) üretimine ait kalite parametrelerinin PV modüllerinin elektrik üretimi verimini kuvvetli bir şekilde etkilediği bilinmektedir. Özellikle harman redoksu, yakma atmosferi oksidanlığı, Fe₂+/Fe₂O₃ oranı, geçirgenlik, gibi parametrelerin iyileştirilmesi ihtiyacı üzerine fırın işletme koşullarında çeşitli denemeler gerçekleştirilerek istenilen kalite kriterlerine ulaşılmıştır.

İstenilen ürün kalitesinin eldesi sonucunda beklendiği üzere baca gazı emisyonlarının önemli bileşenlerinden biri olan NO_x parametresinin 3500 mg/Nm³ olan yasal sınır değere yaklaştığı görülmüştür. Düşük demirli cam üretiminde emissivitenin artırılması amacıyla daha oksidan yakma şartları sağlanması sebebiyle normal demirli üretime göre daha yüksek NO_x emisyonu olduğu bilinmektedir. NO_x emisyonunu kaynağında azaltmak üzere kullanılan birincil önlemlerden hava/yakıt oranının azaltılması, harman reçetesinde değişiklik, hava kaçaklarının önlenmesi, bek açılarının ayarı gibi işletme koşullarında yapılan çalışmalar ile NO_x emisyonu değeri 3200 mg/Nm³ seviyelerine çekilirken (% 18 azalma) cam kalitesi değerleri korunmuş ve yakıt tasarrufu sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Solar cam, sürdürülebilirlik, düşük demirli cam, geçirgenlik, NO_x, bacagazı

Kurumsal Sürdürülebilirlik



Ali Efe Çağlayan

Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü
ecaglayan@sisecam.com

Ali Efe Çağlayan 2002 yılı Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü lisans eğitimini, 2004 yılında ise İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2007 yılından itibaren Şişecam'da çalışmakta olup; Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı'na bağlı Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü'nde Uzman Çevre Mühendisi olarak görevini sürdürmektedir.

ÖZET

Kurumsal sürdürülebilirlik, kuruluş faaliyetlere ait çevresel, sosyal (etik) ve ekonomik etkilerin uzun vadeli değer yaratmak amacıyla bütünlük olarak ele alınması ve şirketin temel karar mekanizmalarına uyarlanmasıdır. Kavram; ekonomik karlılık, paydaş değeri, marka değeri ve müşteri ilişkilerini kapsamakta olup, finansal, sosyal ve çevresel risk ve yükümlülükler ile mevcut potansiyelleri dikkate alan karar süreçlerinin sistematik yönetimini ifade etmektedir. Çevre ve toplumsal etkilerin bir arada ele alındığı stratejilerin getirisi yalnızca yeni pazarlar, yüksek çalışan motivasyonu, artan pazar fırsatları, imaj artışı ve maliyet düşüşleri değil; aynı zamanda kapsamlı bir risk önleme yapısının oluşmasıdır. Bu açıdan sürdürülebilirlik yaklaşımı, “centilmence” bir yaklaşımdan öte, şirketlerin kârlılık ve rekabet güçleri açısından önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

Sürdürülebilirlik uygulamaları, mevcut organizasyona diğer herhangi bir stratejiyi adapte etmekten tamamen farklıdır. Bu nedenle; kurumsal sürdürülebilirlik yaklaşımını uygulamak isteyen bir şirketin, en iyi modeli aramak yerine, öz yapısı ve önceliklerini göz önüne alarak kendi organizasyonuna uygun bir sistemi adapte etmesi gerekmektedir.

Genel yaklaşım itibarıyla; geleneksel tek birim modeli, federe model ve fonksiyonlara gömülü model olmak üzere üç farklı kurumsal sürdürülebilirlik modeli bulunmaktadır. Bu çalışmada sürdürülebilirlik kavramının ortaya çıkışı, kurumsal sürdürülebilirliğin temelleri ve uygulanış örnekleri verilecektir.

Anahtar Sözcükler: Sürdürülebilirlik, kurumsal sürdürülebilirlik modelleri

1. SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK

Genel tanımı ile sürdürülebilirlik, mevcut nesillerin ihtiyaçlarını, gelecek nesillerin ihtiyaçlarından ödün vermeden karşılayacak uzun vadeli ekonomik gelişme modeli olarak ifade edilir. İlk olarak 1987 yılında Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu tarafından dile getirilen kavram; tüm kaynakların yönetimine ilişkin ekonomik, finansal, ticari ve endüstriyel boyutları olan bir geniş bir süreci tanımlamaktadır.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:115-120
©Şişecam

Günümüzde artık hemen her platformda sıkça duymakta olduğumuz sürdürülebilirlik kavramı, popüler kullanımına karşın; küresel ölçekten yerel ölçüğe kadar en az anlaşılan terimlerin başında gelmektedir. Bir sistemin işlevini devam ettirebilme kapasitesi olarak ifade edebileceğimiz kelime; refahın ve büyümenin devamlılığını amaçlayan, uzun vadeli, ekonomik bir kalkınma modeli olup; sürdürülebilir kalkınma ile eşdeğer olarak kullanılmaktadır.

Kavramın temelinde, sosyal ve çevresel faktörlerin taşıma kapasitesini aşmadan ekonomik büyümeyi gerçekleştirme düşüncesi yatmaktadır. 20nci yüzyıl başlarındaki klasik yaklaşıma göre, hızla tüketilen doğal kaynakların, üretilebilir sermayeye yapılacak yatırım ile ikame edilebileceği savunulmuştur. Ancak 1970'lere gelindiğinde doğal kaynakların sınırsız tüketiminin yerine konulamayacağı, yaşanan felaketlerin küresel ekonomiye yansımaları anlaşılmıştır. Özellikle küreselleşme ile birlikte yaşanan toplumsal krizler ve büyük iflaslar da ekonomik karlılığın çevresel etkilerin yanı sıra sosyal sermaye tarafından da etkilendiğini göstermiştir.

Çevresel ve sosyal sorunların sınır ötesi etkileri ve küresel boyut kazanması, bu sorunların çözümünde çok yönlü işbirliğini ve uluslararası eşgüdümü gerekli kılmıştır. Ekonomik kalkınma il çevresel-sosyal etkileşimin dengeye oturtulması amacıyla kurulan BM Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu'nun yayınlamış olduğu rapor, bu gün sık sık kullandığımız bu terimin ilk kez telaffuz edildiği ilk metin olmuştur. Rapor Sürdürülebilirliği "bugünün ihtiyaçlarının gelecek nesillerin olanaklarından ödün vermeksizin karşılanması" olarak tanımlar [1].

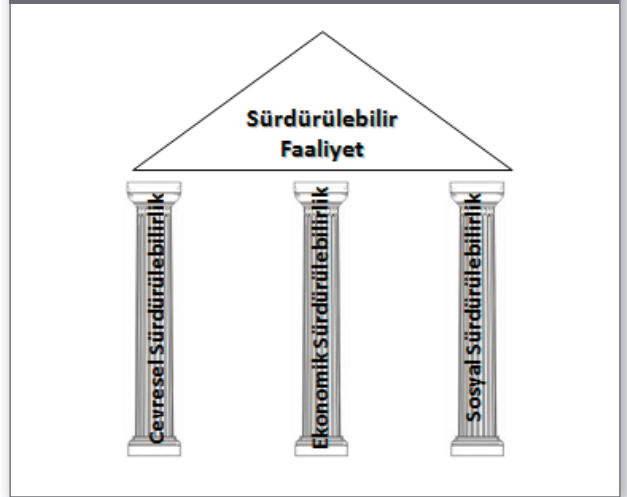
Dolayısıyla; sürekli kalkınma yerine sürdürülebilir ve kalıcı kalkınmayı, sınırsız kaynak tüketimi yerine rasyonel kaynak tüketimini ve kaynakların birbiri yerine kullanılması yerine kuşaklar arası adaleti esas alan Sürdürülebilir Kalkınma Modeli'nin temeli atılmıştır.

Geçmişte birbirinden ayrı ele alındığında, uzun vadede diğerleri için sorun teşkil eden bu üç bileşenin; sürdürülebilirlik modeli ile uyum içerisinde yaşaması amaçlanmıştır. Böylece, mal ve hizmetlerin uzun vadeli sürekliliğinin, kaynakların istismarı olmadan; eşitlik, katılım, şeffaflık ve sorumluluk ilkelerine bağlı kalınarak sağlanması ön görülmüştür.

2. KURUMSAL SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK KAVRAMI

Kurumsal sürdürülebilirlik ise söz konusu modelin kurumsal yapıya uygulanmış şekli olup, şirketlerin faaliyetlerine ait çevresel, sosyal (etik) ve ekonomik etkilerini uzun vadeli değer yaratmak amacıyla bütünlük olarak ele alınması, günlük karar mekanizmalarına uyarlanması ve ilgili risklerin yönetilmesi şeklinde tanımlanır. Kavram; sürdürülebilir ekonomik büyümeyi, paydaş değerini, kurumsal itibarı, müşteri ilişkilerini, ürün ve hizmet kalitesini kapsamakta olup, ekonomik, sosyal ve çevresel amaçlar arasında uygun bir denge yaratılması amaçlanmaktadır [2].

Şekil 1. Sürdürülebilir bir faaliyetin üç temel dayanağı



Günümüzde konum ya da büyüklüklerinden bağımsız olarak tüm kurumsal yapılar, uzun vadeli değerlerini koruyabilmek adına, geleneksel iş ve finansal yönetim yapısının ötesinde bir bakış açısına ihtiyaç duymaktadır. Bu açıdan sürdürülebilirlik, günümüzde gelişen bir yönetim sistemi olarak görülmekte ve artık şirketlerin finansal kârlılıklarını çevresel ve sosyal getiriler ile birlikte değerlendirmelerinden öte, bu değerlendirmeyi ve uygulamayı hangi organizasyon ve prosedür üzerinden yapacakları tartışılmaktadır [3].

McKinsey tarafından 2010 yılında gerçekleştirilen çalışmaya göre sürdürülebilirlik; ankete katılan 1946 yöneticinin yarısından fazlası tarafından "yüksek öneme sahip" bir konu olarak değerlendirilmiş olup, %30'una yakını tarafından işleyişe dâhil edildiği ifade edilmiştir. Söz konusu şirketlerde sürdürülebilirlik CEO'ların çalışma programlarında ilk üç içerisinde yer almaktadır [4].

Türkiye’de 11 farklı endüstri grubu altında faaliyet gösteren 215 farklı şirket üzerinden gerçekleştirilen benzer bir çalışmaya göre; katılımcı şirketlerin tamamına yakını, sürdürülebilirlik konusunun, şirketlerin ana faaliyeti için giderek daha önemli bir konu olduğu fikrinde birleşmişlerdir. Söz konusu şirketlerin %62’si ise, bu konuda bir strateji geliştirmiş olup, %52’sinin bu konuda üst düzey bir yönetici atamış oldukları görülmektedir [5].

Sürdürülebilirlik uygulamaları, mevcut organizasyona diğer herhangi bir stratejiyi adapte etmekten tamamen farklıdır. Bir organizasyona sürdürülebilirlik kavramını uygulamak, herhangi bir strateji uygulamaktan daha zordur. İşletme hedeflerinde, kârlılıkla direkt ilişki büyük ölçüde belirgindir. İnovasyon gibi uzun dönem stratejilerde öncelikli hedef yeni ürünler, uzun dönem hedefi ise kârlılıktır. Ancak sürdürülebilirlikte hedef finansal performansın yanında sosyal ve çevresel üstünlüğü yakalayabilmektir. Ekolojik ve sosyal çevreye etkiler ile finansal kazanç arasındaki denge dönemden döneme değişken olup, bazı getiriler ancak uzun vadede ölçülebilir.

3. KURUMSAL SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK YAKLAŞIMININ ÖNEMİ

Günümüzde paydaşlar, şirketlerden sorumlu birer tüzel vatandaş olmalarını beklemekte, şirketlerin hangi yöntemlerle katma değer yarattığına ilişkin daha fazla bilgi ve şeffaflık talep etmektedir. Bu nedenle kuruluşlar, kısmen kendi kararları, kısmen de yatırımcı ve kamuoyu baskısı sonucunda; sürdürülebilirlik stratejilerini hem kendi operasyonları, hem de tedarik zincirleri ve yatırımcı ilişkilerinde ön plana çıkartmaya başlamışlardır [6]. Bu açıdan sürdürülebilirlik yaklaşımı, “centilmence” bir yaklaşımdan öte, şirketlerin kârlılık ve rekabet güçleri açısından önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Çevre ve toplumsal etkilerin bir arada ele alındığı stratejilerin getirisi yalnızca; yeni pazarlar, yüksek çalışan motivasyonu, artan pazar fırsatları, imaj artışı ve maliyet düşüşleri değil aynı zamanda kapsamlı bir risk önleme yapısının oluşmasıdır.

Birleşmiş Milletler Küresel İlkeler Sözleşmesi’nin 2010 yılında dünyanın çeşitli ülkelerinde faaliyet gösteren önde gelen şirket CEO’ları ile yaptığı araştırmada, şirketleri sürdürülebilirlik politikalarına yönlendiren en etkili faktörlerin sırasıyla;

- marka değerini artırması ile kurumsal güven ve itibar

sağlaması,

- maliyet tasarrufu ile birlikte kârlılığın artması,
 - personel motivasyonunu arttırması,
 - tüketici/paydaş talepleri olduğu ortaya konmuştur [7].
- Literatürde de benzer şekilde, sürdürülebilirlik stratejilerinin en önemli 5 itici gücü;
- Maliyet ve verimlilik fırsatları,
 - Marka ve rekabet farklılaştırması ve müşteri talepleri,
 - Çalışan, pay sahipleri ve toplum baskıları,
 - Devlet ve yasal düzenlemelerin baskısı,
 - Yaratıcılık ve büyüme fırsatları olarak tanımlanmaktadır [8].

Uygulamada sürdürülebilirlik finansal, sosyal ve çevre riskleri, yükümlülükleri ve fırsatlarının dikkate alan karar süreçlerinin yönetimi olup, günümüz rekabetçi ve yenilikçi iş ortamında bir sonuç olmaktan ziyade bir hedeftir [9]. Genel anlamda, sürdürülebilirlik yönetiminin organizasyonlar açısından ön planda ele alınmasını gerektiren etmenler aşağıda özetlenmektedir [10]:

3.1. Yasal Düzenlemeler

Yasal düzenlemeler şirketlerin mevcut faaliyetleri ya da yatırımları ile ilgili çevresel ve toplumsal konuları da bir bütün olarak değerlendirerek finansal açıdan hazırlıklı olmasını sağlayan sürdürülebilirlik kavramını ön plana çıkartmaktadır. Günümüzde daha yatırım aşamasında; yatırım yapılan yörenin (enerji tedariki de dâhil olmak üzere) çevresel ve sosyal mevzuatı, karbon kotaları gibi mevcut eko-finansal uygulamaları, ya da seçilen teknolojinin artıma ihtiyaçları vb. yapılan finansal analizlere dâhil edilmekte ve stratejik kararları etkileyebilmektedir.

Düzenlemeler karşısında uyumsuzluklar şirketlere uzun vadede; cezalar, avukatlık ve mahkeme masrafları, ilave denetimler nedeni ile üretim kayıpları, faaliyetin durdurulması, itibar kayıpları, alınacak önlemlere ait ilave harcamalar ya da geciken yatırımlarla önemli oranda finansal kayıplar yüklemektedir. Konuyla ilgili olarak; 2010 yılında Meksika Körfezi’ndeki rafineri faciası sonrasında yaşanan çevre felaketi ve BP’ye açılacak olan 21 milyar dolar mertebesindeki tazminat davası buna bir örnek teşkil etmektedir.

3.2. Toplumsal İlişkiler

Toplum doğrudan veya sivil toplum kuruluşları aracılığı ile

sürdürülebilirlik ve şirketlerin toplum ve çevre üzerindeki etkileri konusunda artan bir bilinçlenme içindedir. Şirketlerin içinde buldukları toplumdaki bağımsız faaliyet göstermelerinin mümkün olmadığı bu yeni ekonomik düzende; şirket değeri toplumsal çıkarı yansıtan farklı ölçütlere göre belirlenmeye başlamıştır.

Çevre yönetimi ve kurumsal etik gibi kavramlar müşteri sadakati ve marka değeri açısından ön plana çıkmaktadır. Sosyal ve çevresel etkinin belirlenerek, sürdürülebilir bir yaklaşımın benimsenmiş olması, paydaşların gözünde olumlu bir imaj sağlarken, faaliyet ile etkileşimde olan sosyal çevre ile iyi ilişkiler anlamına gelmektedir.

Söz konusu imajın, özellikle devlet kurumları nezdinde de tesis edilmesi, birçok noktada otoritenin olumlu ve ılımlı bakış açısını da beraberinde getirir. Müşterilerine en düşük fiyatla ürün sunmayı vadeden Wal-Mart'ın, çalışanlarına yaşam standartlarının altında maaşlar vermesi ve gerekli sağlık kontrol programlarını uygulamaması neticesinde imaj kaybı yaşayarak değer kaybetmesi, bu başlık altında verilebilecek bir örnektir.

3.3. Marka Değeri ve Kurumsal İtibar

Sürdürülebilirlik ve marka değeri arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Kurumsal sürdürülebilirlik uygulamalarını faaliyetlerine entegre eden ve bunu şeffaf bir şekilde kamuoyu ile paylaşan şirketler, toplum ve sivil toplum kuruluşları nezdinde olumlu itiba oluşturup, bu sayede itibarlarını ve marka değerlerini artırırlar [11].

Bağımsız şirketlerce 5000 global şirket üzerinde yürütülen 2014 tarihli çalışma, şirketlerin kurumsal sürdürülebilirlik performanslarındaki değişimlerin, marka gücü endeksinin %22'ye varan oranlarda değiştikleri görülmüştür [12].

Çin, Brezilya, ABD ve Birleşik Krallık'tan 1.375 kullanıcı üzerinde yürütülen bir başka anket ise, tüketicilerin şirketlerin sosyal ve çevresel itibarlarına dikkat ettiklerini göstermektedir. Çalışmaya göre tüketicilerin %78'i şirkete beğenmedikleri için ürünü almadıklarını ifade etmiştir [13]. Dünya devi Samsung'un belirtğine göre etkisiz iklim değişikliği politikalarına bağlı olarak gelen sivil toplum örgütlerinin tepkisi, şirketin marka değerinin %1'ine mal olmuştur ki bunun parasal karşılığı 200 milyar dolar olarak açıklanmıştır [14].

1996-2000 Fortune-1000 %10'u hisse değerlerinin %25'ini sosyal ve çevresel sorunlar yüzünden kaybetmiştir [15].

3.4. Ekonomik Performans

Temelinde uzun vadeli kalkınmayı esas alan bir kavram olan sürdürülebilirlik, risklerin tanımlanıp yönetilmesi ile emniyetli bir finansal strateji oluşturur. Kurumsal sürdürülebilirlik yaklaşımı, kısa vadede araştırma, eğitim faaliyetleri ve risk yönetimine ilişkin ek maliyetler ortaya çıkarsa da uzun dönemde, yeni teknolojilerin kullanılması ve kurumsal kültürdeki değişim ile birlikte maliyetler azaltılarak, verimlilik ve kârlılık artmaktadır.

Sürdürülebilirlik politikalarının şirketlerin kurumsal itibarını artırarak, marka değerini yükseltmesi sonucu; kurumsal risklerini ve fırsatlarını etkin bir şekilde yöneten şirketler rekabet avantajı sağlamak ve yatırımcılar tarafından tercih edilmektedir.

Son 10 yılda yapılan pek çok çalışma, güçlü kurumsal sürdürülebilirlik uygulamaları olan şirketlerin, yüksek karlılık, düşük işletme giderleri ve yüksek hisse getirileri gibi finansal avantajları olduğunu göstermiştir.

En güncel çalışmalardan biri olan ve kurumsal sürdürülebilirlik-ekonomik performans ilişkisini inceleyen bir çalışmada, yatırım anlamında denk 180 şirketin uzun vadeli piyasa performansları incelenmiştir. Çalışmada kurumsal sürdürülebilirlik uygulamaları olan şirketlerin rakiplerine oranla uzun vadede daha iyi bir performans gösterdiği görülmüştür [16].

Bir başka dikkate değer çalışmada, sosyal ve çevresel performanslarına göre derecelendirilen şirketlerin yapılan modellemeler neticesinde sürdürülebilirlik performanslarını bir birim artırmaları halinde sonraki yıl kar artışına ek katkı sağlayabilecekleri sonucuna ulaşılmıştır [17].

3.5. Yeni Pazar İmkânları

Sürdürülebilirlik uygulamalarının şirketlere kattıkları içerisinde en önemlilerin başında yeni iş fırsatları gelmektedir. Çevresel-sosyal etki ve paydaş etkileşimi; yeni ürünleri, süreçleri ve piyasaları keşfetmeye katkıda bulunabilir. Zaten sürdürülebilirlik bakış açısı ve buna dair çözümler aramak ister istemez yaratıcı düşüncenin ve inovasyonların kapısını açmaktadır.

Bu anlamda en etkili örnek General Electric (GE) Ecomagination Programı'dır. GE'nin sürdürülebilirlik stratejisi sonucu yöneldiği eko-teknoloji pazarından elde ettiği gelir 34 Milyar dolar seviyesinde olup, yalnızca sürdürülebilir ürün pazarından elde edilen kazanç, şirketin toplam endüstriyel gelirlerinin %31'ine denktir. DuPont da sürdürülebilir ürün pazarları sayesinde büyüyen şirketlerden olmuştur. 2010 yılında şirket politikaları ve taahhütleri doğrultusunda bu pazara yönelen Dupont, 2013 yılında 2,5 Milyar dolar gelir elde etmiş olup, üç yıllık süreçte şirketin toplam gelirlerindeki artış %29 olmuştur [18].

Kurumsal sürdürülebilirlik konusunda öncü olan şirketlerin girdikleri pazarlarda sürdürülebilirlik anlayışlarına uygun tedarikçilerle çalışma gereklilikleri nedeniyle, çevresel, sosyal, kurumsal yönetim kriterlerini uygulayan küçük ve orta ölçekli şirketlere de yeni iş ortakları bulmaları fırsatı sağlanmaktadır. Böylece ucuz finansmanın yanı sıra yeni iş olanakları da ortaya çıkmaktadır.

3.6. Yatırımcılar

Artık finansal kuruluşlar yatırımcılarını yönlendirecekleri şirketleri seçerken, projeleri değerlendirirken veya kredilendirirken sosyal ve çevresel kriterleri de göz önünde bulundurmaktadırlar. Gelişmiş veya gelişmekte olan ülkelerde çeşitli sektörlerde yatırım yapan uluslararası yatırımcılar, geleneksel kısa vadeli kâr elde etme anlayışından uzaklaşarak sürdürülebilir ve uzun vadeli kazançlar elde edebilecekleri alanlara yönelmektedirler. Söz konusu yatırımcılar sürdürülebilirlik anlayışını benimsemiş firmalara yatırım yapmayı tercih etmektedir.

2012 yılı sonu itibarıyla ABD'de, profesyonel olarak yönetilen her 9 doların 1 doları sürdürülebilir ve sorumlu yatırım stratejilerine göre yatırıma yönlendirilmekte olup, bu kapsamdaki fon tutarı 3,74 trilyon dolara ulaşmış bulunmaktadır. Sürdürülebilir yatırım stratejileri kapsamında yatırım yapan bu fonlar toplam ABD menşeli yatırımların %11,3'üne ulaşmıştır [19].

Türkiye'de ise Kasım 2014 tarihinde yayınlamaya başlanan BIST SRD Endeksi şirketlere sermaye çekmek ve finansman sağlamak amacıyla üzerine yeni yatırım ürünleri geliştirilebilen, yatırım yapılabilir bir endeks olarak lanse edilmiştir. Endekse dâhil olan şirketlerin bu tür

sürdürülebilirliği ön planda tutan fonlardan pay almasını kolaylaştırması amaçlanmıştır.

3.7. Kalifiye İş Gücü

Sürdürülebilirlik uygulamalarını benimsemiş şirketlerin nitelikli çalışanlar gözündeki prestiji daha yüksektir. Günümüzde kalifiye çalışanlar kendi kişisel değerleri ile örtüşen şirketlerde çalışmayı tercih etmektedirler.

Genç kuşak üzerinde yapılan anketler, 15 daha az maaş seçeneğine karşın gençlerin;

- %35'inin sürdürülebilirlik hedefleri olan bir şirkette çalışmak
- %45'inin sosyal ve çevresel etki yaratan bir iş yapmak
- %58'inin kendi değerleri ile uyumlu bir şirkette çalışmak istediğini ortaya koymuştur [20].

13-25 yaş 1800 genç üzerinde yapılan benzer bir anket ise 2020'deki iş gücünün %50'sini oluşturan kuşağın %80'inin topluma olan etkilerini ve katkısını önemseyen bir şirkette çalışmak istediğini, buna ilaveten yarısının bu konuda sorumluluk almamış şirketlerden gelen iş tekliflerini geri çevireceklerini göstermiştir [21].

4. SONUÇ

Günümüzde, ekonomik değer yanında, sosyal ve çevresel konuların da şirketlerin sorumluluğu haline geldiği yeni bir dünya düzeni geçerlidir. Şirketler artan sorumlulukları kapsamında, hizmet verdikleri toplumların karşı karşıya olduğu küresel sorunların çözümüne katkı sağlamaları gerektiğini ve bunun için temel bir parçası olduğunu kabul etmek zorundadır. Özellikle giderek daha zorlayıcı olan kural ve kanunlar ile artan tüketici bilinci, markaları daha da kırılğan hale getirmiştir. Şirketler artık yalnızca hissedarlarını değil, etkileşim içerisinde oldukları tüm paydaşlarını memnun etmek zorundadır. Yalnızca hissedarların önceliklerine odaklanan, özellikle kısa vadeli kar saplantıları olan şirketler zamanla tüketici ve paydaşlarının desteğini kaybetmektedir.

Tüm bu sert piyasa koşullarında uzun ömürlü olmak isteyen şirketlerin ise uzun vadeli değer yaratmaları ve iş yapış şekillerini güncel tutmaları gerekmektedir. Dolayısıyla; yalnızca azaltmak, geri döndürmek ve tekrar kullanmak artık yetmez, yeniden ve farklı düşünmek, resmin tamamına bakmak gerekir.

Kurumsal sürdürülebilirlik uygulamaları, şirketlerin tüm paydaşlarının olduğu gibi tüketicilerin de beklentilerini anlayabilmelerine katkı sağlayan, sorumlu ve modern bir iş yapış şeklini ortaya koyar. Şirketlerin nitelikli iş gücü ve yatırımcıları kendilerine çekmek için rekabet etikleri bu dönemde, sürdürülebilirlik uygulamalarını benimsemiş şirketler ve markaları öne çıkar. Bu tip şirketler risk ve fırsatları proaktif ve etkin bir şekilde yönetirler; böylelikle değişen koşullara daha kolay ve hızlı adapte olurlar.

Tüm bu nedenlerle ekonomik, çevresel, sosyal ve kurumsal yönetime ilişkin faktörlerin bir bütün olarak şirket idaresinde gözetilmesi ve bu faktörlere bağlı risklerin ve fırsatların etkin bir biçimde yönetilmesi olarak ifade edilebilecek olan kurumsal sürdürülebilirlik yaklaşımı, güntümüzde artık klasik iş modellerinin yerini almıştır.

5. KAYNAKLAR

1. World Commission on Environment and Development (1987). *Our Common Future*. Oxford: Oxford University Press. p. 27.
2. Rubenstein, D. B. (1994). *Environmental Accounting for the Sustainable Corporation: Strategies and Techniques* (Wetport, CT: Quorum Books).
3. Marc J. Epstein. (2008). *Making Sustainability Work Best Practices in Managing and Measuring Corporate Social, Environmental and Economic Impacts*. Greenleaf Publishing Limited.
4. McKinsey Global Survey results: *How Companies Manage Sustainability*. McKinsey & Company-2010. (<http://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability-and-resource-productivity/our-insights/how-companies-manage-sustainability-mckinsey-global-survey-results>)
5. "Türk İş Dünyası'nda Sürdürülebilirlik Uygulamaları Değerlendirme Raporu" PriceWaterhouseCoopers - Ekim 2011 (https://www.pwc.com.tr/tr/publications/arastirmalar/pdf/pwc_surdurulebilirlik_raporu-2012.pdf)
6. Hüseyin Erkan/IMKB Başkanı; *Türk İş Dünyası'nda Sürdürülebilirlik Uygulamaları Değerlendirme Raporu- Yönetici Özeti* - Ekim 2011
7. United Nations Global Compact Annual Review – 2010, UN Global Compact Office. https://www.unglobalcompact.org/docs/news_events/8.1/UN_Global_Compact_Annual_Review_2010.pdf
8. Forrester Research, *The Evolution of Carbon and Energy Management Software – 2010*
9. *Embedding Sustainability in Organizational Culture: A Systematic Review of the Body of Knowledge*, Network for Business Sustainability, S. Bertels, L. Papania, D. Papania, Simon Fraser University, 2010
10. *Making Sustainability Work Best Practices in Managing and Measuring Corporate Social, Environmental and Economic Impacts*. Marc J. Epstein. 2008
11. *Şirketler için Sürdürülebilirlik Rehberi - Borsa İstanbul* <http://www.borsaistanbul.com/data/kilavuzlar/surdurulabilirlik-rehberi.pdf>
12. Bahar Gidwani, "The link between Sustainability and Brand Value," in Thomas Singer (Ed.), *Sustainability Matters 2014*, Research Report, R-1538-14-RR, 2014, p. 25.
13. Weber Shandwick and KRC Research "The Company Behind the Brand: In Reputation We Trust" 2012.
14. Carbon Disclosure Project - 2010
15. Israel, E. & Zimiles, E. (2003) "Environmental Disclosures in Financial Statements - New Developments and Emerging Issues", *Perspectives on Comprehensive Assessment*, KPMG
16. R. G. Eccles, I. Ioannou, and G. Serafeim, "The Impact of Corporate Sustainability on Organizational Processes and Performance," *Management Science* 60, no. 11, November 2014, pp. 2835-2857.
17. Xueming Luo and C.B. Bhattacharya, "Corporate Social Responsibility, Customer Satisfaction, and Market Value," *Journal of Marketing* 70, no. 4, 2006, pp. 1-18
18. Matteo Tonello, "Corporate Investment in ESG Practices" The Conference Board, Inc., on Wednesday, August 5, 2015
19. *Şirketler için Sürdürülebilirlik Rehberi - Borsa İstanbul* <http://www.borsaistanbul.com/data/kilavuzlar/surdurulabilirlik-rehberi.pdf>
20. NET IMPACT - Talent Report: *What Workers Want in 2012*, (May-2012). John J. Heldrich Center for Workforce Development, Rutgers, The State University of New Jersey
21. *The 2006 Cone Millennial Cause Study: The Millennial Generation: Pro-Social and Empowered to Change the World*. By Cone Inc. in collaboration with AMP Agency

Enerji Verimliliği Ve Yönetim Sistemi: Şişecam Özelinde Uygulamalar Ve Değerlendirmeler



**Levent Kılıç, Bülent Eren,
Bora Tüzer, Gürhan Dural,
Meriç Bulak**

Şişecam Topluluğu, Kurumsal Gelişim
ve Sürdürülebilirlik Başkanlığı,
Enerji ve Çevre Direktörlüğü
lkilic@sisecam.com
beren@sisecam.com
btuzer@sisecam.com
gdural@sisecam.com
mbulak@sisecam.com

Levent Kılıç İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Elektrik Mühendisliği Bölümünden lisans (1992) ve yüksek lisans (1996) derecesi ile mezun oldu. 1994 – 1996 döneminde İTÜ Yüksek Gerilim kürsüsünde araştırma görevlisi olarak çalıştı. Askerlik görevini Ağ.1996 – Kas.1997 yılları arasında Deniz Makine (As)teğmen olarak tamamlayarak, asistanlık görevine geri döndü. Yaklaşık iki ay devam ettikten sonra, Oca.1998'de Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. (Şişecam) şirketlerinden olan Camiş Elektrik Üretim A.Ş.'ne katıldı. Gaz motorlu 12 MW'lık Topkapı elektrik santralının işletme şefi olarak çalıştı. Şirketin, diğer 12 MW'lık gaz motorlu Çayırova kojenerasyon santrali, 31 MW'lık iki gaz, bir buhar türbininden oluşan Trakya kombine çevrim santrali ve iki gaz türbini ve iki kazandan oluşan 252 MW'lık Mersin kojenerasyon santrallerine kuruluşlarından itibaren teknik destek sağladı. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi'nde başladığı doktora programını 2015 yılında tamamlayarak "meslekte doktor" ünvanı aldı. Dr. Kılıç, Şişecam'daki çalışmalarına 01.11.2013 tarihinden itibaren Enerji Verimlilik Müdürlüğü'nde uzman olarak devam etmektedir.

ÖZET

2014 yılı verilerine göre, yurtiçi ve yurtdışı fabrikalarımızın toplam elektrik tüketimi, ülkemiz elektrik tüketiminin yaklaşık %0.70, gaz tüketiminin ise %3.85'ine karşılık gelmektedir. Diğer enerji hammaddeleri ile birlikte, birçok ülkenin toplam enerji tüketimini aşan bu oranların tedariklerinden verimliliklerine, satınalmasından atıklarına kadar yönetimi, uygulamaların her aşamasının sayısal temelli hedeflerle izlenmesi ve enerji politikalarının bu sonuçlar doğrultusunda dinamik hale getirilmesi ile etkinlik kazanacaktır. Sayısal izleme ile, ekipman ve sistem seçimlerinin teorik hesaplamaları ile fabrikalardaki pratik sonuçların karşılaştırılması, hedeflerin doğru verilmesi ve değerlendirilmesi, kabullerin minimum seviyede tutulması, aynı referans koşullarında değerlendirme, projelendirilen işlerden beklenen faydanın sağlanıp sağlanmadığı, bunlar kapsamında gelecek çalışmalara yön verilmesi ve benzeri birçok konunun nesnel analizi ile mümkün olacaktır. Ülkemizdeki ve uluslararası enerji verimlilik yasal çalışmaları bu bildiride kısaca özetlenmektedir. Proje, yapıları farklılık arzeden dağıtılmış 15 fabrikada uygulanmaktadır. Ulusal ve uluslararası literatüre bu büyüklükte çalışılmış bir proje ile katkı konulması amaçlanmaktadır. Standart referans koşullarını sağlamak, model oluşturmak, projenin diğer fabrikalarda ve kendi içerisindeki genişlemeyi de aynı temele oturtmuştur. Bu aynı zamanda yöneticilerin aynı verilere göre doğru değerlendirme yapmasına da olanak sağlayacaktır. Şişecam, bu büyüklükteki ve sürdürülebilir genişlemeye olanak tanıyan enerji izleme ve ölçme sistemi kurulumu ile bu konuda da öncü rolünü üstlenmiştir.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:121-131
©Şişecam

Anahtar Sözcükler: Enerji, verimlilik, izleme, yönetim, politika

1. GİRİŞ

Ülkemizdeki enerji tasarrufu çalışmaları, 1980 yılından beri Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİE) Genel Müdürlüğüne, çeşitli proje ve programlar çerçevesinde yürütülmektedir. EİE'nin 1981 yılında yürütmüş olduğu sanayide enerji tasarruf projesi sonucunda, enerji tasarruf potansiyelinin belirlenmesine yönelik önemli sonuçlar elde edilmiş ve bu konunun önemi bir kez daha ortaya çıkmıştır. 1988-1991 yılları arasında yürütülen enerji tasarrufu projesiyle, işin ana yapı taşlarını oluşturan, politika ve program çalışmalarına ağırlık verilmiştir. 1992 yılında ise, Enerji Kaynakları Etüt Dairesi Başkanlığı tarafından çalışmaların devamı sağlanmıştır.

11 Aralık 1997 tarihli Başbakanlık genelgesi yayımlanarak duyurulmuş, 7-9 Aralık 1999 tarihleri arasında Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından düzenlenen "1. Enerji Şurası" çerçevesi ile de komisyon raporlarına dayandırılarak bir dizi kararlar alınmıştır. Burada bir yasa çıkarılması gerekliliği belirlenmiştir. Bu çerçevede, enerjinin verimli kullanılmasının sağlanması ve etkin bir enerji verimliliği programının uygulanması, enerji maliyetlerinin ekonomi üzerindeki yükünün hafifletilmesi, enerji verimliliği konusunda bir bilinç oluşturulmasıyla uluslararası yükümlülüklerin yerine getirilmesi için kanuni düzenlemeler başlatılmış ve 24 Ocak 2007 tarihinde "Enerji Verimliliği Kanunu ve Yönetmelik Taslağı" açıklanmıştır. Kanun ile, enerjinin her türünün rasyonel ve verimli bir şekilde değerlendirilmesi, enerji maliyetlerinin ekonomi üzerindeki yükünün hafifletilmesi, enerji tasarruf potansiyelinin ülke ekonomisine kazandırılması, enerji kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin azaltılması ve yeni iş olanakları gibi çok yönlü faydaların sağlanması amaçlanmıştır.

Taslak Kanun hızlıca 2 Mayıs 2007 tarih ve 26510 sayılı Resmi Gazetede 5627 nolu "Enerji Verimliliği Kanunu" olarak yayımlanmıştır [1]. Ardından, 25.10.2008 tarih ve 27035 sayılı Resmi Gazetede "Uygulama Esaslarını Kapsayan Yönetmelikler" belirtilmiştir [2].

Kanun, sanayide, binalarda, ulaşımda ve enerji sektöründe, Türkiye pratiklerinde uygulanabilir yükümlülükler, destekler ve bilinçlendirme etkinliklerini getirmektedir.

Bu süreç içerisinde, ülke politikaları gereği, doğal gaz ve elektrik dağıtım sistemlerinin de özelleştirme çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Avrupa'da oluşturulan EN 50001 (2011) enerji yönetim standardı [3], birebir aynı TS EN ISO 50001:2013 olarak yayımlanmıştır [4]. Avrupa'daki çalışmalar bununla sınırlı değildir. İngiliz Standartlar Enstitüsü'nün, konuyla ilgili yayınladığı BS EN 16247-1:2012, 16247-2:2014, 16247-3:2014, 16247-4:2014 ayrıntılı standartları mevcuttur [5,6,7,8]. Amerika Birleşik Devletleri'ne ait IEEE Std 739-1995 standardı bu konudaki en yol gösterici standartlar olarak öne çıkmaktadır [9].

Ülkemizde sanayide enerji verimliliği çalışmaları ile ilgili yayın, ders-egitim notları şeklinde değerli çalışmalar bulunmaktadır [10,11,12,13,14]. Kaynaklarda, ekipmandan sisteme enerji verimlilik hesaplamaları ve maliyetleri ayrıntılı olarak verilmektedir. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin ve TMMOB'un da sektöre ve konuya, sempozyumlarla katkıları ve yayınları mevcuttur [15,16].

Uluslararası literatürde konuyla ilgili özel uygulama bildirileri/makaleleri Şişecam kütüphane sisteminden elde edilebilmektedir [17,18,19,20,21].

Ayrıca, konuya yön veren referans kaynaklarda, yöntem ve uygulamaların standart hale geldiği görülmektedir [22, 23,24,25,26].

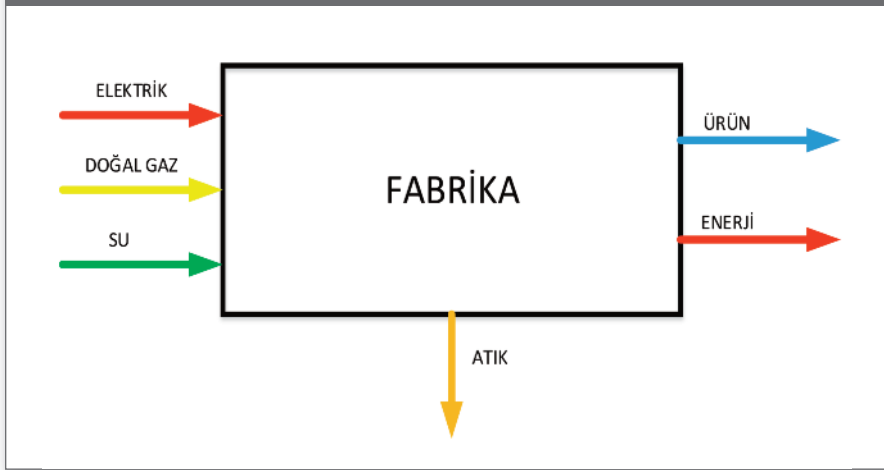
2. ENERJİ YÖNETİM SİSTEMİNİN ESASLARI VE ŞİŞECAM KOŞULLARI

2.1. Genel Modelleme

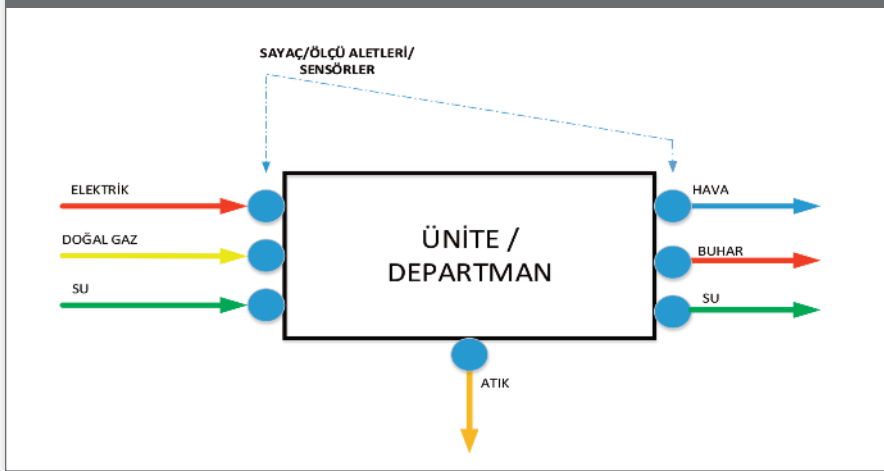
Enerjinin izlenmesi, tesisin tek bir kısmından tümüne kadar, herhangi bir ekipman ya da sistemin enerji performans verisinin düzenli olarak kaydedilmesi ile yapılmaktadır. Örneğin, bir yerin elektrik tüketimi fatura değerlerinin bulunması amacıyla, ilgili yerlere konulan sayaçlarla etkin olarak izlenebilir. Tüketim hakkında anında (online) detaylı bilgi edinilmesi ve trendsel kayıt, analiz yapabilmek için birincil önceliklidir. Benzer sistemlerin, doğalgaz, fuel-oil, su, hava, vb. gibi tüm enerji giderleri için de ölçülmesi gerekmektedir.

Şişecam sürdürülebilir enerji ölçme ve izleme (enerji yönetim) sisteminde değerlendirmeye referans oluşturacak ölçme ekipmanlarının yerleşimi Şekil 1 ve 2'de görüldüğü şekilde modellenmiş ve standart hale getirilmiştir.

Şekil 1. Fabrika enerji dağılımı



Şekil 2. Ünite/Departman enerji dağılımı



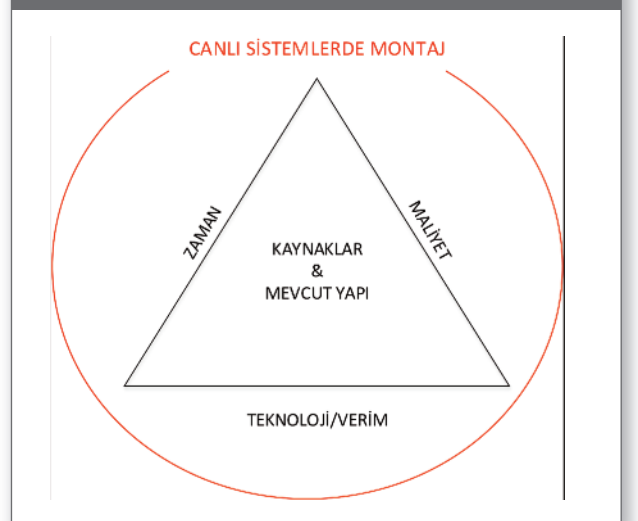
2.2. Şişecam Özel Koşulları

Teknolojik ürünlerin seçilmesi, mevcut kaynakların değiştirilmeden yeni sisteme entegrasyonu, projenin ekonomikliği, zaman ve en önemlisi yüksek/alçak gerilim, basınçlı hava gibi canlı sistemlerde çalışma güçlüğü, projenin özel koşulları olarak Şekil 3'de görülmektedir.

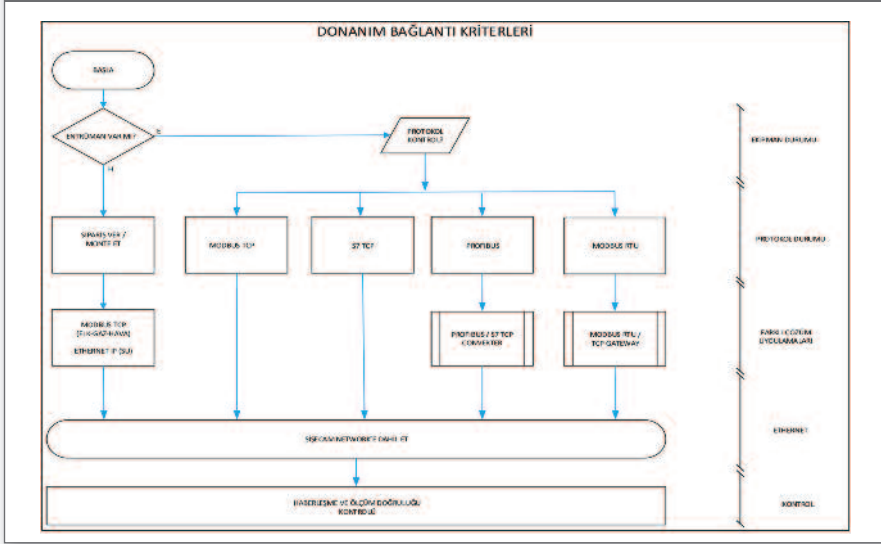
Diğer önemli bir kriter ise, mevcut Şişecam IT altyapısı ile fabrika endüstriyel otomasyonunun entegrasyonudur. Fabrika başına yaklaşık 600-1500 arasında veri Şişecam IT altyapısı kullanılarak, analiz edilebilmekte ve gerekli raporlar da periyodik olarak ilgililere gönderilmektedir.

Günümüzde kablolu veya kablosuz yerel ağlarda en yaygın ve ekonomik olan ethernet TCP/IP protokolü kullanılmıştır. Seçilen tüm ekipmanların mevcut Şişecam IT yapısının da izin vermesi ile tekil değerlendirilmesi, izlenmesi, yeni

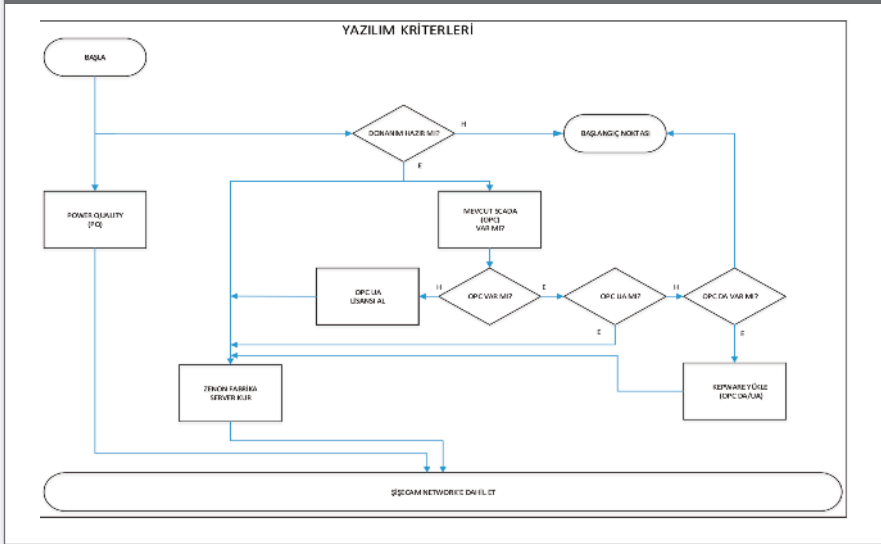
Şekil 3. Orta gerilim, alçak gerilim, yüksek basınç altında ve kesintisiz çalışma özel koşulları



Şekil 4. Farklılık arzeden fabrika donanım altyapısı ve geliştirilen çözüm akış diyagramı



Şekil 5. Farklılık arzeden fabrika yazılım altyapısı ve geliştirilen çözüm akış diyagramı



eklemelerin yapılması, kolaylıkla mümkün olabilmektedir. Aynı zamanda bilgi teknolojileri ile endüstriyel otomasyonun entegrasyonuna da olanak sağlamıştır. Gelecek, farklı projelerde, Şişecam IT altyapısının kullanılmasının önemli oranda maliyet avantajı sağlayacağı değerlendirilmelidir.

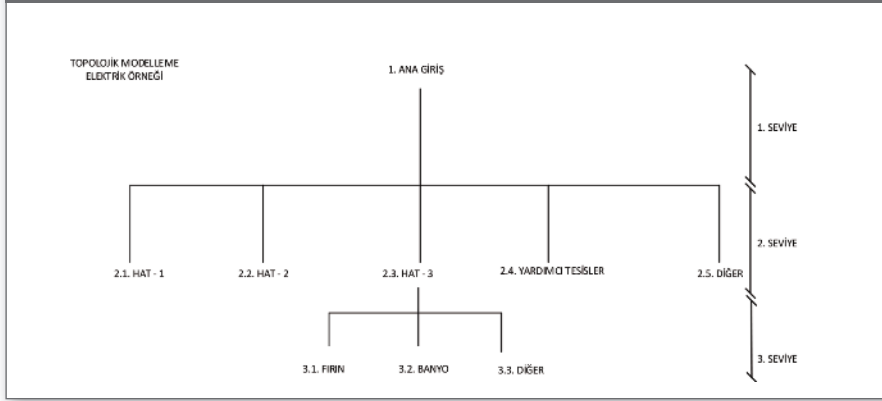
Endüstriyel otomasyonda, fabrikaların altyapılarının da oldukça farklı oldukları görülmektedir. Öte yandan, fabrikaların mevcut yapısı değiştirilemediği için, bunları değerlendirilme zorunluluğu doğmuştur. Donanım bağlantı kriterleri Şekil 4'te, yazılım kriterleri ise Şekil 5'te şematik olarak gösterilmektedir.

Enerji akışlarının tümü Şekil 6'daki gibi standart olarak topolojik modellenmiştir.

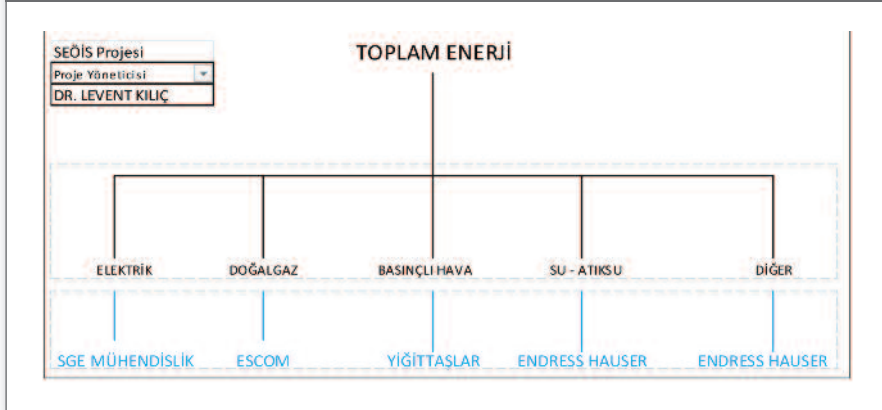
Proje, 4 ayrı şirketin 15 fabrikada senkronize çalışması şeklinde ilerletilmiştir. Şirketler, projeye dönük saha etütleri ile başlayan çalışmalarını, scadaya veri aktarılması noktasına kadar başarıyla yürütmektedirler. Proje şirketleri ve saha sorumluları Şekil 7 ve 8'de görülmektedir.

Projeyi en ekonomik hale getirebilmek için, matrisel formda parçala-birleştir yöntemi izlenmiştir. Aynı ayrı çözümlen sorunlar, birleştirilerek entegrasyon sağlanmıştır.

Şekil 6. Topolojik modelleme



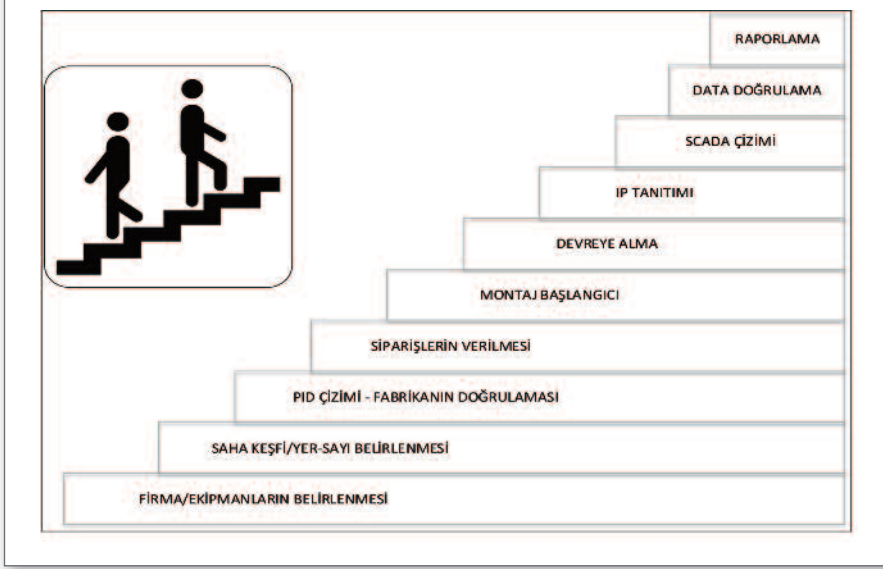
Şekil 7. Konularına göre şirketler



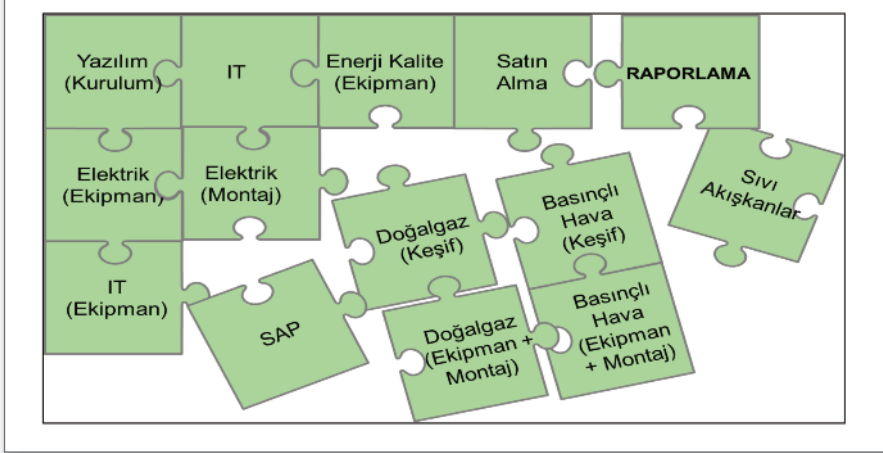
Şekil 8. Şişecam proje katılımcıları

OPERASYONEL - FABRİKA		YÖNETİMSEL - FABRİKA	
VOLKAN TÜRKOĞLU	EREN UZUN	SEDAT ACAR	
BEHLÜL TÜZEL	EVREN ÖZCAN	GÖKHAN SAMSA	
ERKAN GÜLSÜN	İLKER ODABAŞI	HÜSEYİN DEMİR	
ÖZGÜN KARAGÖZ	SEFA KARADAĞ	HADI TUZCU	
MUSTAFA ÇİFÇİ	MEHMET UZALA	FATİH MUTLU	
ALİ BÜKÜLMEZ	ALTAN FAREDİN	GÜLTEKİN ŞİMŞEK	
SAMİM DİKMEN	AHMET ÖZDOĞAN	İLKER AĞGÜL	
GÜLER RAHİM	SAVAŞ BERDAN	SEÇKİN BAŞ	
FERHAT HÜSEİNOV	İBRAHİM ÖZCAN	FATİH İLGÜRGEN	
ENDER SAĞLAM	MEHMET AYDEMİR	YUSUF AY	
HAKAN KUVVETLİ	ERDAL ERTÜRK	MUZAFFER KURTOĞLU	
MEHMET DEMİRDİŞ	SELÇUK YILMAZ	UFUK GONCU	
SEFA KARADAĞ	NEDELCHO NEDELCHEV	İLKER AYGEN	
HAKAN KÜFLÜOĞLU	İSMAİL ÖLMEZ	HAKAN PEHLİVANER	
İBRAHİM SARDOĞAN	MURAT ERBAY	SERKAN İNCE	
REHA GÖKMEN	BORA TÜZER	MEHMET GÜLER	
UĞUR ERGUN		BEDİZ EZİCİ	
CEM EKİM		BÜLENT EREN	
MERT GASPAK			
MELİH YAVAŞ			
SALİH CAN			
GÖKÇE YÜCE			
ALİ DAĞGEÇEN			
GÜRHAN DURAL			
MERIC BULAK			
DR. LEVENT KILIÇ			

Şekil 9. Adım adım ilerleme basamakları



Şekil 10. Matris formu; parçala-birleştir



3. ENERJİ YÖNETİMİ İLE OLUŞAN FIRSATLAR

Şişecam enerji ile ilgili projelerin alttaki şekilde ortaya çıktığı görülmektedir:

- Etüt tespitleri,
- Yeni yatırımlar,
- Planlı bakımlar
- Geliştirilen ve türev projeler.

Etkin bir enerji yönetim sisteminin, Şekil 11'de sistematikleştirildiği gibi, öncelikle, izleme, gözlem ve ölçme ile başlayıp, sırasıyla diğer aşamalara geçiş ile ilerletilmesi gerekmektedir. Alta doğru kırılım / dallandırma, örnek uygulamaları göstermektedir.

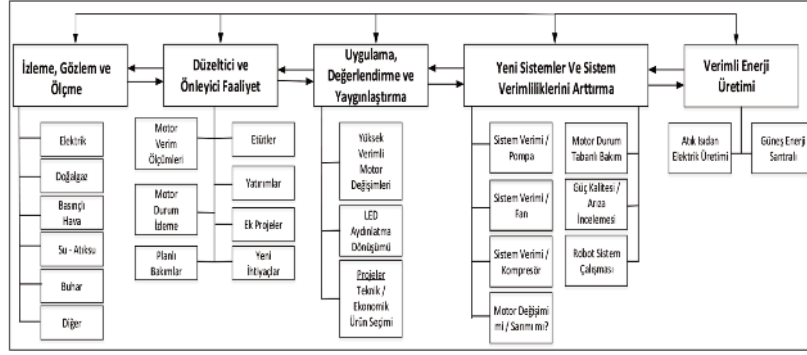
Satın alınacak ekipman ve sistemlerin belirlenmesi,

hesaplama – saha sonuçlarının karşılaştırılması, buna göre hedef verilmesi, hedeflerin sayısal olarak konması ve değerlendirilmesi, uygulamaların standart hale getirilmesi ve sisteme entegrasyonu, yatırımların minimum maliyetle boyutlandırılması, tesislerin ve ekipmanların yerleşimlerinin ve boyutlandırılmalarının uygun yapılması, kişisel karar ve değerlendirmelerin olumsuzluğunu ve yetersizliğini minimize edebilmek için, karar vericilere veriye dayalı değerlendirme sağlamak enerji yönetim sistemi ile mümkün olabilecektir. Ancak, tüm sistemler kullanıcıları ile etkinlik kazandıklarından, öncelik sistemlerin kesintisiz ve etkin çalışabilirliklerinin sağlanması ile mümkün olacaktır.

3.1. Örnek uygulama -1

Enerji yönetim sistemi projesi kapsamında fabrika girişlerine

Şekil 11. Planla, uygula, kontrol et ve önlem al / düzelt (PUKÖ) çevrimine dayalı geniş kapsamlı enerji yönetimi



Tablo 1. Kategorize edilmiş şebeke olayları

fabrika	event	2015 (6-12. ay)	2016 (1-6. ay)
Cam Elyaf Ana Giriş@Cam Elyaf - Gebze	Voltage Long Interruptions	0	1
Cam Elyaf Ana Giriş@Cam Elyaf - Gebze	Voltage Dip	12	9
Cam Elyaf Ana Giriş@Cam Elyaf - Gebze	OverVoltage	10	7
BU CEE Ana Giriş@Bulgaria_Pasabahçe	Voltage Short Interruptions	3	0
BU CEE Ana Giriş@Bulgaria_Pasabahçe	Voltage Dip	6	0
BU DC Ana Giriş@Bulgaria_Trakya Cam	Voltage Long Interruptions	1	0
BU DC Ana Giriş@Bulgaria_Trakya Cam	Voltage Dip	3	6
Eskisehir ACS Ana Giriş@Eskisehir ACS	Voltage Long Interruptions	3	1
Eskisehir ACS Ana Giriş@Eskisehir ACS	Voltage Dip	17	6
Eskisehir ACS Ana Giriş@Eskisehir ACS	OverVoltage	8	1
Eskisehir CEE Main 1 - DM27@Eskisehir Pasabahçe	Voltage Long Interruptions	4	1
Eskisehir CEE Main 1 - DM27@Eskisehir Pasabahçe	Voltage Short Interruptions	5	4
Eskisehir CEE Main 1 - DM27@Eskisehir Pasabahçe	Voltage Dip	10	7
Eskisehir CEE Main 1 - DM27@Eskisehir Pasabahçe	OverVoltage	4	2
Krom Tedas giriş@krom sanayi	Voltage Long Interruptions	8	1
Krom Tedas giriş@krom sanayi	Voltage Short Interruptions	2	0
Krom Tedas giriş@krom sanayi	Voltage Dip	2	0
Mersin ACS Ana Giriş@Mersin ACS	Voltage Long Interruptions	4	0
Mersin ACS Ana Giriş@Mersin ACS	Voltage Short Interruptions	3	0
Mersin ACS Ana Giriş@Mersin ACS	Voltage Dip	9	0
Mersin DC Ana İstasyon@Trakya Cam - Mersin	Voltage Long Interruptions	1	0
Mersin DC Ana İstasyon@Trakya Cam - Mersin	Voltage Dip	35	23
Mersin DC Ana İstasyon@Trakya Cam - Mersin	OverVoltage	21	9
Polatlı DC Ana Giriş@Polatlı DC	Voltage Long Interruptions	0	2
Polatlı DC Ana Giriş@Polatlı DC	Voltage Dip	45	327
Polatlı DC Ana Giriş@Polatlı DC	OverVoltage	39	822
Soda Tedas giriş@Soda sanayi	Voltage Long Interruptions	10	14
Soda Tedas giriş@Soda sanayi	Voltage Short Interruptions	2	9
Soda Tedas giriş@Soda sanayi	Voltage Dip	89	21
Soda Tedas giriş@Soda sanayi	OverVoltage	101	25
Trakya CEE Ana Giriş@Trakya Pasabahçe	Voltage Dip	240	56
Trakya CEE Ana Giriş@Trakya Pasabahçe	OverVoltage	262	61
Trakya DC Ana Giriş@Trakya Duzcam	Voltage Dip	183	56
Trakya Otocam Ana Giriş@Trakya Otocam	Voltage Long Interruptions	3	4
Trakya Otocam Ana Giriş@Trakya Otocam	Voltage Short Interruptions	0	1
Trakya Otocam Ana Giriş@Trakya Otocam	Voltage Dip	257	57
Trakya Otocam Ana Giriş@Trakya Otocam	OverVoltage	276	59
Yenisehir ACS Ana Giriş@Yenisehir ACS	Voltage Long Interruptions	2	3
Yenisehir ACS Ana Giriş@Yenisehir ACS	Voltage Short Interruptions	1	0
Yenisehir ACS Ana Giriş@Yenisehir ACS	Voltage Dip	1	1
Yenisehir ACS Ana Giriş@Yenisehir ACS	OverVoltage	2	5
Yenisehir DC Ana Giriş@Yenisehir DC	Voltage Long Interruptions	0	2
Yenisehir DC Ana Giriş@Yenisehir DC	Voltage Dip	9	13
Yenisehir DC Ana Giriş@Yenisehir DC	OverVoltage	2	8
Trakya DC Ana Giriş@Trakya Duzcam	OverVoltage	189	59

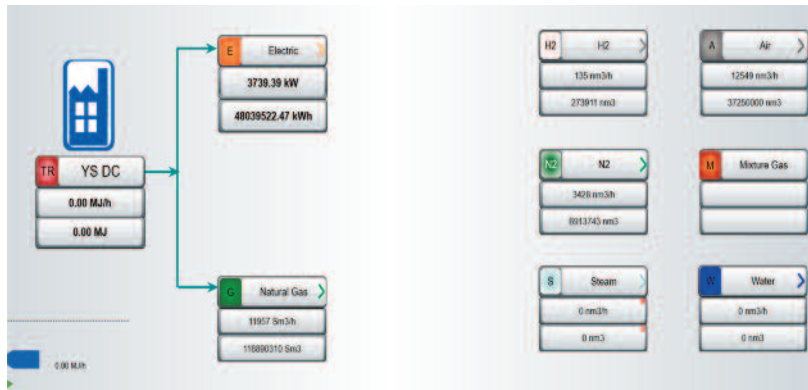
ve atık ısıdan elektrik üretim tesislerinin çıkışına PQ (power quality) analizörler takılmıştır [27]. Takıldıkları noktalardaki 10.000'e yakın elektriksel parametrenin izlenmesine olanak tanıyan ekipmanlarla Şişecam fabrikalarının elektrik enerjisi kalitesi hakkında analiz yapılabilmektedir [28,29,30].

Böylelikle, üretim kalitesinin elektrik enerjisine bağlılığı, fabrika yerleşimlerinin, hangi ek yatırımlara gereksinim duyduğu, yapılan yatırımların etkinliği sorgulanabilmektedir. Yaşanan olumsuz olayların tespiti ile olumsuz etkilerini azaltacak koruyucu önlemler alınabilmektedir.

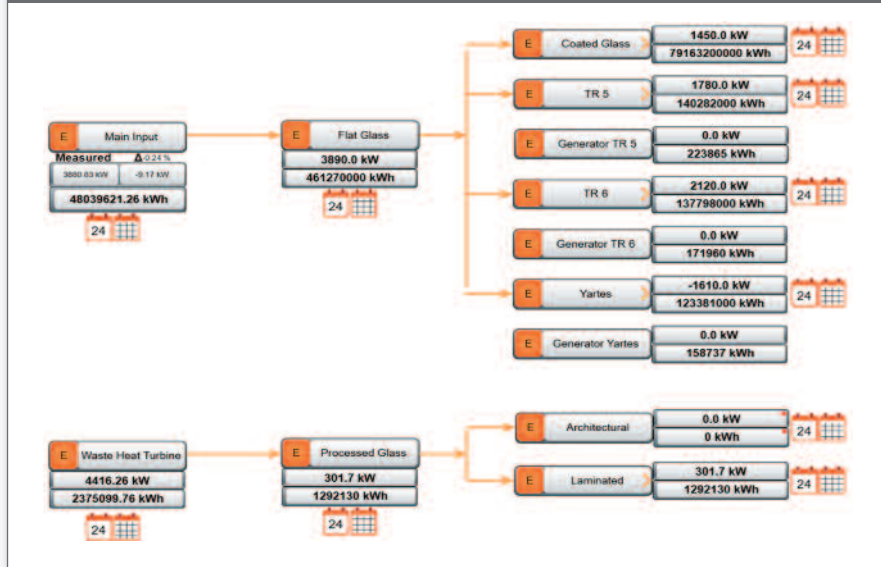
Tablo 2. Şebeke kesilmeleri

fabrika	event	2015 (6-12. ay)	2016 (1-6. ay)
Cam Elyaf Ana Giris@Cam Elyaf - Gebze	Voltage Long Interruptions	0	1
BU CEE Ana Giris@Bulgaria_Pasabahce	Voltage Short Interruptions	3	0
BU DC Ana Giris@Bulgaria_Trakya Cam	Voltage Long Interruptions	1	0
Eskisehir ACS Ana Giris@Eskisehir ACS	Voltage Long Interruptions	3	1
Eskisehir CEE Main 1 - DM27@Eskisehir Pasabahce	Voltage Long Interruptions	4	1
Eskisehir CEE Main 1 - DM27@Eskisehir Pasabahce	Voltage Short Interruptions	5	4
Krom Tedas giris@krom sanayi	Voltage Long Interruptions	8	1
Krom Tedas giris@krom sanayi	Voltage Short Interruptions	2	0
Mersin ACS Ana Giris@Mersin ACS	Voltage Long Interruptions	4	0
Mersin ACS Ana Giris@Mersin ACS	Voltage Short Interruptions	3	0
Mersin DC Ana istasyon@Trakya Cam - Mersin	Voltage Long Interruptions	1	0
Polatli DC Ana Giris@Polatli DC	Voltage Long Interruptions	0	2
Soda Tedas giris@Soda sanayi	Voltage Long Interruptions	10	14
Soda Tedas giris@Soda sanayi	Voltage Short Interruptions	2	9
Trakya Otocam Ana Giris@Trakya Otocam	Voltage Long Interruptions	3	4
Trakya Otocam Ana Giris@Trakya Otocam	Voltage Short Interruptions	0	1
Yenisehir ACS Ana Giris@Yenisehir ACS	Voltage Long Interruptions	2	3
Yenisehir ACS Ana Giris@Yenisehir ACS	Voltage Short Interruptions	1	0
Yenisehir DC Ana Giris@Yenisehir DC	Voltage Long Interruptions	0	2

Şekil 12. Enerji yönetim sistemi fabrika standart ana sayfası



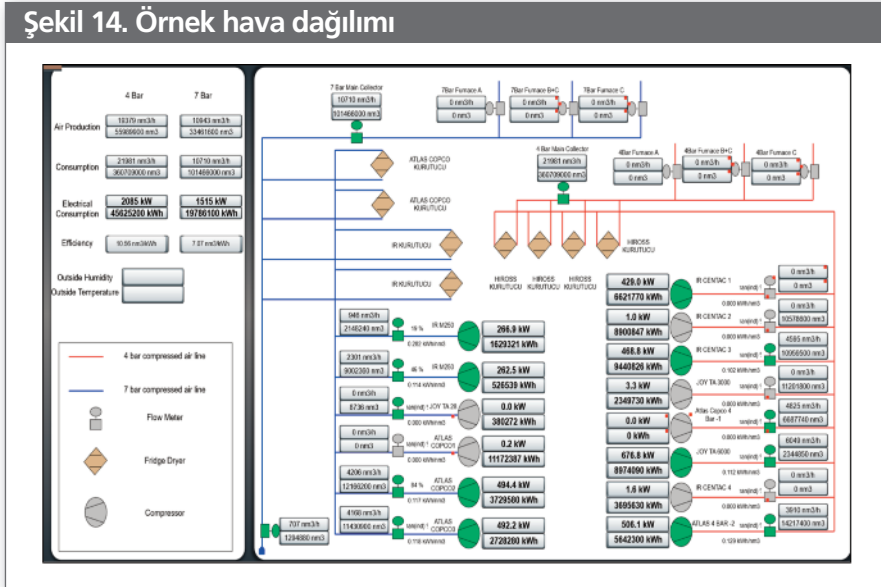
Şekil 13. Elektrik kırılımlı dağılım



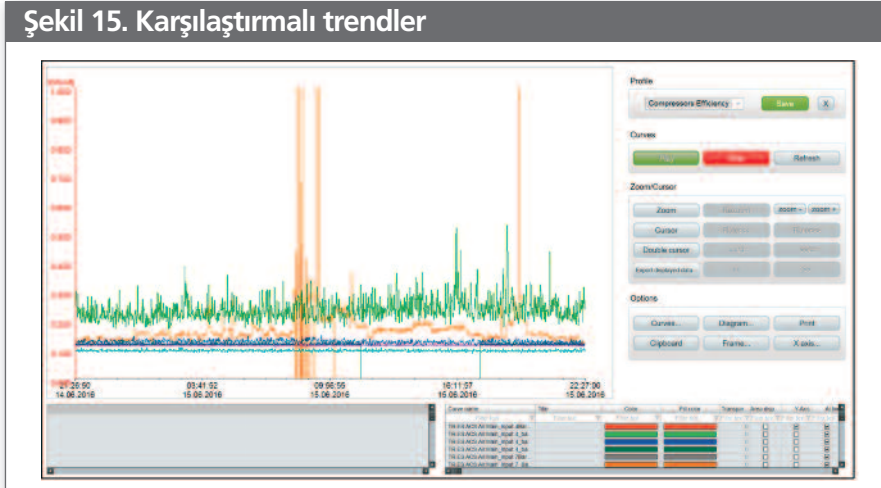
Tablo 1 ve 2 bir yıllık olayları listelemektedir. Olumsuzluk sayısı azalan fabrikalardaki yapılan iyileştirme çalışmalarının yaygınlaştırılmasının faydalı olacağı, organize sanayi

bölgelerinin kendi aralarında değerlendirilmesi, işletmenin hatasından kaynaklanan ve şebekede yaratılan olumsuzluklar da görülebilmektedir.

Şekil 14. Örnek hava dağılımı



Şekil 15. Karşılaştırmalı trendler



3.2. Örnek uygulama -2

Altta sırasıyla bazı enerji yönetim sistemi scada sayfaları görülmektedir [31].

Şekil 12, tüm fabrikalar için standartize edilmiş enerji giriş sayfasını göstermektedir. Burada fabrikaya giren elektrik ve gaz değerleri ve toplam enerji görülebilmektedir. SAP sisteminden elde edilen üretim verileri ile sağlanan korelasyon ile, fabrikanın spesifik enerji tüketimi, SAP yeterliliğine bağlı olarak, online izlenebilecektir. SAP'den çekilen değerlerin sahadan online alınması durumunda, sistem tamamen manuel bağımlılıktan kurtulacak ve daha doğru değerlendirilebilecektir.

Şekil 13, elektrik kullanımlarını kırılımlı olarak göstermektedir. Böylelikle, hangi ekipman ne kadar elektrik

enerjisi kullanıyor, elektrik motoru değişmeden önceki ve sonraki değeri nedir, bu iş doğru mu yapıldı, vb. soruların ve cevapların verisel alınıp değerlendirilebilmesine olanak sağlayacaktır. Aynı değerlendirmeler, doğalgaz, hava, su, vb. akışkanlar için de yapılabilecektir.

Hava sistemi değerlendirmesi için ilgili sayfa Şekil 14'te verilmektedir. Çok büyük bir yapıya sahip olan Topluluğumuzda ekipman sayısı da, ihtiyacı da orantısız olarak artmaktadır. Hava sistemi özelinde, alınan ekipman doğru mu seçilmiş, sahada doğru mu çalışıyor, verimliliğini arttırmak için neler yapılabilir, hangi ekipman verimliliğinin neresinde çalışmakta, gibi sorular ancak etkin izleme ile cevaplanabilecektir.

Fan-elektrik motoru, kompresör-elektrik motoru, A – B

fabrikaları/sistemleri, kapasite kullanımları, uygun çalışıp çalışmadığı, otomasyon ihtiyacı, vb. gibi karşılaştırmalar, Şekil 15 örneğinde olduğu gibi, yapılabilecektir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerji yönetiminin etkinliği, doğru verilerin doğru ve sürekli değerlendirilebilmesi ile mümkün olacaktır. Bunun elde edilebilmesi için, belirlenen noktalara ölçüm sistemi kurmak gerekmektedir. Ölçüm ekipmanlarını çalışan sistemlerde kurmak, gerek yatırım bedelini ve gerekse de zaman yönetimini olumsuz etkileyen bir kriterdir. Bu nedenle, genişletilmeye ve çağın protokollerine uygun ölçme ve izleme sistemlerinin daha tasarım aşamasında kurulması ek fayda sağlayacaktır.

Enerji verimliliği ölçülebilir bir değerdir. Ancak, doğru değerlendirmelerin yapılabilmesi için, referans koşulları aynı olmalı ve standart hale getirilmelidir. Elle girilen / düzeltilen veriler, sistemin güvenilirliğini bozacak ve gelecek çalışmaların yanlış yönlendirilmesine neden olacaktır.

Endüstri 4.0' a giden güntümüz fabrika otomasyon sistemlerinde temel amaç elle yapılan işlerden kurtulmaktır. Etkin ölçme ve izleme bunun birinci adımındır.

Enerji ile ilgili hedeflerin, sayısal verilmesi, gözlenmesi ve değerlendirilmesi önem taşıyacaktır. Hedefler izlenirken, sistemin sürekliliği de sağlanmış olacaktır.

Üretim kalitesinin birincil koşulu fabrika giriş enerjilerinin kaliteli sağlanmasıdır. Kaliteli enerji aynı zamanda işlerin doğru yapılmasını ve sistem elemanlarının zarar görmesini engelleyecektir. Şişecam Topluluğunun izlemesi yapılan noktalardaki verilerin ortak akılla değerlendirilmesi sonucu sistemlerin iyileştirilmesine olanak yaratılmıştır olacaktır.

Bu çalışmada, kurulumu çoğu fabrikada tamamlanmış enerji izleme sisteminin Şişecam özel koşullarında kurulumu ve uygulamaya geçişteki aşamalar açıklanmıştır. Sistemin çalışması, eksik kalan fabrikaların da, metodolojiye göre, projeye sahip çıkarak ve tamamlamaları ile mümkün olacaktır.

2017 hedeflerinin enerji izleme sistemi rapor ve trendleriyle ispatlanacak şekilde verilmesi, sistemin etkinliğini ve verimliliğini arttıracaktır.

5. KAYNAKLAR

1. Resmi Gazete. Enerji Verimliliği Kanunu, Sayı:26510, 2 Mayıs 2007.
2. Resmi Gazete. Enerji Kaynaklarının ve Enerjinin Kullanımında Verimliliğin Arttırılmasına Dair Yönetmelik. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Sayı:27035, 25 Ekim 2008.
3. EN 50001:2011, Energy Management Systems – Requirements with guidance for use, International Organization for Standardization, Geneva, 2011.
4. TS EN ISO 50001:2013, Enerji Yönetim Sistemleri – Şartlar ve kullanım için kılavuz, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2013.
5. BS EN 16247-1:2012, Energy Audits – Part 1:General Requirements, British Standards Institute, London, 2012.
6. BS EN 16247-2:2014, Energy Audits – Part 2:Buildings, British Standards Institute, London, 2014.
7. BS EN 16247-3:2014, Energy Audits – Part 3:Processes, British Standards Institute, London, 2014.
8. BS EN 16247-4:2014, Energy Audits – Part 4:Transport, British Standards Institute, London, 2014.
9. IEEE Std 739-1995, IEEE Recommended Practice for Energy Management in Industrial and Commercial Facilities, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1984.
10. Prof.Dr.Arif Hepbaşlı, “Enerji Verimliliği ve Yönetim Sistemi”, Schneider Electric, Esen Ofset, İstanbul, 2010.
11. Prof.Dr. İbrahim Kavrakoğlu, “Sanayide Enerji Yönetimi ve Tasarrufu”, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1983.
12. Prof.Dr. Durmuş Kaya, Prof. Dr. H. Hüseyin Öztürk, “Sanayide Enerji Yönetimi ve Enerji Verimliliği”, Umuttepe Yayınları, Kocaeli, 2014.
13. Prof.Dr. Eralp Özil, Dr. Sedat Şişbot, Dr. Alper Özpınar, Dr. Burak Olgun, “Elektrik Enerjisi Teknolojileri ve Enerji Verimliliği, 4 Cilt”, Türkiye Elektrik Sanayi Birliği, İstanbul, 2012.
14. Prof.Dr. Alpin Kemal Dağsöz, “Sanayide Enerji Tasarrufu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1991.
15. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, “Türkiye 8. Enerji Kongresi”, Ankara, 2000.
16. TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası, “V. Enerji Sempozyumu”, Ankara, 2005.

17. Hepbasli A., Ozalp N., “Development of energy efficiency and implementation in the Turkish industrial sector”, *Energy Conversion and Management*, vol.44 (2003), p.231-249
18. Abdelaziz E.A., Saidur R., Mekhilef S., “A review on energy saving strategies in industrial sector”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.15 (2011), p.150-168.
19. Murray G.P., “What is energy efficiency? Concepts, indicators and methodological issues”, *Energy Policy*, vol.24, No.5 (1996), p.377-390.
20. Tanaka K., “Assessment of energy efficiency performance measure in industry and their application for policy”, *Energy Policy*, vol.36 (2008), p.2887-2902.
21. Martinj G.R., Blok K., “Setting SMART targets for industrial energy use and industrial energy efficiency”, *Energy Policy*, vol.38 (2010), p.4339-4354.
22. Frank Kreith, D. Yogi Goswami, “Energy Management and Conservation Handbook”, CRC Press, Boca Raton, 2008.
23. Vilnis Vesma, “Energy Management Principles and Practice”, British Standards Institution, London, 2012.
24. Dr. Clibe Beggs, “Energy: Management, Supply and Conservation”, Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.
25. Wayne C. Turner, “Energy Management Handbook”, Marcel Dekker, New York, 2001.
26. Charles H. Eccleston, Frederic March, Timothy Cohen, “Inside Energy”, CRC Press, Boca Raton, 2012.
27. <http://www.elspec-ltd.com/PQInvestigator>
28. EN 50160, Voltage characteristics of electricity supplied by public distribution systems, European Norm, Brussels, 2000.
29. IEEE 1159, Recommended Practice for Monitoring Electric Power Quality, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1995.
30. IEEE 1250, Guide for service to equipment sensitive to momentary voltage disturbances, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1995.
31. www.copadata.com/tr-tr/hmi-scada-solutions

Şişecam Cam Fırınları Enerji Tüketimi Ve Yıllara Göre Gelişimi



**Emre Dumankaya,
Banu Çopuroğlu**
Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı,
Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik
Direktörlüğü
edumankaya@sisecam.com
bcopur@sisecam.com

Emre Dumankaya Lisans eğitimi Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında tamamladıktan sonra 2005 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi'nde İşletme Yönetimi yüksek lisans eğitimi tamamladı. 2 yıl Durallex Cam'da çalıştıktan sonra 2009 yılından itibaren Şişecam'da çalışmaya başlamıştır. Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı'na bağlı Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü'nde Uzman Proje Mühendisi olarak görevini sürdürmektedir.

ÖZET

Enerji yoğun sektör olan cam üretiminde artan rekabet şartlarının ve enerji fiyatlarının da etkisiyle enerjinin verimli kullanılması önem kazanmıştır. Şişecam 2015 yılında cam üretimi için Türkiye'de tüketilen doğal gazın %1,5 ini kullanmıştır. Cam üretim tesislerimizde tüketilen enerjinin %70'i (Düzcam, Cam Ambalaj ve Cam Ev Eşyasında bu oran farklılık göstermektedir.) ergitme fırınlarında tüketilmektedir. Özellikle doğal gaz tüketimi üzerinde çok büyük etkisi olan ergitme fırınlarında yapılan iyileştirme çalışmaları önem kazanmaktadır. Bu bildiriye:

- Yıllar itibarı ile Şişecam toplam enerji tüketimi ve cam fırınlarında enerji tüketiminin değişimi,
- Şişecam fırınlarının kendi içinde karşılaştırılması,
- Uluslararası karşılaştırmalarda Şişecam fırınlarının yeri,
- En son gelinen yeni nesil fırınlarda yapılan teknolojik geliştirme çalışmaları ve ulaşılan son durum,

detaylı olarak anlatılacaktır. Sonuç olarak, fırın teknolojisindeki iyileştirmelere ve tüm Şişecam tesislerinde uygulanan etkin enerji verimliliği çalışmalarına bağlı olarak Şişecam'da üretilen cam başına tüketilen toplam enerji 15 yıl öncesine göre %11 oranında azalmıştır.

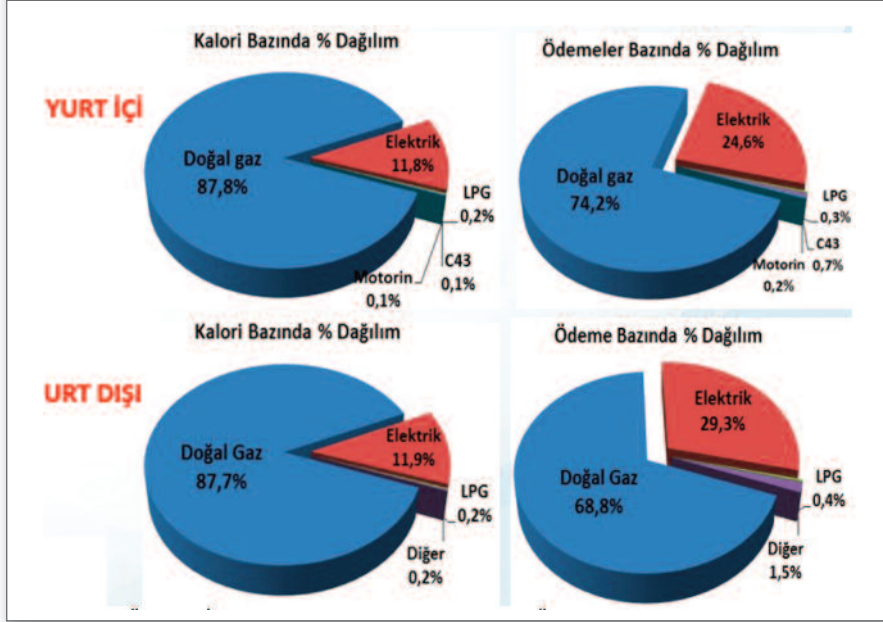
Anahtar Sözcükler: Şişecam enerji tüketimi, enerji maliyeti, cam ergitme fırınları

1. GİRİŞ

Enerjinin yoğun tüketildiği cam sanayiinde, maliyetlerin yaklaşık %20-25'i enerjidir. Enerji kaynağı olarak da büyük oranda doğal gaz kullanılmaktadır. Genel olarak Türkiye ve Şişecam'da tüketilen enerjinin en büyük kaynağı olan doğal gaz tüketimine baktığımızda:

- 2015 yılında Türkiye'nin toplam doğalgaz tüketimi, 47,9 milyar Sm³ olmuştur.

Şekil 1. Cam Üretimi İçin Enerji Tüketimleri ve Yapılan Ödemelerin Dağılımları



- Şişecam'ın sadece cam üretimi baz alındığında Türkiye toplamındaki payı %1,5
- Maden tesisleri, Soda-Kromsan ve kojenerasyon tesisleri dikkate alındığında bu pay %3,3'e çıkmaktadır.

2. ENERJİ TÜKETİMİ VE DAĞILIMI

Şişecam yurt içi tesislerinde cam üretimi için 2015 yılında toplam 24 GJ enerji tüketilmiş ve tüketilen bu enerji için 692 milyon TL ödeme yapılmıştır. Yurt dışı tesislerde ise cam üretimi için 2015 yılında toplam 15 GJ enerji tüketilmiş ve tüketilen bu enerjiye 228 milyon TL ödeme yapılmıştır.

Yurt içinde tüketilen enerjinin %87,8'si doğal gaz %11,8'i elektrik olmuştur. Doğalgazın birim fiyatı kullanılan diğer enerji kaynaklarına göre daha ucuz olduğu için ödenen miktarın %74'ü doğalgaza %24,6'sı elektriğe ödenmiştir.

Yurt dışında ise yurt içine benzer şekilde tüketilen enerjinin %87,7'si doğal gaz %12'si elektrik olmuştur. Rusya'daki ucuz doğal gaz fiyatına bağlı olarak ödemelerdeki oranlar farklılık göstermektedir.

2.1. Enerji Fiyatları

Enerji giderlerinin en büyük iki kaynağı doğal gaz ve elektrik fiyatlarının 2015 yılında önceki seneye göre Türkiye ve Gürcistan'da arttığı, Rusya ve Bulgaristan'da düştüğü

görülmektedir. Şekil 2'de 2015 yılı fabrika toplamı olarak enerji tüketimi incelendiğinde son yıllarda sağlanan enerji tasarrufu görülmektedir. 2015 yılında ise kapasite kullanım oranındaki düşüşün olumsuz etkisiyle önceki yıla göre %2,4 oranında artış görülmüştür.

2.2. Şişecam Enerji Tüketimi Gelişimi

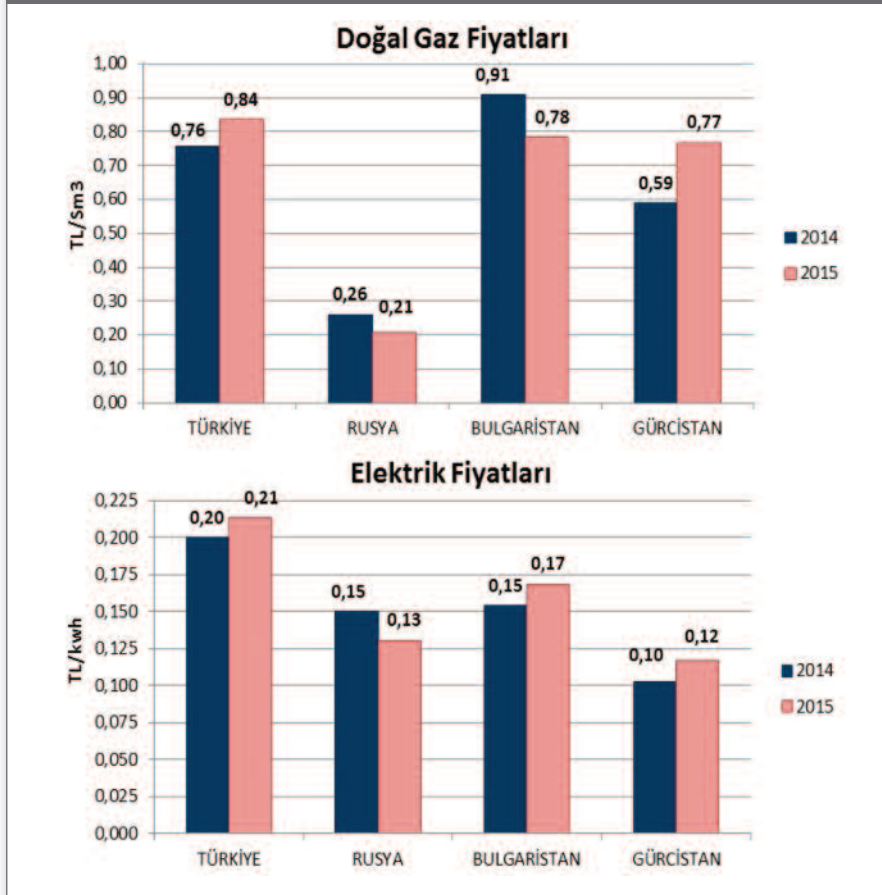
Şişecam'ın yıllar içerisindeki fabrika toplamı olarak enerji tüketimi incelendiğinde son yıllarda sağlanan enerji tasarrufu görülmektedir. 2015 yılında ise kapasite kullanım oranındaki düşüşün olumsuz etkisiyle önceki yıla göre %2,4 oranında artış görülmüştür.

Şekil.3'te önceki yıllarda (1999, 2001 ve 2009) da kapasite kullanım oranının etkisi görülmektedir. 2015 yılında fırın teknolojisindeki iyileştirmelere ve uygulanan etkin enerji verimliliği çalışmalarına bağlı olarak birim enerji tüketiminde artış kısıtlı kalmıştır.

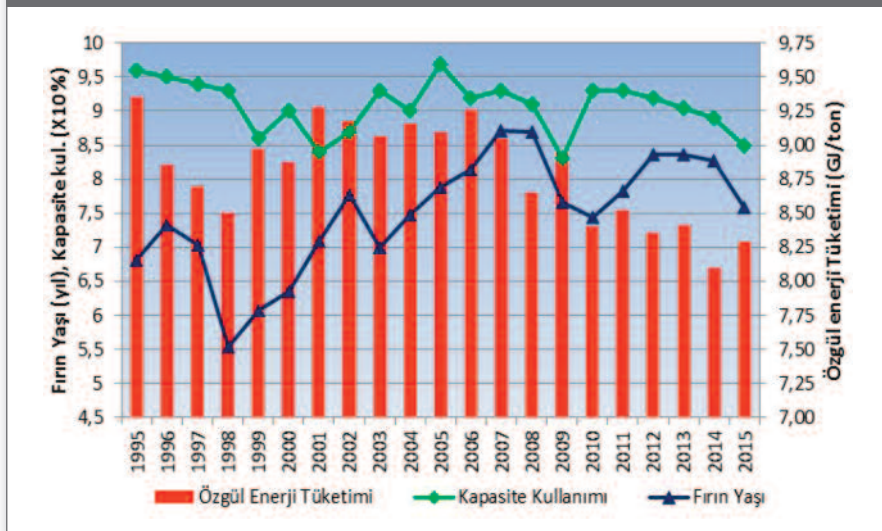
Yurt dışında ise üretimin çok düşük olduğu 2009 yılında enerji tüketimi çok yüksek olmuş. 2000 yıllardan 2012 yılına kadar artan ortalama fırın yaşına da bağlı olarak enerji tüketiminde artış trendi gözükmemektedir. Son yıllarda artan enerji verimliliği bilinci ve yeni fırınların devreye girmeye başlamasıyla iyileşme sağlanmıştır.

Gruplar bazında incelendiğinde toplam fabrika tüketimi olarak Düzcem grubunda Polatlı fabrikasının,CEE

Şekil 2. Yurtiçi ve Yurtdışı Enerji Fiyatları



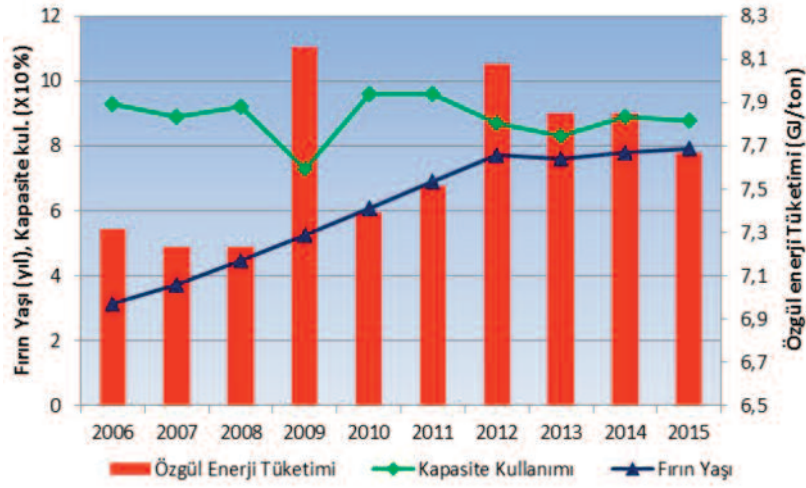
Şekil 3. 2015 Şişecam Yurtiçi Fabrika Enerji Tüketimi



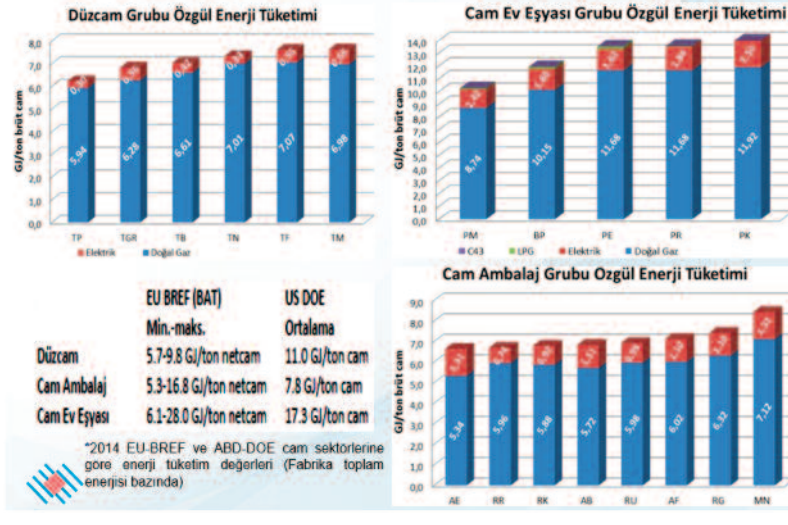
grubunda Mersin fabrikasının, CA grubunda ise Eskişehir fabrikasının birim üretilen cam başına enerji tüketimi açısından en iyi konumda oldukları görülmektedir. Burada ürün ve proses farklılığı, kapasite kullanım oranı, cam kırığı kullanım oranı, fırın yaşı gibi faktörler işletmeler arası

farklılığa neden olmaktadır. Avrupa Komisyonu ve ABD Enerji Bakanlığı tarafından derlenmiş cam sektörlerine ait enerji tüketim değerleri incelendiğinde ortalama rakamlardan iyi ancak en düşük değerlere ulaşamadığımız görülmektedir.

Şekil 4. 2015 Şişecam Yurtdışı Fabrika Enerji Tüketimi



Şekil 5. Enerji Tüketimi - Şişecam Tesisler Bazında Sıralama



Enerjinin büyük kısmının tüketildiği fırınlardaki gelişim incelendiğinde Düzcam grubunda son 15 yılda birim üretilen cam başına tüketilen enerjinin %13-15 oranında azaldığı, Cam Ambalaj grubunda son 20 yılda %15 azaldığı; fırın ömürlerinin uzadığı, yaşlanmanın azaldığı görülmektedir. Cam Ev Eşyası grubunda son 20 yılda %15 bir iyileşme sağlanmıştır. Benzer şekilde fırın ömürlerinin uzadığı, yaşlanmanın azaldığı görülmektedir.

Şişecam'ın kendi içerisinde gösterdiği bu gelişimin dünya genelindeki yerine bakıldığında; bağımsız bir araştırma şirketi olan CELSIAN (HOLLANDA) firmasının veri tabanı kullanılarak yapılan ve uluslararası birçok konferans, seminerde de paylaşılan benchmark çalışmalarına göre Düzcam

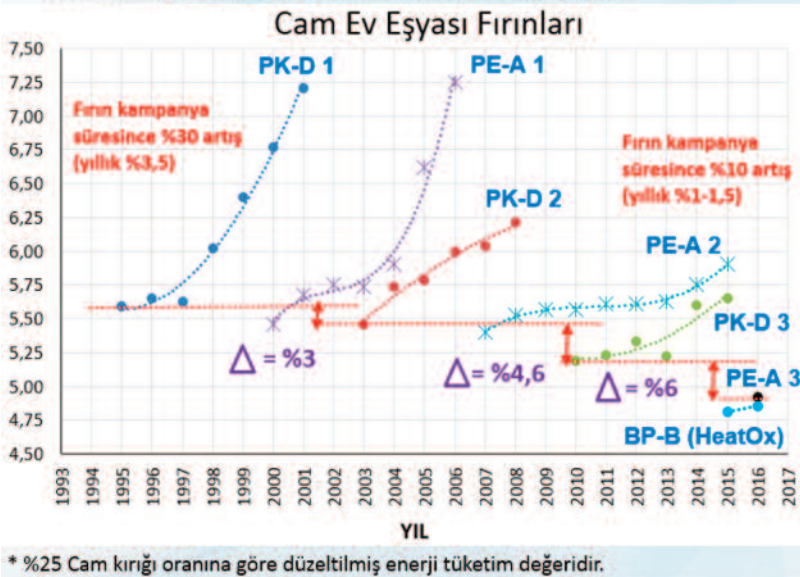
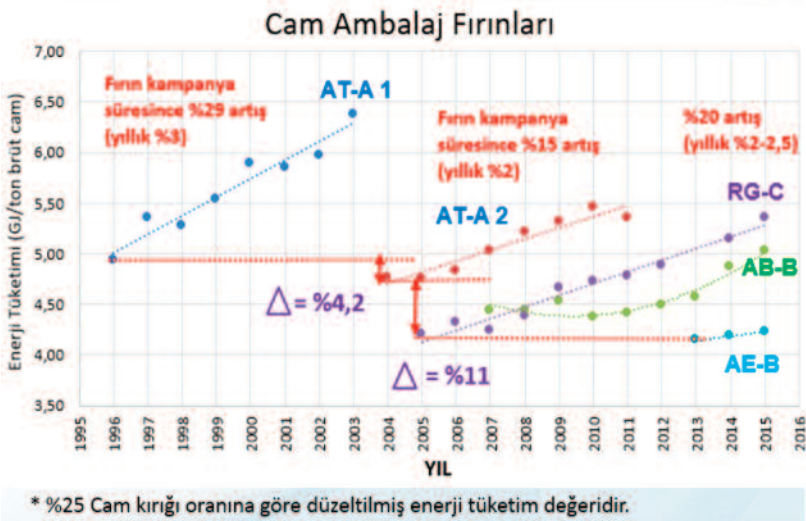
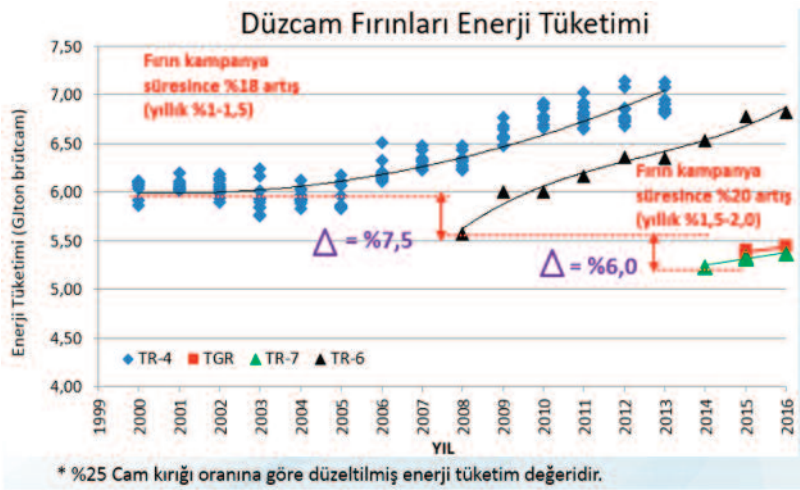
fırınlarmızın yeri şekil.7'de görülmektedir. Yeni nesil fırınlarımızın başlarda olduğu ancak halen bir potansiyelimizin olduğu görülmektedir.

Benzer şekilde Cam Ambalaj fırınlarımızın yeri şekil.8'de görülmektedir. Yeni nesil fırınların başlarda olduğu, AE-B fırını 5.sırada, eski şu anda çalışmayan Topkapı gibi fırınların sonlarda olduğu görülmektedir. Grafikteki sıralamadan da anlaşılacağı gibi son dönemde fırınlarda yapılan geliştirme çalışmalarının sonucu enerji tüketimi açısından iyi bir konuma geldiği görülmektedir.

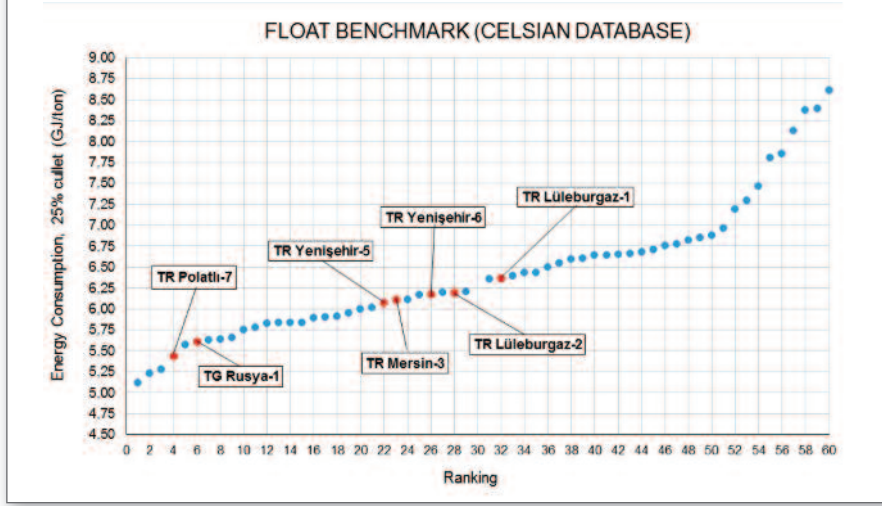
3.SONUÇ

Son dönemde cam eritme fırınlarında yapılan tasarım geliştirmeleri, işletim koşullarının iyileştirilmesi ve bilincin

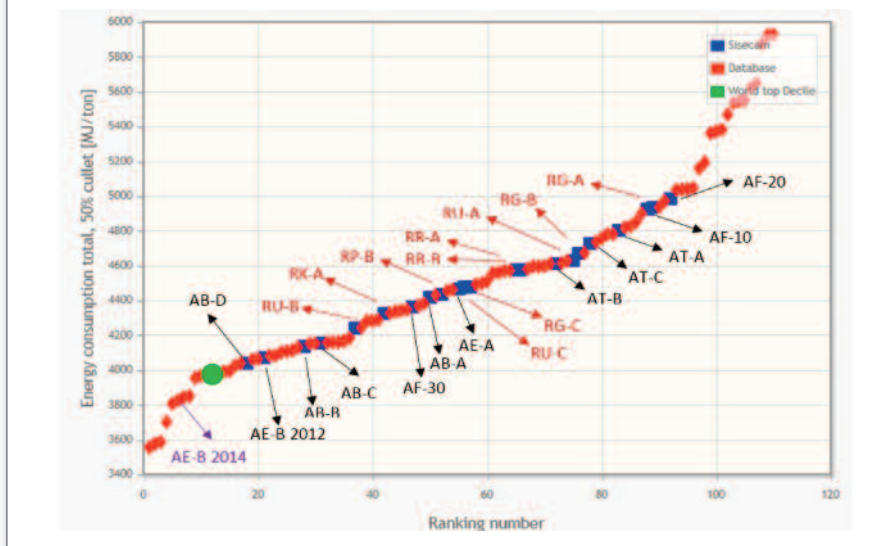
Şekil 6. Şişecam Cam Fırınları Enerji Tüketimi Gelişimi



Şekil 7. Şişecam Düzcam Fırınları Dünya Sıralaması



Şekil 8. Şişecam Cam Ambalaj Fırınları Dünya Sıralaması



artması sonucunda enerji tüketimi açısından iyi bir konuma gelindiği ancak halen alınacak yolun olduğu bilinmekte olup bu konu üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu bağlamda Şişecam cam fırınları gelecek hedefleri arasında Fırın Ömürlerinin artırılması, fırın enerji tüketimi ve emisyon değerlerinin azaltılması yer almaktadır.

Fırın Ömür Hedefleri (Optimum Ömür Uzatma)

DC	: 15 yıl 11.500 ton cam/m ²
Cam Amb.	: 10 yıl 12.000 ton cam/m ²
CEE	: 8 yıl 6.000ton cam/m ²

Fırın Enerji Tüketim Hedefleri:

Düzcam	: 4,6 GJ/ton cam (1.100 kcal/kgcam, %10 CK)
Cam Amb.	: < 4,2 GJ/ton cam (< 1.000 kcal/kgcam, %35 CK)
	: < 3,75 GJ/ton cam (< 900 kcal/kgcam, %55-60 CK)
CEE	: 4,4 GJ/ton cam (1.050 kcal/kgcam, %25 CK)

Cam Ev Eşyası Fırın Teknolojisinde Son Dönem Yapılan Geliştirmeler Ve Paşabahçe Eskişehir-A Fırını Uygulama Sonuçları



**Banu Çopuroğlu¹, Tolga Uysal¹,
Fatih Güçlü¹, Murat Telli¹,
Emre Dumankaya¹,
Merve Durubal¹, Burçin Gül¹,
Hasan Şildir¹, Uğur Arıkan¹,
Barış Orhan¹, Selahattin Çınar²,
Selim Taşçı², Tuğrul Eğimser²**

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü

²Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grubu Başkanlığı, Üretim Başkan Yardımcılığı

bcopur@sisecam.com

tuysal@sisecam.com

fguclu@sisecam.com

mtelli@sisecam.com

edumankaya@sisecam.com

mdurubal@sisecam.com

bugul@sisecam.com

hsildir@sisecam.com

uarikan@sisecam.com

borhan@sisecam.com

scinar@sisecam.com

stasci@sisecam.com

tegitmser@sisecam.com

Banu Çopuroğlu 1995 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği'nden mezun oldu. Marmara Üniversitesi Çağdaş Yönetim Teknikleri ve UC-Berkeley Üniversitesi Pazarlama bölümlerinde sertifika programlarını tamamladı. 1996 yılında şimdiki adı Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü-Fırın Teknolojileri Müdürlüğü olan Araştırma ve Mühendislik Müdürlüğü'nde Proje Mühendisi olarak işe başladı. Haziran 2015'ten beri aynı bölümde Baş Uzman Proje Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.

ÖZET

“Paşabahçe Eskişehir A” fırını ilk kampanyasına 1999 yılında, ikinci kampanyasına 2007 yılında, üçüncü kampanyasına da 8,5 yıl çalıştıktan sonra 29 Mayıs 2016'da başlamıştır.

Fırın üçüncü kampanyasına ikinci kampanya başlangıcına göre yaklaşık %10 yakıt tasarrufu ile başlamıştır. Bu tasarruf fırın tasarımında yapılan geliştirmeler ve etkin fırın işletmesi sonucunda gerçekleşmiştir.

Fırın tasarımında, üstyapı yüksekliğinin artırılması ve yeni nesil bek kullanılması gibi yakma performansını artırma yönünde çeşitli iyileştirmeler yapılmıştır. Cama aktarılan enerjinin artırılması ve ısı kaybının önlenmesi adına özellikle ergitme havuzu ile rejeneratörlerde refrakter malzemeye uygun olarak izolasyon yapısı kuvvetlendirilmiş; sızdırmazlığa yönelik de farklı alternatif malzeme ve teknikler uygulanmıştır. Ayrıca fırın ve rejeneratörden ısı kaçağı olabilecek bölgeler fırın ısıtmasını takiben tüm gelişmeler tamamlandıktan sonra izole edilmek suretiyle tamamen kapatılmıştır.

Bu bildiride Cam Ev Eşyası fırın teknolojisinde yapılan yeni uygulamalar ve Paşabahçe Eskişehir-A fırını özelinde tasarım yetkinliğinin işletme tecrübesi ile desteklenmesi sonucunda sağlanan kazançtan bahsedilecektir.

Anahtar Sözcükler: Cam Ev Eşyası, fırın teknolojileri, izolasyon, sızdırmazlık, yakıt tüketimi, enerji tasarrufu

Teknik Bülten (Mart 2017):

Cilt:46, Sayı:1(230), sy:138

©Şişecam

Start-Up And Performance Of Preheated Oxy-Fuel System In Paşabahçe Bulgaria B Furnace



**Tunç Görüney¹, Neşet Arzan¹,
Erdinç Şükrü², Barış Orhan¹,
Efe Çağlayan¹**

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü

²Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Paşabahçe Bulgaria EAD Cam Ev Eşyası Fabrikası

tgoruney@sisecam.com

narzan@sisecam.com

esukru@sisecam.com

borhan@sisecam.com

ecaglayan@sisecam.com

Tunç Görüney 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimini tamamlayan Tunç Görüney, ABD Lehigh Üniversitesi'nden 2006 yılında Makine Mühendisliği Yüksek Lisans, ve 2008 yılında Makine Mühendisliği Doktora dereceleri almıştır. 2004-2008 yıllarında Lehigh Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Görüney, 2008-2015 yıllarında ABD genel merkezli Air Products and Chemicals firmasında cam sanayine oksijen destekli yakma teknolojileri geliştiren ve ticarileştiren grubun teknik sorumluluğunu yürütmüş, 2012 yılından beri de aynı firmanın Türkiye sanayi gaz pazarına giriş sürecinde aktif görev almıştır. Oxy-fuel yakma teknolojileri konusunda makaleleri, patentleri ve ticarileşmiş ürünleri bulunan Dr. Görüney, Ekim 2015 tarihi itibarıyla Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı'na bağlı Ergitme Teknolojileri ve Mühendisliği Direktörlüğü'nde Yönetmen Uzman Proje Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.

ÖZET

Paşabahçe Bulgaristan B fırınında yürütülmekte olan, Avrupa Birliği Life programı teşvikli Eco-HeatOx projesi, oxy-fuel fırınlarda baca gazından enerji geri kazanım teknolojilerinden biri olan ön ısıtmalı oxy-fuel yakmanın cam ev eşyası fırınlarına uygulanmasının dünyadaki ilk ticari örneğidir. Proje kapsamında, arkadan ateşlemeli fırınlara göre %23 yakıt tasarrufu, özgül bazda CO₂ emisyonlarında %15, NOx emisyonlarında %90 ve oxy-fuel fırınlara göre %9 yakıt tasarrufu hedeflenmektedir. Cam fırınlarında atık ısı geri kazanım teknolojilerinin giderek önem kazandığı günümüzde, bu projede edinilen bilgi ve tecrübelerin, baca gazından ek fayda sağlamayı hedefleyen diğer yatırımların tasarım, inşaat ve uygulama süreçlerine aktarımı, kaynakların etkin kullanımı ve maliyetlerin düşürülmesi açısından Şişecam adına büyük önem taşımaktadır.

Bu bildiride 2015 ve 2016 yıllarında sistemin devreye alınması, nihai performans testleri ve sistem kabulüne kadar geline süreçte; saha uygulamaları esnasında edilinen tecrübelerin aktarımı, sistemin en güncel enerji ve emisyon performansı, ve sistemin devreye alınmasında dönüm noktası niteliğinde olan sorun giderme çalışmalarına yer verilecektir. Mayıs 2016'da sistemin kısmi olarak devreye alınmasını takiben yapılan ölçümler neticesinde, oxy-fuel fırınlara göre %7 yakıt tasarrufu elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: LIFE+, eco-heatox, ön ısıtmalı oxy-fuel, oksijen, paşabahçe bulgaristan

ABSTRACT

European Commission LIFE+ program co-funded Eco-HeatOx project is the world's

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:139-145
©Şişecam

first oxy-fuel waste heat recovery implementation at tableware scale utilizing reactant preheating technology. The project goals are; reducing fuel consumption by 23%, specific CO₂ emissions by 15%, and NO_x emissions by 90% compared to end-fired air-fuel furnaces, and reducing fuel consumption by 9% compared to oxy-fuel furnaces.

In order to position well in light of the increasing interest in waste heat recovery in glass furnaces, it is of utmost importance to extend the know-how and experience gained in this project to the design, construction and implementation phases of other investments that target to recover waste heat from the flue gas, in order to effectively utilize resources and reduce cost.

This paper will share experiences from the field including erection, start-up and operation phases; present most up-to-date energy and emissions performance in 2016, and significant milestones and installation steps achieved towards the implementation of a fully operational reactant preheating system. Measurements show that up to 9% fuel savings compared to oxy-fuel furnaces is achievable using this technology.

Keywords: LIFE+, Eco-HeatOx, preheated oxy-fuel, tableware, Paşabahçe.

1. INTRODUCTION

There were a number of key drivers for Şişecam to consider extending its air-fuel waste heat recovery portfolio into that of oxy-fuel by applying reactant preheating technology to one of its oxy-fuel tableware furnaces in Bulgaria. Some of these were: bullish energy price outlook at the time of the investment decision [1], increasingly stringent environmental regulations, probability of getting external funding due to the innovative nature of the enabling technology and its application at this scale and type of glass production, and the industrial gas supply synergy thanks to Şişecam's float and tableware production at the same site.

The main objectives of the LIFE+ Environment Policy and Governance project – Eco-HeatOx – are to reduce specific CO₂- (from combustion alone) and NO_x emissions by 23% and 90%, respectively, compared to traditional end-fired regenerative air-fuel combustion, and reduce fuel consumption by 9% compared to oxy-fuel combustion for

tableware glass production [2]. Paşabahçe Bulgaria EAD, a subsidiary of Şişecam Group operating in tableware business, is the coordinating beneficiary (project coordinator), while Air Liquide is the associated beneficiary (project partner) of the LIFE Eco-HeatOx project.

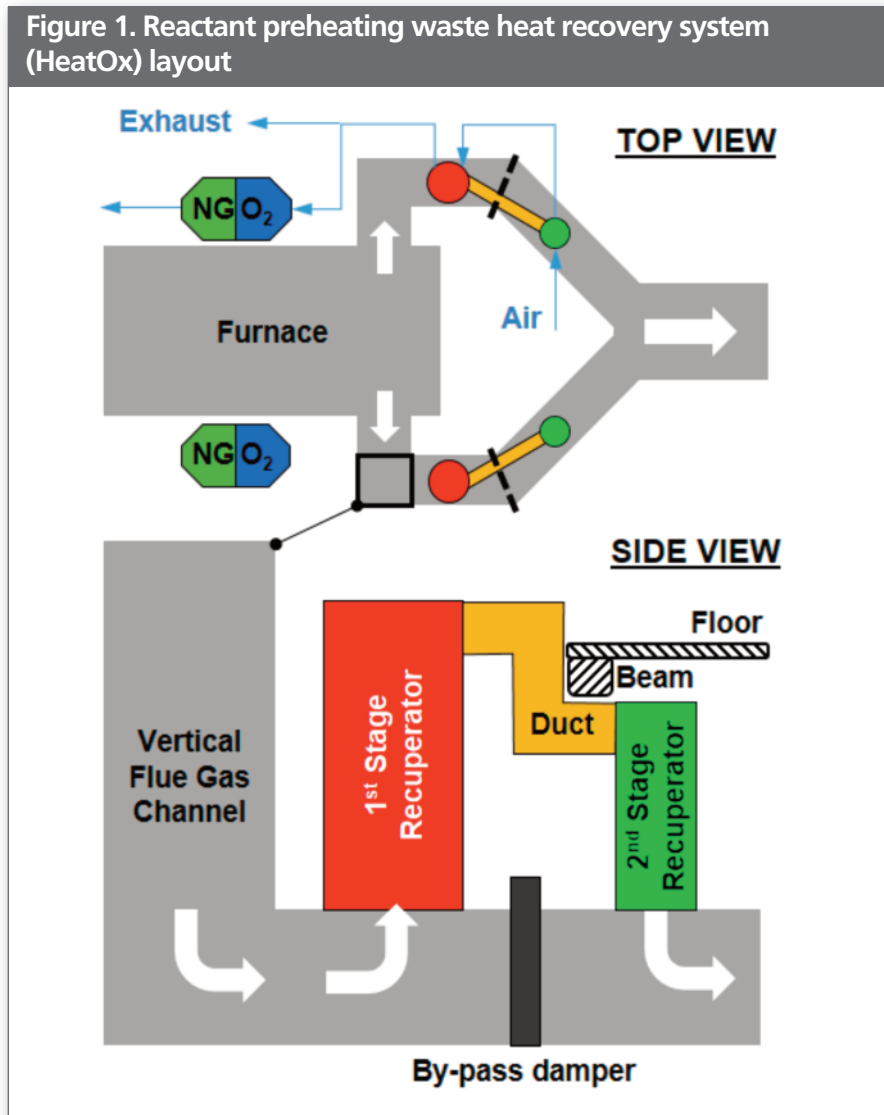
The project application was submitted in June 2012. At that time, oxygen supply contract had already been signed and the investment decision to build a new oxy-fuel tableware furnace was already made. The awarded project started in July 2013, the equipment erection started in July 2015, and the system started up in October 2015, followed by a transitional operation phase – mostly debugging and troubleshooting – up until May 2016. Since then, the system has been in steady operation with ongoing improvements made on the fly. The project will end in December 2016 and has met the projected timeline so far.

Reactant preheating technology was described in numerous publications for the tableware application [3] [4], and preliminary industrial results from the transitional operation phase were presented by the technology provider [5] [6]. This paper's primary purpose, on the other hand, is to share the glassmaker's perspective on the performance and application of this novel oxy-fuel waste heat recovery technology, and share their experience from the erection, start-up and transitional- and steady operation phases.

2. WASTE HEAT RECOVERY SYSTEM DESCRIPTION

The reactant preheating waste heat recovery system is primarily composed of the reactant heat exchangers, recuperators and burners. The system layout is shown in Figure 1. One key difference compared to the previous float glass references of the said system is that the natural gas- and oxygen heat exchangers were specifically designed to reduce capital cost and footprint. Specifically, in the float glass reference there were two heat exchangers (one for natural gas and one for oxygen) for each burner. In this installation, however, there are two heat exchangers (one for natural gas and one for oxygen) for each side of the furnace feeding four HeatOx burners.

The multi-channel reactant heat exchangers feed natural gas and oxygen to multiple burners with individual gas temperature control for each burner. The reactant flow and



ratio is controlled by flow control skids that handle room temperature natural gas and oxygen upstream of the reactant heat exchangers.

The recuperators are positioned on top of the horizontal flue gas channels on each side of the furnace following the vertical flue gas channels. Due to height limitations and interference with the roof of the building, dual stage recuperators had to be incorporated into the design. There is a duct connecting the flue gas channels of the first- and second stage recuperators. Due to the beam and the floor right above the second stage recuperator, the duct makes two 90° bends before connecting to the second stage recuperator.

The flue gas can be isolated from the flue gas channel and directed into the recuperators by the by-pass damper

positioned in the horizontal flue gas channel between the first- and second stage recuperators. Process air flows in a countercurrent fashion with respect to the flue gas flow and bifurcates prior to the inlet of the reactant heat exchangers to allow hot air to exhaust when the reactant preheating system is not in use. This so-called exhaust mode is also a safety mode in which the recovered waste heat is discharged outside the building in form of hot air in case of an emergency. In this mode, the waste heat is still recovered from the flue gas but it is not used to preheat the reactants.

The HeatOx burners can utilize both hot and cold reactants without requiring a burner change-out, although they are primarily designed to operate at preheated reactant conditions, where the oxygen jet has an optimal velocity and momentum⁴. Burners are of nozzle mix type with oxygen

Figure 2. a) Natural gas- and oxygen heat exchangers b) Recuperator delivery c) Recuperator installation d) Recuperators in place

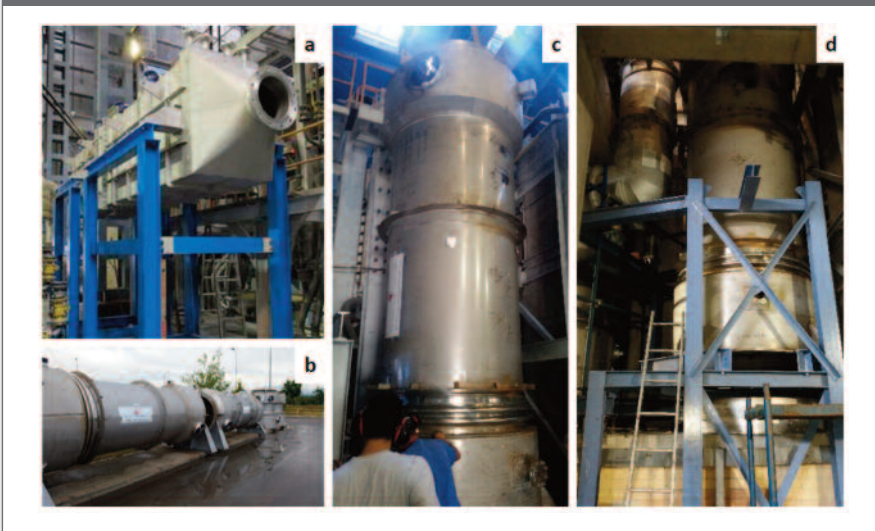
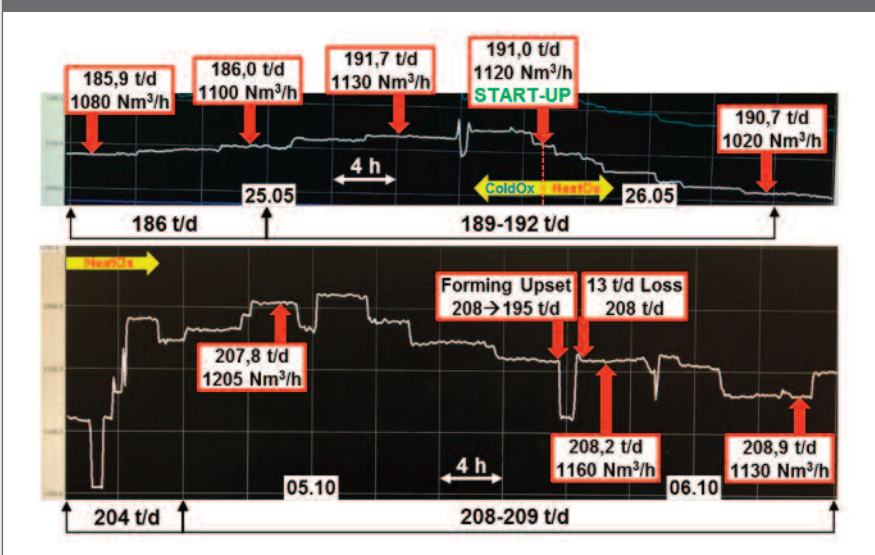


Figure 3. Fuel consumption for preheated and non-preheated reactants



staging capability and separate fuel- and oxygen bodies, fuel being at the bottom, and oxygen at the top. The fuel is distributed, through a refractory burner block, among three injectors arranged horizontally.

3. ERECTION PHASE

The equipment erection primarily involved the modification of the existing flue gas channels prior to the furnace start-up, relocation of interfering pipework, and installation of heat exchangers, burners and piping for preheated reactants. A remarkable highlight is that the furnace building was originally designed for an end-fired regenerative air-fuel

furnace. Therefore, equipment installation required significant construction work and structural modifications under tight spatial constraints in order to comply with architectural limitations, particularly to be able to fit the recuperators. The equipment erection took about three months to complete. Figure 2 shows some instants from the erection phase.

4. START-UP AND OPERATION PHASE

System Performance

Based on approximately one year of operating- and troubleshooting experience, no unfavorable effects are

observed on furnace pressure management, glass quality and glass color. Same observation applies to furnace aging but it is preferred to wait until the end of the campaign to be able to perform a more accurate assessment on this aspect.

Figure 3 shows total natural gas consumption trends for two different time periods, May (in the top) and October (in the bottom) 2016. Prior to the system start-up in May, the fuel consumption was about 1120 Nm³/h at a pull rate of 191 metric tons per day, cullet ratio of 30%, electric boosting power of 250 kW, and oxy-fuel ratio of 2,16. After the reactant preheat temperatures stabilize, the fuel consumption drops to about 1020 Nm³/h, which corresponds to about 8,9% fuel savings. In October, when the reactant preheating system was operational, the fuel consumption varied between 1130 and 1160 Nm³/h at a pull rate of about 209 metric tons per day, cullet ratio of 27%, electric boosting power of 170 kW, and the same oxy-fuel ratio of 2,16. Correcting the May fuel consumption value of 1020 Nm³/h using the process conditions in October, one can calculate the corrected fuel consumption of about 1130 Nm³/hr. In other words, this correction helps answer the following question: What would be the expected fuel consumption in May if the furnace is operated under October process conditions? Hence, the aforementioned fuel consumption range of 1130-1160 Nm³/h in October corresponds to 6,5-8,9% fuel savings. The sudden drop of the fuel consumption on May 5th is due to the breakdown of the forming machines, followed by a recovery of the pull rate with a product loss of about 13 metric tons per day.

Energy and emissions performance of the HeatOx system has

been monitored via multiple measurement campaigns. Both flue gas composition and flow rate are measured. NOx emissions were below 0.3 kg/ton melted glass, which corresponds to more than 90% reduction compared to end-fired regenerative air-fuel furnace operation. NOx is expressed as NO₂ corrected at 8% O₂. These values are well below the emission levels associated with the best available techniques for the oxy-fuel container glass furnaces, which are between 0.5 and 0.8 kg/ton melted glass [7].

Troubleshooting

There were several key learnings during the start-up and operation phases of the project that helped Şişecam to better understand the favorable operating regimes, maintenance costs and maintenance schedule of the HeatOx system.

An early discovery during the operation phase was clogging in flue gas ducts. Clogging creates elevated pressure drop and accordingly undesirable loading on the downstream ID fan. Differential pressure measurements were performed followed by an endoscopy campaign to visualize clogging, as shown in Figure 4. SEM/EDS and XRD analyses of deposit samples point primarily to sodium sulfate (Na₂SO₄). The estimated cause of the enhanced clogging is believed to be twofold: i) aerodynamically unfavorable flue gas flow path between the recuperators due to architectural limitations, ii) transitional effects such as low velocity and temperature in flue gas ducts during early operation phase, which are known to enhance deposition through build-up, agglomeration and condensation. To mitigate this issue, design changes are incorporated into the flue gas duct design that enable declogging without interruption to HeatOx

Figure 4. Endoscopy image that shows clogging in flue gas ducts

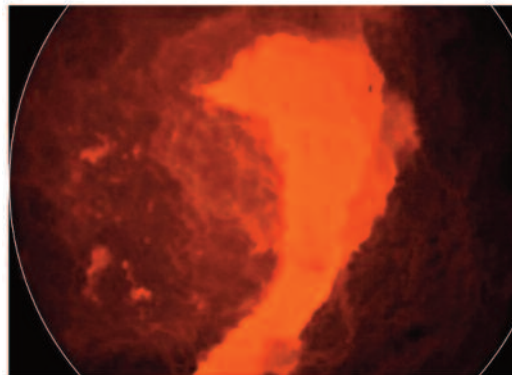


Figure 5. Carbon build-up on natural gas nozzle tip of HeatOx burner



operation and with minimal impact to HeatOx performance.

In order to improve the reliability of the system and minimize downtime, the by-pass damper design is revisited on-the-fly to better adapt to process conditions. On-the-fly improvements are made on the flue gas channels to minimize ambient air leaks and reduce thermal wall losses. Hot air leaks out of the process air channels are minimized and thermal expansion issues are fixed.

Carbon build-up on burner tips was another issue that was observed, most of the time only on one burner position. In addition to creating an extra maintenance load, if unnoticed, it may lead to structural damage on the burner block and the breastwall due to flame deflection, and therefore, it needs to be carefully addressed. An example of this is shown in Figure 5. It is believed that carbon build-up intensifies prior to nonpreheated-to-preheated reactant transition as the fuel injection velocity becomes undesirably high right below the actuation temperature of the reversible and passively acting device that enables natural gas to flow both through inner and outer (annular) natural gas flow passages at and above the actuation temperature. Approaching the actuation temperature from below, an undesirably high velocity slip is created between the natural gas- and adjacent oxygen streams, which causes enhanced recirculation near the natural gas nozzle tips that could favor carbon build-up. At the actuation temperature, however, the natural gas injection velocity decreases suddenly due to a sudden increase in the cross-sectional area of the natural gas flow passages. Below the actuation temperature, the natural gas flows only through the inner nozzle. As part of the ongoing investigation, a nozzle change is under evaluation for this burner position.

5. CONCLUSION

World's first preheated oxy-fuel waste heat recovery demonstration at tableware scale is performed at the Paşabahçe plant in Targovishte, Bulgaria. It is validated that the reactant preheating WHR technology does not have any unfavorable effects on glass color and quality, as well as furnace pressure management. Regarding the effect on furnace life, no early signs of accelerated aging have been observed yet, however, it is preferred to wait for the campaign end to be able to perform a more accurate assessment on this aspect.

Up to about 9% fuel savings was demonstrated compared to oxy-fuel, with %1.0 more savings expected at the design condition (450° natural gas, 550°C oxygen) with improvements in progress. This corresponds to an annual savings of about 250,000 USD to 480,000 USD depending on the natural gas price. More than 90% reduction in NOx emissions was demonstrated compared to the end-fired regenerative air-fuel furnace, at about 0.3 kg/ton melted glass, while the emission levels associated with the best available techniques for the oxy-fuel container glass furnaces is between 0.5 and 0.8 kg/ton melted glass [7].

Şişecam is committed to full compliance with local regulations within its operational domain and in regions where it plans to grow, and positioning in advance of the increasingly stringent environmental regulations by continuing to invest in innovative energy efficiency-, emission abatement-, and waste heat recovery technologies that bring value and reduce environmental footprint of glass manufacturing. Potential NOx regulation change in Turkey in 2017 may also mark an important milestone, if it enters into

force, as it is expected to bring along full compliance with the BREF document with specific mass emission limits assigned for different glass segments. This in turn, creates a positive outlook for implementation of oxy-fuel combustion or emission abatement technologies for new investments and retrofits. Şişecam's unique multi-segment production structure at the same site further supports this outlook by creating industrial gas supply synergies that reduce unit costs. The project also demonstrated the necessity of the technology provider and the glassmaker working closely together, by bringing their own value to the table and leveraging their know-how and expertise, in order to integrate innovative enabling technologies into glass plants. Şişecam will stay committed to reaching energy- and emission reduction targets by leveraging external partnerships in combination with in-house research and technological development capabilities.

ACKNOWLEDGMENT

Şişecam and Air Liquide thank European Commission for supporting Eco-HeatOx project through its LIFE+ funding program. Please visit the www.ecoheatox.com website.

6. REFERENCES

1. Goruney, T., Huang, R., Wang, J. 2013. Alternative fuels for glass melting. *Glass International* October, pp. 32-34.
2. Kaya, L., Joumani, Y. 2014. Eco-HeatOx: a novel method to exploit waste heat in oxy/fuel furnace. 6th Balkan Conference on Glass Science&Technology. Nessebar, Bulgaria, 1-4 October.
3. Kim, H., Kang, T., Kaiser, K., Liedel, S., Jarry, Luc., Paubel, X., Joumani, Y., Kaya, L. 2015. Heat Oxy-combustion: an innovative energy saving solution for glass industry. 76th Conference on Glass Problems: A Collection of Papers Presented at the 76th Conference on Glass Problems. Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, pp. 149-155.
4. Kang, T., Kim, H., Sadasivuni, V., Kaiser, K., Liedel, S., Jarry, L., Leroux, B., Joumani, Y., Kaya, L. 2014. Oxygen and natural gas preheating at high temperature. 12th ESG Conference. Parma 21-24 September.
5. Jarry, L., Arzan, N., Kang, T., Kim, H., Joumani, Y. 2016. First industrial results of heat oxy-combustion technology in tableware glass furnace. 24th International Congress on Glass. Shanghai, China, 7-11 April.
6. Kang, T., Noel, M., Jarry, L., Arzan, N., Paubel, X., Goruney, T., Orhan, B., Caglayan, E. 2016. Environmental assessment of reactant preheating technology: Impact on reduction of NOx, CO2 and dust emissions. 90. Glastechnische Tagung. Goslar, Germany, 6-8 June.
7. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass. 2013. p. 340.

CEE Kırklareli Fabrikası Endüstriyel Su Soğutma Modernizasyon Projesi Sonuçları Ve Pompa Sistemlerinde Tasarruf Potansiyeli



**A.Zeki Alimoğlu –
Güvener Yılmaz**

Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü
Şişecam Topluluğu, Cam Ev Eşyası Grup Başkanlığı, Paşabahçe Cam Sanayi ve Ticaret A.Ş. Kırklareli Fabrikası
zalimoglu@sisecam.com
gyilmaz@sisecam.com

A.Zeki Alimoğlu İTÜ Makina Fakültesinde 1984 yılında lisans, 1987 yılında ise Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 1987 yılında Paşabahçe Cam San.Tic.A.Ş. Teknik Hizmetler Müdürlüğünde proje mühendisi olarak topluluğa katıldı. 1999 yılında CEE Temperleme Teknolojisi Geliştirme grubunda proje lideri olarak görev aldı. Döner şoklamalı, bant tipi, rulolu bant tipi olmak üzere farklı teknikte 30'a yakın temperleme hattının devreye alınmasında proje lideri ve tasarımcı olarak katkı yaptı. Tuğrul Misoğlu ile birlikte Grup adına 'Rulolu Şoklama Ünitesine Sahip Bant tipi Cam Temperleme Sistemi' konusunda patenti mevcuttur. Cam Ev Eşyası Grubunun (CEE) toplam elektrik tüketimini %13 azaltan özgün bir teknoloji olan "Düşük Basıncılı Hava Tekniğini" geliştirdi (2004). Bu tekniğin tüm CEE Grup Fabrikalarında uygulamasında görev aldı. Yeni Savurma Section Tasarımı (2010) ve elektronik huni hareket mekanizmasına sahip "Yeni Savurma Makinası" (2012) tasarımına Proje Lideri ve tasarımcı olarak katkı yaptı. 2013 yılında Cam Ev Eşyası Grubu sıcak uç makine fanları için reform önerisini geliştirmiştir. Cam Ev Eşyası Üretim proseslerde birçok özgün enerji tasarruf projelerinin ve makine tasarım projelerinin geliştirmesine doğrudan katkı yapmıştır. CEE Grubu Geliştirme Müdürlüğünde Geliştirme Uzmanı olarak çalışmaktadır.

ÖZET

CEE Kırklareli Fabrikasında Endüstriyel Su Soğutma sisteminde uygulanan yeni proje ile yaz-kış sırası ile 185kW-225kW olan elektrik tüketimi 100 kW'ın altına düşmektedir. Bu sonuç hidrolik denge, yeterli debi ve gereken basınç prensiplerinin doğru şekilde uygulanmasını sağlayan yeni bir debi kontrol ve pompa otomasyon sistemi ile mümkün olabilmektedir.

Su akışını, pompa ve tesisatın karakteristiğine bırakan sistemden, proseslerin ihtiyacına göre akışın yönetildiği yeni sirkülasyon sistemine dönüşüm ile %50'yi aşan oranda enerji tasarrufu gerçekleştirilmiştir.

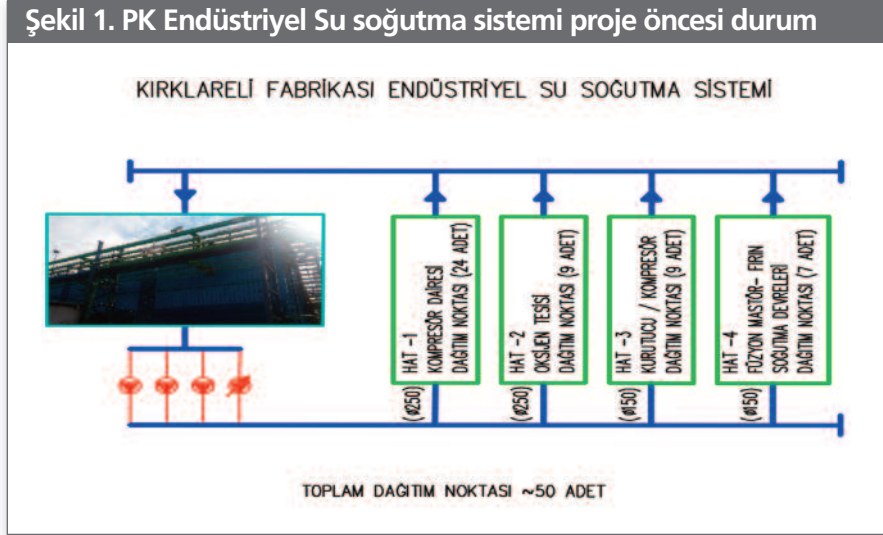
Ülkemiz ve ŞİŞECAM Fabrikalarının elektrik tüketiminde çok önemli bir pay alan pompa sistemlerindeki verimsizliğe ve çözüm tekniklerine, CEE Kırklareli Fabrikasında elde edilen sonuçlar ışık tutmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Soğutma suyu (cooling water), enerji tasarrufu (energy saving), pumps (pompa)

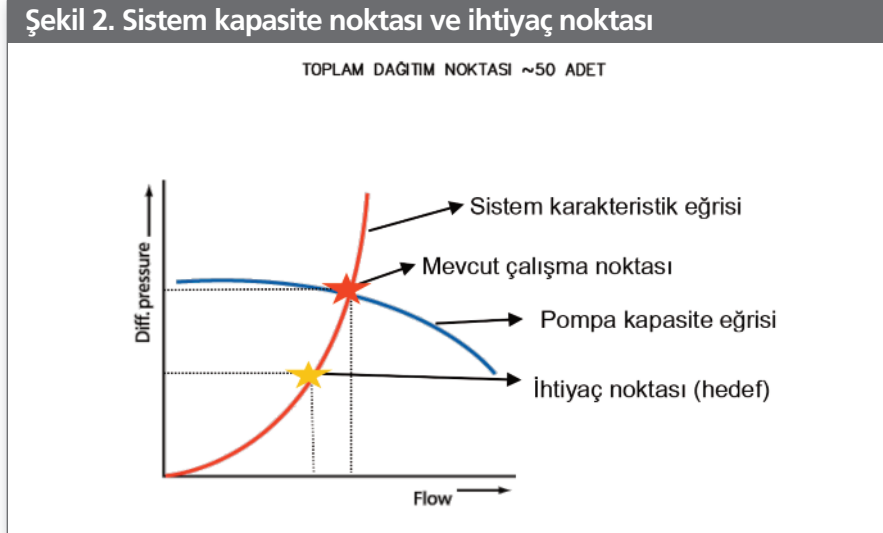
1. PROJE ÖNCESİ DURUM

Mevcut pompa sirkülasyon sisteminde inşai tip su soğutma kulesinden pompalanan

Şekil 1. PK Endüstriyel Su soğutma sistemi proje öncesi durum



Şekil 2. Sistem kapasite noktası ve ihtiyaç noktası



soğutma suyu fabrika sahasına yayılmış bulunan kompresör, basınçlı hava kurutucuları, chillerler, vakum pompaları, mastör suları, fırın soğutma ceketleri, v.b. devrelerinden geçerek kuleye dönmektedir.

Mevcut yapıda soğutulan ünitelerde ihtiyaç duyulan kadar soğutma suyunun sirkülasyonunu sağlayacak şekilde su akışını kontrol eden ve kısıtlayan kontrol elemanları bulunmamaktadır.

Paralel olarak çalışan 3-4 pompa kış/yaz şartlarında soğutma suyunu sirküle ettirmektedir. Bir pompa hız kontrol ile çalıştırılmaktadır. Paralel çalışan santrifüj pompaların özdeş özellikte olması ve eş hızda çalıştırılması temel kuraldır. Tek pompaya hız kontrol, düşük verimli bir uygulamadır. Verimsiz olan bu teknik, ŞİŞECAM genelinde yaygın olarak uygulanmaktadır.

Kırklareli Fabrikasındaki soğutma suyu sirkülasyon sistemi, ŞİŞECAM genelinde standart olan tekniğe uygundur.

ŞİŞECAM genelinde uygulanan bu teknikte pompa ve boru devrelerinin kapasite eğrilerinin kesiştiği noktada (bkz Şekil 2) proseslerin ihtiyacından daha yüksek debi, yüksek karşı basınçla pompalanmaktadır.

Endüstriyel su soğutma sistemlerinde yeni yaklaşım ilkeleri, proseslerin ihtiyacı olan miktarda debinin, optimum basınçla ihtiyaç noktasında dolaşımının sağlanmasını amaçlamaktadır.

2. PROJE ETÜD ÇALIŞMALARI

Soğutma sisteminden soğutulan tüm prosesler ve üniteler ayrıntılı olarak incelendi. Soğutma suyu ihtiyacı, teknik el kitaplarından ve proses şartlarından hesaplandı.

Tablo 1. CEE Kırklareli Fabrikası Merkezi Kule Su Sirkülasyonu

	Kış (10 ay)	Yaz (2 ay)
Çalışan pompa sayısı	3	4
Basınç (mSS)	36	40
Kot farkı (m)	5	5
Debi (m ³ /h)	1100	1170
Pompa verimi (%)	58%	57%
Pompa Gücü (kW)	186	223

Pompa çıkışından itibaren, tüm ünitelerde soğutma suyu debileri ultrasonic olarak ölçüldü. Basınç ve sıcaklık şartları tespit edildi.

Sistemdeki hidrolik dengesizlik noktaları tespit edildi. Her şart altında tesisatın her noktasında ihtiyaç kadar suyun dolaşımını sağlayan soğutma sistemleri hidrolik dengeye sahiptir. Hidrolik dengenin kurulduğu sistemlerde soğutma suyu, yeterli debi ve gereken basınçla her noktaya ulaşabilir.

Kırklareli Fabrikamızdaki endüstriyel su soğutma sisteminde mevcut yapı içinde hidrolik dengenin kurulması hedeflendi. Proje öncesinde sistemde yılın yaklaşık 10 aylık döneminde 3 pompa, 2 aylık sıcak yaz günlerinde 4 pompa çalışmaktadır; harcanan pompa elektrik gücü fiili olarak 186-223 kw olarak ölçülmektedir (bkz. Tablo 1).

Mevcut yapıda pompalar, kapasite eğrilerine göre verimsiz bölgede çalışmakta (pompa verimi %58) ve ihtiyacın üstünde yüksek debi (1100 m³/h), yüksek basınç (36-40 mSS) ile sirküle ettirilmekte idi.

3. HİDROLİK DENGE İÇİN SİSTEMDE YAPILAN

Soğutulan ünitelerde soğutma suyu akışını, kontrol parametresine göre sınırlayan motorlu dinamik balans vanaları konuşlandırıldı. Yüksek basınç kaybı yaratan tesisat noktaları iyileştirildi. Yedek durumdaki ünitelerde sirküle eden soğutma suları kısıtlandı.

Hidrolik denge ve akış kontrolü ile sirkülasyon debisinin azaltılması sağlandı. Santrifüj pompa yasalarına göre: Sirkülasyon debisinde değişimin karesi ile orantılı olarak pompa basıncı azalmakta veya artmakta,

$$\text{Basınç} \quad P_1/P_2 = (Q_1/Q_2)^2$$

Pompa elektrik tüketimi ise debideki değişimin 3. kuvveti oranında değişmektedir.

$$\text{Enerji tüketimi} \quad E_1/E_2 = (Q_1/Q_2)^3$$

Bu prensibe uygun olarak;

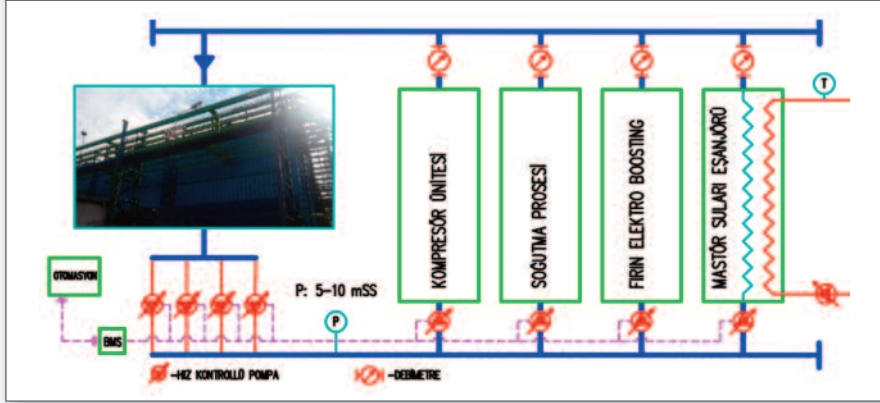
1. Tek pompaya hız kontrol uygulaması yerine paralel çalışan sirkülasyon pompaları, özdeş olarak hız kontrollü olarak çalıştırıldı.
2. Soğutulan ünitelerde, prosesin ihtiyacı olan ısı transferini sağlayacak yeterli debinin geçişini kontrol edecek motorlu dinamik balans vanaları sisteme uygulandı. Motorlu dinamik balans vanaları proses ihtiyacına uygun optimum debinin geçişine izin verecek şekilde ayarlanabilmektedir.
3. Devrede olmayan yedek ünitelerde su dolaşımı (toplam sirkülasyon debisinin yaklaşık %25'i) cihazların ihtiyaç durumunda sorunsuz olarak devreye girişini sağlayacak yeterli seviyede ayarlandı.
4. Kompresör gibi kritik ünitelerde yaz/kış güvenli ve gerekli miktarda soğutma suyu geçişi olacak şekilde balans vanaları ayarlandı.
5. Kayıp yaratan tesisat elemanları iyileştirildi, tüm sistemde hidrolik denge kuruldu.
6. Tüm sirkülasyon sisteminde basınç, sıcaklık, v.b kontrol parametrelerinin izlenebileceği bir otomasyon sistemi kuruldu.

Yeni sistem, mevcut yapı üzerinde kurulmuştur. Mevcut sirkülasyon pompaları kullanılmaktadır.

4. PROJE SONUCU ELDE EDİLEN KAZANIMLAR

1. Sirkülasyon debisi, yaz/kış 700-750 m³/h (önceki durum 1100-1170 m³/h).
2. Çalışan pompa sayısı önceki durumda 3-4, proje sonucu 2 adet,
3. Pompaların çalışma eğrilerine uygun verimli bölgede çalışması ile pompa verimini, %58'den %73'e yükselmiştir. Pompa fiili elektrik tüketimi (önceki durumda 186-223kw), 77 kw'a düşmüştür (bkz.Tablo2)
4. Proses izleme ve otomsyon sistemi ile tüm sistemde basınç, sıcaklık ve enerji tüketimi sürekli olarak izlenebilmektedir.

Şekil 3. PK Endüstriyel Su soğutma sistemi proje sonrası durum



Tablo 2. CEE Kırklareli Fabrikası Merkezi Kule Su Sirkülasyonu

	Kış (10 ay)	Yaz (2 ay)	Hedef	Gerçekleşen
Çalışan pompa sayısı	3	4	2	2
Basınç (mSS)	36	40	29	28
Kot farkı (m)	5	5	5	5
Debi (m ³ /h)	1100	1170	750	737
Pompa verimi (%)	58%	57%	73%	73%
Pompa Gücü (kW)	186	223	81	77

Tablo 3. Enerji tasarrufu

	Tasarruf (kW)	Enerji Tasarrufu (kW.h/yıl)
Merkezi sirkülasyon pompaları	113	989.880
Hidrojen tesisi soğutma pompaları	12	105.120
Su Soğutma kule sirkülasyon fanları	25	219.000
Sulu vakum soğutma sirkülasyon pompaları	20	175.200
Toplam tasarruf	170	1.489.200 kW.h/yıl
	0,26 TL/kW.h	387.192 TL/yıl
+ Su tasarrufu: 50 m³/gün (18,250 m³/yıl)		

5. PROJE BÜTÇESİ VE FİZİBİLİTE

Proje ile elde edilen toplam tasarruf 1.314.000kW.h/yıl elektrik enerjisi tasarrufu karşılığı 387.192 TL/yıl (Tablo 3).

Projenin basit geri ödeme süresi otomasyon hariç olarak 2,0 yıl, otomasyon dahil 2,9 yıl olarak hesaplanmaktadır (Tablo 4).

Açık tip su soğutma kulelerinde sıçrama ve buharlaşma kayıpları nedeniyle %1,5-%3 oranında su tüketimi olmaktadır. Proje ile su dolaşımı 1100-1200 m³/h 'ten 737 m³/h'e düşmüştür, bunun sonucunda yaklaşık 50 m³/h (18,250 m³/yıl) su tasarruf edilmektedir.

6. PROJENİN ŞİŞECAM TOPLULUĞU ENERJİ VERİMLİLİĞİ İÇİN KATKISI

Proje fikri, ŞİŞECAM Fabrikalarında elektrik tüketiminde önemli pay alan soğutma suyu sirkülasyon sistemlerinin

pompa ve akışkanlar mekaniği temel yasalarına uygun olarak tasarımı ve işletilmesi için yeni bir sistem ve yaklaşım önermektedir.

Topluluk genelinde uygulanan mevcut teknikte soğutma suyu, proses ihtiyacından bağımsız olarak pompa ve boru şebekesinin kapasitesi doğrultusunda yüksek debi ve yüksek basınç ile sirküle ettirilmektedir.

Yeni yaklaşım ilkelerine uygun olarak yeniden tasarımı yapılarak dönüşümü yapılacak endüstriyel su soğutma sistemlerinde soğutma suyu, gereken debi ve basınç ile sirküle ettirilerek; %50-%75 enerji tasarrufu mümkün olmaktadır.

Ayrıca proje fikrinin ana teması olan sirkülasyon debisinin kontrolü ve kısıtlanması ile açık tip su soğutma kulelerinde buharlaşma ve sıçrama kayıpları nedeniyle oluşan su tüketiminde de tasarruf sağlanmaktadır.

Tablo 4. Yatırım bütçesi

Pompa otomasyon panosu	105.000	
Hidrolik denge/balanslama tesisat tadilatı	597.000	
Otomasyon sistemi	360.000	
Etüt proje	75.000	
Toplam	1.137.000	
Geri ödeme süresi	Otomasyon dahil	2,9 yıl
	Otomasyon hariç	2,0 yıl

Tablo 5. Şişecam Fabrikaları Su Sirkülasyon Pompa Güçleri (örnek) ve tasarruf potansiyeli

	Fiili Tüketim (kW)
CEE Eskişehir Fabrikası	96
CA Yenişehir	400
DC TR7+CEE ⁽¹⁾	700
DC Yenişehir ⁽²⁾	800
DC Polatlı	350
TOPLAM	2346
Tasarruf potansiyeli (%50-%75)	1173-1759 kW
	2.6 - 4.0 MTL/yıl

(1)- Trakya Glass EAD Enerji Etüt Raporu, Endüstriyel Enerji, 2014

(2)- DC Yenişehir kule pompaları etüd raporu, Nisan 2015

Ön etüdü yapılan bazı ŞİŞECAM Fabrikaları için tasarruf potansiyeli Tablo. 5'te gösterilmektedir.

Cam Ambalaj Deep Refine Fırınlarda Günlük Fırın Çekişine Göre Enerji Balans Modeli



**İbrahim Alp, Ayşe Yavuz,
Cem Nebioğlu**

Şişecam Topluluğu, Cam Ambalaj Grup
Başkanlığı, Anadolu Cam Eskişehir
Sanayii A.Ş. Eskişehir Fabrikası
ialp@sisecam.com
ayavuz@sisecam.com
cnebioglu@sisecam.com

İbrahim Alp 1998 - 2002 yılları arasında Uludağ Üniversitesi – Makina Mühendisliği lisans programını tamamladı. 2003 – 2004 Akyürek Kardeşler, Mersin.Kalite Kontrol Şefi olarak çalıştı. 2004 - 2006 Fil Filtre, İskenderun Satış Mühendisi olarak çalıştı. 2006 Baştuğ Çelik, Dörtüyl Makine Bakım Onarım Şefi olarak çalıştı. 2006 - 2007 Pay Metal, Payas. Makine Bakım Onarım Şefi olarak çalıştı. 2007 Ekinciler Demirçelik A.Ş. Mekanik Bakım Onarım Mühendisi olarak çalıştı. 2007 - 2013 Anadolu Cam Mersin Fabrikasında Üretim Mühendisi olarak çalıştı. 2013 - 2015 Anadolu Cam Eskişehir Sanayi A.Ş. Üretim Şefi olarak çalıştı. 2015 yılından itibaren Fırın Harman Şefi olarak çalışmaktadır. Anadolu Cam bünyesinde yapılan yeni yatırımlarında projelerinde görev almıştır.

ÖZET

Anadolu Cam Eskişehir Fabrikasında çalışmakta olan A fırınında Enerji Balans Modeli uygulanmıştır.

Enerji Balansı Modeli Fırın dizaynına göre fırına verilmesi gereken enerji; % 25 cam kırığı kullanımı ve 195 t/g fırın çekişi esas alınarak 1.005 + / - % 5 kcal / kg'dır.

A fırını 10.01.2013 tarihinde ateşlendi ve bu tarihten itibaren taban sıcaklığı takip edilmiştir. Bu taban sıcaklığı trendine göre yakıt yüzdeliği ve boosting değiştirilerek taban sıcaklığı istenen değerler aralığında olması ayarlanmıştır.

Mayıs 2016 tarihinden itibaren A fırınında fırına verilen enerji miktarı takip edilmeye başlanmıştır. Yapılan çalışma ile bu tarihe kadar fırına verilen enerji miktarları incelendi. Fırın dizaynında belirlenen 1.005 kcal / kg değerine göre kontrol edilmiştir. Minitab programına bu veriler aktarılarak regresyon analizi yapılmıştır.

Belirlenen parametrelere göre fırın çekişine göre fırına verilmesi gereken enerji miktarı tespit edilmiştir. Fırın çekişine göre fırın hazırlanarak tespit edilen enerji fırına uygulanmaktadır. Fırında kullanılan doğalgaz ve elektrik tüketiminden tasarruf elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Endport, enerji, balans, deep refine, tasarruf

ABSTRACT

Energy cost is important for glass packaging industry. Therefore to save energy cost is important. Deep Refine Furnace Energy consumption is analysed. Potential energy saving solutions are determined and applied.

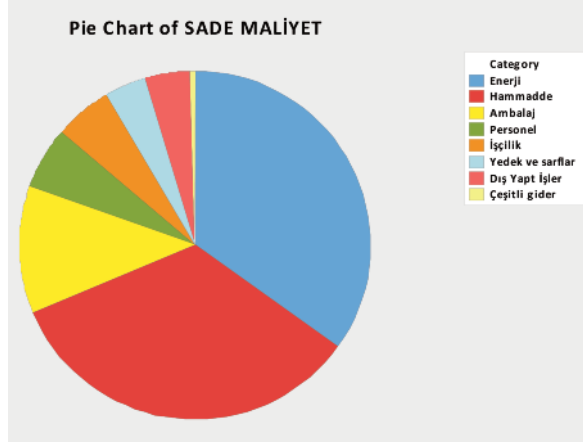
Keywords: Energy Balance, Deep Refine Furnace.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:151-156
©Şişecam

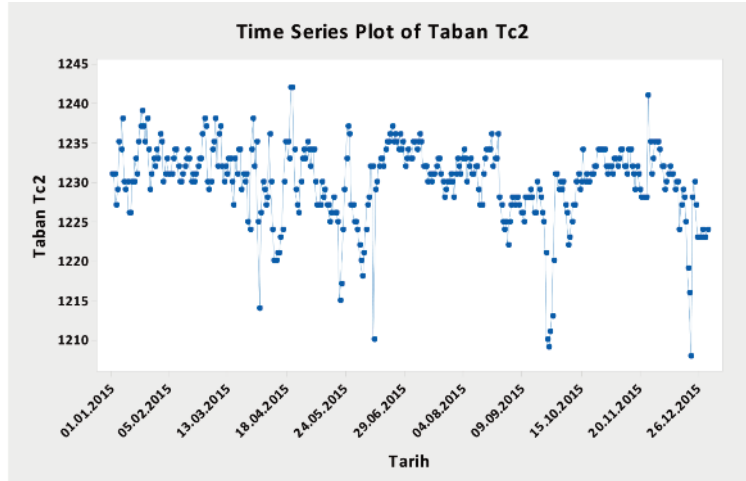
1. TANITIM

Enerji giderleri sade maliyetin % 35'ini oluşturmaktadır. Bu enerji tüketiminin azaltılması maliyet ve rekabet açısından avantaj sağlayacaktır.

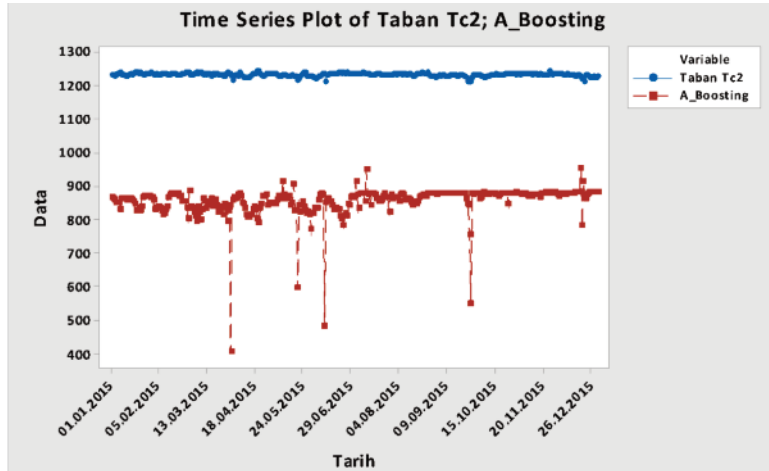
Grafik 1. Sade Maliyet Dağılımı



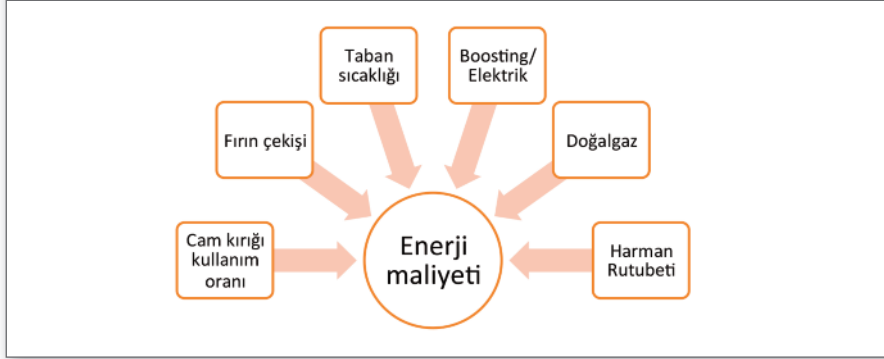
Grafik 2. 2015 Yılı Taban sıcaklığı



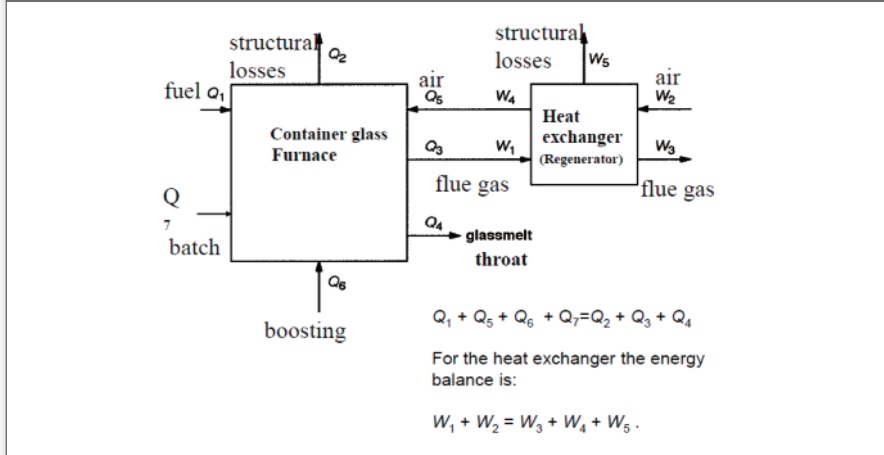
Grafik 3. 2015 Yılı Taban Sıcaklığı – Boosting Tüketimi



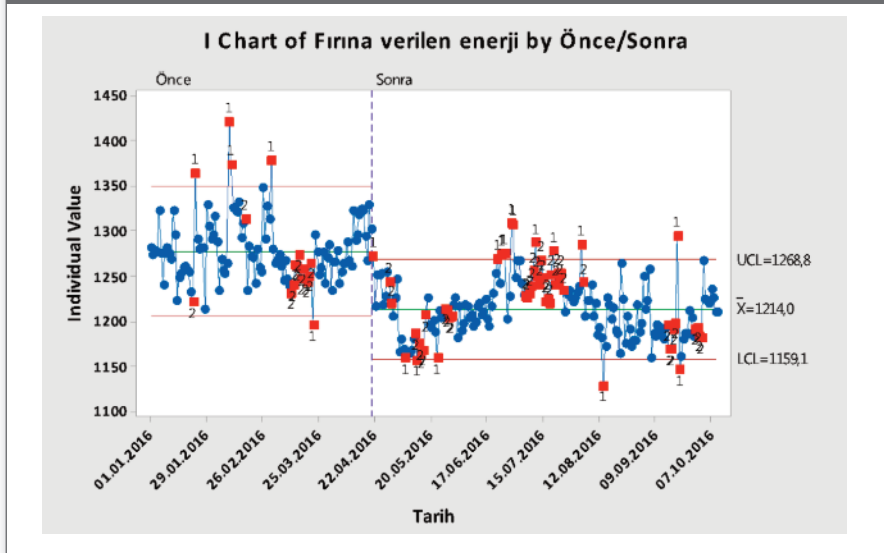
Şekil 1. Fırına verilen enerjiyi etkileyen parametreler



Şekil 2. Enerji Balans Modeli (1)



Grafik 4. Fırına verilen enerji Enerji Balans Modeli öncesi ve sonrası kıyaslaması

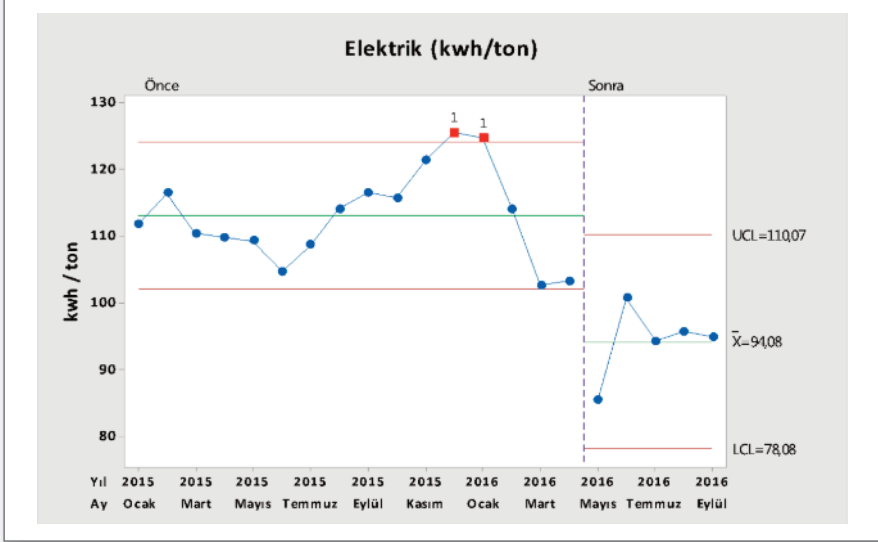


2. ANADOLU CAMESKİŞEHİR SANAYİ A.Ş. A FIRINI

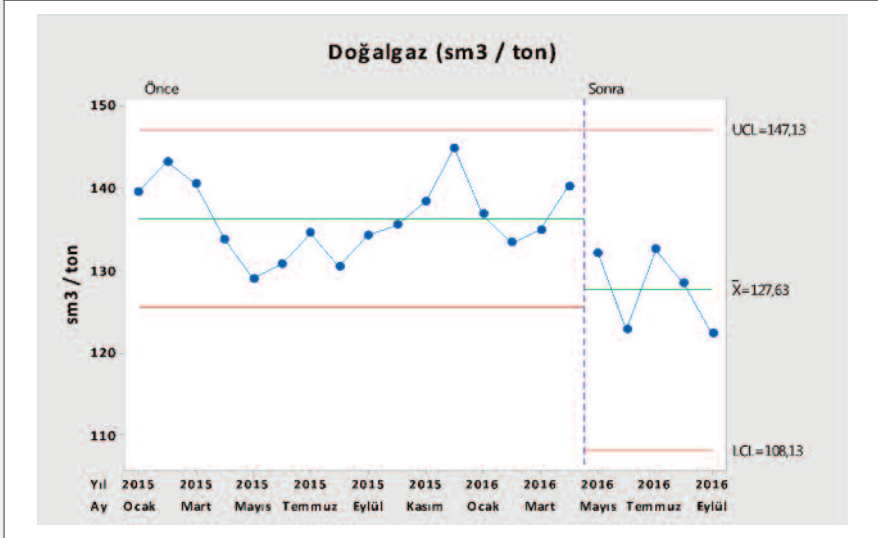
AE fabrikası A fırını Hom firması tarafından dizayn edilmiştir.

28.01.2013 tarihinde cam akmaya başlamıştır. Dizayn kapasitesi 195 ton/gündür. Bu fırında bal rengi ürünler çalışılmaktadır.

Grafik 5. Elektrik Tüketimi Enerji Balans Modeli öncesi ve sonrası kıyaslaması



Grafik 6. Doğalgaz Tüketimi Enerji Balans Modeli öncesi ve sonrası kıyaslaması



Fırın Tipi	Arkadan Ateşlemeli
Isı kazanımı	Rejeneratör
Bek sayısı	2
E/H cam derinliği	1150 / 1700 mm
Boosting	900 + 50 KVA
Çalışılan Ürünler	Ecza + Bira.

3. ENERJİ BALANS MODELİ ÖNCESİ

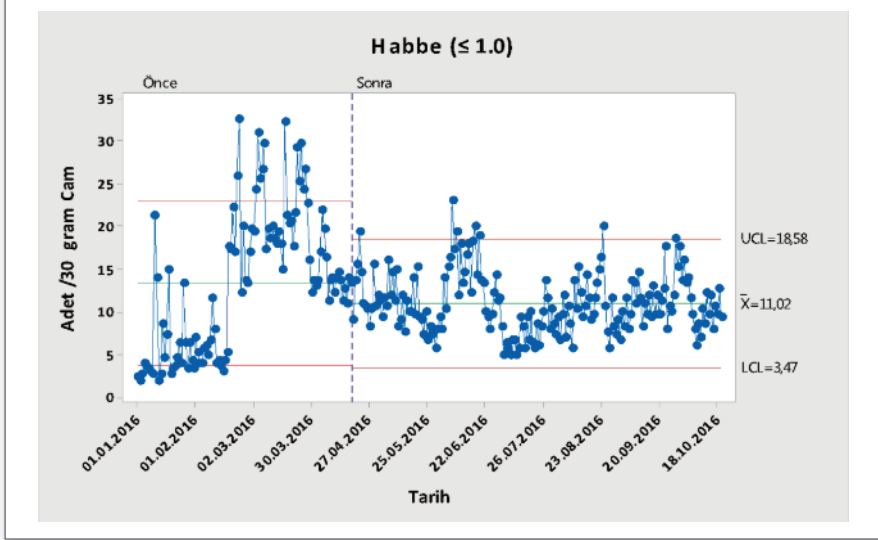
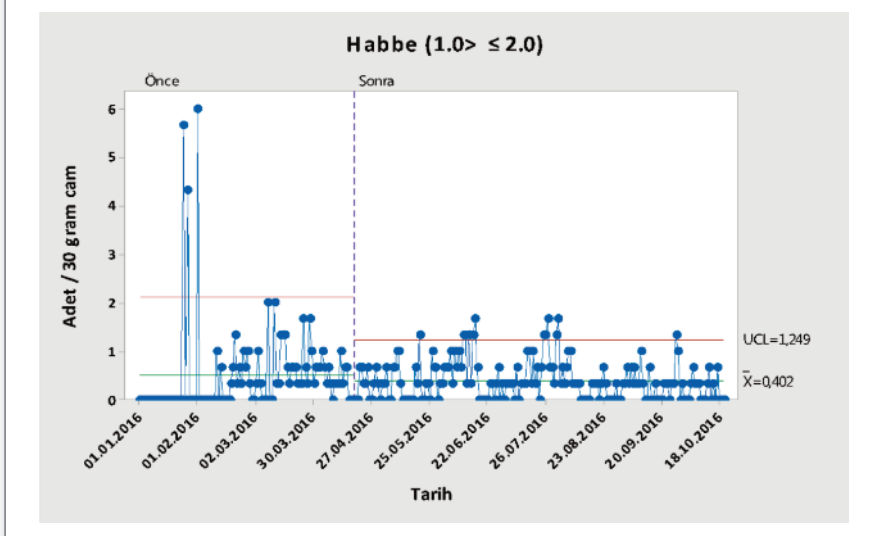
Enerji Balans Modeli öncesinde fırın taban sıcaklığı takip edilmekteydi. Fırın taban sıcaklığı tespit edilen (+/- 3 derece) limitler içerisinde stabilitesi korunmaya çalışılmaktaydı. Fakat

bu durumda boosting maksimum seviyede tutulmasına rağmen taban sıcaklığı limitler dışına çıkabilmekteydi.

Taban sıcaklığının 2015 yılı için verileri aşağıdaki grafikte verilmektedir.

Sıcaklık ortalaması 1230 derece ve standart sapması 4,6 derece olarak gerçekleşmiştir.

Bu taban sıcaklığı elde edilmesi için boosting maksimum seviyede kullanılmıştır.

Grafik 7. Habbe ≤ 1.0 Enerji Balans Modeli öncesi ve sonrası kıyaslaması**Grafik 8. $1.0 < \text{Habbe} \leq 2.0$ Enerji Balans Modeli öncesi ve sonrası kıyaslaması**

Ortalama boosting kullanımı: 854,21 kwh
Std sapma: 44,53 kwh

4. ENERJİ MODELİ ÇALIŞMASI

Yalın 6 sigma projesi kapsamında A fırında yapılan çalışmalar sonucunda Enerji balans modeli üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışma Nisan ayında başlamıştır.

Öncelikli olarak fırın dizayn parametreleri çıkartılmıştır. Buna göre fırına verilmesi gereken enerji miktarı üzerinde çalışılmıştır.

5. ENERJİ MODELİ ÇALIŞMASI

Fırındaki enerji balans modeli aşağıda verilmiştir:

6. UYGULAMA

Fırına verilen enerji takip edilmeye 2016 Nisan ayından itibaren başlamıştır.

Hedef

- Cam kalitesi bozulmayacak
- Fırına ihtiyacı olan enerjinin sağlanması.

Yalın 6 Sigma araçları kullanılarak regresyon ve modelleme

çalışması yapılmıştır. Buna göre fırına verilmesi gereken enerji miktarları hesaplanmıştır.

7. SONUÇLAR

- Elektrik tüketiminde % 16.74 azalma sağlanmıştır.
- Doğalgaz tüketiminde % 6.35 azalma sağlanmıştır.
- Cam kalitesi açısından habbe oranları kıyaslaması

8. KAYNAKLAR

1. Energy balance study Şişecam furnace A: Marco van Kersbergen, Andre van den Hoek, Agustin Suarez-Barcena, Stef Lessmann, Hans van Limpt. 2014

Düşük Demirli Buzlu Cam Üretiminde Yakıt Sarfiyatının İyileştirilmesi



Aydın Buğdaycı, Serhat Kolbaşı, Gökhan Ertan

Şişecam Topluluğu, Düzcamlar Grup Başkanlığı, Trakya Cam San. A.Ş. Mersin Fabrikası
abugdayci@sisecam.com
skolbasi@sisecam.com
gertan@sisecam.com

Aydın Buğdaycı 2000 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2002-2005 yılları arasında Limak İnş. San. Tic. AŞ. de Kaynak ve Kalite Kontrol Mühendisi olarak değişik projelerde çalışmıştır. 2005 yılında Şişecam Topluluğu'nda, TCS AŞ. Trakya Fabrikası'nda İşletme Mühendisi olarak çalışmaya başlamış ve 2011 yılından bu yana da TCS AŞ. Mersin Fabrikası Buzlucam Üretim Şefliği'nde İşletme Mühendisi olarak çalışmaya devam etmektedir.

ÖZET

Trakya Cam San. A.Ş Mersin-Tarsus Fabrikası, Buzlucam Üretim Şefliği'nde düşük demirli buzlucam üretiminde doğalgaz sarfiyatları toplam maliyetler içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Düşük demirli ürünlerde sınav maliyetin yaklaşık %25'ini doğalgaz tüketimi oluşturmaktadır.

Doğalgaz sarfiyatlarının düşürülmesine yönelik çalışmalar üç ana başlıkta toplanmıştır:

- Fırın ertirme havuzu kemeri ve alevsiz bölgede yapılan izolasyon çalışmaları
- Şerit kalitesinden ödün vermeksizin ertirme cam sıcaklığının düşürülmesi
- Geçirgenlik ve NOx değerlerinde hedefler dahilinde kalarak harman reçetesi ve hava/yakıt oranlarının revize edilmesi

Bu uygulamalar sonucunda edilen özgül yakıt tüketimi ortalama 200Sm³/ton.cam seviyelerinden 192,5Sm³/ton.cam seviyelerine düşürülmüş ve yaklaşık %3,75'lik iyileşme sağlanmıştır. 2015'te olduğu gibi yılda 3 ay süre ile düşük demirli üretimi yapılması durumunda sağlanan tasarrufun mali karşılığı yaklaşık 127,47TL olacaktır.

Anahtar Sözcükler: Buzlu cam, düşük demirli, özgül yakıt

1. BUZLUCAM FIRINI TEKNİK ÖZELLİKLERİ



Fırın Devreye Alınışı/Yaşı	: 17 Haziran 2011 / 5 yıl
Tasarım Kapasitesi	: 300 ton/gün
Harman Besleme Şekli	: Full Width
Yakma Sistemi	: Underport tasarımlı 5 Port
Çalışılan Kalınlıklar/Renkler	: 2 – 8 mm /Rensiz, düşük demirli,

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:157-158
©Şişecam

2. DÜŞÜK DEMİRLİ CAMIN SEKTÖRDEKİ ÖNEMİ VE ÜRETİLEN DESENLER

- Düşük demirli buzlu cam türünleri güneş enerjisinden sıcak su üreten güneş kolektörleri ve elektrik üreten güneş pilleri sistemlerinde kullanılan düşük demirli, yüksek performanslı, temperli buzlu camlardır.
- Demir oksit oranı daha düşük olan Düşük Demirli Buzlu Camların, ışık ve solar geçirgenliği normal demirli cama göre daha yüksektir.
- Cam, güneş enerjisi sistemlerini çevre koşullarından koruyan; ısı ve ışık kaybını azaltan en üst yüzeydir.
- Düşük demirli buzlu camlar, güneş enerjisi sistemlerinin performansında maksimum verimlilik sağlamaktadır.

3. DOĞALGAZ TASARRUFUNAYÖNELİK YAPILAN ÇALIŞMALAR

Düşük demirli buzlu cam üretiminde doğalgaz sarfiyatları toplam maliyetler içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Düşük demirli ürünlerde sınav maliyetinin yaklaşık %25'ini doğalgaz tüketimi oluşturmaktadır. Birim yakıt tüketimini düşürmeye yönelik çalışmalar üç ana başlık üzerinde toplanmıştır:

- Fırın ertitme havuzu kemeri ve alevsiz bölgede yapılan izolasyon çalışmaları
- Şerit kalitesinden ödün vermeksizin ertitme cam sıcaklığı optimizasyonu
- Geçirgenlik ve NO_x değerlerinde hedefler dahilinde kalarak harman reçetesi ve hava/yakıt oranlarının revize edilmesi
- Fırın ertitme kemerinde dilatasyon boşlukları iki sıra silika izolasyon tuğlaları ile kapatılmıştır. Alevsiz bölge üstü yapısı da board ile kaplanmıştır. İzolasyondan önce ve sonra yüzey sıcaklıkları aşağıdaki şekilde gibidir.

	İzolasyon Öncesi	İzolasyon Sonrası
1. section	495 °C	238°C
2. section	418 °C	182°C
3. section	310 °C	209°C
4. section	317 °C	185°C
5. section	333 °C	159°C
6. section	292 °C	183°C
7. section	236 °C	135°C
	İzolasyon Öncesi	İzolasyon Sonrası
Alevsiz Bölge Sağ	300°C	202°C
Alevsiz Bölge Sol	315°C	215 °C

Ergitme cam sıcaklığına yönelik optimizasyon çalışmalarında Camış Madencilik kumu ile 20°C; ithal Mısır Kumu ile 5°C düşüş sağlanmıştır. Ergitme cam sıcaklığının düşürülmesiyle Fe+2/toplam demir değerinde de düşüş sağlanmış ve geçirgenliklerde yükseliş gözlenmiştir.

Geçirgenlik ve NO_x değerlerinde hedefler dahilinde kalarak harman reçetesinde sodyum sülfat kademeli olarak %1,0'dan %1,08'e kadar yükseltilmiştir. Buna bağlı olarak hava/yakıt oranları yaklaşık olarak 1 puan düşülmüştür. Hava yakıt oranlarının düşürülmesi ile birlikte özgül yakıt değerlerinde belirgin düşüş gözlenmiştir.

Önceki dönem özgül

yakıt ortalaması : 201 sm³/t.cam

Son kampanya

özgül yakıt : 192,6 sm³/t.cam

Önceki kampanya hava

yakıt oranları : 11,2 – 12,2 – 13,9 – 14,2 – 16,4

Son kampanya hava

yakıt oranları : 10,6 – 11,2 – 12,6 – 13,2 – 13,5

4. SONUÇ

Bu uygulamalar sonucunda edilen özgül yakıt tüketimi ortalama 200 Sm³/ton. Cam seviyelerinden 192,5 Sm³/ton. Cam seviyelerine düşürülmüş ve yaklaşık %3,75'lik iyileşme sağlanmıştır. 2015'te olduğu gibi yılda 3 ay süre ile düşük demirli üretimi yapılması durumunda sağlanan tasarrufun mali karşılığı yaklaşık 127.470 TL olacaktır.

Soda Ve Kromsan Fabrikalarının 154kv İletim Sisteminden Beslenmesi İle Enerji Kalitesi Ve Maliyet Yönünden Sağlanan Faydalar



**Salih Can, Ramazan Keskin,
Ufuk Vatanoğlu,
Hüseyin Altunbaşak**
Şişecam Toppluluğu, Kimyasallar Grup
Başkanlığı, Soda Sanayii A.Ş. Soda
Fabrikası
sacan@sisecam.com
rkeskin@sisecam.com
uvatanoglu@sisecam.com
haltunbasak@sisecam.com

Salih Can 1971 Yılında Malatya’da doğdu. 1989 tarihinde İçel Anadolu Lisesinden, 1994 tarihinde de Yıldız Teknik Üniversitesi Elektrik Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Mersin Belediyesi, ATAŞ dolum tesislerinde bir süre çalıştıktan sonra 1999 yılında Soda Fabrikasında Elektrik Bakım Onarım Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2009 yılında beri aynı departmanda şef olarak çalışmaktadır. Evli ve biri kız biri oğlan iki çocuk sahibidir.

ÖZET

Enerji ihtiyacı, sürekli büyüme ve gelişme seyrinde olan teknoloji ile birlikte gün geçtikçe hayati önem arz etmeye başlamıştır. Küresel bazda ülkeler artık politikalarını bu yönde belirlemekte ve uygulamaktadır. Bu kapsamda elektrik enerjisinin tedariki, sürdürülebilirliği ve güvenilirliği daha da kritik bir öneme sahip olmuştur.

Enerji yoğunluğu yüksek olan Soda ve Kromsan fabrikalarımızın, artan enerji talepleri ile birlikte, üretim için gerekli elektrik enerjisinin sürekli, kaliteli ve sürdürülebilir bir yapıda olması ödün verilemez bir kriter olmuştur. Tesislerimizin enerji ihtiyacı, 20 Kasım 2015 tarihinde tamamlanan yatırım ile birlikte, bakım ve onarımı TEİAŞ tarafından üstlenilen iletim sisteminden karşılanmaya başlanmıştır. Enerji ihtiyacımız geçmişte, EnerjiSa tarafından bakım hizmetleri verilen, özelleştirilmiş dağıtım şirketi Toroslar EdaŞ tarafından sağlanmaktaydı.

İletim sistemine geçiş ile birlikte elektrik kesintileri ve enerji kalitesi açısından yaşanan olumsuzluklar önemli oranda azalmıştır. Bu bildiri içeriğinde Enerji kalitesi kriterleri, tesislerimizin bağlı olduğu dağıtım ile iletim sistemi arasındaki enerji sürekliliği ve kalite açısından var olan fark irdelenecektir. İletim sistemine doğrudan bağlı tüketiciler ile dağıtım şirketleri üzerinden bağlı tüketiciler arasında elektrik tarifeleri açısından da bir fark vardır. Tesislerimizin bağlantısının dağıtım sisteminden iletim sistemine geçişi ile birlikte, yan hizmet giderlerinden kaynaklanan önemli ölçüde bir tasarrufu olmuştur. Bu bildiri içeriğinde ayrıca elde edilen bu faydanın hesabına da değinilecektir.

Anahtar sözcükler: Elektrik Enerjisi, Enerji Kalitesi, İletim Sistemi, Elektrik Tarifeleri, Yan Hizmet Giderleri, Kayıp Kaçak Bedeli, Sag Swell, Flicker

1. GİRİŞ

Son yıllarda üretim artışına yönelik yapılan yatırımlar ile birlikte, Soda ve Kromsan fabrikalarının elektrik enerjisi talebi aynı oranda artmıştır. Bu durum elektrik enerjisi tedarik kaynağının teknik yeterliliği, güvenilirliği ve kararlılığının daha sağlam bir altyapıda olması gerekliliğini ortaya koymuştur. Dolayısı ile enerji kalitesi kaynaklı

sorunlardan doğacak üretim kayıplarını minimum seviyeye indirmek ve hatta bertaraf etmek gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Dağıtım şebekesi 36 kV gerilim seviyesinin altındaki enerjisi nakil hatlarını; İletim sistemi, 36 kV üstündeki enerji nakil hatlarını ifade eder. İletim sistemi, gerek üretim santralleri, gerekse bölgesel yük merkezleri ve milli yük tevzii merkezinin denetimi ile yük akışının sürekli kontrol altında tutulduğu ve tüm denetimin TEİAŞ koordinasyonunda olduğu bir yapıdır. Bu hali ile enerji kalitesi ve sürekliliği yönünden olabilecek en kararlı yapı iletim sistemidir.

İletim sistemi aboneleri, dağıtım sistemi kayıplarından ve dağıtım lisansı sahibi şirketlerin faaliyetlerinden doğan dağıtım yan hizmet giderlerinden de muafırlar. Bunun yanında TEİAŞ'a iletim sistemi yan hizmet giderlerini ödemek durumundadırlar. Dağıtım aboneleri, dağıtım yan hizmet giderlerini öderken, dolaylı olarak dağıtım şirketinin tüketiciye yansıttığı iletim sistemi yan hizmet giderlerini de öderler. Bu yönü ile her iki abonelik tarifesi arasında mali anlamda fark vardır.

2. ELEKTRİK ENERJİSİ GÜÇ KALİTESİ

Elektrik enerjisi güç kalitesi kavramı, sabit şebeke frekansında, sabit ve sinüsoidal biçimli uç gerilimi olarak tanımlanır. Teoride her ne kadar bu şekilde tanımlanmış olsa da, pratikte bu durumun gerçekleşmesi mümkün değildir. Bağlantı noktalarına bağlı olan tüketicilerden veya sistemden kaynaklı olaylar sebebi ile tam sinüsoidal dalgadan sapmalar olabilmektedir. Bu durum bağlantı noktalarında güç kalitesi bozulmalarına sebep olur. Güç kalitesini etkileyen parametreler başlıca aşağıdaki gibidir.

- Gerilim düşmesi ve Kesintisi
- Harmonikler
- Geçici güç frekanslı aşırı gerilimler
- Dalgalanma
- Geçici aşırı gerilimler
- Gerilim dalgalanmaları
- Gerilim dengesizlikleri
- Güç-frekans dalgalanmaları
- AC şebekelerde DC bileşen
- Sinyalleme gerilimleri

Bağlantı noktalarında güç kalitesi bozulmalarını izlemek ve bunların neden-sonuç ilişkilerini doğru analiz etmek,

sistemdeki kalite problemleri ile başa çıkmanın önemli adımlarıdır. Güç kalitesini etkileyen bu olaylar gerilimin dalga formunda kısa süreli veya uzun süreli bozulmalar halinde olmaktadır.

IEEE 1159 (Monitoring and Definition of Electric Power Quality) ve EN50160 (Voltage characteristics of electricity supplied by public distribution systems) standartlarında gerilimde meydana gelen genlik değişimleri ve olayların süreleri sınıflandırılmıştır. IEEE 1159 standardında, güç kalitesi bozulmaları başlıklar halinde aşağıda gösterilmektedir.

A. KISA SÜRELİ GERİLİM BOZULMALARI (TRANSIENTS)

Gerilim genliğinde, darbeli ve salınımlı gerilim bozulmaları olarak etki göstermektedir. Endüstride en yaygın görülen etken olarak kabul edebiliriz.

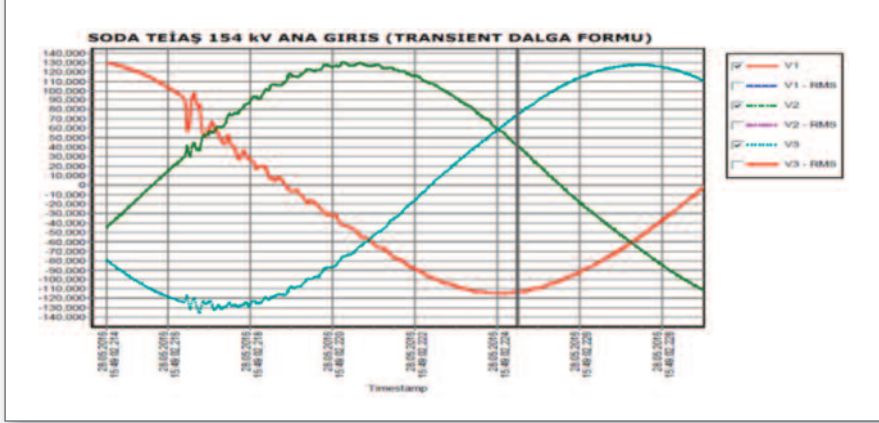
Darbeli gerilim bozulmaları, bağlantı noktasını besleyen iletim hattına yıldırım düşmesi, zayıf topraklama sistemi, aydınlatma sistemi, elektrostatik boşalma sonucu meydana gelmektedir. 5 ila 50 nanosaniye gibi çok kısa süreli zamana sahiptir.

Veri merkezlerinde data kayıplarına, elektronik devrelerde ve ekipmanlarda fiziki zarara yol açabilmektedir. Bu zarara yol açabilecek en önemli etken yıldırım faktörüdür. Parafudr kullanımı bu durumun önüne geçmek için en etkili çözümdür. Salınımlı gerilim bozulmaları; gerilim veya akım genliğinde, sinüsoidal formda ve genelde bir periyod süre (50 Hz için 20 ms) içinde söntümlenen ani değişimlerdir. Şebekede endüktif (motor) veya kapasitif (kondansatör grubu) yüklerin devreden çıkması, bağlantı noktasında gerilim genliğinde salınımın yol açar. Endüstride en yaygın tecrübe edilen durumu, kondansatör gruplarının sebep olduğu salınım nedeniyle hız kontrol ünitelerinin DC baralarında aşırı gerilime sebep olarak devre dışı etmesidir.

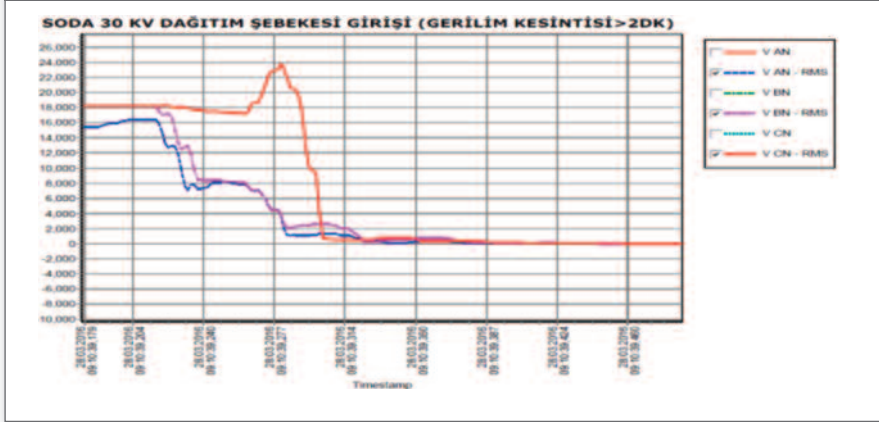
Salınan gerilime tampon görevi görecek hat reaktörleri veya şok bobinleri kullanımı gerekmektedir. UPS veya parafudr kullanımı da (özellikle veri kayıt merkezlerinde) bu bozunumların yaratacağı olumsuzlukların önüne geçilmesi için çözümdür; ancak dağıtım altyapısının genelinde olabilecek salınımlarda, reaktör veya şok bobinin sağlayacağı fayda kadar yeterli değildir.

Soda fabrikasının iletim sistemine dâhil olmasından bu yana

Şekil 1. Salınlı Gerilim Bozulması



Şekil 2. Uzun Süreli Gerilim Kesintisi



(04.12.2015) toplam 2 adet salınlı bozunum meydana gelmiştir. Yukarıdaki grafik bu olay kaydını göstermektedir.

B. KESİNTİLER (INTERRUPTIONS)

Kesinti olayı, besleme geriliminin veya yük akımının tamamıyla kesilmesi ve/veya kaybı anlamı taşır. Olayın süresine bağlı olarak;

- Ani (0,5 ile 30 cycle arasında)
- Çok Kısa (30 cycle ile 2 sn arasında)
- Geçici (2 sn ile 2 dk arasında)
- Uzun Süreli (2 dk'dan daha uzun)

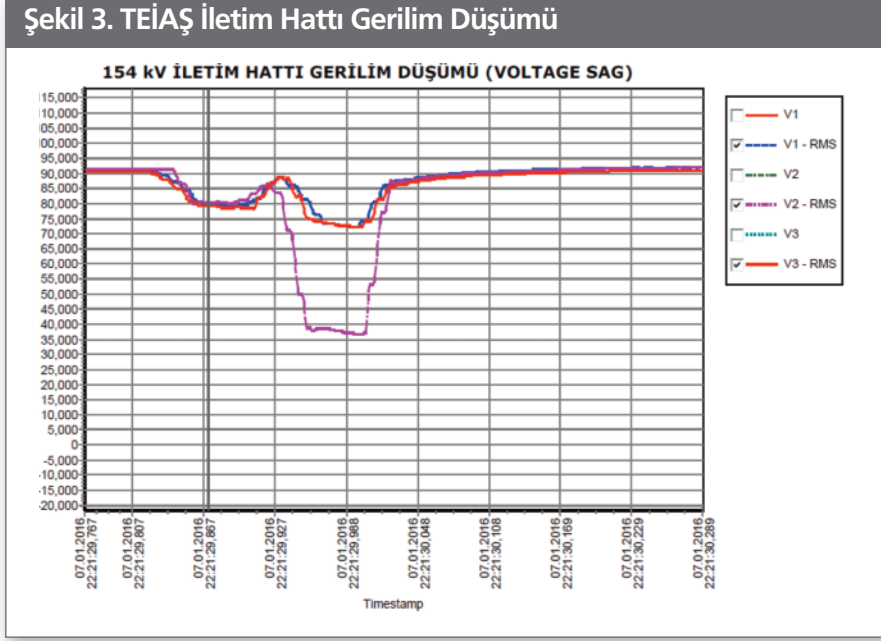
kesintilerden oluşur. Kesinti olayları sebepleri çeşitlilik gösterir. Ancak en yaygın sebep arasında, şebeke noktasında yıldırımdan, hayvandan, ağaç devrilmesi veya temasından, araç kazasından ve ağır hava şartlarından (fırtına, kar veya hatlardaki buzlanma vs.) kaynaklı kesintilerden bahsedebiliriz. Ayrıca koruma ekipmanlarının arızası veya basit bir devre kesicinin açması da kesinti sebebidir.

Kesinti olaylarına verilebilecek en yaygın örnek, iletim hattı şalt sahalarındaki kesicilerin, otomatik recloser (otomatik tekrar kapama) modunda çalışmasıdır. Hatta meydana gelen hata akımının büyüklüğünü izleyerek, kesinti olayı olur olmaz hat kesicisini açtıktan hemen sonra tekrar kapatır. Hattın kesintisine yol açan sebebin (genelde bu bir ağaç dalı veya hayvan olmaktadır) geçici ise; hat recloser sayesinde tekrar canlı hale gelir. Arıza akımı devam ediyorsa, recloser açar ve tekrar kapama yapmaz.

Kesinti olayının süresi ne olursa olsun, bu durum endüstriyel ekipman hasarına, üretim kayıplarına neden olabilir. Bu tür kesintilerin önüne geçmek veya en azından elektrik enerjisi tedarikinin sürekliliğini en üst düzeyde tutmak, iyi analiz edilmiş, tasarlanmış ve düzenli bakımları yapılmış bir elektrik altyapısından geçer.

Kesinti olaylarında devreye girerek; olası kötü sonuçların etkilerini azaltmak için UPS ve Jeneratör gibi sistemler kurmak gereklidir.

Şekil 3. TEİAŞ İletim Hattı Gerilim Düşümü



Soda ve Kromsan fabrikalarının, 30 kV dağıtım şebekesine bağlı olduğu dönemde meydana gelmiş olan gerilim kesinti grafiği yukarıdaki gibidir. Dağıtım şebekesinde, 2015 yılı içinde 15 adet, 2016 yılı içinde de 44 adet kesinti kaydı alınmıştır. İletim sisteminde ise 04.12.2015 tarihinden beri herhangi bir kesinti meydana gelmemiştir. Bu durum 154 kV iletim sisteminin, dağıtım sistemine göre ne kadar güvenli ve kararlı bir enerji altyapısına sahip olduğunu en iyi göstergesidir.

C. GERİLİM DÜŞÜMÜ/YÜKSELMESİ (VOLTAGE SAG/SWELL)

Sinüsoidal AC gerilimin genliğinin, belli bir frekansta 0.5 cycle ila 1 dk süre ile düşmesi veya yükselmesi olarak tanımlanmaktadır.

Gerilim düşümü, genellikle, şebekede yüksek güçte bir yükün devreye girmesi halinde oluşur. Örneğin, yüksek güçte ve talep momenti yüksek olan bir sistemde, motor devreye girdiğinde sistemin ataletini yenmek için ilk kalkış anında demaraj akımı çeker. Bu akım, motorun nominal akımının 6-10 katı kadar olabilmektedir. Böylesi bir durumda, bağlantı noktasındaki gerilim düşer.

Gerilim düşümünü önlemek için endüstride kabul görmüş motor kaldırma yöntemleri vardır. Bunlar Softstarter, oto-trafo, yıldız/üçgen kaldırma veya değişken hız sürücüleridir. Bu yöntemler motorun ilk kalkış akımını düşürerek, gerilim düşümünü önler.

Gerilim yükselmesi ise; yüksek empedanslı nötr bağlantıları, ani büyük yüklerin devreden çıkması veya 3 fazlı sistemde tek faz hatası sonucu meydana gelir. Bu durum, data merkezlerinde data kaybına, aydınlatmada kırışma etkisine, elektrik kontaklarında bozulmaya, yarı iletken elektronik ekipmanlarda arzaya, elektrik izolasyonunda aşınmalara sebep olur.

UPS kullanımı, hat gerilim düzenleyici kullanımı, bu durumun önüne geçilmesinde kullanılan yöntemlerdir.

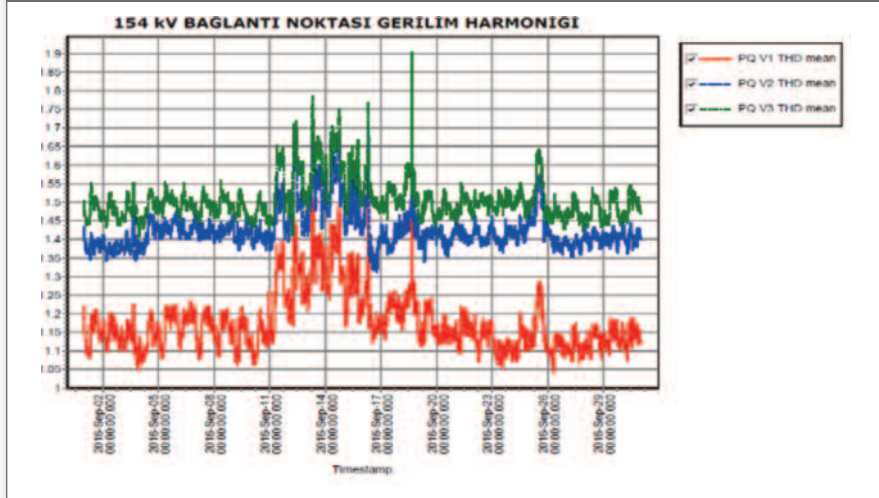
Gerilim düşümü veya yükselmesinin yaratabileceği sorunlar aslında ilk bakışta kolay anlaşılabilir değildir. Sonuçların etkisini ekipmanlarda zamanla görmek mümkündür. Sektörde güç kalitesi sorunları ve çözümleri üzerinde yapılan analizler ve çalışmalar henüz emekleme aşamasındadır. Dolayısı ile analizler ve raporlar geliştikçe, bu bilgiler ekipman üreticileri açısından yol gösterici olacaktır. Bu sayede ekipmanların çalışma ömürlerinin etkilenmeden hangi gerilim düşümü seviyelerine kadar ayakta kalıp, kalamayacağı yönünde üreticilere yön verecektir.

DÜŞÜK GERİLİM/YÜKSEK GERİLİM: Gerilim düşümü olayının zamanının, 1 dk'dan daha uzun süre sürmesi haline düşük gerilim olayı (undervoltage) denilmektedir. Düşük gerilim, motorların aşırı ısınmasına, bilgisayar gibi lineer olmayan yüklerin güç kaynaklarının yanmasına sebep olmaktadır. Düşük gerilim problemi yaşayan işletmelerde, bu soruna karşı UPS (Kesintisiz Güç Kaynağı) kullanılmaktadır.

Tablo 1. Gerilim Harmoniği Sınır Değerler

154 kV İletim Sisteminde Harmonik Gerilim Uyumluluk Sınır Değerleri					
Tek Harmonikler (3'ün katı olmayan)		Tek Harmonikler (3'ün katı olan)		Çift Harmonikler	
Harmonik No. "h"	Harmonik Gerilim (%)	Harmonik No. "h"	Harmonik Gerilim (%)	Harmonik No. "h"	Harmonik Gerilim (%)
5	4	3	2	2	1
7	2	9	1	4	0,8
11	1,5	15	0,3	6	0,5
13	1,5	21	0,2	8	0,4
17	1	>21	0,2	10	0,4
19	1			12	0,2
23	0,7			>12	0,2
25	0,7				
>25	0,2+0,5 (25/h)				
THBV:% 5					

Şekil 4. 154 KV Bağlantı Noktası Gerilim Harmoniği



Aynı şekilde yüksek gerilim de, gerilimin 1 dk' dan fazla süre boyunca yükselmesi durumu olarak tanımlanmaktadır. Dağıtım ve iletim şebekelerinde, trafoların kademe değiştiricilerinin doğru ayarlanmamış olması yüksek gerilime sebep olmaktadır. Bu durum hatlardan yüksek akım geçmesine dolayısı ile devre kesicilerin gereksiz yere açmasına, aşırı ısınmalara ve hatlarda daha fazla kayıplara yol açmaktadır.

D. HARMONİKLER (HARMONICS)

Temel dalga (50 Hz) dışındaki sinüsoidal dalgalara harmonik denir. Harmonik, yarı iletken elemanlar ve sanayide kullanılan nonlineer yüklerin etkisiyle, akım ve gerilim dalga biçimleri, periyodik olmakla birlikte, frekans ve genliği temel dalgadan farklı diğer sinüsoidal dalgaların toplamından meydana gelmektedir.

Harmonikler, trafoların, nötr iletkeninin aşırı ısınmasına ve devre kesicilerde gereksiz açmalara sebep olur. Nötr iletkeninin, faz iletkeni ile aynı kalınlıkta çekilmesi, harmonik filtrelerinin kullanımı harmonik bileşenlerinin önüne geçilmesinde etkilidir. TEİAŞ iletim sistemi şebeke yönetmeliğinde, harmonik değerler için sınır değerler tanımlamıştır. Kullanıcılar, bu değerleri IEC 61000-4-30 A sınıfı ölçüm standardına uyumlu cihazlar ile 10 dk lık ortalama ile kaydetmekle yükümlüdür. Tablo [1] ve [2] 'de sınır değerler gerilim ve akım harmonikleri için verilmiştir.

İletim bağlantı noktasındaki, TEİAŞ'ın şebeke yönetmeliğinde tanımladığı şekli ile harmonik sınır değerler kaydedilmektedir. Aşağıdaki grafikten anlaşılacağı üzere, harmonik değerlerinin limitlerin içinde kaldığı görülmektedir.

Tablo 3. 154kV ve 30kV Yan Hizmet Giderleri Karşılaştırma Tablosu

	TEDAŞ Yan Hizmet Bedelleri		TEİAŞ Yan Hizmet Bedelleri	
	2015 yılı	2016 yılı	2015 yılı	2016 yılı
Kayıp Kaçak Bedeli	26,18 TL/MWh	Dağıtım bedeline gıydirilmiştir	---	---
İletim Bedeli	9,501(TL/MWh)	Dağıtım bedeline gıydirilmiştir.	---	---
Dağıtım Bedeli	20,016(TL/MWh)	54,95 TL/MWh	---	---
Perakende satış hizmet bedeli	---	---	7,233 TL/MWh	İptal edilmiştir.
İletim sistem kullanım bedeli (Sözleşme gücü: MW başına yıllık TL)			29.166 TL/MW-yıl	17410,68 TL/MW-Yıl
İletim Sistemi İşletim Ücreti (Sözleşme gücü: MW başına yıllık TL)			599 TL/MW-yıl	2,67 TL/MWh
Yıllık Tüketim (Ort. 12,5 MW)	TEDAŞ ABONESİ		TEİAŞ ABONESİ	
MWh başına maliyet		54,95 TL/MWh		10,90 TL/MWh
108.000 MWh/YIL tüketim		5.934.600 TL/YIL		1.177.200 TL/YIL
İLK 3 ÇEYREK FİİLİ OLUMLULUK		2.200.000 TL/YIL		

E. GERİLİM DALGALANMASI (VOLTAGE FLUCTUATION)

Bağlantı noktalarından beslenen yüklerin sık sık devreye girip çıkması, ark ocakları, dağıtım hattındaki gevşek bağlantılar gerilim dalgalanması sebep olmaktadır. Sık sık gerilim dalgalanmasına maruz kalan bir tüketici bunun en belirgin etkisini aydınlatmada görmektedir. Aydınlatma sisteminde kırpışmalar yaratmaktadır. Bunun yanında bilgisayarların arızalanmasına, motorların devre dışı kalması veya yalıtım seviyelerinin daha hızlı bir şekilde deforme olmasına sebep olur.

Gerilim dalgalanmasının bozucu etkisinden kurtulabilmek için aslında hem tüketiciye hem de iletim/dağıtım şebekesinden sorumlu olan devletin yerine getirmesi gereken hususlar vardır. Tüketici tarafı, sık sık devreye girip çıkan yüklerin direk kaldırılması yerine motor yolverme yöntemleri ile devreye alınması, UPS sistemleri kurulması şeklinde önlemler alabilir. İletim/dağıtım altyapısının ise devamlı periyodik bakımdan geçirilmesi, enterkonnekte sistemde yük tarafından yansıyacak olan arızaların ortadan kaldırılması için yatırımların (tüketim noktalarına yakın yerlerde üretim santrallerinin kurulması gibi) yapılması gerekmektedir.

3. İLETİM VE DAĞITIM TARİFLERİNİN KIYASLANMASI

İletim sistemine doğrudan bağlı tüketiciler ile dağıtım şirketleri üzerinden bağlı tüketiciler arasında elektrik tarifeleri açısından fark vardır.

İletim sistemi aboneleri, dağıtım sistemi kayıplarından ve dağıtım lisansı sahibi şirketlerin faaliyetlerinden doğan dağıtım

yan hizmet giderlerinden muafırlar. Bunun yanında TEİAŞ'a iletim sistemi yan hizmet giderlerini ödemek durumundadırlar. Dağıtım aboneleri, dağıtım yan hizmet giderlerini öderken, dolaylı olarak dağıtım şirketinin tüketiciye yansıttığı iletim sistemi yan hizmet giderlerini de öderler.

Yukarıdaki tabloda, 2015 ve 2016 yılı için tüketicilerin yan hizmet giderlerine ödemesi gereken tutarlar Mwh başına hesaplanmıştır.

4. SONUÇ

İletim sisteminin elektrik güç kalitesi yönünden, daha kararlı, devamlılığı yüksek olması bu yatırımın en olumlu yanıdır. Enerjinin sürekliliği ve kararlı yapıda olması, üretimin de kararlı bir yapıya ulaşmasını sağlamıştır. Aynı anda tarife farkından doğan tasarruf, maliyetlerimizi olumlu yönde etkilemiştir.

5. KAYNAKLAR

1. The Seven Types of Power Problems, White Paper 18, by Joseph SEYMOUR
2. Handout Solutions to Voltage Sags and Swells, Schneider Electric
3. Using Color Codes to Simplify Power Quality Analysis, by Vanya IGNATOVA
4. A framework for Implementing Continuous, Iterative Power Quality Management, by Vanya IGNATOVA and Chuck Hoepfner
5. IEEE 1159 (Monitoring and Definition of Electric Power Quality)
6. EN50160 (Voltage characteristics of electricity supplied by public distribution systems)

Düzcam Fırınlarında Sıfıncı Porttan Oxy-Fuel Bek Yakma Teknolojisinin Yapılabilirliği



Tunç Görüney

Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Ergitme Teknolojileri ve Mühendislik Direktörlüğü
tgoruney@sisecam.com

Tunç Görüney 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimini tamamlayan Tunç Görüney, ABD Lehigh Üniversitesi'nden 2006 yılında Makine Mühendisliği Yüksek Lisans, ve 2008 yılında Makine Mühendisliği Doktora dereceleri almıştır. 2004-2008 yıllarında Lehigh Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Görüney, 2008-2015 yıllarında ABD genel merkezli Air Products and Chemicals firmasında cam sanayine oksijen destekli yakma teknolojileri geliştiren ve ticarileştiren grubun teknik sorumluluğunu yürütmüş, 2012 yılından beri de aynı firmanın Türkiye sınai gaz pazarına giriş sürecinde aktif görev almıştır. Oxy-fuel yakma teknolojileri konusunda makaleleri, patentleri ve ticarileşmiş ürünleri bulunan Dr. Görüney, Ekim 2015 tarihi itibarıyla Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı'na bağlı Ergitme Teknolojileri ve Mühendisliği Direktörlüğü'nde Yönetmen Uzman Proje Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.

ÖZET

Sıfıncı porttan oxy-fuel bek yakma teknolojisi yandan ateşlemeli fırınlara, A duvarı ile 1.Port yan duvarı arasında, sakal taşının üzerine karşılıklı ve enversiyonsuz birer oxy-fuel bekin stratejik olarak konumlandırılması suretiyle; üretim esnasında, soğuk tamirde veya yeni yatırımlarda aşağıdaki faydaları elde etmek için uygulanabilir:

- Kapasite artırma / yakıt tasarrufu
- 1-2 port rejeneratör tıkanma kaynaklı sorunlarının aşılması-ömür uzatma
- Doghouse bölgesinde alev formu sürekliliği kaynaklı harman / ergime stabilizasyonu
- Kalite artırma
- Tozumada azalma
- Emisyon azaltma / yerel kriterlere uyum

Bu bildiride, dünya çapında diğer prestijli cam üreticileriyle birçok fırında uygulama başarısı kanıtlanmış teknolojinin teknik ve ekonomik yapılabilirliği, referans çalışmalarından örneklerle harmanlanarak incelenecektir.

Aynı zamanda yurtdışı ve yurtiçi teşvik programlarına proje başvurusu gündemde olan teknolojinin, soğuk tamir sonrası Bulgaristan TB1 fırınında yapılması öngörülen deneme çalışmasıyla, yaklaşık %10 kapasite artırımı ve %2,8 özgül yakıt tüketimi azaltımı sağlaması hedeflenmektedir.

Anahtar Sözcükler: Zero-port oxy-boosting, sıfıncı port, oxy-fuel, oksijen, düzcama, trakya cam, yandan ateşlemeli rejeneratif fırın

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:165-169
©Şişecam

1. GİRİŞ

Cam sanayinde oxy-fuel, yakma havasındaki azot gazının prosten tamamen veya kısmi olarak bertaraf edilmesi sebebiyle, emisyonlar, üretim artışı, yakıt tasarrufu, kalite, fırın ömrü, ilk yatırım maliyet tasarrufu, daha az tozuma ve işletme kolaylığı gibi birçok fayda sunan, genellikle oksijen veya oksijen tesis maliyetinin haklı çıkarılabildiği yatırımlarda tercih edilen bir yakma teknolojisidir. Yandan ateşlemeli rejeneratif fırınlara göre, baca gazı debisinde yüzde seksenleri aşabilen azalma sebebiyle, fırın iç basınç kontrol stabilizasyonu kaynaklı, hava kaçaklarının ve dolayısıyla fırın atmosferinin daha etkin kontrol edilebilmesi imkanını sunan oxy-fuel yakma, ürün rengi ve kalitesi gibi parametrelerin de daha kolay kontrol edilebilmesini sağlar. Bek yerleşimi, yandan ateşlemeli rejeneratif fırına benzer şekilde yandan fakat genelde şaşırtmalı olarak uygulanan oxy-fuel yakma, kemer- ve taban sıcaklık profillerinin de arkadan ateşlemeli fırınlara göre daha hassas bir şekilde kontrol edilebilmesine olanak sağlar.

Yukarıda bahsedilen durumlara ek olarak oxy-fuel, reküperatif fırınlarda reküperatör arızaları ve rejeneratif fırınlarda rejeneratör tamiri gibi durumlarda da, geçici veya memnun kalınması durumunda kalıcı çözüm olarak, üretimi aksatmadan fırınlara uygulanabilmektedir.

Oksijen üretiminin büyük ölçüde elektrik tüketimiyle doğru orantılı olması sebebiyle, cam sanayinde ‘yapılabilirliği çoğu zaman elektrik fiyatına bağlıdır’ algısı yaygın olan oxy-fuel yakmanın, Tablo 1’de elektrik ve doğal gaz fiyatları verilen birçok ülkede başarılı ticari uygulamaları mevcuttur. Görülebileceği gibi oxy-fuel yakma, elektrik fiyatı Türkiye’deki elektrik fiyatından daha fazla olan ülkelerde de uygulanmaktadır. Bu gibi durumlarda, çevre mevzuatı kaynaklı ilk yatırım- ve işletme maliyetlerinin belirleyici olduğu endüstride bilinmektedir.

Dolayısıyla, oxy-fuel yakmanın yapılabilirliğini mümkün olduğunca doğru şekilde tespit edebilmek adına, her yatırım için ayrı ayrı, zamana bağlı doğal gaz ve elektrik fiyatları, pazar şartları, üretim planı, teknik ve ticari risk öngörülerinin de entegre edildiği kapsamlı bir fizibilite analizi yapmak yerinde bir karar olacaktır.

2. OKSİJEN DESTEKLİ YAKMA TEKNOLOJİLERİ

Oksijen destekli yakma teknolojileri, genellikle oksidanın içindeki toplam oksijen konsantrasyonu ve oksijenin yakma haznesine veriliş şekline göre sınıflandırılır. Bunlar a) genel zenginleştirme, b) alev altı zenginleştirme (mızraklama/lancing), c) tam oxy-fuel olarak verilebilir.

Genel zenginleştirme, karışımın oksijen konsantrasyonunun emniyet gerekçesiyle genellikle %29’u aşmayacak şekilde yakma havasına ön karışım (premix) oksijen beslenmesi suretiyle, genellikle üretkenlik ve verimlilik artırma amaçlı kullanılır. Oksijen kaynağı olarak azot tesisi atık oksijen gazı kullanılabilir. Fakat genel zenginleştirme, alev sıcaklığını artırması sebebiyle, termal NOx emisyonlarında artışa sebep olur.

Alev altı mızraklama, mevcut bir hava-yakıt alevine, alevle yakma haznesinde buluşacak şekilde genellikle alevin altından oksijen gazı enjekte etmek suretiyle, genellikle üretkenlik ve verimlilik artırma ve emisyon azaltma amaçlı kullanılır. Bu uygulamada oksijen, hava ve yakıt ile nozül karışım olacağı şekilde yakma haznesine enjekte edilir. Alev altı mızraklamada yüksek saflıkta (> %90) oksijen kullanılmalıdır. Mızraklama doğru açı ve hızda uygulandığında NOx azalır.

Tam oxy-fuel’de ise yakma havasının yerini tamamen yüksek saflıkta (> %90) oksijen alır. Yakıt ve oksijen, oxy-fuel beklelerinden nozül karışım olacağı şekilde (ön karışım) yakma haznesine enjekte edilir. Genellikle üretkenlik,

Tablo 1. Cam sanayinde oxy-fuel yakma uygulamalarının yaygın olduğu bazı ülkelerde elektrik ve doğal gaz fiyatları [1]-[6].

Enerji Fiyatları	ABD	Şişecam	Polonya	Çek	Fransa	İspanya
Elektrik (EUR/kWh)	0,038-0,068	0,064	0,070	0,076	0,086	0,112
Doğal Gaz (EUR/kWh)	0,017-0,029	0,027	0,034	0,029	0,036	0,032
Elektrik / DG Fiyat Oranı	2,3	2,4	2,1	2,6	2,4	3,5

verimlilik ve kalite artırma ve emisyon azaltma amaçlı kullanılır. Tozuma ve NOx büyük ölçüde azalır.

3. OXY-BOOST TEKNOLOJİSİ VE REFERANS ÇALIŞMALAR

Oxy-boost da tam oxy-fuel uygulamasına bir örnektir. Yalnız bu uygulamada yakıt, arkadan ateşlemeli fırın toplam yakıt tüketiminin yaklaşık %5-15'ine karşılık gelecek şekilde, fırına oxy-fuel bekler üzerinden verilir (Şekil 1). Üretim esnasında, soğuk tamirde veya yeni yatırımlarda uygulanabilir. Bu teknoloji kullanılarak, fırının durumuna göre %5-30 kapasite artırma veya %2-10 yakıt tasarrufu, tozumada %5-20, NOx ve CO2 emisyonlarında %5-20 azalma elde edilebildiği ve harman çizgisinin bir-bir buçuk port geriye çekilebildiği literatürde belirtilmektedir [7].

Enversiyon sırasında oxy-boost bekler sürekli yanmaya devam ettiği için, doghouse bölgesinde alev formu- ve lokal iç basınç sürekliliği sağlanması sayesinde, harman/ergime stabilizasyonu sağlanmakta ve termal şok kaynaklı A duvarı aşınma/ömür problemleri azalmaktadır. Buna ek olarak, yüksek alev sıcaklığı (oxy-doğal gaz alevi için yaklaşık 2700°C - adyabatik) sayesinde harman yüzeyinde oluşan parlak kabuklanma (glazing) sebebiyle tozuma azalmakta ve 1-2 port kaynaklı rejeneratör tıkanma kaynaklı sorunların önüne geçilebilmektedir. Yine yüksek alev sıcaklığı sayesinde harman yüzeyinde sinterli yapıya daha erken geçilmekte ve harman çizgisi öne çekilebilmektedir.

Oxy-boost teknolojisinin, ABD, Brezilya, Çin, Endonezya, Fransa, İspanya, Polonya ve Tayland gibi birçok ülkede, AGC, Cardinal, Guardian, Mulia, NSG Pilkington, Saint Gobain ve Vitro (PPG) gibi birçok prestijli düzcamlar üreticisinin yandan ateşlemeli rejeneratif fırınlarında renkli

ve renksiz cam üretiminde başarı ile uygulandığı bilinmektedir.

Bu uygulamalardan birinde, soğuk tamiri planlanan düzcamlar fırınında tıkalı rejeneratörler sebebi ile çekiş düşmekte idi. Fırın soğuk tamire girmeden, yüksek katma değerli ürün stoğunu mümkün olduğunca artırmak isteyen üretici, sıfırncı portta bir çift oxy-boost bek, bir ve ikinci portlarda da port boynu altından montajı yapılan birer çift su soğutmalı thruport oxy-fuel bek yakmak suretiyle soğuk tamirin dokuz ay ertelenmesini sağlamıştır. Bu süreçte çekişin %15 arttığı ve üst yapı sıcaklıklarının düştüğü bildirilmiştir.

Oxy-boost teknolojisinin su soğutmalı thruport oxy-fuel beklerle kombine şekilde kullanımı, çekiş artışı ve fırın ömrü uzatmaya ek olarak, üretimi aksatmadan rejeneratör tamiri yapılmasına da olanak tanımaktadır.

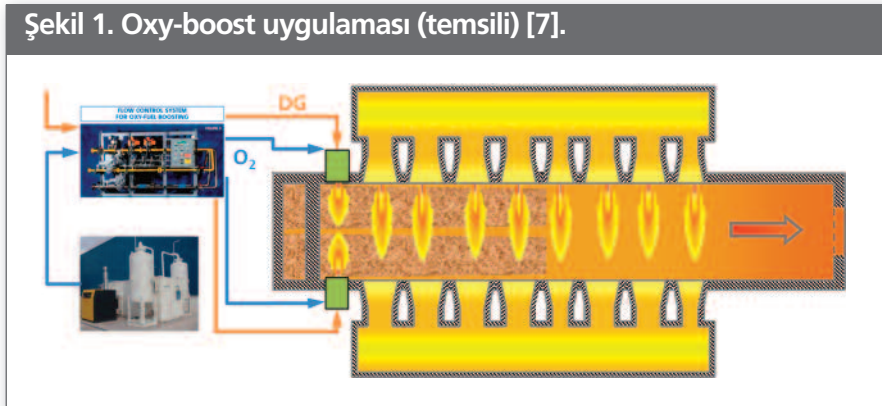
4. DİKKAT EDİLMESİ GEREKEN HUSUSLAR

Oxy-boost bek alevinin A duvarı ve birinci porta olan uzaklığı, bek taşı yerleşiminde devreye alma esnasında esneklik sağlayacak ön hazırlığın yapılması, ve ticari başarısı kanıtlanmış referans tecrübesine sahip tedarikçiler ile çalışmanın yanında, başarılı bir oxy-boost uygulaması için aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir.

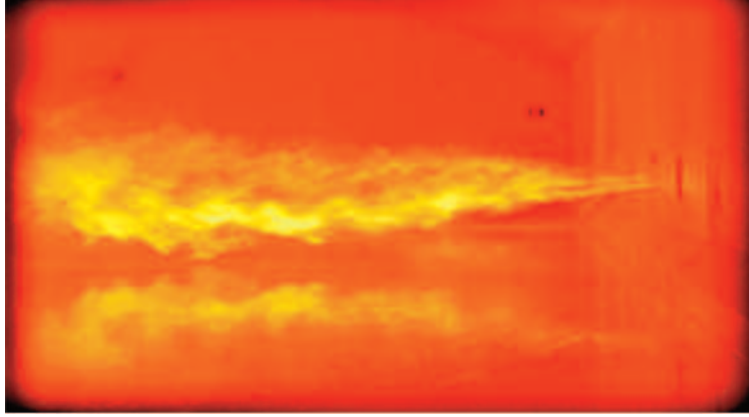
Oksijen kaynağı olarak, azot tesisi atık oksijen gazı, düşük saflığı sebebiyle (%30-40) tozumu artıracığı ve ürün kalite problemlerine yol açabileceği için kullanılmamalıdır.

A duvarı sıcaklık artışı en alt seviyede tutabilmek ve alev formu ile alev momentumunun ayarlanabilmesi adına, kademeli yakma özelliği olan oxy-fuel bekler tercih edilmelidir. Bu bekler, üst yüzeyi opak, alt yüzeyi ise parlak

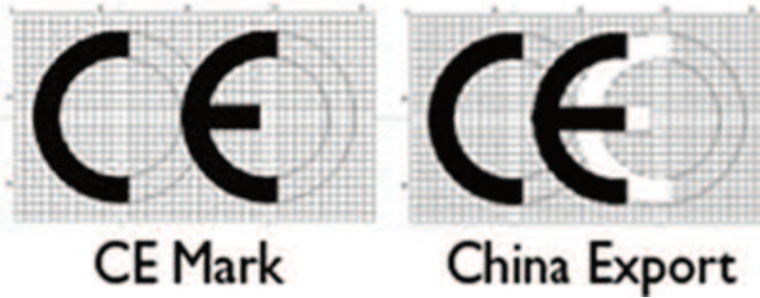
Şekil 1. Oxy-boost uygulaması (temsili) [7].



Şekil 2. Kademeli yakma yapan bir oxy-fuel bek alevi [7].



Şekil 3. CE Mark ve China Export [12].



bir alev oluşturur (Şekil 2). Bu sayede kemer üzerindeki ısı yük azalır ve cama daha fazla ısı geçişi sağlar.

Uygulama performansının, alevin harman yüzeyini kapladığı alan ile doğrudan ilintili olması sebebiyle düz alev bekleri tercih edilmelidir.

Bek bakım sıklığının minimize edilebilmesi için nozul uçlarında karbon birikmesi yapmayan bekler tercih edilmelidir. Alternatif olarak, bek performansını ve bakım ihtiyacını entegre sensörler aracılığı ile takip eden ve gerektiğinde operatörleri uyarabilen bek teknolojileri kullanılabilir [11].

Yakma teknolojisinin yanında, oksijen tedarikinde de dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Oksijen tesisinin elektrik tüketim değeri, karşılaştırmanın sağlıklı bir şekilde yapılabilmesi adına, tedarikçi tarafından saf oksijen eşedeğeri üzerinden belirtilmelidir (kWh elektrik/Nm³ %100 oksijen). Örnek olarak, %90 saflıkta belirtilen elektrik tüketimi, %100 saflıkta belirtilen oksijen tüketimine göre %11 daha azdır. Benzer şekilde, tesis elektrik tüketim değeri, 0°C sıcaklık ve

1 atmosfer basınca tekabül eden normal şartlarda verilmelidir. Örnek olarak, 0°C ve 20°C’de belirtilen elektrik tüketim değerleri arasında gaz yoğunluğunun farklı olması sebebi ile %7 fark oluşmaktadır.

Bir başka husus da, son yıllarda sıklıkla karşılaşılan CE marking taklitleridir. China Export sözcüklerinin baş harfleri ile Conformité Européenne (European Conformity) sözcüklerinin baş harflerinin aynı olması sebebi ile yaşanan bu karışıklık, tedarikçi tarafından teyit edilmeli, ve mümkünse şartnamelerde kullanılmalıdır.

Son olarak fizibilite analizlerinde, eğer oksijen tesisi tedarik edilecekse, tesis amortisman bedeli oksijen fiyatına entegre edilmeli, eğer dışarıdan oksijen gazı tedarik edilecekse (outsourcing), tesis kira bedeli birim oksijen fiyatına (TL/Nm³, TL/ton) entegre edilmelidir.

5. TEKNOLOJİNİN ŞİŞECAM FIRINLARINA UYGULANABİLİRLİĞİ VE EKONOMİK YAPILABİLİRLİK

Yeterince büyük sıfırıncı port bölgesi, proses bazlı kısıtların

Tablo 2. Oxy-boost teknolojisinin ekonomik yapılabilirliği.

SIFIRINCI PORTTAN OXY-FUEL BEK YAKMA PROJE DEĞERLENDİRME TABLOSU					
	Y.A.R. (TB1)	O ₂ Boost % 50 Y. Çekiş hibesiz	O ₂ Boost % 100 Y. Çekiş hibesiz	O ₂ Boost 50% Y. Çekiş 60% hibe	O ₂ Boost % 100 Y. Çekiş 60% hibe
Yatırım Bedeli (kEUR)	n/a	1.610	1.610	635	635
Sınai Maliyet Kazanç 1 Kampanya (kEUR)	referans	4.473	6.805	4.473	6.805
Geri Ödeme Süresi (yıl)	n/a	5,0	3,3	2,0	1,3
Danışman Ücreti (kEUR)	n/a	-	-	100	100
AB LIFE Teşvik Oranı (%)	n/a	-	-	60%	60%
NPV İskonto Oranı (%)	n/a	11%	11%	10%	10%
NPV (kEUR)	referans	621	1.784	1.719	2.946

(soğutma, banyo) belirleyici olmaması kabul edilebilir bir çekiş artışına kadar belirleyici olmaması ve full width fırınların yaygın olarak kullanılması sebebi ile, oxy-boost teknolojisinin Şişecam fırınlarına uygulanabilmesinde herhangi bir teknik kısıt görülmektedir. Tedarikçi firmalar ile yapılan ön değerlendirilmede, 700 ton/gün kapasiteli bir fırında kapasitenin %10 artacağı ve özgül yakıt tüketiminin yaklaşık %2,8 azalacağı öngörülmektedir.

Çevre kazancı ve fırın ömür uzatma gibi maliyet avantajları dahil edilmeden yapılan ön fizibilite sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Fizibilite analizinde, 700 ton/gün üzeri çekişlerde hammadde hariç sınai maliyetlerde %2,8 azalma, 700 ton/gün altı çekişlerde sadece yakıt sınai maliyetinde %2,9 azalma elde edileceği kabulü yapılmıştır.

6. SONUÇ

Oxy-boost teknolojisi, birçok prestijli düzcama üreticisinin fırınlarında ticari başarısı kanıtlanmış, uygulama riski düşük bir ergitme teknolojisi olarak öne çıkmaktadır. Mevcut yatırımdan en üst düzeyde fayda elde etme hedefi sebebiyle, mevzuat kısıtı yok ise oksijenin en verimli kullanıldığı oksijen destekli yakma uygulamalarından biridir. Doğru ve yerinde uygulandığı takdirde Şişecam’a potansiyel getirisi yüksek ve özellikle yüksek çekişlerde daha cazip bir yatırımdır. İlave olarak, olası bir tam oxy-fuel düzcama fırını yatırımı öncesi düşük maliyetli, operasyonel tecrübe kazanımı sağlayacak faydalı bir ön hazırlık çalışması olarak da değerlendirilebilir.

7. KAYNAKLAR

- https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.cfm?t=epmt_5_6_a
- http://www.boi.go.th/index.php?page=utility_costs
- https://www.eia.gov/dnav/ng/ng_pri_sum_a_EPG0_PIN_DMcf_a.htm
- <https://www.gov.uk/government/statistical-data-sets/international-industrial-energy-prices> (Kaynak: OECD)
- http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/x/de/projekte/Strompreiswirkung_330639/Industriestrompreise_englisch.pdf
- http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Natural_gas_price_statistics
- Habel et al. 2008. Air Products: reinvigoration of oxy-fuel boosting melting application technology. Glass Machinery Plants & Accessories. June.
- Habel et al. 2008. Applications of Cleanfire Hybrid Glass Melter Technology. ACS GOMD. 18-21 Mayıs.
- Chovan et al. 2008. Pilkington & Air Products. 69th GPC. Columbus, OH, 4-5 Kasım.
- Viduna et al. 2011. Cleanfire® HRi the ‘magic ingredient’ to reduce CO2 emissions and improve glass quality. Glassman Turkey. Kasım.
- Jan Viduna J., Hendershot R. 2016. HRi™ Oxy-Fuel Burner, the First Smart Burner for the Glass Industry. 90. DGG. Goslar, Almanya, 6-8 Haziran.
- <http://www.ybw.com/vhf-marine-radio-guide/warning-dont-get-confused-between-the-ce-mark-and-the-china-export-mark-4607>

Kromik Asit Ürün Kalitesinde İyileştirme Ve Sürekliliğin Sağlanması



**Cem Batmaz, Özgür Üstün,
Ebru Kılıç, Akın Kılıç**

Şişecam Topluluğu, Kimyasallar Grup
Başkanlığı, Soda Sanayii A.Ş. Kromsan
Fabrikası

cbatmaz@sisecam.com
oustun@sisecam.com
ekilinc@sisecam.com
akkilinc@sisecam.com

Cem Batmaz 09.03.1977 Tarsus doğumlu olup, orta ve lise öğrenimini Tarsus A.K.B. Anadolu Lisesinde, lisans eğitimini Ankara'da Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde tamamlamıştır. 01.08.2003 yılından beri Şişecam'a bağlı Soda Sanayii A.Ş. Kromsan Fabrikası'nda çalışmaktadır. 2008 yılında sodyum monokromat şefliği, 2009 yılında sodyum bikromat ve sodyum sülfat üretim şefliği görevlerine 2016 yılı Ocak ayında Kromik Asit üretim şefliği görevi de eklenmiştir.

ÖZET

Kromsan Fabrikası'nın önemli ürünlerinden biri olan Kromik Asit (CrO_3), koyu kırmızı renkli, pul şeklinde bir kimyasaldır. Kromik anhidrit ve krom trioksit olarak da bilinir. Başta metal kaplama sektörü olmak üzere, empenye, boya, eczacılık ve organik kimyasalların üretiminde oksitleyici olarak kullanılır. Kromik Asit ayrıca krom nitrat ve krom klorür gibi kimi krom kimyasallarının üretiminde de hammadde olarak kullanılmaktadır.

Kromik Asit üretimi, sodyum bikromat ve sülfürik asidin tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu tepkime sonrasında elde edilen karışıma uygulanan ergitme, ayrıştırma (seperasyon) ve pullaştırma gibi bir takım işlemler sonrasında Kromik Asit ürünü ve sodyum bisülfat yan ürünü elde edilmektedir.

Ürün kalitesini belirleyen önemli etkenlerden biri Kromik Asit'teki SO_4 içeriğidir. Bu içerik kromik asit fazında safsızlık olarak ortaya çıkan sodyum bisülfatın üründen uzaklaştırıldığı ayrıştırma (seperasyon) sürecinde belirlenmektedir ve üretim sürecinin en kritik aşamalarından biridir.

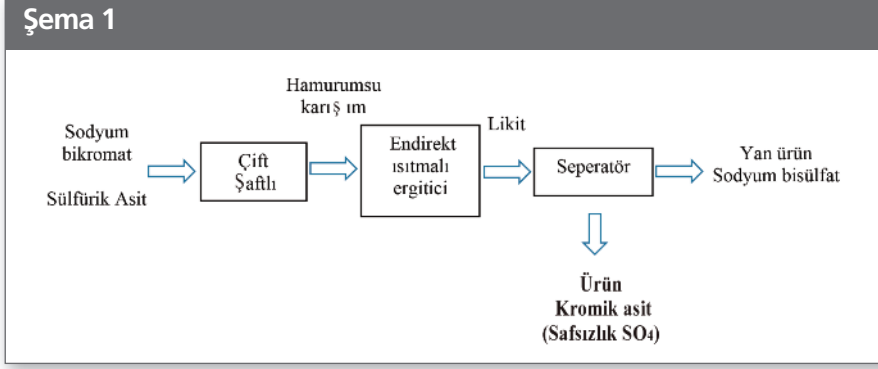
Dünya genelinde ağırlaşan rekabet koşullarına uyum sağlanabilmesi ve müşteri taleplerinin tam anlamıyla karşılanabilmesi adına, Kromik Asit'teki SO_4 içeriğinin düşürülmesi zaruri hale gelmiştir.

Kromik Asit satışlarındaki pazar payının korunması ve ürün kimliğinin geliştirilebilmesi amacıyla başlatılan proje kapsamında nihai hedef, proje başlangıcındaki değer olan 1000 ppm seviyesindeki SO_4 içeriğinin, en düşük yatırım ve işletme maliyeti ile piyasadaki mevcut talebi karşılayacak olan 600 ppm seviyesine indirilmesidir.

Anahtar Sözcükler: Kromik asit, sodyum bisülfat, yan ürün

1. GENEL DEĞERLENDİRME

Kromsan Fabrikası'nın önemli ürünlerinden biri olan Kromik Asit (CrO_3), koyu kırmızı renkli, pul şeklinde bir kimyasaldır. Yığın yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ dolayındadır. Erime



noktası 197 °C olup, suda kolay çözünür. Kuvvetli oksitleyici olan kromik asit aşırı derecede higroskopik özelliğe sahiptir. Kromik anhidrit ve krom trioksit olarak da bilinir.

Kendisi yanıcı olmasa da kuvvetli bir oksitleyici olması sebebiyle yanıcı malzemelerle bir araya geldiğinde yangın ve patlama tehdiidi oluşturmaktadır.

Kromik Asit başta metal kaplama sektörü olmak üzere, emprenye, boya, eczacılık ve organik kimyasalların üretiminde oksitleyici olarak kullanılır. Ayrıca krom nitrat ve krom klorür gibi kimi krom kimyasallarının üretiminde de hammadde olarak kullanılmaktadır.

Hayata geçirilen proje öncesi dönemde, Kromik Asit üretiminde SO₄ içeriği 800-1100 ppm aralığında, değişken değerlerde idi. Üründe tamamen istenmeyen bir safsızlık olmamakla (hatta kimi sektörlerde özellikle talep edilmekle) birlikte, istikrarlı bir SO₄ içeriği ana ihtiyaçtı. Müşterilerden gelen talepler doğrultusunda nihai hedef olarak 600 ppm değeri belirlenmişti. Bu taleplerin en uygun şekilde ve hızla karşılanabilmesi amacıyla Pazarlama ve Satış Grubu'nun yönlendirmesi sonrasında bir çalışma başlatılmıştı. Bu çalışmalar sonucunda;

- Yatırım maliyeti 6,5 mio USD,
- İşletme maliyetine getireceği yük ~32 USD/ton ürün

olan ve geçmişte de gündeme gelmiş bir yatırım seçeneği ortaya çıkmıştı. Üründe SO₄ içeriğini (müşteri taleplerinin çok çok altında olan) 50 ppm'ler seviyesine düşürecek ancak ürün satış fiyatlarına kayda değer seviyede yansımaya yüksek maliyetli bu zorunlu yatırım, özelde Kromsan Fabrikası ve Soda Sanayii A.Ş. ve genel anlamda Kimyasallar Grubu açısından karlılığın azalması anlamına geliyordu.

Yaşanan darboğazın aşılması ve yüksek maliyetli bu projeye seçenek yaratılması amacıyla, Kromsan Fabrikası çalışanlarından bir ekip oluşturuldu. Bir yandan, 2015 yılı Ağustos ayında başlatılmış ön tespit ve planlama çalışmaları yürütülürken, bir yandan da Pazarlama ve Satış Grubu ile nihai hedef ve ayrıntıları konusunda kapsamlı görüşmeler yapıldı. Bu görüşmelerde öncelikli ihtiyaçlar belirlendi ve güncellenen ve farklı vadelerde tanımlanan yeni hedefler (toplam Kromik Asit üretim miktarının %50'sinin 700 ppm seviyesinin, %80'inin ise 800 ppm seviyesinin altına çekilmesi) doğrultusunda çalışmalara devam edildi.

Çalışmalar kapsamında gelinen noktada;

- Güncellenen hedeflere ulaşılmış,
- Müşterilerin öncelikli talepleri karşılanmıştır.

2. ÜRETİM SÜRECİ

Her birinin kapasitesi ~18 ton/gün olan dört paralel hatta gerçekleştirilen kromik asit üretimi, temel olarak sodyum bikromat ve sülfürik asidin tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Yukarıdaki şemada özetlenen tepkime şu basamaklardan oluşmaktadır:

- Çift şaftlı karıştırıcıya (ÇŞK) besleme
- Elde edilen karışımın ergitilmesi
- Seperatörde ürün ve yan ürün fazlarının ayrıştırılması
- Kromik asidin pul (flake) haline getirilerek paketlenmesi

2.1. ÇŞK'da tepkime

ÇŞK'ya beslenen ~%57-60 CrO₃ içeren sodyum bikromat çözeltisi ve %98'lik sülfürik asit aşağıdaki şekilde tepkimeye girerek, hamur kıvamında bir karışım oluşturur.



Oluşan su buharı havalandırma hattı ile sistemden uzaklaştırılırken, komik asit ve sodyum bisülfattan oluşan karışım, bir şut vasıtasıyla ergiticiye aktarılır.

Resim 1. ÇŞK



2.2. Ergitme

3 gözlü (kamaralı) ergiticiye (füzör) beslenen ve kromik asit ile sodyum bisülfattan oluşan hamurumsu karışım, doğal gazla indirekt olarak sağlanan ısı aracılığıyla sıvı hale getirilir. Ergiticinin birinci ve ikinci kamarasında sıcaklık 550 °C civarında tutularak, esas olarak ergime için ihtiyaç duyulan ısı sağlanır.

Son kamaradaki müdahalelerle ise ergiticiyi terk ederek seperatöre dökülen ergimiş malzemenin sıcaklığı (likit sıcaklığı olarak adlandırılır) kontrol altında tutulmaya çalışılır. Kromik

Resim 2. Ergitici (Füzör)



asitin ergime sıcaklığı olan 197 °C'nin altına düşülmemesi ve aynı anda ürinde bozunmalara sebep olacak sıcaklıklara (230 °C) çıkılmaması gerekmektedir.

Bu noktadaki hassas sıcaklık kontrolü, seperatörde gerçekleştirilecek ayrıştırma işlemi için hayati bir rol oynamaktadır. Aynı şekilde, sıcaklıkta yaşanacak sapmalar da ürün kalitesini (krom sülfat oluşumu vb) ve miktarını etkilemektedir.

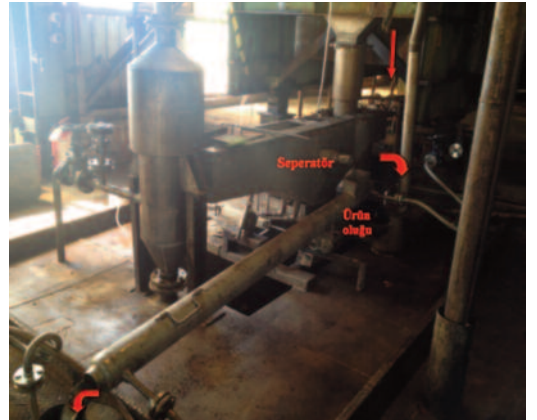
2.3. Ayrıştırma (seperatör)

Ergiticide sıvı hale getirilmiş kromik asit ve sodyum bisülfat karışımı, buhar ceketli seperatörde yoğunluk farkı kullanılarak iki faz halinde ayrıştırılmaktadır. Yoğun olan alttaki faz (kromik asit) seperatörün alt kısmından alınarak, yine buhar ceketli bir oluk vasıtasıyla pullaştırıcıya yönlendirilmektedir.

Üst taraftan alınarak kromik asitten uzaklaştırılan sodyum bisülfat fazı ise, pH'ı ve yoğunluğu ayarlandıktan sonra, üretim hattının devamında sodyum monokromat ile tepkimeye girecek bikromat çözeltisi üretilmek üzere ayrı bir tanka aktarılır.

Sodyum bisülfattan elde edilen düşük krom derişimli sodyum bikromat çözeltisi filtrelenerek içindeki kromikromat safsızlıklarından arındırıldıktan sonra Sodyum Bikromat ünitesine gönderilir.

Resim 3. Seperatör

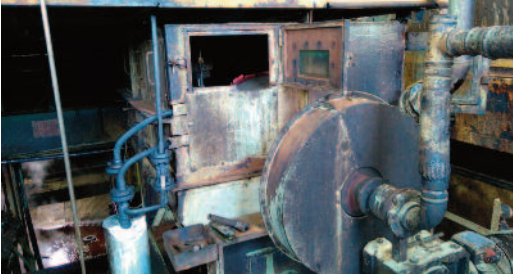


2.4. Pullaştırıcı ve paketlenme

Pullaştırıcı (flaker) temel olarak silindirik bir soğutucudur. Seperatörden buhar ceketli oluk vasıtasıyla pullaştırıcıya aktarılan sıvı kromik asit, sürekli olarak soğutulan silindir yüzey üzerinde donarak (pullaşarak) katı hale gelmektedir. Pul

kromik asit ürünü buradan paketleme bunkerine dökülerek 25'lik, 50'lik ya da 250'lik sızdırmaz sac variller halinde paketlenir.

Resim 4. Pullaştırıcı (Flaker)



Resim 5. Paketleme sistemi



Elde edilen kromik asidin spesifikasyonları Çizelge 1'de yer almaktadır:

Çizelge 1

CrO ₃	Min%	99.7
SO ₄		
1. Kalite	Mak%	0.08
2. Kalite	%	0,09-0,12
3. Kalite	%	0,13-0,15
Çözünmeyen Mad.	Mak.%	0.01
Cl	Mak.%	0.01
Fe	Mak. %	0.01

3. ÖNEMLİ PARAMETRELER

Sodyum bikromat derişimi ile fazla sülfürik asit besleme miktarından, ergitici çalışma sıcaklıklarına kadar pek çok değişkenin etkili olduğu kromik asit üretim sürecine ait birincil önemdeki ve ikincil önemdeki parametreler şu şekilde sıralanabilir:

Birincil önemdekiler;

- Sodyum bikromat derişim salınımı
- Sodyum bikromat debisi
- Sülfürik asit fazlası
- Likit sıcaklığı salınımı
- Ergitici devri

İkincil önemdekiler;

- Kamara sıcaklık değerleri
- Seperatör tasarımı
- Seperatörde kullanılan buhar özellikleri
- ÇŞK vakum değerleri

4. ÇALIŞMA KURGUSU

Yapılan çalışmada esasen kromik asit ürün kalitesini artırmak hedeflenirken, bu işlem temel olarak seperatör veriminin artırılmasına dayandığından, ek getiri olarak da sodyum bisülfatta krom kaybının azaltılması, dolayısıyla üretim kapasitesinin ya da veriminin artırılması da hedeflenmiştir.

Çalışmaya başlangıç aşamasında, çevrimiçi olarak izlenebilirliği en kapsamlı olan ve mekanik anlamda en iyi durumda olan 2.hat pilot olarak seçilmiş, tüm denemeler bu hat üzerinde yürütülmüştür. Seperatörden ürün oluşuna döküştü alınan kromik asit numunelerinde SO₄ (AAS ve ICP-OES metotları ile), seperatörden siklona döküştü alınan sodyum bisülfat numunelerinde ise CrO₃ ve Toplam CrO₃ bakılarak performans takibi yapılmıştır. İlerleyen bölümde verilecek sonuçlar kromik asit ürün içeriği esaslı olacaktır. Sodyum sülfattaki toplam krom içeriğindeki iyileşmenin değerlendirilmesi ise sonuç bölümünde yapılacaktır.

İlk adım olarak, üretim sürecinin alışlageldik parametreleri için tercih edilmekte olan aralıklar tespit edilmiştir. Yakından izlenen sistemin karakteristik özellikleri, yukarıda birincil önemde sıralanan ve çalışma boyunca optimize edilen değişkenler için başlangıç değerleri aşağıda verilmiştir:

- Sodyum bikromat derişimi
% 57-60 Na₂Cr₂O₇ (± %1,5 salınım)
- Sodyum bikromat debisi 1900 kg/saat
- Sülfürik asit fazlası % 20
- Likit sıcaklığı salınımı ± 10 oC
- Ergitici devri 72

Bu parametrelerdeki dalgalanmaların tek başlarına etkileri olduğu gibi bileşik etkileri de olduğu gözlemlendiğinden çalışma, tek seferde bir parametre değiştirilirken diğerleri sabitlenerek yürütülmüştür.

4.1. Mevcut durum

Parametrelerin çalışmaların başlangıcındaki değerleri Çizelge 2'deki gibidir.

Çizelge 2

Sodyum bikromat beslemesi	1900 kg/saat
Sülfürik asit fazlası	~%20
Sodyum bikromat derişim değişimi	± 1,5
Likit sıcaklığı	± 10
Ergitici devri	%72

Yapılan iyileştirme ve denemeler öncesi üründe SO₄ içeriği anlamında ise durum Çizelge 3'teki gibidir.

Çizelge 3

HAT	CP, SO ₄ ppm
Tüm hatlar	800-1100
2.hat,	800-1000

Çizelge 3'teki verilerden anlaşıldığı üzere, 2.hattaki durum (SO₄ salınımı) diğer hatların ortalamasından daha iyidir. 1,3 ve 4 no'lu hatlar bazında 2 no'lu hatta benzer değerler elde edilme ihtimali olmakla beraber, 2 no'lu hat, mekanik durum ve ölçü kontrol anlamında daha iyi durumda olduğu için tercih edilmiştir.

4.2. Deneme ve sonuçlar

Aşağıdaki çizelgelerde ayrıntılı olarak verilen SO₄ sonuçları, her biri orijinal durum değiştirilerek yürütölen ~8 saatlik çalışmalarda toplanmış 10-16 arası kromik asit numunesinde yapılan analizlerin ortalama değerleridir.

4.2.1. Sodyum bikromat debisi

İlk denemede üretim sürecine etkisi net olarak bilinmemekle birlikte, ÇŞK ve ergiticideki tepkime ile seperatördeki ayrışma verimine (kalma süresi üzerinden) etkisi olduğu öngörölen sodyum bikromat beslemesi düşürtölmüştür.

Çizelge 4

Sodyum bikromat beslemesi	1800 kg/saat
Sülfürik asit fazlası	~%20
Sodyum bikromat derişim değişimi	± 1,5
Likit sıcaklığı	± 10
Ergitici devri	%72

İlk deneme üründe SO₄ içeriği Çizelge 5'teki gibidir.

Çizelge 5

HAT	ICP, SO ₄ ppm
Tüm hatlar	-
2.hat,	800-900

Sodyum bikromat beslemesinin düşürtölmömesi ile üretim süreci istikrarı artmış, aynı zamanda üründe kalan SO₄ değerinde iyileşme görölmüştür.

4.2.2. Sülfürik asit fazlası

İkinci adım olarak, üretim sürecine olumsuz etkileri genel anlamda bilinen sülfürik asit fazlası aşağı çekilmiştir.

Çizelge 6

Sodyum bikromat beslemesi	1800 kg/saat
Sülfürik asit fazlası	~%15
Sodyum bikromat derişim değişimi	± 1,5
Likit sıcaklığı	± 10
Ergitici devri	%72

Üründe SO₄ içeriği Çizelge 7'deki gibidir.

Çizelge 7

HAT	ICP, SO ₄ ppm
Tüm hatlar	-
2.hat,	700-800

Sodyum bikromat beslemesinin aşağı çekilmesine ilave olarak sülfürik asit fazlasının da düşürtölmömesi ile ilk denemede yakalan istikrar devam ettirildiği gibi üründe kalan SO₄ değerinde de iyileşme görölmüştür.

4.2.3. Sodyum bikromat derişim değişimi

Üçüncü adımda, üretim süreci istikrarına ve ürün kalitesine önemli etkisi olduğu öngörölen sodyum bikromat çözeltisi derişimindeki salınım aralığı daraltılmıştır.

Bu deneme sırasında, tek tank üzerinden çalışılırken daha sık sıcaklık ve ilave yoğunluk cihazı ile yoğunluk takibi yapılmıştır. Ayrıca, hem çözeltinin hazırlanma aşamasında hem de beslenme aşamasında ilave analizler yapılmıştır.

Çizelge 8

Sodyum bikromat beslemesi	1800 kg/saat
Sülfürik asit fazlası	~%15
Sodyum bikromat derişim değişimi	± 0,5
Likit sıcaklığı	± 10
Ergitici devri	%72

Üründe SO₄ içeriği Çizelge 9'daki gibidir.

Çizelge 9

HAT	ICP, SO ₄ ppm
Tüm hatlar	-
2.hat,	650-750

Sodyum bikromat çözelti derişimindeki salınımın düşürülmesi ile istikrar sürdürülürken SO₄ değerinde bir miktar daha iyileşme sağlamıştır.

4.2.4. Likit sıcaklığı

Dördüncü adımda, ürün kalitesine çok ciddi etkisi olduğu bilinen likit sıcaklığındaki salınım aralığı daraltılmıştır.

Ölçü kontrol cihazları ile yapılan sıcaklık kontrolünün daha hassas yürütülmesi için cihaz ayarları ÖKA birimi nezaretinde değiştirilmiştir. Bu işlem sonunda beklenen iyileşme sağlanmıştır.

Çizelge 10

Sodyum bikromat beslemesi	1800 kg/saat
Sülfürik asit fazlası	~%15
Sodyum bikromat derişim değişimi	± 0,5
Likit sıcaklığı	± 2,5
Ergitici devri	%72

Üründe SO₄ içeriği Çizelge 11'deki gibidir.

Çizelge 11

HAT	ICP, SO ₄ ppm
Tüm hatlar	-
2.hat,	600-700

Likit sıcaklığındaki salınım seperatör verimini doğrudan etkilediğinden hem üründe SO₄ içeriği açısından hem de sodyum bisülfatta kalan krom bileşiklerinin kimyasal yapısı açısından önemli bir değiştir. Ürünün aşırı ısınması (230 oC'ler civarı) durumunda çeşitli krom sülfat bileşikleri

oluşmakta, bunlar sodyum bisülfat fazında kalarak nötralizasyon sürecinde ilave sıkıntılara neden olabilmektedir. Bu nedenle, likit sıcaklığının hassas kontrolü bir kat daha önem taşımaktadır. Çizelge 10'dan da anlaşıldığı üzere, istikrar yine rakamsal olarak korunduğı gibi SO₄ değerinde bir miktar daha iyileşme sağlamıştır.

4.2.5. Likit sıcaklığı

Son adımda, ürün kalitesine etkisi kesin olarak bilinmemekle birlikte, sodyum bikromat beslemesinde olduğı gibi bir fark yaratabileceğı öngörülen ergitici devri değiştirilmiştir.

Çizelge 12

Sodyum bikromat beslemesi	1800 kg/saat
Sülfürik asit fazlası	~%15
Sodyum bikromat derişim değişimi	± 0,5
Likit sıcaklığı	± 2,5
Ergitici devri	%90

Üründe SO₄ içeriği Çizelge 13'teki gibidir.

Çizelge 13

HAT	ICP, SO ₄ ppm
Tüm hatlar	-
2.hat,	580-700

Ergitici devri değişikliği, beklendiğı kadar olmasa da, SO₄ içeriğinde bir miktar daha iyileşme sağlamıştır. Bu son değişkenin, çalışma kurgusu kısmında ikincil önemde olarak sıralanmış değişkenlerle birleşerek bir etki yaratmış olmasından şüphelenilmektedir. Bu şüpheyi gidermek yolunda çalışmalar devam etmektedir.

5. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçların diğer üç üretim hattında da uygulanması ve benzer sonuçlar alınmış olması (Çizelge 14), denemelerin hatta değil üretim sürecine ve kurgusuna özel olduğunun bir kanıtıdır.

Çizelge 14

HAT	ICP, SO ₄ ppm
1.hat,	590-700
2.hat,	580-700
3.hat,	580-700
4.hat,	580-700

Ağırlıklı olarak 580-700 ppm bandına oturmuş gibi görünen sonuçlar, pullaştırma, paketleme sistemine aktarım ve paketleme sürecinden önceki numunelere aittir. Ambalajlı üründen tespit edilen SO₄ içeriği değerlerinin aşağıda, Çizelge 15'te görüleceği üzere, bu bandın bir miktar üzerinde kaldığı görülecektir. Bunun temel nedeni ise ürünün pullaştırma ve paketleme sistemine aktarımı sürecinde de kimi sıkıntılar (ikincil önemde parametreler) bulunmasıdır.

Birincil önemde olarak tanımlanan ve optimize edilen değişkenlerin üretim sürecinde standart çalışma şartı haline getirilmesi sonrasında, ikincil önemde olarak tanımlanmış ancak etkilerinin beklenenden daha kayda değer olduğu görülen değişkenlere özel bir çalışma programlanmıştır.

Çalışma öncesi dönemde %100'ü 800-1100 (*) ppm aralığında çıkan ve maks.1500 ppm (spek aralığı üst sınırı %0,15, bkz. Çizelge 1) olan SO₄ içeriğinde, çalışma sonrası gelinen durum aşağıdaki çizelgede tüm hatlar toplamında özetlenmektedir.

Çizelge 15

Tüm Hatlar ICP, SO ₄ ppm	%
900-1500 ppm arası	7-10
900 ppm ve altı	90-93
800 ppm ve altı, *	80-85
700 ppm ve altı	55-60
600 ppm ve altı	5-7

Tüm hatlar genelinde ortalama değerlerin çalışma başlangıcından bugüne kadarki gelişimi ise aşağıdaki grafikte görülebilir.

Sülfat içeriği, Kromik Asit ünitesinin ilk devreye girdiği yıllarda

dikkatle takip edilmekteyken yıllar içinde pazar talebi doğrultusunda önemini kaybetmiştir. Devam eden süreçte ise tamamen kapasite odaklı bir üretim şekline geçilmiştir.

Yeni kurulan üretim hatlarının sülfat değerlerine bakılmaksızın şekillenmiş olması, bu iyileştirme çalışması süresince ürün kalitesi, üretimin sürekliliği ve kapasite açısından üretim birimini oldukça zorlamıştır. Her gelişmenin bir bedeli olduğu gibi burada da kapasite anlamında kısıtlar/kayıplar ortaya çıkmıştır. Ancak başlatılan ve halen sürdürülmekte olan iyileştirme çalışmaları ile bu sıkıntı da aşılabilecek noktaya gelmek üzeredir.

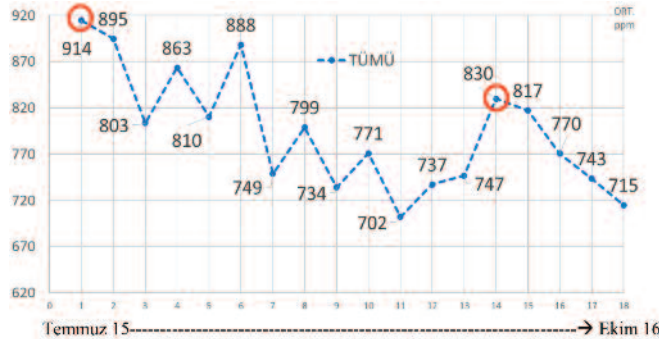
Kurulduğu günden beri kromik asit üretim sürecine etki eden pek çok değişken olduğu bilinmekle birlikte, bu çalışmaya kadar kapsamı bu kadar geniş ve çok sayıda parametre içeren bir iyileştirme yapılamamış olması önemli bir eksiklikti. Bu çalışma ile bu eksiklik giderilerek tekrar düşük sülfatlı üretim için ciddi bir know-how yaratılmış, yaratılamaması halinde kaçınılmaz olarak hayata geçirilmesi zorunlu hale gelecek yüksek maliyetli bir yatırımın ve onun getireceği işletme maliyetinin önüne geçilmiştir.

Pazarlama ve Satış açısından ise gene yüksek sülfat içeriği nedeniyle etkin olarak pay alamadığımız metal kaplama sektöründe var olmanın önü açılmış, mevcut müşterilerimizin ise vaat edilen değerlerde istikrarlı bir ürün ile güveni tekrar kazanılmış olacaktır.

6. KAYNAKLAR

T.D. AVERBUKH, P.G.PAVLOV, Krom Bileşikleri Teknolojisi, Düzeltilmiş İkinci Baskı, Himiya 1973

Grafik 1



(*) Mayıs 16 genel duruş sonrası %46 lik spot kromit kullanımı esnasında kromit orijini kaynaklı 2 aylık bir sıkıntı yaşanmış nedeni tespit edilmiş ve giderilmiştir.

Cutting Of Glass



Christoph Hermanns
MDI Advanced Processing Gmb
christoph.hermanns@mdi-ap.com

Dr. Christoph Hermanns graduated from “Studies in Mechanical Engineering” at RWTH Aachen in 1989 and PhD at RWTH Aachen in 1995. He worked as a Laser Systems Manager, C. Behrens AG, Alfeld / Leine from 1995 to 1997 then worked as a Manager at SCHOTT Advanced Processing, Mainz, from 1997 to 2005. He began to work in 2005 as Technical Director MDI SCHOTT Advanced Processing GmbH, Mainz and continue as Managing Director at the same company. Furthermore he has been working as Chairman of the Supervisory Board Laser- und Medizin-Technologie GmbH at Berlin since 2013.

ABSTRACT

The presentation shows various cutting methods for glass from early times to today.

Various cutting methods which are in industrial use today are explained.

Especially newest developments in laser based processing technologies are presented.

Keywords: *Cutting of glass, wheel cut, laser cut*

Femtosaniye Fiber Lazer İle Cam Mukavemetinin Arttırılması



Türkey Yıldız¹, Dadal Arıburnu¹, İlkay Sökmen², Selen Erkan², Cevher Tol¹

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Cam Özellikleri Müdürlüğü

²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Yüzey Teknolojileri Müdürlüğü

tyildiz@sisecam.com
dariburnu@sisecam.com
isokmen@sisecam.com
serkan@sisecam.com
ctol@sisecam.com

Türkey Yıldız, 1984 yılında İstanbul'da doğdum. 2007 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü lisans eğitimimi; 2011 yılında da Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü yüksek lisans eğitimimi tamamladım. Şubat 2012'den beri Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'nde Cam Özellikleri Müdürlüğü'nde Araştırmacı olarak çalışmaktayım.

ÖZET

Camın kırılma dayanıklılığı, cam yüzeyindeki mikro-çatlaklar tarafından tanımlanır ve cam mukavemeti de çekme gerilimi altındaki mikro-çatlakların yoğunluğuna ve ilerlemesine bağlıdır. Cam mukavemetinin arttırılması için kullanılan geleneksel yaklaşımlar, uzun süreli bir ısıtma işlemi süresine gerek duyarlar ve sürecin sonunda kontrollü bir basma derinliği elde etmek zorluk yaratabilir. Alternatif olarak ortaya konan femtosaniye lazer ile camın mukavemetlendirilmesi süreci, ısıtma işlemi içermeyen ve ısıtma etkilerinden bağımsız olarak basma derinliğinin kontrolünü sağlayan ve lazer odak bölgesinde kalıcı yapısal değişime yol açan bir süreçtir. Söz konusu süreç, femtosaniye lazer ışınımı ile odak bölgesinde bölgesel kompozisyon farkları oluşturulmasını ve kırılma indisi gibi fiziksel özelliklerin değiştirilerek mikro-çatlak ilerlemesinin önüne geçilmesini içine almaktadır. Dolayısıyla, oluşan femtosaniye lazer ışınımı ile oluşturulan heterojen faz belirleyicidir.

Deneysel çalışmalarda; morfolojik, kompozisyonel, yapısal ve optik değişimler, WLI, SEM-EDS, FTIR ve elipsometre gibi gelişmiş teknikler kullanılarak incelenmiştir. Femtosaniye fiber lazer kullanılarak ve uygun lazer parametreleri kullanılarak %50'ye varan düzeyde mekanik mukavemet artışı elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Camın mukavemetlendirilmesi, fiber lazer, femtosaniye, yüzey karakterizasyonu

1 GİRİŞ

Camın kırılma dayanıklılığı, cam yüzeyindeki mikro-çatlaklar tarafından meydana gelmekte olup cam mukavemeti de çekme gerilimi altındaki mikro-çatlakların yoğunluğuna ve ilerlemesine bağlıdır. Isıl ve kimyasal temperleme gibi geleneksel yöntemler, mekanik ve ısıtma etkilerine karşı camın mukavim olmasını sağlayan cam kalınlığı boyunca uniform basma ve çekme gerilmesi yaratmayı temel almaktadır [1]. Fakat her iki yaklaşım da uzun süreli bir ısıtma işlemi süresine gerek duyarlar ve sürecin sonunda kontrollü bir basma derinliği elde etmek zorluk yaratabilmektedir.

Konu ile ilgili ilk yayınlarda femtosaniye lazer atmaları ile cam içerisinde bölgesel kalıcı kırılma indisi değişimi olabildiği gözlenmiş ve Ti-safir femtosaniye lazerin bu işlemlerde kullanılabilceği anlaşılmıştır [2, 3].

*Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:178-182
©Şişecam*

Lazer-malzeme etkileşimi malzemede kalıcı değişimlere yol açan lineer olmayan bir işlemdir. Lazer ile işlem görmüş malzemeler morfoloji ve kırma indisi değişimi gibi çok farklı özelliklerde işlem görmemiş malzemeden değişiklikler göstermektedir [4]. Femtosaniye lazer ile saydam malzemelerin modifikasyonuna ait mekanizma ve teknikler ilgili yayınlarda detaylı olarak incelenmiştir [5]. Son on yıllık zaman zarfında, daha hafif ve daha ince camlara olan ilgili ile birlikte camların mekanik mukavemetinin artırılmasına ilişkin istekler de artmıştır. Bu nedenle, cam mukavemetinin artırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmış ve özellikle mikro çatlakların ilerlemesini engelleyerek camın mukavemetlendirilmesini temel alan femtosaniye ile camların işlenmesi gibi yenilikçi yöntemlere ilgi artmıştır. Lazer ile işlemede camın kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişim olmakta ve böylece Ti-safir femtosaniye lazer ile camda heterojen bölgeler oluşturulmaktadır [6, 7, 8]. Cam ve cam seramiklerde lazer ile mukavemetlendirme çalışmaları gerçekleştirilmiş, artık gerilim ve kırılma tokluğu arasında ilişkiden de yola çıkarak mekanizmayı anlamak için çalışmalar yapılmıştır [9]. Femtosaniye lazerin oldukça geniş uygulama alanlarının bir parçası olarak yüzey özellikleri ve değişiminden de yola çıkılarak, femtosaniye lazer atmaları ile yeni yüzeylerin oluşumu hakkında çalışılmaktadır [10].

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Femtosaniye lazer ile camın işlenmesi

Femtosaniye lazer ile işlemede 1037 nm dalga boyunda (Flas-PrecisionMark, Fiberlast), 200 khz tekrar frekansında ve 5 µJ ye kadar enerjili bir femtosaniye fiber lazer (ytterbium doped) kullanılmıştır. Lazerin atma periyodu ise 270 fs. Femtosaniye lazer ışını objektif vasıtasıyla soda kireç cam numunesine (50 mm. x 10 mm x 2.2 mm, Şişecam) odaklanmıştır. Numunenin hareketi ve konumlandırılması XYZ eksenlerinde hareket eden motorize bir tabla vasıtasıyla sağlanmıştır. Lazer ışınının odak derinliği 100-500 µm aralığında olup çizgisel atmaların sıklığı 100 µm ve tarama hızı 50 mm/sn-500 mm/sn olarak seçilmiştir. Femtosaniye fiber lazer düşük enerji- yüksek tekrar frekansıyla çalışarak çizgisel şekilli heterojen faz oluşumu

gerçekleştirmiştir.

2.2 Mekanik mukavemet deneyleri

Lazer ile işlenmiş ve işlenmemiş camlarda 4 noktadan bükme testi (Instron 3366) yapılarak lazer işleminin mekanik mukavemet üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yükleme hızı 0.4 mm/dk seçilerek tekrarlanabilirlik açısından tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Bu çerçevede, belirlenmiş test parametreleriyle hazırlanmış numunelere ilişkin olarak yük altında dayanım değerleri bulunmuş ve karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılmıştır.

2.3 Karakterizasyon

Lazer işleminin etkisini görmek amacıyla dört farklı parametre ile işlem görmüş 2.2 mm kalınlığındaki soda kireç camları üzerinde yüzey karakterizasyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 1). Lazerin cam altındaki nüfuz etkisini görmek, kimyasal kompozisyon ve yapısal değişimleri belirlemek amacıyla lazer ışını, yüzeye ve yüzey altına odaklanarak numuneler hazırlanmıştır.

Yüzey morfolojisindeki değişimleri belirlemek amacıyla Beyaz Işık İnterferometre (WLI, Contour GT-K1, Bruker) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, JEOL 6360), kimyasal kompozisyonundaki değişimler için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX, EDS analyser NORAN) tekniği kullanılmıştır. İşlem görmemiş 2.2 mm kalınlığındaki soda kireç camı ile D numunesinin kırma indisi değerleri Elipsometrik analiz ile belirlenmiştir (Sentech SE 800). Numunelerin silika ağ yapısında değişiklik olup olmadığını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR, Bruker Hyperion 3000) tekniği kullanılmıştır.

3 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1 Femtosaniye Lazer Kullanımı

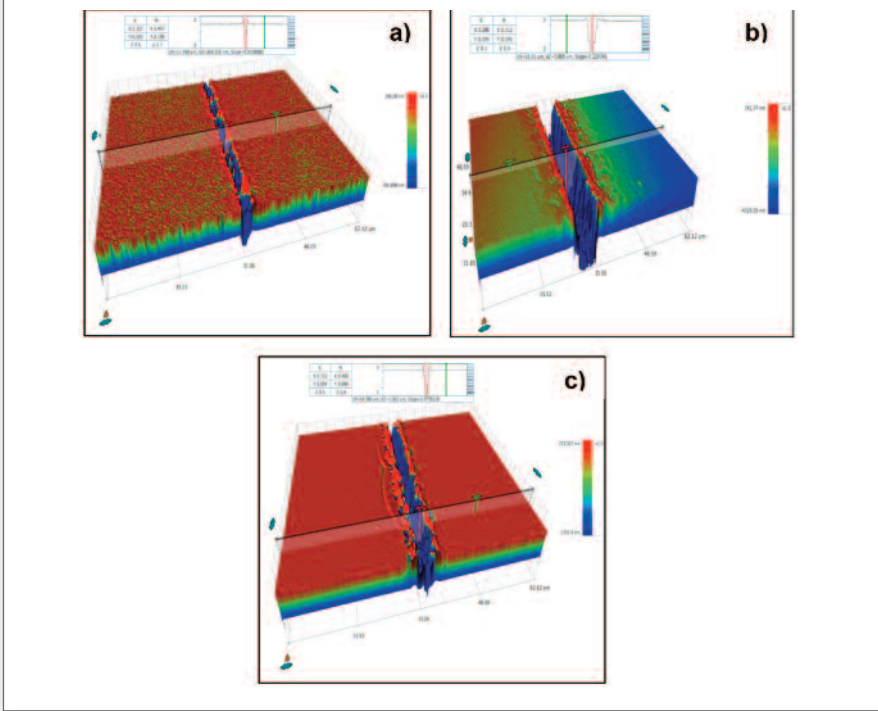
Cam mukavemetini artırma işlemleri süresince atma enerjisi, odak derinliği, tarama hızı ve çizgiler arası mesafe değişkenlerinde en uygun şartları bulabilmek için çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır. Bu denemeler süresince ise atma

Tablo 1. Numune tanımları

	Atma enerjisi, µJ	Tarama hızı, mm/sec	Çizgiler arası mesafe, mm
Numune A, yüzeye odaklanmış	3.5	400	0.05
Numune B, yüzeye odaklanmış	3.5	150	0.05
Numune C, yüzeye odaklanmış	5	400	0.05
Numune D, yüzey altına odaklanmış	5	100	0.005

Tablo 2. Dört noktadan bükme test sonuçları

	Atma enerjisi, μJ	Odak derinliği, μm	Tarama hızı, mm/sn	Çizgiler arası mesafe, mm	Mukavemet artış değeri, %
Set 1	3.5	340	150	0.03	35
Set 2	2.0	300	150	0.02	40
Set 3	1.0	300	150	0.003	50

Şekil 1. WLI görüntüleri: a) Numune a, b) Numune B, c) Numune C

süresi ve atma frekansı sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalarındaki nihai hedef, 4 noktadan bükme test metodu ile yapılan mukavemet ölçüm sonuçlarında belirgin bir artış elde edebilmektir. Tablo 2’de mukavemet artışının gelişimini görebilmek için üç adet deney setine ait sonuçlar paylaşılmaktadır. Optimizasyon çalışmaları ve deneysel parametrelerin düzenlenmesi ile camın mukavemetinde % 50’ye varan artış sağlanmıştır.

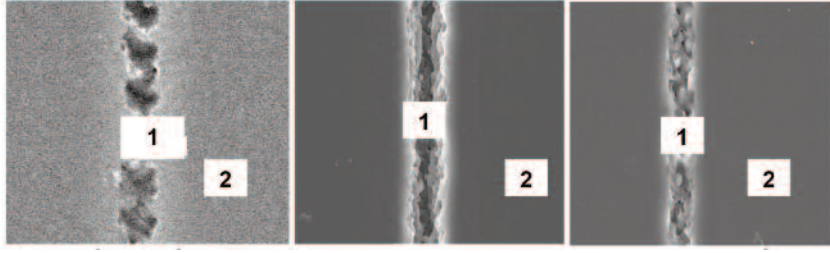
3.2. Karakterizasyon

3.2.1. Yüzey Morfolojisi, yapısı ve kimyasal kompozisyonu
Yüzey morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu Beyaz Işık İnterferometre (WLI), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Lazer işleminin, numunelerin silika ağ yapısında değişiklik oluşturup oluşturmadığını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi (FTIR) tekniği kullanılmıştır.

Numunelerdeki krater derinlik profillerine ait WLI ölçümleri Şekil 1a-1c’de verilmektedir. Aynı tarama hızında, artan atma enerjisi ile birlikte yaklaşık $1 \mu\text{m}$ derinlikte kraterler elde edilirken (Numune C, Şekil 1c), daha düşük atma enerjisi ile derinliği nispeten daha az olan yaklaşık 265 nm derinlikte kraterler cam yüzeyinde gözlenmiştir (Numune A, Şekil 1a). Diğer yandan aynı atma enerjisinde daha yavaş tarama hızında en derin krater oluşumu $3.9 \mu\text{m}$ derinlikte olup (Numune B, Şekil 1b), tarama hızı arttıkça oluşan kraterlerin derinliği de azalmıştır (Numune A, Şekil 1a). Burada dikkati çeken sonuç; femtosaniye lazer işlem derinliğinin, atma enerjisi ve tarama hızı ile kontrol edilebilir olduğudur.

Numune A, B ve C’nin lazerle işlenmiş (1) ve işlenmemiş (2) bölgelerinin SEM görüntüleri (Şekil 2) ve EDX kimyasal analizleri (Tablo 3) karşılaştırılmıştır. Lazerle işlenmiş bölgede, kalsiyum (Ca) zenginleşmesi ve sodyum (Na) fakirleşmesi gözlenmiştir. Farklar özellikle daha düşük tarama hızına sahip

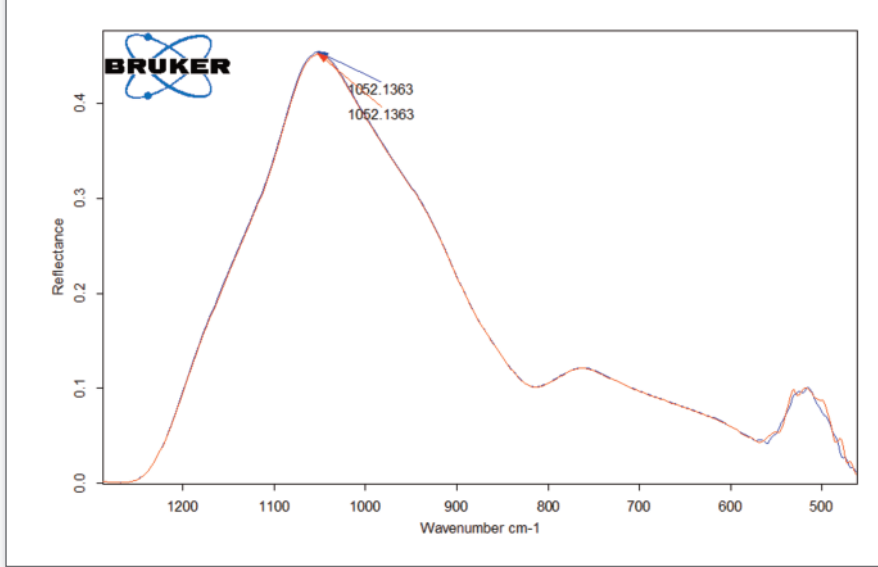
Şekil 2. SEM görüntüleri: a) Numune A, b) Numune B, c) Numune C.



Tablo 3. EDX kimyasal analizleri: Lazerle işlenmiş bölge (1) ve işlenmemiş bölge (2)

Oksitler, wt%	Numune A		Numune B		Numune C	
	1	2	1	2	1	2
Na ₂ O	8.6	10.4	6.5	10.8	7.3	10.8
MgO	4.0	4.1	2.6	3.9	3.0	3.9
Al ₂ O ₃	0.9	1.0	0.8	1.0	0.8	1.0
SiO ₂	76.3	74.4	73.3	74.5	74.8	74.8
CaO	10.2	9.8	16.8	9.8	13.9	9.5

Şekil 3. Lazerle işlenmiş (kırmızı) ve işlenmemiş (mavi) numunelerin IR spektrumu



B numunesi için oldukça belirgindir. Na ve Ca iyonları cam yapısı içerisinde mobil olup iki iyonun da lazer ile işlenmiş bölgeye cam yapıdan yüzeye doğru nüfuz ettiği düşünülmektedir. Ayrıca işlem sırasında Na iyonlarının buharlaşması da olasılık dahilindedir.

Mekanik ölçümlerde kullanılan numunelerde yüzey altı işlenmiş olduğundan, Na iyonlarının buharlaşması beklenmemekle birlikte, iyonların yer değiştirmesi veya silika

yapının bozulması (bağların kopması) cam yapısı içerisinde olabilmektedir. Tarama hızı ve atma enerjisinin değişimi ile lazer işlem derinliğinin kontrol edilebildiği WLI görüntüleriyle açık şekilde anlaşılmaktadır.

FTIR tekniği, cam yüzeyinde gerçekleşen yapısal değişiklikleri incelemek amacıyla çok sık kullanılmaktadır [11, 12 ,13]. Bu amaçla ~1050-1060 cm⁻¹ ve ~940-960 cm⁻¹ civarında gözlenen sırasıyla Si-O-Si asimetrik gerilmesine ve Si-O gerilmesine

(köprü yapmamış oksijen) ait olan bantların pik pozisyonları incelenmiştir. Cam numunesinin IR spektrumunda sadece ~1050-1060 cm⁻¹ civarında olan Si-O-Si asimetrik gerilmesine ait olan bant gözlenmiştir. ~940-960 cm⁻¹ civarında gözlenen Si-O gerilmesine ait olan bant, ~1050-1060 cm⁻¹ civarında gözlenen Si-O-Si asimetrik gerilme bandı ile örtüşmesi nedeniyle spektrumda belirgin bir şekilde gözlenmemiştir. Silika ağ yapının parçalanması durumunda ise ~940-960 cm⁻¹ civarında gözlenen Si-O gerilmesine ait olan bant spektrumda omuz verir. D numunesinin yüzey altı, FTIR tekniği kullanılarak, yüksek enerjide ve düşük tarama hızında lazer ile işlenmiş ve camın işlem görmemiş bölgesi ile karşılaştırılmıştır. Her iki bölge için Si-O-Si asimetrik gerilme bandı 1052 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenmiştir (Şekil 3). Bu sonuç bize silika ağ yapının bozulmadığını göstermektedir.

3.2.2. Kıрма indisi değişimi

Tüm elipsometrik ölçümler 50° ve 70° geliş açılarında gerçekleştirilmiş, elde edilen deneysel veriler 300-850 nm dalgaboyu aralığında Cauchy optik modeli ile fit edilmiştir. Fit sonuçlarından, Numune C ve işlem görmemiş cam numunesinin 589 nm'deki kırma indisleri sırasıyla 1.5280 ve 1.5260 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle lazer ile işlenmiş bölgede heterojen faz oluşumuyla birlikte kırma indisinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Atma enerjisi, odak derinliği, tarama hızı ve çizgiler arası mesafenin tasarlanan femtosaniye lazerde en önemli parametreler olduğu anlaşılmıştır. Mekanik dayanımda %50'ye varan önemli bir artış elde edilmiştir. Yüzey karakterizasyonu çalışmaları ile değişen atma enerjisi ve tarama hızlarının fiber lazerin nüfuz derinliği üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. Lazer ile işlenmiş bölgede kalsiyum zenginleşmesi ve sodyum fakirleşmesi gözlenirken, cam yüzeyinin altındaki lazerle işlenen bölgede ise silika yapının bozulmadığı görülmüştür.

Lazer ile işlenmiş bölgede heterojen faz oluşumuyla birlikte kırma indisinde artış meydana geldiği ve bunun sonucu olarak da mekanik mukavemette artış olduğu belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

1. Gulati, S. T. 1997, Frangibility of Tempered Soda-Lime Glass Sheet, GPD Conference, Tampere.
2. Davis, K.M., Miura, K., Sugimoto, N., Hirao, K. 1996, Writing waveguides in glass with a femtosecond laser, Opt. Lett., Vol.21, pp.1729.
3. Miura, K., Qiu, J.R., Inouye, H., Mitsuyu, T., Hirao, K. 1997, Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser, Appl. Phys. Lett., Vol.71, pp.3329.
4. Krol, D.M. 2008, Femtosecond laser modification of glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.359, pp.416-424.
5. Itoh, K., Watanabe, W., Nolte, S., Schaffer, C.B. 2006, Ultrafast Processes for Bulk Modification of Transparent Materials, MRS Bulletin, Vol.31, pp.620-625.
6. Iwano, T., Tanaka, S., Hirao, K. 2004, Effect of femtosecond laser irradiation conditions on strength improvement of the soda lime silicate glass, XX. ICG Congress, Kyoto, Japan.
7. Tamon, H., et.al. 2004, Strengthening Technique of High Strain Point Glass by Femtosecond Laser Irradiation, XX. ICG Congress, Kyoto, Japan.
8. Tahara, M., et.al. 2004, Mechanical Properties of the Glass Strengthened by Femtosecond Laser Irradiation, XX. ICG Congress, Kyoto, Japan.
9. Borelli, N., et.al. 2008, Glass Strengthening with an Ultrafast Laser, ICALEO Congress Proceedings.
10. Ahsan, S., et.al. 2013, Formation of superhydrophobic soda-lime glass surface using femtosecond laser pulses, Applied Surface Science, Vol.265, pp.784-789.
11. Clark, D.E., et.al. 2007, Use of FTIR reflectance spectroscopy to monitor corrosion mechanisms on glass surfaces, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 353, pp.2667-2674.
12. Tomozowa, M., et.al. 1997, IR reflection spectroscopy of a soda-lime glass surface during ion-exchange, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.222, pp.125-130.
13. Amma, S., et.al. 2015, Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.428, pp.189-196.

Nanosaniye Atımlı Yakın Kızılötesi Fiber Lazerler İle Otomobil Camlarında Emaye Baskı Öncesi İnce Film Kaplamaların Ablasyonu



**Osman Burak Okan¹,
Behiç Kerem Gören²,
Emre Yağcı³, Göktuğ Kuş⁴,
Ali Şekerli⁴**

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Kaplama Teknolojileri Direktörlüğü

²Şişecam Topluluğu, Düzcamlar Grup Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü

³Fiberlast A.Ş.

⁴Şişecam Topluluğu, Düzcamlar Grup Başkanlığı, Otomotiv Camları Başkan Yardımcılığı

buokan@siseecam.com

kgoren@siseecam.com

emre.yagci@fiberlast.com.tr

gkus@siseecam.com

asekerli@siseecam.com

Teknik Bülten (Mart 2017):

Cilt:46, Sayı:1(230), sy:183

©Şişecam

Osman Burak Okan Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği programından 2004 yılında lisans derecesini almış ve aynı zamanda Fizik yandal programını tamamlamıştır. 2005 yılında Sabancı Üniversitesi'nden, 2008 yılında ise ABD'de Massachusetts Institute of Technology (MIT) den Malzeme Bilimi ve Mühendisliği alanında yüksek lisans dereceleri almıştır. Son olarak 2013 yılında Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) den 2013 yılında yine Malzeme Bilimi ve Mühendisliği alanında doktora derecesini almış ve doktora sırasında bir akademik dönem Corning Araştırma Merkezi'nde çalışmıştır. Mayıs 2015 tarihine kadar Teknopark İstanbul'da İstanbul Teknik Üniversitesi ve Era Metalurji ortaklığında elektrolitik metal kaplamalar üzerine bir projeyi AR-GE mühendisi ve Teknopark birim sorumlusu olarak yürütmüştür. Şişecam bünyesinde katılmadan önce Temmuz 2015-Nisan 2016 tarihleri arasında United Endüstriyel Elmaslar şirketi bünyesinde sol-gel tabanlı fonksiyonel kaplamaların üretimi ve geliştirilmesinden sorumlu AR-GE mühendisi olarak çalışmıştır. Nisan 2016 tarihinden itibaren Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi bünyesindeki Kaplama Teknolojileri Direktörlüğünde Uzman Araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

ÖZET

Yeni nesil otomobil camlarında ısı ve güneş kontrolü için düşük emisivite değerlerine sahip ince film kaplamalar bulunmaktadır. Camların dış kenarlarına uygulanmakta olan emaye katman ile cam arasında yüksek bir ara yüzey mukavemetinin sağlanması için emaye uygulanacak bölgelerden söz konusu ince film kaplamaların kaldırılması ve böylece emaye baskının çıplak cam yüzeyine uygulanması gerekmektedir. Bu noktada yakın kızılötesi lazerler, hassas odaklanma ve kalibrasyon ihtiyacı duymamaları ve cam ile etkileşime girmemeleri sebebi ile diğer lazer sistemlerine göre avantajlar sunmaktadır. Öte yandan lazer ablasyon yöntemi, mümkün kıldığı yüksek yüzey kalitesi ve lazer ışık kaynaklarının kaplama ile doğrudan temas olmadan seri şekilde çalışabilmeleri ile de mekanik olarak yapılan sıyırma işlemlerine göre operasyonel üstünlük ve işleme esnekliği sağlamaktadır. Bu çalışmada nanosaniye atımlı fiber lazerler ile sistematik olarak ilerleme hızı, atım tekrarlama frekansı ve atım enerjisi parametreleri değiştirilerek Şişecam ürün gamındaki kaplamalı ürünler üzerinde meydana gelen ablasyon hasarları incelenmektedir. Proje dahilinde lazere maruz kalmış hasarlı yüzeyler mikro düzeyde elektron mikroskobu ve beyaz ışık girişimi yöntemleri ile karakterize edilmekte ve bu bölgelerdeki kompozisyon değişiklikleri de EDS yöntemi ile gözlenmektedir. Son olarak lazere maruz bırakılmış camlar makro düzeyde 280-2500 nm dalgaboyları arasında yapılan spektrofotometrik ölçümler kullanılarak ham cam örneklerle karşılaştırılmaktadır. Emaye baskı öncesi farklı katman yapılarındaki kaplamaların etkili bir şekilde kaldırılmaları için gereken minimum birim alan başına atım enerjisi (J/m²) değerleri belirlenmekte ve lazer ablasyon yönteminin potansiyel otomobil camı uygulamaları tartışılmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Fiber lazerler, lazer ablasyon yöntemi, ince film kaplamalar

Farklı Temizleme Süreçlerinin Cam Yüzeyine Etkileri



**Tuncay Turutoğlu¹,
Lukas Simurka¹, Kira Rosanova²,
İlkay Sökmen¹**

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı,
Yüzey Teknolojileri Müdürlüğü
Fraunhofer Institut für
Fertigungstechnik und Angewandte
Materialforschung IFAM
tturutoglu@sisecam.com
lsimurka@sisecam.com.tr
kira.tsyganenko@ifam.fraunhofer.de
isokmen@sisecam.com.tr

Tuncay Turutoğlu İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde 2001 yılında lisans eğitimini tamamladı. Yüksek lisans ve doktora derecelerini İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği programından 2003 ve 2013 yıllarında aldı. 2008 yılında Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. (Şişecam) Bilim ve Teknoloji Merkezi göreve başlamış olup, uzman araştırmacı olarak görevine devam etmektedir. Dr. Turutoğlu'nun araştırma konuları cam yüzeyi ve cam yüzeyine yapılan kaplamaların yapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinin karakterizasyonu ve üretim parametrelerinin bu özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

ÖZET

Cam yüzeyi, kaplamalı düzcam ürünlerinde kaplamanın ömrünü ve performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Cam yüzeyinin temizlemesi ve kaplamaya uygun hale getirilmesi için birçok alternatif yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada, demineralize su ile yıkama, CO₂ kar, basınçlı hava, lazer, atmosferik basınç plazma, düşük basınç plazma esaslı temizleme süreçlerinin cam yüzeyine ve manyetik sıçratma yöntemi ile cam yüzeyine biriktirilen SiOxNy kaplamaya olan etkileri incelenmiştir. Cam yüzeyinde bulunan kirlilikleri uzaklaştırma açısından, demineralize su ile yıkama ve CO₂ kar esaslı temizleme süreçlerinin en etkin sonucu verdiği belirlenmiştir. Diğer temizleme süreçleri demineralize su ile ön-yıkama gerektirmektedir. Cam yüzey özellikleri açısından, atmosferik basınç plazma ve düşük basınç plazma ile temizleme süreçlerinin cam yüzey enerjisini arttırdığı, alkali açısından daha fakir bir cam yüzeyi oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, atmosferik basınç plazma yöntemi ile temizlenen cam yüzeyinde köprü yapmamış oksijen bağ sayısı azalmaktadır. Temizleme süreçlerinin SiOxNy kaplama üzerindeki etkileri incelendiğinde, atmosferik basınç plazma ile temizleme süreci sonrasında, camdan kaplamaya yayılan Na miktarının en az ve çözülme dayanımının en yüksek olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Cam, yüzey, temizleme, demineralize su, CO₂ kar, basınçlı hava, lazer, atmosferik basınç plazma, düşük basınç plazma, kaplama, manyetik sıçratma, SiOxNy

Analysis Of Multi-Layered Coatings With X-Ray Reflectivity



Tomas Roch

Comenius University in Bratislava,
Department of Experimental Physics,
Faculty of Mathematics Physics and
Informatics
roch@fmph.uniba.sk

Tomas Roch In 1998 Tomas Roch received his Masters degree in Physics from the Brock University, Canada. After receiving his "Dr.techn." (Ph.D.) degree from Johannes Kepler University in Linz, Austria in 2002, he conducted research as a postdoctoral fellow at the Technical University Vienna.

In 2006 he joined Department of experimental Physics, at the Comenius University as a research fellow and in March 2013 completed his habilitation in Physics.

Structural analysis of thin films by X-ray diffraction and scattering methods are his primary research techniques. He is participating in development of metal oxide thin film gas sensors, in basic research of novel superconductors and hard coatings for engineering industry.

ABSTRACT

Glass industry commonly employs surface coatings for protection and modification of mechanical, optical, or chemical properties. Innovations in material and process technologies allow implementation of very sophisticated multilayer design concepts for specific usage or functionality. Very often driven not only by material savings the thin layers thicknesses drop down to nanometer range. X-ray reflectivity (XRR) can provide nondestructively reliable feedback analysis for such fabrication processes. Elastic scattering of X-rays on electrons in atoms is conducted without diffraction effects, therefore it is suitable also for amorphous smooth layered materials. In comparison to scanning probe microscopy XRR gives in addition information on buried layers, their thicknesses, mass density and interface roughness. Specular XRR is nowadays rather routine technique, easily employed in any laboratory X-ray diffractometer.

The presentation will introduce XRR method, its benefits and limitations. We will give an overview on the current status of the technique. Presented examples will illustrate XRR performance and analysis procedures with emphases on coatings on glass. We are able to estimate the multilayer stack thicknesses, roughness and mass density of constituent layers. The interpretation of measured data is not straightforward and requires tools employing Fourier analysis, simulations using models and fitting capabilities. In addition to most often employed specular reflectivity, off- specular diffuse scattering can be used to analyze vertical replication and statistical lateral distribution of interface roughness. Latest developments include in-situ analysis of non-ambient processes.

Keywords: *Multilayer, thin films, coatings, characterization techniques, X-ray reflectivity*

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:185
©Şişecam

Cam Üzerinde Büyütülen İnce Film Kaplamaların GI-XRD Ve XRR Yöntemleri İle Karakterizasyonu



**Sinem Eraslan Avcıoğlu¹,
Ahmet Melih Üstün¹, Öcal Tuna²**

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Analiz ve Destek Hizmetleri Direktörlüğü
²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Kaplama Teknolojileri Direktörlüğü
seraslan@sisecam.com
melustun@sisecam.com
otuna@sisecam.com

Sinem Eraslan İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinden 2008 yılında Lisans, 2010 yılında Yüksek Lisans ve 2015 yılında Doktora derecelerini almıştır. 2009-2014 yılları arasında Cam Araştırma Merkezi'nin farklı araştırma projeleri kapsamında çeşitli görevler alan Eraslan 2016 yılı Ocak ayı itibarı ile Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'nde çalışmaya başlamıştır. Görev yapmakta olduğu Analiz ve Destek Hizmetleri Direktörlüğü'nde araştırmalarını, ince film kaplamaların karakterizasyonu ve cam şekillendirilmede kullanılan kalıp malzemelerinin iyileştirilmesi konuları ağırlıklı sürdürmektedir.

ÖZET

X ışını kırınımı (XRD), malzemelerin yapısındaki kristalin fazların kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanan bir karakterizasyon tekniğidir. Analiz edilecek ince film malzemelerin yüzeyi referans alınarak düşük dereceli (0-1°) sabit bir giriş açısının kullanıldığı grazing incidence (GI-XRD) geometrisinde; numune üzerine gönderilen X ışını, difraksiyon esnasında altlık malzemeden olabildiğince az etkilenerek yüzey bölgesi hakkında daha hassas ve detaylı bilgi alınır.

Bir numune üzerine X ışını gönderildiğinde kırınımın yanı sıra yansıma da gerçekleşir. X-ışını Reflektometre (XRR) yönteminde ise yansıyan bu X ışınları temel alınarak bir reflektometre patemi oluşturulur. Uygun konfigürasyon kullanılarak yapılan GI-XRD ve XRR ölçümleri ile ince filmlerde tane boyutu, gerilme, tekstür, kaplama kalınlığı, kaplama yoğunluğu ve yüzey pürüzlülüğü gibi veriler analiz edilebilir.

Bu çalışmada, cam üzerinde büyütülen farklı nitelikteki kaplamaların kristalin yapı özellikleri GI-XRD ve XRR yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Camda solar ve enerji kontrol uygulamalarında kullanılan kaplama örneklerinin elde edilmesi sırasında kullanılan güç, ısı işlem sıcaklığı ve ısı işlem süresi gibi parametre değişikliklerinin kristal yapı üzerinde meydana getirdiği değişiklikler GI-XRD analizleri sonucunda ortaya konulmuş ve farklı kaplamalar üzerinden örneklendirilmiştir. Tek ve çok katmanlı kaplamaların XRR analizleri sonucunda elde edilen veriler, profilometre ve elipsometre ölçümleri ile karşılaştırılarak, katman kalınlığı, yoğunluğu ve pürüzlülük gibi değerlerin doğrulanabilir şekilde elde edilmesi kapsamında detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: X ışını kırınımı (XRD), grazing incidence (GI-XRD), X-ışını reflektometre (XRR), ince film kaplamalar, karakterizasyon

1. GİRİŞ

Isı ve güneş kontrol uygulamaları kapsamında cam üzerinde çeşitli ince filmlerin

büyütülmesi düzcam sektörü açısından son derece yaygın bir uygulamadır. Kalınlığı genellikle mikron altı mertebelerde olan bu ince filmler fiziksel buhar biriktirme, atmosferik sprey piroliz, soljel, spin coating vb. çeşitli kaplama uygulamaları kullanılarak elde edilirler. İnce film uygulamalarının temel amacı cama çeşitli fonksiyonlar kazandırmaktır.

X ışınları teknikleri malzemelerin karakterizasyonunda son derece yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Yoğun bir X ışını demetinin düzenli atom gruplarından oluşan kristal bir yapı üzerine gönderilmesi sonucunda malzeme üzerinde genel saçınımlar oluşur ve saçınım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkilerler. Dalgalar arasındaki etkileşim birbirini sönmüleyici nitelikte olabileceği gibi, birbirini kuvvetlendiren yani yapıcı özellikte de olabilir. Kırınım olayı, atom düzlemlerinden yansıyan ışınların yapıcı girişimi sonucunda oluşur. Bragg Yasası'na göre gerçekleşen kırınımlar, kristalin malzemelerin tanımlanmasında kullanılır [1,2].

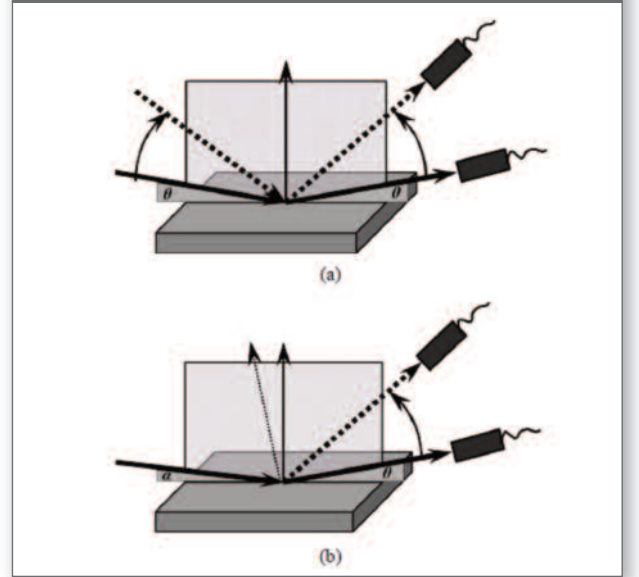
2. GRAZING INCIDENCE XRD (GI-XRD)

XRD ölçümleri sırasında geleneksel olarak kullanılan yöntem Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$) geometrisidir. Bu geometride X ışınının malzemeye giriş açısı ile difrakte olan ışının malzeme yüzeyi ile yaptığı açı birbirine eşittir. İnce filmlerin XRD ölçümleri sırasında geleneksel Bragg Brentano geometrisi kullanılan durumlarda x ışınlarının altlık malzeme ile etkileşimi analiz edilmek istenen ince film tabakasından çok daha yoğun şekilde

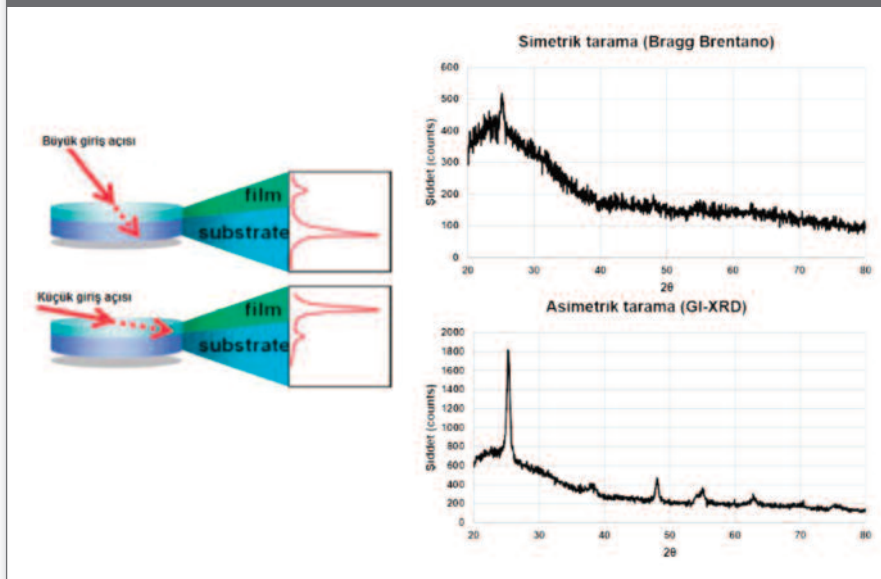
gerçekleşir. Bunun nedeni Bragg Brentano geometrisinde gerçekleşen simetrik tarama esnasında x ışınlarının malzeme üzerine değişken ve büyük giriş açıları ile düşmesidir. Bu durumda x ışınlarının etkileşiminin büyük bir kısmı taban malzeme içerisinde gerçekleşir [2].

Taban malzemeden gelen bu şiddetli sinyalleri engelleyerek ince filmin kendisinden daha yüksek sinyal almak için yapılması gereken, X ışınının giriş açısını düşük derecelerde ($0-1^\circ$) sabitlemektir. Grazing Incidence XRD (GI-XRD) ismi ile

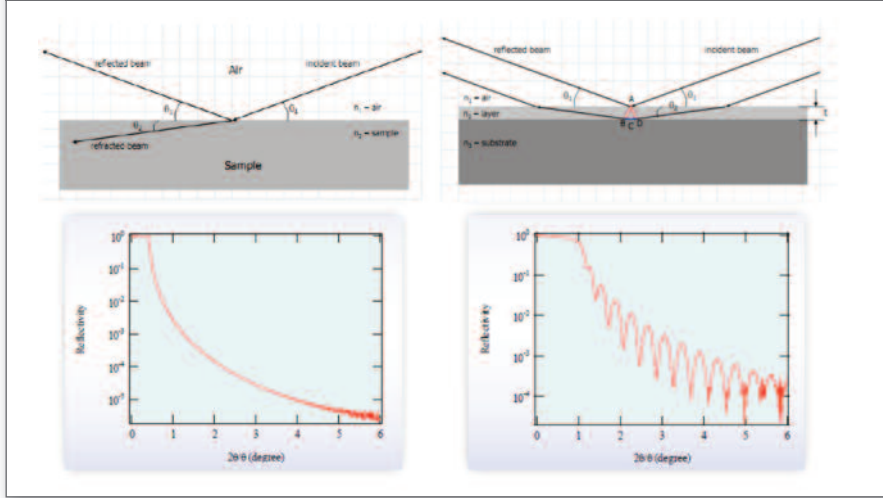
Şekil 1. (a) Geleneksel Bragg Brentano geometrisi, (b) Grazing incidence geometrisi [3].



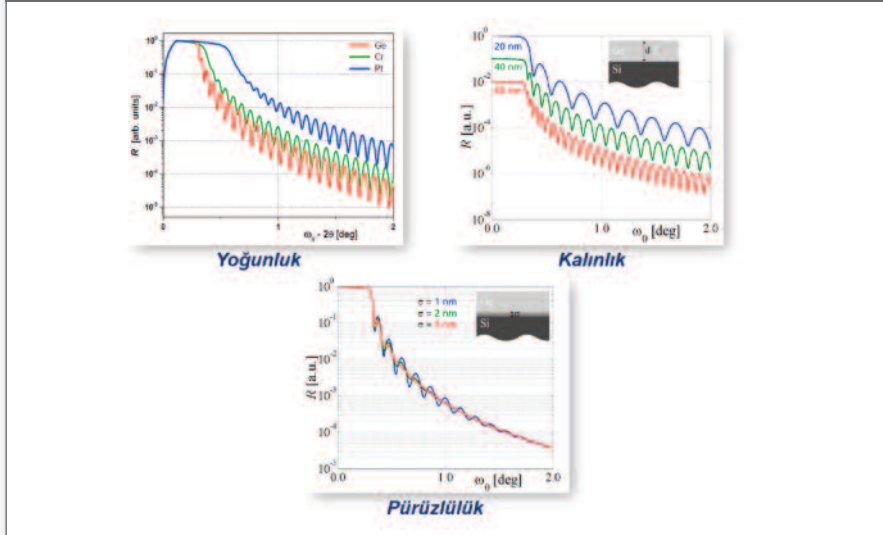
Şekil 2. Aynı ince film numunesinin Bragg Brentano ve Grazing Incidence geometrileri ile yapılmış analizleri



Şekil 3. Bulk malzeme (a) ve katman içeren malzeme (b) üzerinde gerçekleşen yansımalar



Şekil 4. Yoğunluk, kalınlık ve pürüzlülük değerlerindeki değişimlerinin XRR eğrileri üzerindeki göstergeleri



anılan bu geometri ile X ışınlarının giriş açısı kritik açının üzerindeki değerlerde seçildiği takdirde ışınların taban malzeme ile etkileşimi minimum seviyeye indirgenerek, ince film yüzeyinden daha detaylı veri alınması sağlanır (Şekil 2) [3].

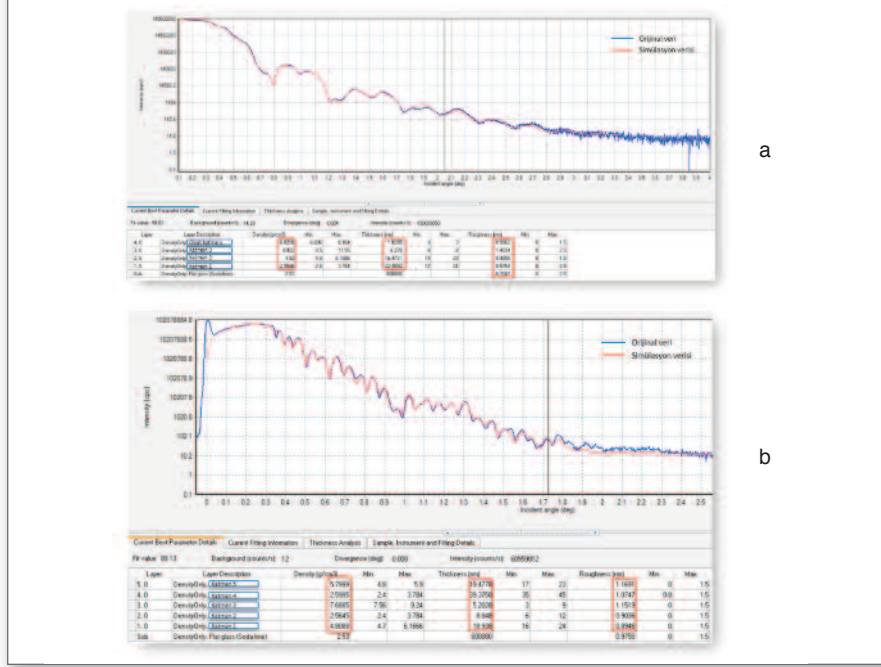
GI-XRD ölçümleri sonucunda elde edilen paternler analiz edilerek malzemede yer alan fazların tespit edilmesinin yanı sıra kristal kalitesi, kristal tane boyutu, latis parametreleri, latis distorsiyonu ve varsa tercihli yönelmeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. GI-XRD yönteminde giriş açısında yapılacak periyodik değişimler yardımıyla kristalin katmanlar içeren malzemelerde derinlik profili çıkarma imkanı da mümkündür [4].

3. X IŞINI REFLEKTİVİTE (XRR)

XRR yönteminin genel mantığının yansıyan X ışınlarının birbiri ile girişim yaparak oluşturduğu girişim eğrileri temelli olduğu ifade edilebilir. X ışını gönderilen bulk bir malzemede yansıma tek bir yüzeyden gerçekleşirken katman sayısının artması ile birlikte yansıma sırasında ara yüzeylerin etkisi de devreye girer. Her bir ara yüzeyden gerçekleşen kısmi yansımaların enterferansı analiz edilen malzemenin reflektometre paternini oluşturur (Şekil 3).

XRR teorisinde yapıdaki yüzey ve ara yüzeylerden yansıyan ışınların kaydetmiş olduğu optik mesafeler temel alınarak yapılan hesaplamalar neticesinde katmanların kalınlık,

Şekil 5. Solar kontrol uygulamaları kapsamında geliştirilen farklı çok katmanlı yapıların analizi sonucunda elde edilen XRR eğrilerinin simülasyon sonuçları (a) 3 katman (b) 5 katman



yoğunluk ve pürüzlülük değerleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkün hale gelir. Eğriler üzerindeki bölümler farklı parametrelerdeki değişimlerin etkisi ile değişim gösterir. Kritik açı yüzeye yakın katman veya katmanların yoğunluk değeri ile ilişkilidir. Eğride yer alan salınımların genişliği ise genel anlamda katman kalınlıkları verisini içerir. Yüksek açı değerlerine çıkıldıkça salınımlarda meydana gelen değişim ise genellikle yüzey ve ara yüzey pürüzlülüklerinin değişimi ile alakalıdır (Şekil 4) [5].

Malzemelerin reflektometre paternleri bu amaca özel olarak geliştirilen modelleme yazılımları kullanılarak simüle edilerek en iyi sonuca ulaşılması hedeflenir. Şekil 5'te solar kontrol uygulamaları kapsamında geliştirilen çok katmanlı ince film kaplamalardan iki adet örnek yer almaktadır. Yapılan modellemeler sonucunda katmanların yoğunluk, kalınlık ve pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Katman sayısının artması ile birlikte yansıma eğrilerinin kompleksleştiği görülmektedir.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

X ışınları difraksiyonu (XRD), malzeme yapısındaki mevcut kristal fazların belirlenmesinde ve bu fazların yapısal özelliklerinin yorumlanmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılan geleneksel bir yöntemdir. GI-XRD geometrisi kullanılarak X ışınlarının taban malzeme ile etkileşimi minimum

seviyeye indirgenir ve yüzeydeki ince film katmanlardan daha kapsamlı veri alınması sağlanır. XRD ve GIXRD analizleri sonucunda malzemelerin kristal yapı bilgisinin yanı sıra latis parametreleri, kristal tane boyutu, iç gerilmeler, tercihli yönelme gibi çeşitli parametreleri hakkında bilgi almak da mümkündür. X ışınlarının yansıma davranışlarına bağlı olarak elde edilen XRR analizleri sonucunda ise ince film katmanların yoğunluk, kalınlık ve pürüzlülük değerleri hakkında bilgi edinilir. Özellikle çok katmanlı ince film kaplamalarda XRR yöntemi son derece eşsiz ve kullanışlı bir metot olarak tanımlanabilir.

5. KAYNAKLAR

1. Cullity, B.D ve Stock, S.R. 1956. Elements of X-Ray Diffraction. Reading, Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
2. Birkholz, M. 2006. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. John Wiley & Sons.
3. Bouroushian, M. ve Kosanovic, T. (2012). Characterization of thin films by low incidence X-Ray Diffraction. Crystal structure theory and applications, 1, 35-39.
4. Mitsunaga, T. (2009). X ray thin film measurement techniques II. Out of plane diffraction measurements. The Rigaku Journal, 25 (1)
5. Daillant, J. ve Alain G. 2008. X-ray and neutron reflectivity: principles and applications. Vol. 770. Springer.

Cam Hatalarının Karakterizasyonunda Alternatif Tekniklerin Belirlenmesi



Pelin Akkaya, Burak İzmirlioğlu, İlkay Sökmen

Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Analiz ve Destek Hizmetleri Direktörlüğü
pakkaya@sisecam.com
bizmirlioglu@sisecam.com
isokmen@sisecam.com

Pelin Akkaya lisans eğitimini 2013 yılında, yüksek lisans eğitimini ise 2016 yılında Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamıştır. Nisan 2015 tarihinden itibaren Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi Analiz ve Destek Hizmetleri Direktörlüğü'nde çalışmaktadır. Cam hatalarının karakterizasyonu ve kaynaklarının belirlenmesi, cam üretimi için alternatif veya mevcut hammaddelerin mineralojik incelemeleri konularında araştırmalar yapmaktadır.

ÖZET

Cam hatalarının katı ya da gaz, amorf ya da kristalin olması hatanın kaynağını bulmakta uygulanacak tekniğin belirlenmesi için önemlidir. Bu çalışma kapsamında farklı katı cam hatalarının özelliklerinin belirlenmesinde farklı analiz teknikleri uygulanmıştır.

Cam kalitesini etkileyen katı cam hatalarının (taş, düğme, damar) karakterize edilerek tanımlanmasını ve hata kaynağının doğru tespit edilmesini amaçlayan bu çalışmada; cam hataları mevcutta kullanılmakta olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) - Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) yöntemine alternatif olarak Micro X-ışını Kırınımı, Micro Raman Spektroskopisi ve Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR) yöntemleri ile incelenmiştir.

SEM-EDS yöntemiyle cam hatalarının karakterizasyonu, mikroyapı incelemesi ve yarı kantitatif kimyasal analizi ile birlikte yapılmaktadır. Micro XRD ile hata, faz tespiti ile kalitatif bir şekilde tanımlanmaktadır. Micro Raman Spektroskopisi ve FTIR ise taş hatalarının içerdiği moleküler bağ karakterizasyonuna göre sonuç vermektedir. Çalışma sonucunda bu dört yöntemin karşılaştırması yapılmış ve bunların uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. İncelenen dört yöntemin farklı temellere dayanan analiz tekniği olmasından dolayı çıkan sonuçların yorumlanması oldukça önemlidir. SEM-EDS yönteminde mikroyapı incelemesi ve yarı kantitatif sonuçlar değerlendirilirken, micro XRD yöntemiyle yapılan analizlerden faz tayini ile kalitatif tespit yapılabildiğinden katı cam hatalarının oluşum sıcaklıkları hakkında da fikir elde edilebilmektedir. Micro Raman analizlerinde de kalitatif sonuçlar alınırken hatanın homojen olması gerektiği görülmüştür. FTIR analizlerinde alınan spektrum ile kalitatif sonuçlara ulaşılsa da verilerin yorumlanması için detaylı bir literatür araştırması gerektirmektedir.

Anahtar Sözcükler: Cam hatası, cam, mikroyapı, mikroanaliz

1. GİRİŞ

Cam üretim sürecinde ortaya çıkan problemlerden biri cam bünyesinde gelen hatalar olup bunların kaynağının bulunması için doğru karakterize edilmesi gerekmektedir. Cam hataları, yapısına ve kaynağına göre sınıflandırılmaktadır.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:190-196
©Şişecam

- Yapısına göre; amorf (düğme/damar) ve kristalin (taş) yapıda görülebilirler.
- Kaynağına göre; hammadde, fırın refrakterleri, ergitme, şekillendirme, tavlama, stok ve ikincil işlem kaynaklı olabilirler.

Bu çalışma kapsamında sıklıkla karşılaşılan taş hataları incelemiştir. Hataların karakterizasyonu, mevcutta kullanılan ve buna alternatif olabileceği düşünülen diğer metotlarla yapılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında incelenen hatalar, işletmelerden sıklıkla gönderilen hatalar arasından seçilmiş ve bunların karakterizasyonu mevcutta kullanılan stereo mikroskop, JEOL JSM 6010 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışını spektrometresi (EDS) yöntemleri ile yapılmıştır. Aynı hatalar; bu incelemelerden sonra temizlenerek Panalytical Empryean micro X-ışını kırınımı (μ XRD), 785 nm Kaiser Raman RXN1 micro Raman Spektroskopisi ve 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, μ XRD, μ Raman ve FTIR ile bulgular desteklenmiştir.

2.1. SEM-EDS İncelemeleri

SEM; çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin 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 kararlıklarını kaybederler. Tekrar karalı 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 detektör tarafından algılanarak EDS spektrumu elde edilir.

Hatalara ait yarı kantitatif EDS analiz sonuçları, bunların tanımlamaları ile muhtemel kaynakları Tablo 1'de verilmektedir [1].

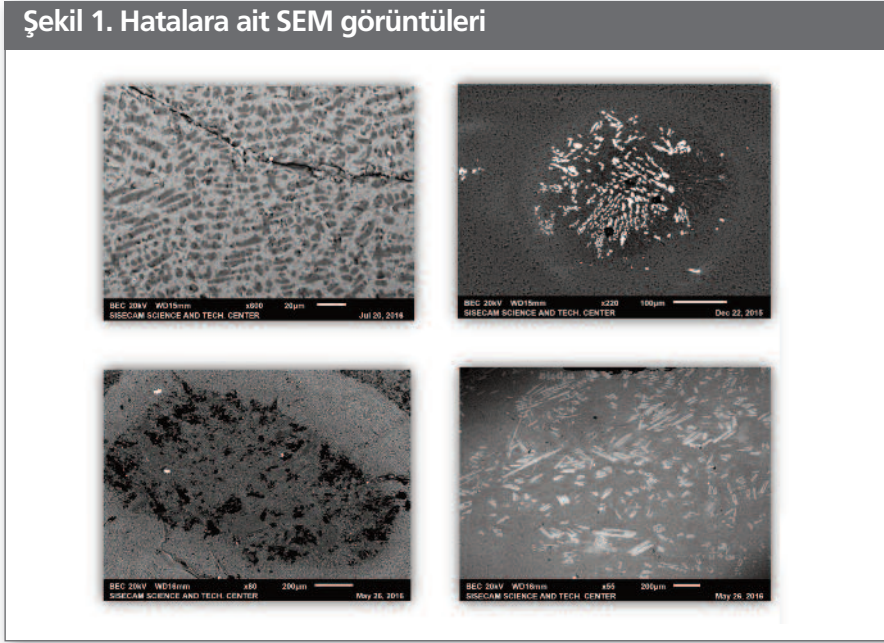
SEM-EDS ile yapılan hata tanımlamaları kimyasal kompozisyonun yanında kristallerin detaylı mikroyapı incelemesi gerektirmektedir. Bazı kristallerin karakteristik yapıları vardır ve bunları tanımlamak bir altyapı şarttır. Dolayısıyla SEM-EDS metoduyla hata tanımlamakta uzman görüşü esastır.

Kristobalit (SiO_2) hatasının yumru şeklinde kristalleri, AZS hatasında korund (Al_2O_3) ile baddeleyit (ZrO_2) kristalleri, alüminöz malzeme hatasında korund (Al_2O_3) kristalleri ve vollastonit hatasında da vollastonit (CaO.SiO_2) kristalleri görülmektedir (Şekil 1).

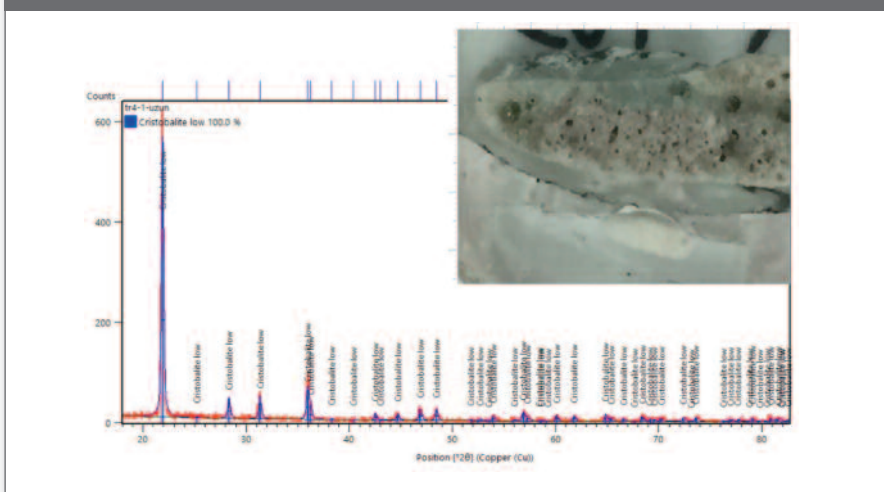
Tablo 1. İncelenen hatalara ait EDS analiz sonuçları

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	ZrO ₂	TiO ₂	Hata tanımı	Muhtemel kaynak
1	-	-	-	100.00		-	-	Silika segregasyon (kristobalit)	Hammadde Üstyapı silika refrakterleri Devitifikasyon
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 F/H kanal ya da üstyapı refrakterleri
6	17.97	-	48.51	31.20	0.91	-	1.47	Alüminöz malzeme	
7	5.60	2.30	-	60.60	31.51	-	-	Vollastonit	Devitifikasyon
Cam	13.04	4.91	0.78	72.31	8.63	-	-	-	-

Şekil 1. Hatalara ait SEM görüntüleri



Şekil 2. Kristobalit hatasında ait XRD spektrumu



2.2. µXRD İncelemeleri

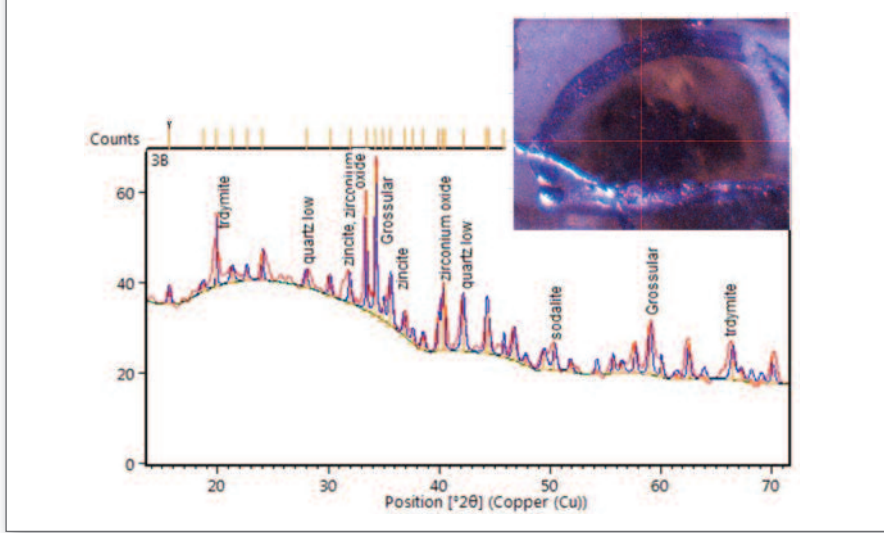
X Işını Kırınımı metodu, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Teorik olarak Bragg Yasasına dayanan bu metotta, bir X ışını tüpünden numune üzerine gönderilen ışının numunedeki kristal yapıya bağlı olarak kırınımına uğraması ve bunun bir detektör ile algılanıp spektrumunda pikler olarak gösterilmesi gerçekleşir.

Micro X-ışını kırınım analizi (µXRD) çok küçük bir numune alanının incelemesini sağlayan bir yapısal analiz tekniğidir. Geleneksel XRD gibi, µXRD de kristal malzemelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışınlarının numune üzerine gönderilip kırınım yapması esasına dayanır. Bir monocapillary

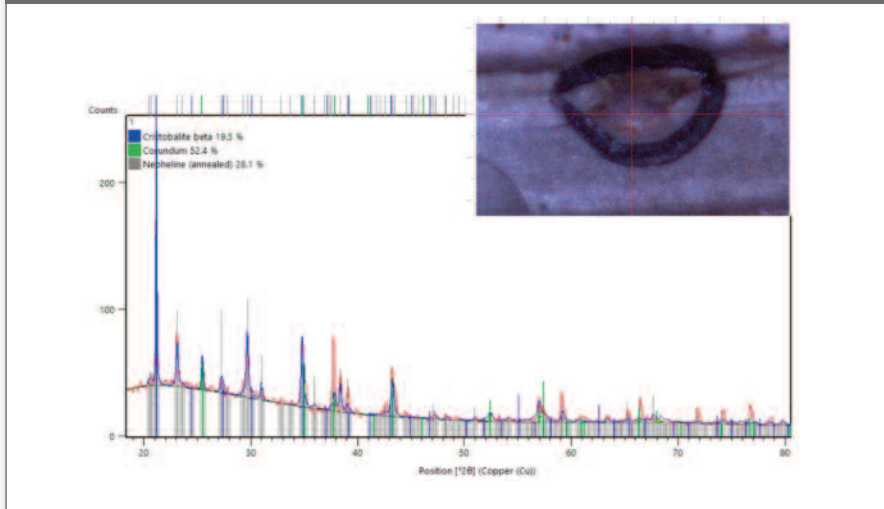
optik yardımıyla numune üzerine X ışını gönderilir. Monocapillary kullanılımasının avantajı artan X-ışını yoğunluğu olup analizin hassasiyetini sağlar.

İncelenen hataların boyutları, 500µm-1mm arasında değişmekte olup iri hatalarda elde edilen XRD spektrumu (Şekil 2) oldukça temiz iken; küçük boyutlu hataların XRD spektrumlarında camdan gelen amorf etki görülmektedir (Şekil 3-5). Kristobalit hatasında tek faz olan “kristobalit” tespit edilmiştir. AZS hatasında amorf etkisiyle beraber “zirkonyum oksit, zinkit, tridimit, grossular” fazları, alüminöz malzeme hatasında “korund, nefelin, kristobalit” fazları ve vollastonit hatasında “vollastonit, diyopsit” fazları belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, SEM-EDS sonuçları ile birlikte hata kaynağı

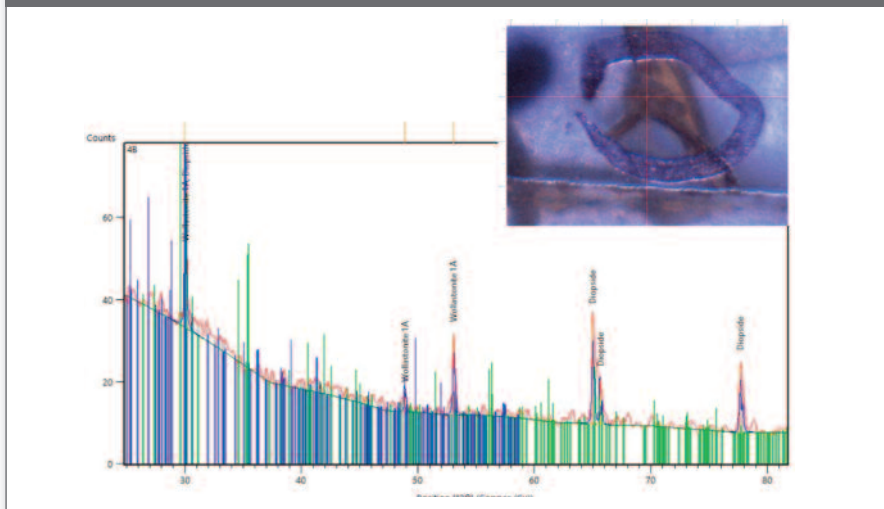
Şekil 3. AZS hatasına ait XRD spektrumu



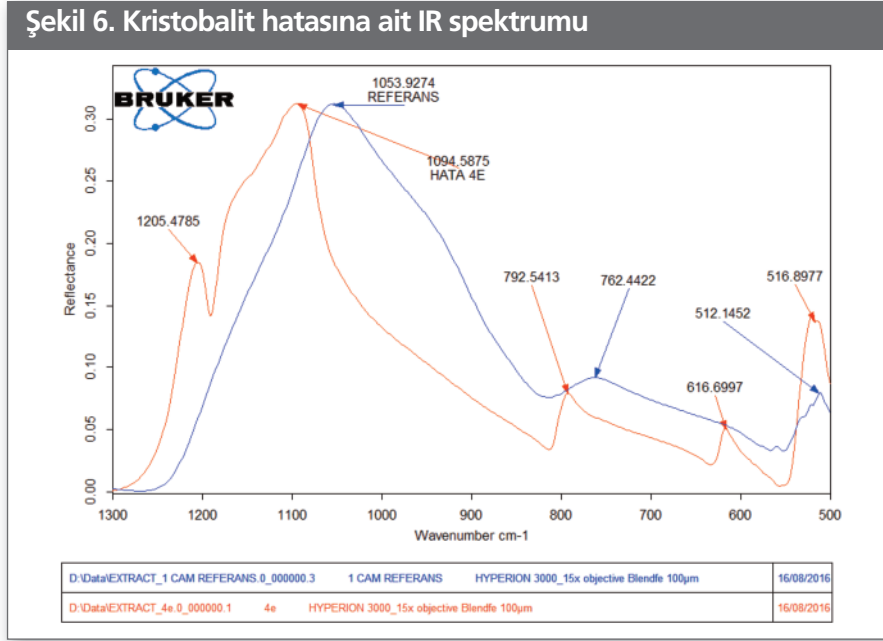
Şekil 4. Alüminöz malzeme hatasına ait XRD spektrumu



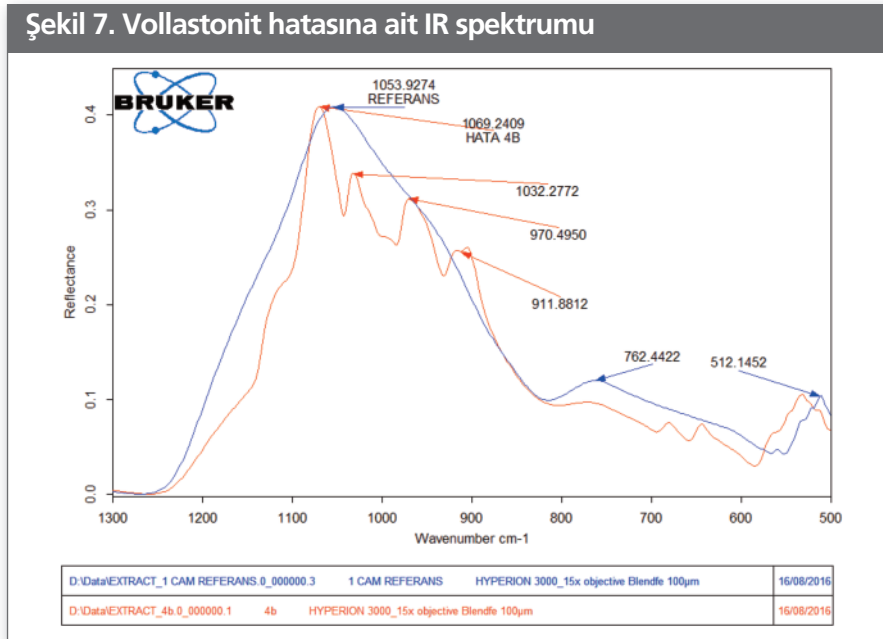
Şekil 5. Vollastonit hatasına ait XRD spektrumu



Şekil 6. Kristobalite hatasına ait IR spektrumu



Şekil 7. Vollastonit hatasına ait IR spektrumu



konusunda yorum yapma olanağı sunmaktadır.

2.3. Raman Spektroskopisi 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.

İncelenen hatalarda kristobalite ait spektrumda 110, 223 ve 409 cm^{-1} dalga sayısında “kristobalite” fazına ait pikler tespit

edilmiştir [2]. AZS hatasının Raman analizinde iki ayrı noktadan alınan analizde 354, 394 ve 406 cm^{-1} dalga sayılarında “alüminyum oksit” ve 150, 216, 266 ve 370 cm^{-1} dalga sayılarında “zirkonyum oksit” fazları tespit edilmiştir. 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 cm^{-1} dalga sayılarında “korund” fazına ait ve vollastonit hatası için 334, 410, 636, 996 ve 1044 cm^{-1} dalga sayılarında “vollastonit” fazına ait pikler tespit edilmiştir.

2.4. FTIR 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 [3]. 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 6). Cam yapısında 1050 ve 760 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen Si-O-Si bağının gerilme bandına ait olan piklerin spektrumunda 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 [4].

Vollastonit hatasından alınan IR spektrumunda silikaya ait 1050 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen IR bandının 4 gruba ayrıldığı görülmüştür (Şekil 7). Bunlardan 1069 ve 1032 cm^{-1} dalga sayısına ait pikler Si-O-Si gerilme bandını (köprü yapan oksijen BO); 970 ve 911 cm^{-1} dalga sayısına ait pikler Si-O gerilme bandını (köprü yapmayan oksijen NBO) temsil etmektedir [5].

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada amaçlanan, cam hatalarının farklı metotlarla hızlı ve doğru bir şekilde tanımlanabilmesi ve kaynağı hakkında yorum yapılabilmesi olup bu metotların uygulanabilirliği tartışılmaktadır.

SEM-EDS metodu yarı kantitatif kimyasal kompozisyon ile mikroyapı incelemesi gerektirmekte, μXRD analizi ile hatanın kristal fazı elde edilmektedir. Raman ve FTIR analizleri ise numunenin kimyasal bağlarına göre sonuç verdiğiinden literatür araştırması 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 μXRD olacaktır. Faz tayininin önemi, kristalin oluşum sıcaklığı konusunda yorum yapılabildiğinden hatanın kaynağı konusunda öngörü yapma olanağı sunmasıdır.

TEŞEKKÜR

Çalışmanın yürütülmesi sırasında sonuçların yorumlanması

Tablo 2. Hataların farklı metotlarla elde edilen karşılaştırmalı sonuçları

HATA	SEM/EDS	Micro XRD	Micro Raman	FTIR
Silika segregasyon (kristobalit)	%100 SiO ₂ Silika	Kristobalit	Kristobalit	Kristobalit
AZS	%43 Al ₂ O ₃ %4 ZrO ₂ AZS	Zirkonyum oksit, zinkit, tridimit, grossular	Alüminyum oksit Zirkonyum oksit	-
Alüminöz malzeme	%80 Al ₂ O ₃ Korund	Korund, nefelin, kristobalit	Korund	-
Alüminöz malzeme	%49 Al ₂ O ₃ %1.5 TiO ₂ Alüminöz	Korund, disodyum silikat, kuvars, sillimanit	Korund	-
Vollastonit	%60 SiO ₂ %32 CaO Vollastonit	Vollastonit, diyopsit	Vollastonit	Vollastonit

aşamasında tecrübeleriyle yönlendiren Sn.Volkan Kırmızı'ya ve Sn.Selen Erkan'a teşekkür ederiz.

4. KAYNAKLAR

1. Aydın, E. 2012. Cam Üretiminde Sorunlu Alanlar. İstanbul: Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları.
2. Liang, Y. 2006. Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an ab initio parametrized polarizable force field. The Journal of Chemical Physics, 125, 194524-1-9.
3. Miller, F.A., Wilkins C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions, Their Use in Qualitative Analysis. Pittsburgh: Department of Research in Chemical Physics, Mellon Institute.
4. Lippincott, E.R., Valkenburg, A.V., Weir, C.E. And Bunting, E.N. 1958. Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide. Journal of Research of the National Bureau Standards, 61, 61-70.
5. Wollastonite. RRUFF Database. RRUFF ID: R040131, from World Wide Web: <http://ruff.info/wollastonite/display=default/R040131>.

Isı Ve Güneş Kontrol Camlarında Kaplamanın Mekanik Aşınma Dayanımının Görüntü İşleme Teknikleri İle İncelenmesi



**Mehmet Ali Ak¹,
Behiç Kerem Gören²,
Mustafa Ozan Özer³,
Hasan Şildir⁴, Faruk Durulmuş³**

¹Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Bölge Laboratuvarları Müdürlüğü

²Şişecam Topluluğu, Düzcamlar Grup Başkanlığı, Geliştirme Direktörlüğü

³Şişecam Topluluğu, Düzcamlar Grup Başkanlığı, Trakya Yenişehir Cam Sanayii A.Ş.

⁴Şişecam Topluluğu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Modelleme ve Simülasyon Müdürlüğü

meak@siseecam.com
kgoren@siseecam.com
oozer@siseecam.com
hsildir@siseecam.com
fdurulmus@siseecam.com

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:197-202
©Şişecam

Mehmet Ali Ak Coimbra Üniversitesi Kimya Bölümü'nde 2006 yılında Erasmus öğrenci değişim programını tamamladı. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde 2009 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı sene içerisinde Bölge Laboratuvarları Müdürlüğü - Yenişehir Bölge Laboratuvarı'nda Araştırma Mühendisi olarak göreve başladı. 2011 yılından beri Bölge Laboratuvarları Müdürlüğü - Yenişehir Bölge Laboratuvarı'nda Araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir.

ÖZET

Düzcamlar Grubu bünyesinde üretilmekte olan Low-e ve Solar Low-e ailesi camların kontrolünde rutin olarak yapılan testler UV dayanımı, adipik asit testi ve spektrofotometrik ölçümleri (çok noktalı L*, a*, b* renk, geçirgenlik ve yansımaya ölçümleri) içermektedir. Bu iki gruptaki kaplamalar istenilen optik performans değerlerine göre konfigüre edilmekte ve farklı kalınlıklardaki metalik ve oksit tabaka dizilimlerine sahip çok katmanlı ince filmlerden oluşmaktadır. Buradan hareketle kompozisyon, katman yapısı ve ikincil işlemlere uygunluk (temperleme, ısıll şekillendirme, lazer ile ablasyon/işleme/kesme vb.) olarak geniş bir yelpazede üretilen kaplamalı camların, bayi koşullarında camın silme-ovalama davranışını belirleyebilecek tarzda aşındırma testine tabi tutulması kaçınılmazdır.

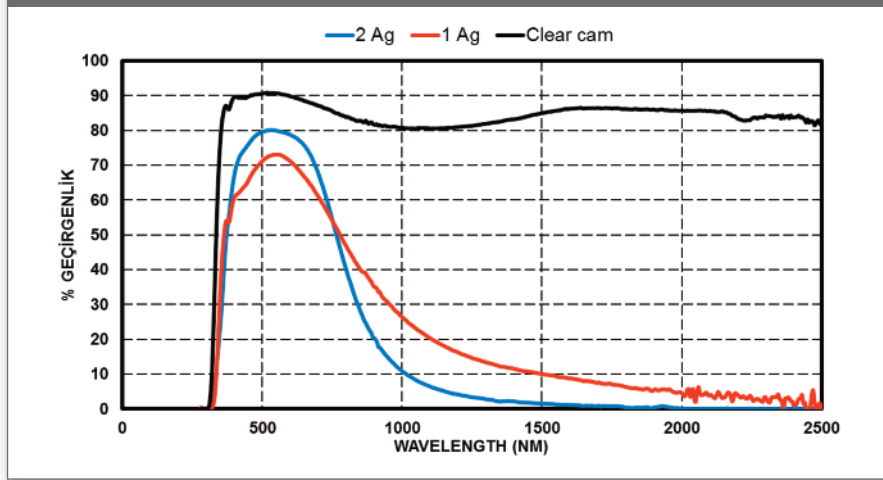
Bu çalışma, ince filmlerin karakterizasyonunda çizilme testleri ve nanoindentasyon gibi yerleşik mekanik test metodlarını tamamlayıcı nitelikte ve günlük bazda işletme ortamında uygulanabilecek tekrarlı bir mekanik aşındırma testinin, yıkama-silme-ovalamayı simüle ederek üretim tarafının günlük proses kontrolündeki kabiliyetini ortaya koymaktadır. Aşındırmaya maruz bırakılmış yüzeyler kontrollü aydınlatma koşulları altında (mat yüzeyli soğurucu bir kontrol kabini içinde sabit arka plan, sabit ışık kaynağı tipi ve sabit aydınlık seviyesi) endüstriyel kameralar kullanılarak görüntülenmektedir. Elde edilen görüntüler sayısal hale getirildikten sonra piksel bazında renk koordinatları kullanılarak karşılaştırılmakta ve bu yolla gün bazında katman yapısı farklı kaplamalı camlar için bir adet numune olmak üzere üretim takibi yapılabilmektedir. Sunulan çalışma dâhilinde elde edilmiş olan sonuçlar, yüzey sınıflandırması, görüntüleme ve yardımcı optik elemanların seçimi, ideal aydınlatma koşullarının belirlenmesine dair tasarım gereksinimleri ve fotometrik ölçümler ile beraber tartışılmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Kaplama, aşınma dayanımı, görüntü işleme

1. GİRİŞ

Bilindiği gibi Trakya Cam Yenişehir işletmesinde magnetron sputtering yöntemiyle low-e ve solar low-e ısı ve güneş kontrol camları üretilmektedir. Bu camlar son ürün haline gelmeden önce birtakım ikincil işlemlerden geçirilmektedir. İkincil işlemler denildiğinde

Şekil 1. Düz cam ve kaplamalı camların spektral eğrileri



kesme, yıkama, Isıcam ünitesi haline getirme gibi süreçler öngörülebilir. Bu yüzden kaplama yüzeyinin kayma gerilimi altında mekanik dayanımını (silme-ovalama özelliğini) belirleyecek bir aşındırma testi ihtiyacı doğmaktadır. Nanoindentasyon gibi test metotları haricinde işletme bazında da uzman gereksinimi olmadan kolaylıkla yapılabilecek bir aşındırma testi gerekmektedir. Ayrıca yıkama-silme-ovalamayı simüle ederek işletmenin günlük bazda proses kontrolünün takibi, dayanımda herhangi bir zayıflama görüldüğünde işletmeye anlık bilgi verilmesi ve prosese müdahale edilmesi de büyük önem arz etmektedir.

Isı ve güneş kontrol camları, düzcama göre UV görünür bölgede yine güneş ışığını geçiren ancak yakın infrared bölgede güneş ışığını çok az geçiren, yani büyük ölçüde geri yansıtan camlar olarak tarif edilmektedir.

Trakya Cam'ın Yenişehir'deki üretim tesislerinde magnetron

sputtering yöntemi ile PVD kaplama yapılarak katma değerli camlar üretilmektedir. PVD kaplama, vakum ortamı altında proses bölgesine verilen inert Argon gazının yüksek potansiyel gerilim altında iyonlarına ayrılarak oluşturduğu plazmanın içerisindeki Ar+ iyonlarının negatif yüklenmiş target olarak adlandırılan kaplama malzemelerine çarparak altlık üzerine parça düşürülmesi prensibine dayanmaktadır. İstenilen renk ve ısı performans değerlerine ulaşılabilmesi için birden çok katmanın cam üzerine üst üste kaplanması gerekmektedir. Her bir katmanın farklı bir görevi bulunmaktadır. Bazı katmanlar optik özelliklerin ayarlanmasında kullanılırken, bazı katmanlar yapının tamamını korumak amacıyla kaplanmaktadır. Katmanların sayısı, katmanlar arası etkileşim, katman kimyasal içeriği ve kaplama proses parametreleri (basınç, güç gibi) oluşturulan katmanların mekanik dayanımını da belirlemektedir. Bu nedenle katman yapısının mekanik dayanımı aslında proses parametrelerinin bir sonucu olarak şekillenmektedir ve tekrarlanabilir bir yöntem ile test edilmesi ve test sonuçlarının sayısal çıktılara dönüştürülmesi son derece önemlidir.

Şekil 2. Tek gümüşlü low-e kaplamalı camın şematik katman dizilimi

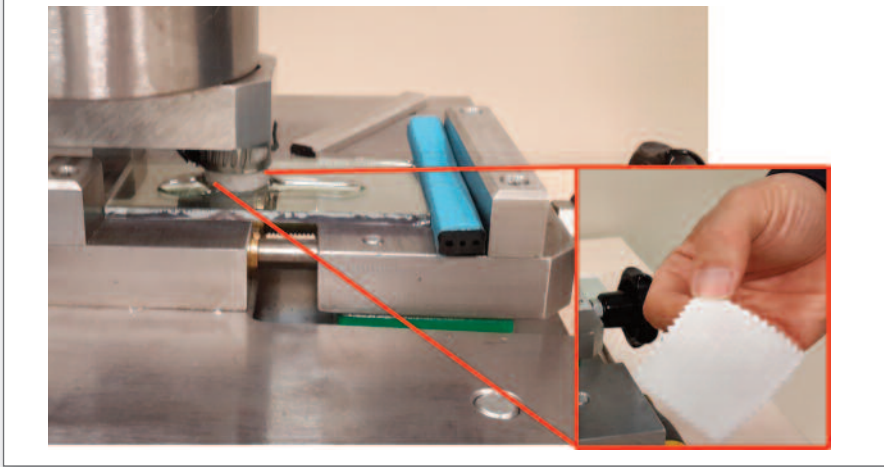


2. DENEYSEL

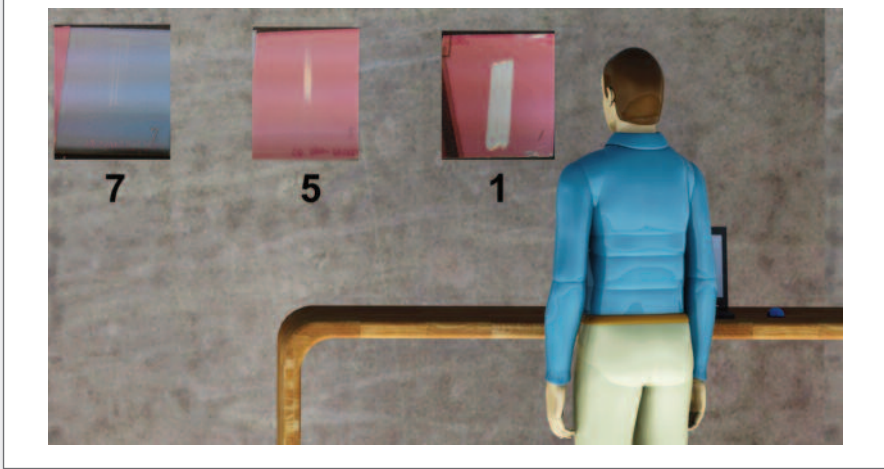
Yapılan çalışmada Şekil.3' te görülen mekanik aşındırma test düzeneğine, camın kaplamalı yüzeyi üst tarafa gelecek şekilde numune cam yerleştirilir. Daha sonra kaplama yüzeyine 2ml saf su damlatılarak pamuklu yapıdaki özel test kumaşı test başlığına geçirilir. Test başlığı üzerindeki ağırlık ile birlikte yatay ekseninde istenilen sayıda aksel hareket yaparak kaplama yüzeyinde aşınma elde edilir. Bu test ile kaplama yüzeyinde tekrarlanabilirliği olan bir aşınma elde edilmektedir.

Tüm kaplamalı cam üreticileri benzer test yöntemleri ile kaplamaların mekanik dayanımlarını tekrarlanabilir yöntemler

Şekil 3. Aşındırma testi düzeneği



Şekil 4. Manuel kontrol yöntemi



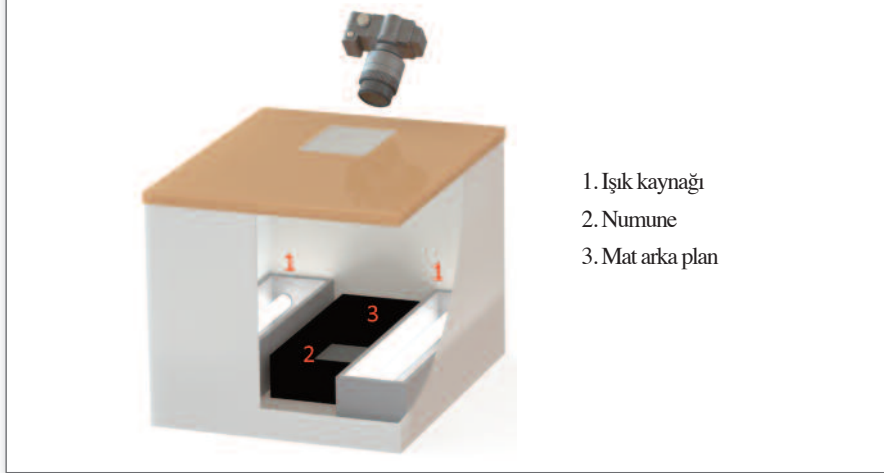
Şekil 5. Aydınlatma ve arka plan karşılaştırması



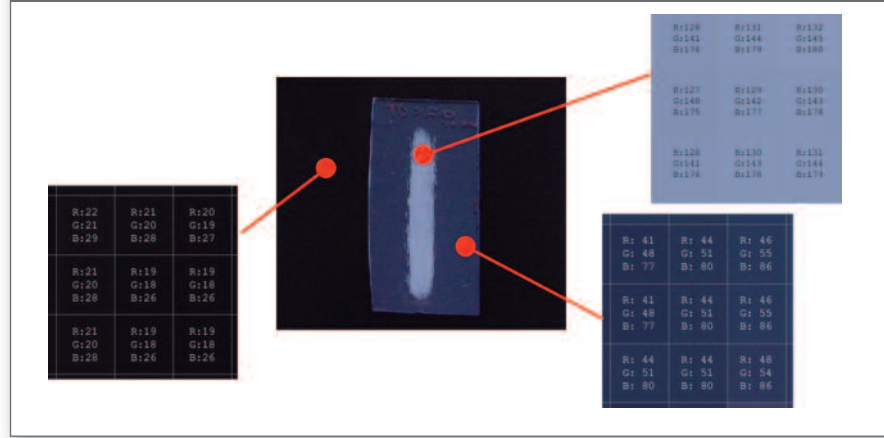
ile ölçmelerine rağmen yapılan çalışmanın yarattığı fark sonuçların değerlendirilmesindedir. Firmalar genelde daha önce yaptıkları test sonuçlarına göre hazırladıkları bir kataloğa bakarak test sonuçlarını değerlendirirken yapılan çalışmada bu süreç daha analitik bir yöntem ile yapılmaktadır. Böylece test sonuçları değerlendirmeyi yapan kişinin görüşüne göre değişmemektedir.

Yapılan çalışmada geliştirilen değerlendirme yönteminin doğru çalışabilmesi için numunelerin aydınlatma düzeyinin ve arka planın son derece önemli olduğu tespit edilmiştir. Şekil.5' te görüldüğü gibi arka planın ve aydınlatmanın yanlış seçilmesi sonucunda mekanik aşınma izlerinin farkedilmesi oldukça zor hale gelmektedir. Arka planın doğru seçimi ile yüksek derecedeki aşınma izlerini görmek kolay iken, aşınmaya karşı

Şekil 6. Gözlem kabini



Şekil 7. Yazılımın RGB renk koordinat detayları



yüksek direnç gösteren numunelerde değerlendirme çok daha zorlaşmaktadır.

Yapılan çalışmada difüz ışıkla dolaylı yoldan yapılan bir aydınlatma ve doğru arka plan ile çok daha sağlıklı değerlendirme yapmak, mümkündür. Özetle aşınmanın derecesini belirlemek için kontrollü bir aydınlatma, mat yüzeyli soğurucu bir kabin içinde sabit bir arka plan, sabit ışık kaynağı ve sabit bir aydınlık tipine sahip bir gözlem kabini oluşturulmuştur.

Şekil.6' da gözlem kabininin şematik çizimini görülmektedir. Kabinde iki taraflı ışık kaynağı ile, tüm kaplamalı cam yüzeyinde homojen bir aydınlatma sağlanmaktadır. Işık kaynağının her zaman aynı performansı göstermesi için ayrıca ışık akısı ölçer ile kontrolü sağlanmaktadır. Ortaya kaplama yüzeyi yukarı bakacak şekilde numune yerleştirilmekte ve koyu renkli soğurucu bir arka plan üzerinde sabit noktadan numunenin yüksek çözünürlükte

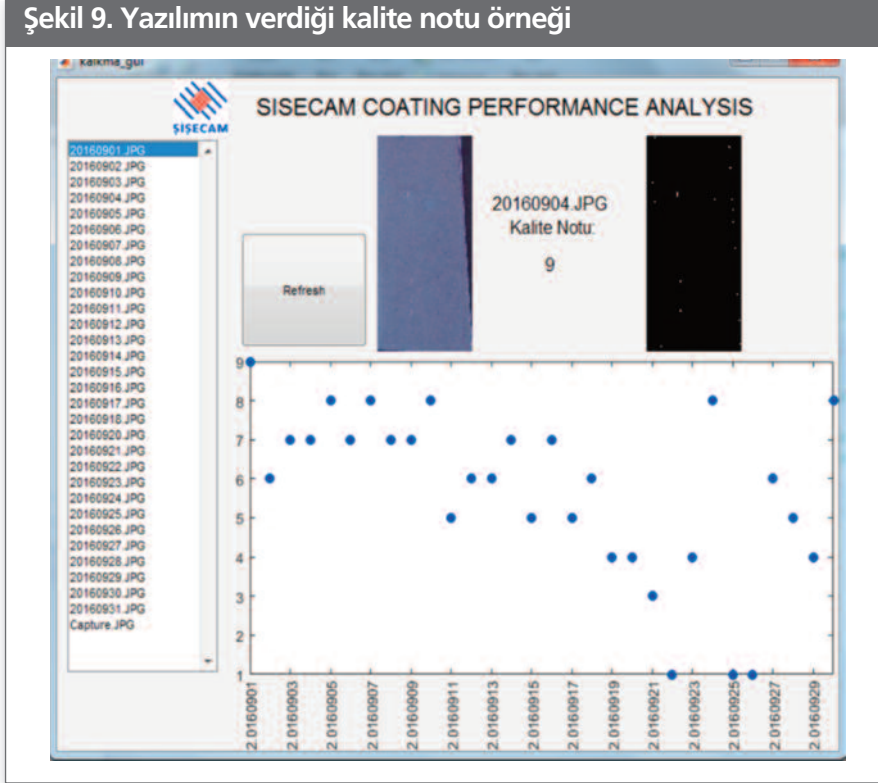
görüntüsü alınmaktadır. Bu düzenek deneme çalışmaları sonucunda Şişecam bünyesinde öz kaynaklar kullanılarak geliştirilmiştir.

Daha sonra değerlendirme aşamasından insan faktörünü çıkarılmak istendiğinden, kontrollü ortamda elde edilen görsel verileri, bilgisayarın tanyabileceği ve işleyebileceği sayısal hale getirilmesi basamağına geçilmiştir. Hazırlanan bir yazılım vasıtası ile piksel bazında RGB renk koordinatları kullanılarak hasarlı ve normal yüzeyi ayırt edilmektedir. Bu sayede hasar görmüş alan camın bütününe otomatik olarak oranlandırılabilir. Yine bu yazılımda, mekanik aşındırma test düzeneğindeki git gel hareketi yapan başlığın aşınma işlemi yaptığı alan seçilmekte, böylece camın diğer kısımlarındaki başka hasarlı bölgeler elimine edilmektedir. Şekil 7'de görüleceği üzere bir mat yüzeyin bilgileri, kaplamalı yüzeyin aşınmaya maruz kalmamış yüzeyinden bilgileri ve aşınmaya maruz bırakılmış bölgedeki bilgiler piksel bazında sayısallaştırılmaktadır.

Şekil 8. Referans setinden görüntü örnekleri



Şekil 9. Yazılımın verdiği kalite notu örneği



X,y koordinatlarında yüzeydeki bütün piksellerde sayısallaştırılmış RGB verileri elde edildikten sonra, sıra hatalı yüzeyin kalite skalasında hangi aralığa denk geldiğinin tespit edilmesine gelmiştir. Bu sebeple kontrollü olarak aşınmaya maruz bıkarılmış olan numunelerden bir referans seti oluşturulmuştur. Tanımlanan referans seti her bir ölçüm sonrasında hatalı olarak tespit edilen bölgenin alansal büyüklüğü ile karşılaştırılmaktadır.

3. SONUÇLAR

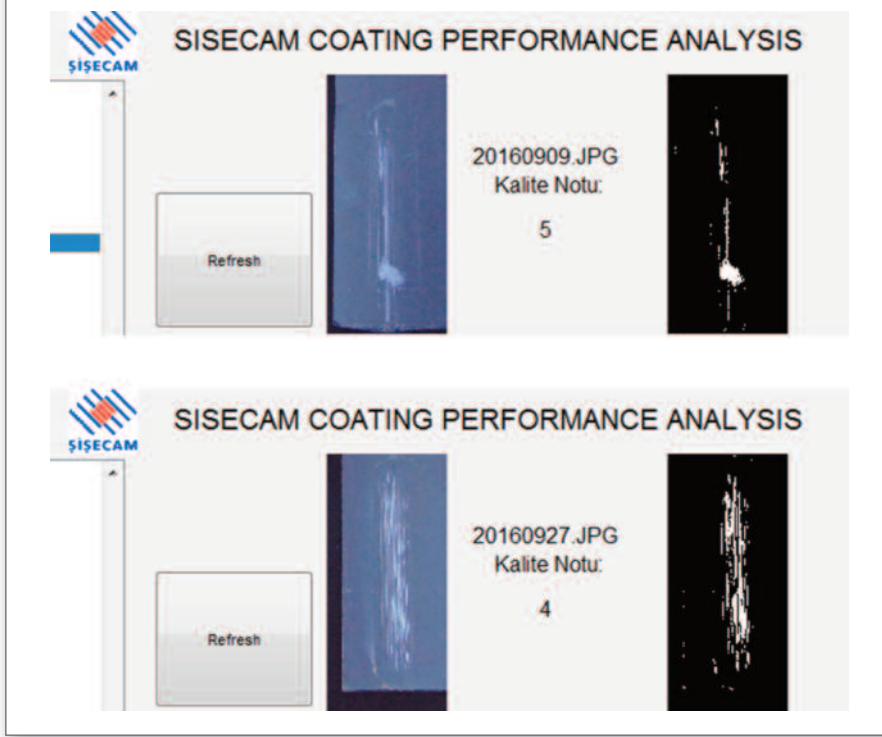
Aşındırma işlemine tutulmuş herhangi bir numune, Şekil 6'da şematik olarak gösterilen kontrollü kabinde yüksek çözünürlüklü fotoğrafları çekilerek sisteme tanıtılmakta ve oluşturulan kalite kütüphanesindeki referanslar ile karşılaştırılmaktadır. Sistem daha sonra aşınmayı otomatik

olarak sınıflandırmaktadır. Sonuç olarak kalite notunu gerçek zamanlı olarak şekil 9'daki gibi göstermektedir.

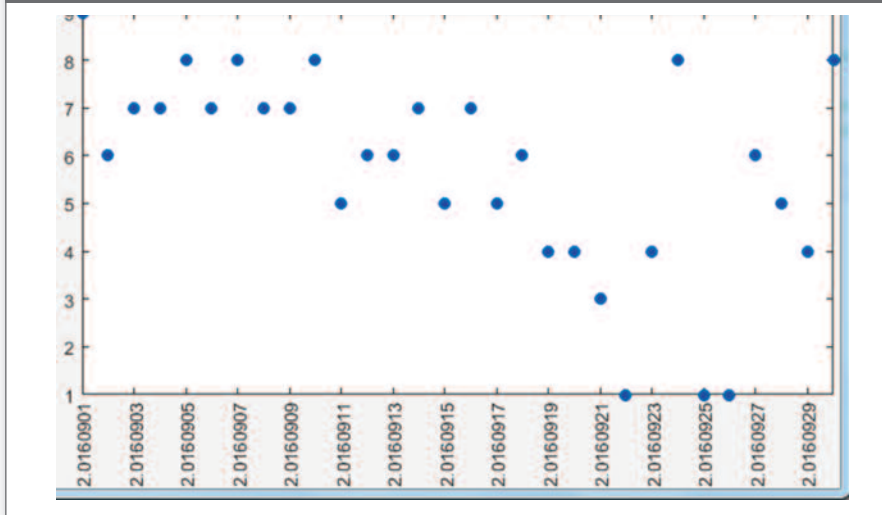
Şekil 10'da ise hazırlanan yazılım ile iki adet örnek numune için elde edilen puanlama sonuçları görülmektedir. Resimler sisteme yüklendiği anda, yazılım kalite sınıflandırmasını 5 ve 4 olarak eş zamanlı yapmış durumdadır.

Hazırlanan yazılım vasıtası ile yapılmak istenen, üretimi tamamlanan numunelerin mekanik dayanımının ölçülmesi ve kataloglanması olduğundan, yapılan sınıflandırma sonrası ilgili gündeki numune kalite grafiğinde otomatik olarak güncellenmektedir. Böylece üretimde geriye dönük olarak mekanik dayanımların karşılaştırılabilmesi de mümkün olmaktadır.

Şekil 10. Yazılım ile eş zamanlı yapılabilen kalite sınıflandırması



Şekil 11. Kalite sınıflandırmasının kronolojik takibi



Sonuç olarak, bu çalışmada ısı ve güneş kontrol kaplamalı camların mekanik aşınmaya karşı direncinin sınıflandırmasında insan kaynaklı hatalardan ve değerlendirme sırasında yaşanan zorluklardan arınmış, bilgisayar kontrollü otomatize bir sistem geliştirilmiştir. Bu sistemin devreye alınmasıyla, işletmenin

günlük prosesindeki kabiliyetini kontrol etmesi ve mekanik dayanımda herhangi bir problem gördüğünde söz konusu problemi ortadan kaldıracak şekilde için haberdar edilmesi mümkün olacaktır.

Sülfür Gazı İle Dealkalizasyon Uygulaması Yapılmış Düzcamların Atmosfer Yüzeyinde Meydana Gelen Morfolojik Değişimler



Ü.Gülsüm Seziş¹,
Tuğçe Semerci¹,
Ahmet Melih Üstün²,
Tuncay Turutoğlu²,
Selen Erkan², İlkay Sökmen²,
Ufuk Şentürk¹

¹İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Yüzey
Teknolojileri Müdürlüğü
gsezis@gmail.com
tugcesemerci@iyte.edu.tr
isokmen@sisecam.com
tturutoglu@sisecam.com
melustun@sisecam.com
ufuksenturk@iyte.edu.tr

Ü.Gülsüm Seziş Kimya bölümünden mezun olmuştur. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde eğitimi devam etmektedir. Fizikokimya ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümlerinde yüksek lisans yapmıştır. 2015-2016 Şişecam-İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü işbirliğindeki projede Yrd. Doç. Dr. Ufuk Şentürk ve Dr. İlkay Sökmen danışmanlığında görev almıştır.

ÖZET

Dealkalizasyon, alkali iyonları içeren camların korozyona karşı dayanımını arttırmak için uygulanan bir yüzey modifikasyon sürecidir. Sülfür gazı ile yapılan dealkalizasyonlarda cam yüzeyi, yüksek sıcaklıkta SO₂ veya SO₃ gibi asidik bir gaz ile tepkimeye maruz bırakılır. Bu çalışmada, SO₂ veya SO₃ gazı kullanılarak dealkalizasyon uygulaması yapılmış soda-kireç-silika kompozisyonuna sahip düzcamların atmosfer ile temasta olan yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimler Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope-AFM) ile incelenmiştir. AFM incelemeleri sonucunda, dealkalizasyon uygulaması yapılmış düzcamların yüzeyinde mikro-çatlaklara benzer yaklaşık 2 nm derinliğe sahip morfolojik hatalara rastlanmıştır. Cam yüzeyinde dealkalizasyon sonucu oluşan sodyum sülfat kristallerinin yapı ve morfolojisi, dealkalizasyon uygulamasından sonra yıkama sürecine maruz bırakılmayan cam numuneleri üzerinde Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) ve sıyırma açısı X-ışını kırınımı (Grazing Incidence X-ray Diffraction-GIXRD) teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Kristallerin sadece sodyum sülfat (Na₂SO₄) fazından meydana geldiği, diğer yandan cam yüzeyinde homojen bir dağılım göstermediği, bazı bölgelerde topaklanmalar halinde olduğu tespit edilmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde cam yüzeyinde gözlemlenen mikro-çatlaklara benzer morfolojik hataların sodyum sülfat tuz topaklanmalarının olduğu bölgelerin altında olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Sözcükler: Soda kireç silika cam, atomik kuvvet mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, AFM, SEM, GIXRD, sülfür gazı, yüzey

ABSTRACT

In this study, the effects of surface cleaning process was investigated. Only the air side of the glass was studied. The changes in the glass surface were analyzed for their topography, and the surface topography was studied using atomic force microscopy (AFM). Results sample preparation, i.e. cleaning, was found to have a significant effect on the surface properties. A method has been developed to minimize the effects of sample preparation on the surface of the glass.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:203-206
©Şişecam

Table 1. Cleaning Procedures for Float Glass

Method	N ₂ gas	Cleaning Procedures			N ₂ gas	UV-Ozone Cleaning (30 min.)	Heat Treatment (180-200°C 15 min)
		DM H ₂ O	Ethanol	IPA			
I	√	1			2	3	
II	√	1			2		3
III	√	1	2		3	4	
IV	√	1	2		3		4
V	√	2	1		3	4	
VI	√	2	1		3		4
VII	√	1		2	3	4	
VIII	√	1		2	3		4
IX	√	2		1	3	4	
X	√	2		1	3		4

Note: Numbers show the sequence priority.

Table 2. Results of Cleaning Procedures

Method	Results
I	It could not be examined due to surface contamination.
II	It could not be examined due to surface contamination.
III	See Figure 1 (a)
IV	See Figure 1 (b)
V	See Figure 1 (c)
VI	See Figure 1 (d)
VII	See Figure 2 (a)
VIII	See Figure 2 (b)
IX	See Figure 2 (c)
X	See Figure 2 (d)

1. INTRODUCTION

The importance of preparing the surface of a sample for a surface specific analysis has been discussed for glasses, which suggest that a controlled sample preparation method is needed to represent the true surface of the material. In this study, the need for a careful surface preparation is also considered keeping in mind that the cleaning and surface preparation process should not modify the surface structural changes. Obtaining a clean and uncontaminated surface image from AFM analysis. A clean and uncontaminated surface would constitute an image with no foreign particles and no surface residue or film.

In this study, the effects of surface cleaning and preparation were investigated for the AFM evaluations. For the cleaning procedure, the effects of washing the surface with demineralized

(DM) water, ethanol and isopropyl alcohol (IPA) were investigated. All the samples were subjected to a low pressure nitrogen gas application using a hand held gun in order to dry and remove any physically attached surface debris.

2. EXPERIMENTAL

The samples were cleaned in various ways where the effects of cleaning were specifically examined. The factors evaluated for cleaning are: drying using nitrogen gas and ultrasonic bath for 10 minutes (UB: Bandelin Elektronik/RK Serie-Sonerex-Digitec) treatment in demineralized water (DM H₂O), isopropyl alcohol (IPA), and ethanol. 10 different combinations of these factors were evaluated for the effect of cleaning. Table 1. provides a summary of the cleaning procedures used in these samples.

Figure 1 .5 μ m \times 5 μ m AFM images of the air side of float glass cleaned with demineralized water and ethanol (a) Method III (b) Method VI (c) Method V (d) Method VI

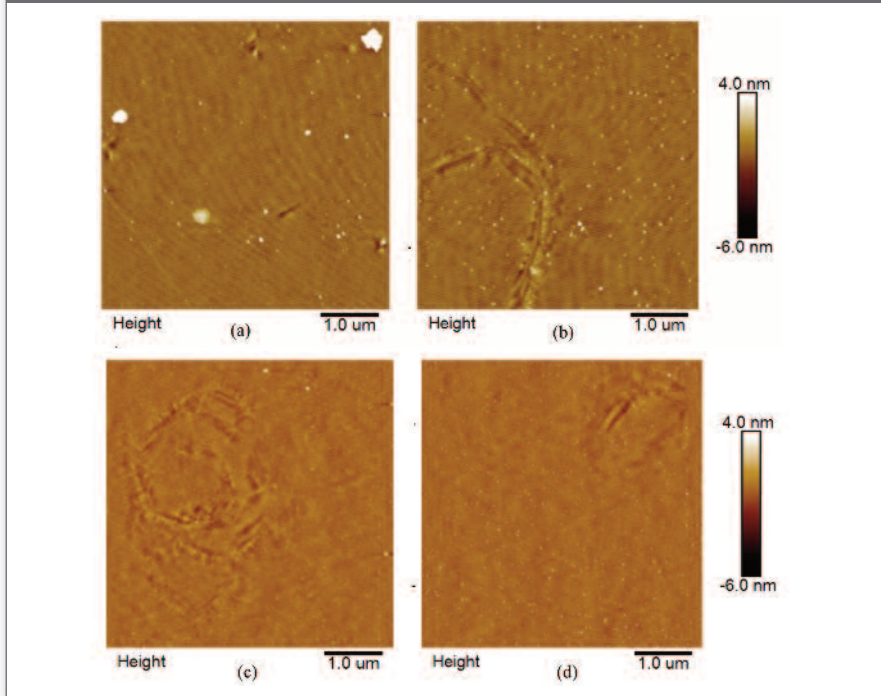
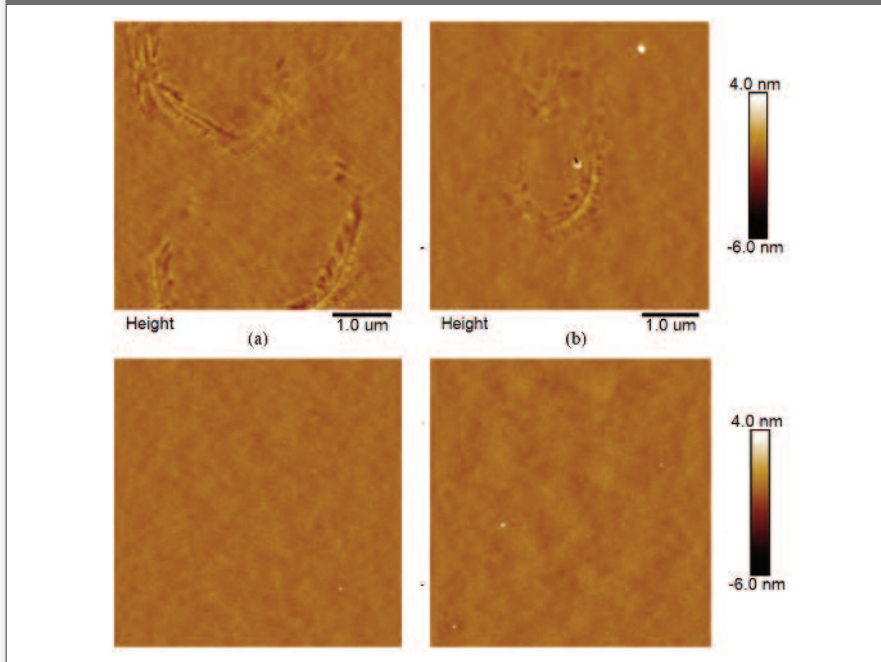


Figure 2. 5 μ m \times 5 μ m AFM images of the air side of float glass cleaned with demineralized water and isopropyl alcohol (a) Method VII (b) Method VIII (c) Method IX (d) Method X



3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 and 2 show the AFM image obtained for method III, IV, V, VI, VII, VIII, IX and X, respectively. One can notice the

presence of white particles, some images showing these at significant amounts, that are of varying size and size distribution. The presence of these particles are thought to have formed as a

result of sample handling and are not due to the controlled dealcalization or surface weathering effects investigated in this study. For the cleaning procedure, the effects of washing the surface with demineralized (DM) water, ethanol and isopropyl alcohol (IPA) were investigated. All the samples were subjected to a low pressure nitrogen gas application using a hand held gun in order to dry and remove any physically attached surface debris. Figure 1 shows the effects of cleaning the surface using DM water and ethanol and Figure 2 shows the effects of cleaning with DM water and IPA. A comparison of these images shows a significant reduction in the white particles after the DM water and IPA treatment, which has not been observed for DM water and ethanol. The comparison suggests that the white surface features have remained after washing, causing the author to think these have been fixed on the surface due to the application of ethanol. Although not shown here, a surface film was also observed with the ethanol cleaning that was not found with IPA. This was noticed with the scans showing blurry features when this surface film was present. Overall, the findings for an effective cleaning of the sample surfaces for AFM analysis point towards the use of DM water followed by IPA. Accordingly, combination of DM water followed by IPA was determined as the optimal cleaning liquids for this study.

4. CONCLUSIONS

The comparison suggests that the white surface features have remained after washing, causing the author to think these have been fixed on the surface due to the application of ethanol. Although not shown here, a surface film was also observed

with the ethanol. This was noticed with the scans showing blurry features when this surface film was present. Overall, the findings for an effective cleaning of the sample surfaces for AFM analysis point towards the use of DM water followed by IPA. Accordingly, combination of DM water followed by IPA was determined as the optimal cleaning liquids for this study.

5. REFERENCES

1. Amma, S., Kim, S. H. & Pantano, C. G., Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda-Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 99-1 (2016) 128–134.
2. Amma, S., Luo, J., Pantano, C. G. & Kim, S. H., Specular Reflectance (SR) and Attenuated Total Reflectance (ATR) Infrared (IR) Spectroscopy of Transparent Flat Glass Surfaces: A Case Study for Soda Lime Float Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428 (2015) 89–196.
3. He, H., Qian, L., Pantano, C.G., Kim, S.H., Effects of Humidity and Counter-surface on Tribochemical Wear of Soda-Lime-Silica Glass. *Wear* 342-343 (2015) 100–106
4. Hayashi, Y., Fukuda, Y., Kudo, M., Investigation on Changes in Surface Composition of Float Glass—Mechanisms and Effects on the Mechanical Properties. *Surface Science* 507–510 (2002) 872–876
5. Mellott, N. P., Brantley, S. L., Hamilton, J. P. & Pantano, C. G., Evaluation of Surface Preparation Methods for Glass. *Surface and Interface Analysis*, 31 (2001) 362-368

İyon Değişim Yöntemi İle Renklendirilmiş Soda Kireç Silika Camlarının Optik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi



**Melis Can Özdemir Yanık,
Meryem Sarıgüzel,
Yusuf Öztürk, Esin Günay**
TÜBİTAK MAM

melis.yanik@tubitak.gov.tr
meryem.sariguzel@tubitak.gov.tr
ozturk.yusuf@tubitak.gov.tr
esin.gunay@tubitak.gov.tr

Melis Can Özdemir Yanık 1986 yılında Ankara'da doğdu. Lisans derecesini 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden aldı. 2010-2012 yılları arasında özel bir firmanın Ar-Ge Bölümünde Ar-Ge Mühendisi olarak çalıştı. 2014 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisansını tamamladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. 2014 Kasım ayında yüksek lisans bursiyeri olarak başladığı TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü'nde 2016 yılı itibarıyla araştırmacı olarak çalışmaya başlamıştır.

ÖZET

Son yıllarda yüzey özellikleri değiştirilmiş fonksiyonel camlar araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Yüzey modifikasyon işlemleri içerisinde “iyon değişim yöntemi”; kolay, hızlı uygulanabilmesi ve cam yapısında hasara yol açmaması nedeniyle öne çıkmaktadır. Gümüş metal partiküller, elektromanyetik ışınla uyarıldığında Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) absorpsiyonu göstermekte ve bu özelliği sayesinde optoelektronik, fotonik, biyoteknolojik, solar teknolojiler ve cam renklendirme gibi alanlarda kendisine yer bulmaktadır. Metal nanoyapıların iletim bandı elektronlarının periyodik salınımından kaynaklanan SPR absorpsiyonu, metalik nanotane ve dielektrik matris arayüzünde gerçekleşmektedir. Soda-kireç silika camı, kimyasal kararlılığı, homojenliği ve transparanlığı ile uygun bir dielektrik matristir. Bu çalışmada, soda-kireç silika camlardaki (ŞİŞECAM A.Ş.) mobilitesi yüksek sodyum (Na+) iyonları ile eriyik tuz banyosunda bulunan gümüş iyonları (Ag+) arasında 320°C sıcaklıkta 1 saat süresince iyon değişim işlemi uygulanmıştır. Cam yapıya geçirilen gümüş iyonları oksitleyici (hava) ve redükleyici (Ar/H₂ (hacimce %5 oranında H₂ içeren)) atmosfer altında farklı sıcaklıklarda ısı işlemleri ile gümüş nanotanelere/nanokümelere dönüştürülmüştür. Elde edilen numunelerin optik absorpsiyon ve geçirgenlikleri UV-Vis-NIR spektrofotometre ile ölçülmüş, farklı atmosferler altındaki ısı işlemleri sonucu, numunelerin SPR absorpsiyon pik dalga boylarının, geçirgenlik değerlerinin ve renk tonlarının değiştiği gözlemlenmiştir. Cam yapısındaki nanotane boyutları Mie teorisi yardımıyla hesaplanmış, gümüş faz karakterizasyonu X-Işın Difraksiyonu (XRD), yapının morfolojik ve kimyasal incelemesi SEM-EDS analizi ile yapılmıştır. Yüzey pürüzlülük değerleri Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile belirlenmiş ve yapılan işlemlerin cam yüzeyinde önemli oranda bir pürüzlülük artışına sebep olmadığı tespit edilmiştir.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:207-219
©Şişecam

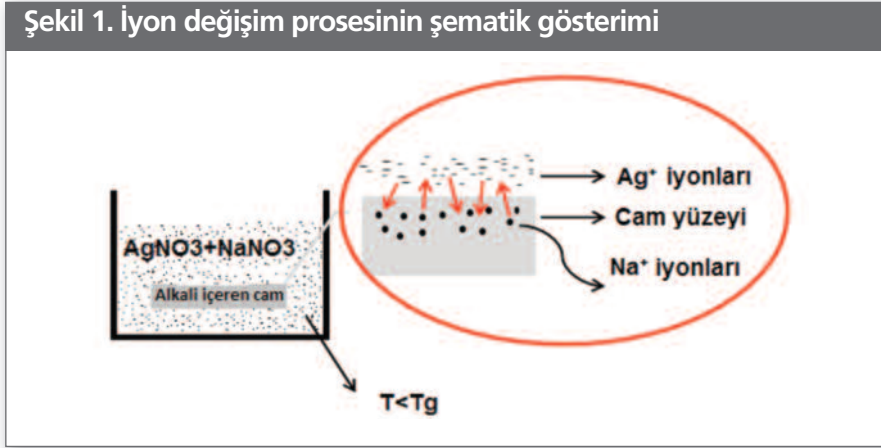
Anahtar Sözcükler: Gümüş- sodyum iyon değişim prosesi, soy metal nanoyapılar, yüzey plazmon rezonans (SPR)

1. GİRİŞ

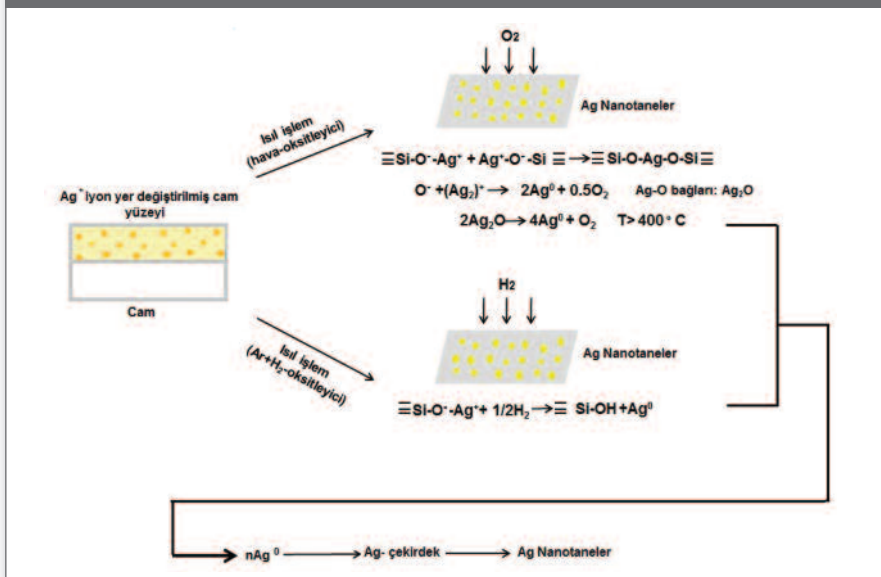
Metalik nanotane içeren cam yapılar gösterdikleri Yüze Plazmon Rezonans (SPR) absorpsiyonu ile optoelektronik, fotonik, solar teknoloji uygulamaları gibi alanlarda dikkat çekmektedir. Gümüş nanotaneler, elektromanyetik ışınım ile uyarıldıklarında metal nanotanelerin iletim bandı elektronları, metal-dielektrik matriks arayüzeyinde periyodik osilasyon göstererek rezonansa girer ve belli bir dalga boyunda optik absorpsiyon gösterir. Bununla beraber camlarda gümüş nanotaneler; biyoteknolojik ve cam renklendirme gibi konularda da üzerinde çalışılan yapılarıdır. Metalik nanotane içeren camların eldesi, iyon implantasyon, sol-jel, fiziksel buhar biriktirme (PVD), magnetron püskürtme ve iyon yer değişimi gibi pek çok yöntem ile üretilebilmektedir [1-6]. İyon yer değişimi yöntemi; kolay, hızlı uygulanabilmesi ve cam

yapısında hasara yol açmaması nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir [7]. İyon yer değişimi yöntemi özellikle sıcaklık ve zamana bağlı difüzyon kontrollü bir prosestir. İtici güç konsantrasyon gradyanıdır. K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Zn^+ tek değerlikli iyonların tuzları ve Cu^{+2} , Ca^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} iki değerlikli iyonların tuzları en çok çalışılan iyon değişim malzemeleridir. İyon değişim işlemi esnasında, farklı atomik yarıçapa sahip bu iyonlar cam matrikste bulunan yüksek mobiliteli alkali iyonlar (Na^+ , Li^+ , K^+) ile yer değiştirirler. Gümüşün iyonik yarıçapı (1,26 Å) ile sodyumun iyonik yarıçapı (0,95 Å) birbirine yakındır ve bu durum nispeten düşük sıcaklıklarda (200-350 °C) kolay difüzyona olanak sağlar [8,9]. Eriyik tuz banyosu ile iyon değişim tekniğinde (Şekil 1), alkali içeren camın, cam geçiş sıcaklığının (T_g) 100-150°C altında bir sıcaklıkta ergitilen tuz banyosundaki iyonlar

Şekil 1. İyon değişim prosesinin şematik gösterimi



Şekil 2. Farklı ısıl işlem atmosferleri altında Ag nanotane oluşum mekanizmasının şematik gösterimi



ile banyo içerisine daldırılan camın alkali iyonları yer değiştirir.

Gümüş iyonlarının iyon yer değiştirme prosesi ile cam yapıya difüzyonu gerçekleştikten sonra, ek bir ısı işlem prosesi ile gümüş nanotaneler/nanokümelere elde edilir (Şekil 2).

Bu çalışmada, soda-kireç silika camlardaki (ŞİŞECAMA.Ş.) mobilitesi yüksek sodyum (Na^+) iyonları ile eriyik tuz banyosunda bulunan gümüş iyonları (Ag^+) arasında 320°C sıcaklıkta 1 saat süresince iyon yer değiştirme işlemi uygulanmıştır. Cam yapıya geçirilen gümüş iyonları oksitleyici (hava) ve redükleyici (Ar/H_2 (hacimce %5 oranında H_2 içeren)) atmosfer altında ısı işlemler ile gümüş nanotanelere/nanokümelere dönüştürülmüş, elde edilen numunelerin optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

İyon yer değişimi deneysel çalışmalarına başlamadan önce $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$ boyutlarında, 4mm kalınlıkta kalaylı yüzeyi işaretlenmiş soda-kireç silika esaslı camlar (camlar ŞİŞECAM A.Ş.'den tedarik edilmiştir, ağırlıkça % 72,09 SiO_2 , 13,46 Na_2O , 0,40 K_2O , 8,28 CaO , 4,24 MgO , 1,20 Al_2O_3 , 0,035 TiO_2 , 0,20 SO_3 , 0,09 Fe_2O_3 kompozisyonunda düz camdır) ultrasonik banyoda temizlenmiş, temizlenen camlarda molce % 0,25:99,75, 0,5:99,5, 1:99 ve 2:98 oranlarında AgNO_3 (Gümüş Nitrat, Alfa Aesar %99 üzeri saflıkta) ve NaNO_3 (Sodyum Nitrat, Zag Kimya, % 99 saflıkta) içeren tuz karışımlarında eriyik tuz banyosu yöntemi ile 320°C sıcaklıkta, 1 saat süresince iyon değiştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. İyon yer değiştirme işlemi yapılan camlar ayrı ayrı oksitleyici (hava) ve redükleyici (Ar/H_2 (hacimce %5 H_2 içeren gaz karışımı)) atmosferler altında, sırası ile 550°C 1saat ve 410°C 5dk koşullarında ısı işleme tabi tutulmuştur.

İyon değiştirme çalışmalarında $10^\circ\text{C}/\text{dk.}$, ısı işlem uygulamalarında $5^\circ\text{C}/\text{dk.}$ ısıtma hızı ile istenen sıcaklığa ulaşılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar Tablo 1'de verilmiştir.

Numunelerin optik absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Perkin Elmer Lambda 750S model UV-Vis-NIR (Ultraviyole-görünür bölge-yakın kızılötesi bölge) spektrofotometresi ile elde edilmiş, absorpsiyon spektrumunda SPR piki gözlemlenen gümüş nanotane içeren numunelerde nanotane yarıçapını hesaplamak için kullanılan Mie teorisi formülasyonunda gerekli olan veriler bu piklerden elde edilmiştir. Numunelerin faz karakterizasyonu Shimadzu™ XRD-6000 model X-ışını toz difraktometresi ile Cu ışınım tüpü ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kullanılarak, $2\theta=20^\circ-70^\circ$ aralığında ve $0,02^\circ$ adım aralığında gerçekleştirilmiştir. Nanotane yapıları ve boyutları JEOL 2100 model Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) ile incelenmiş, cam numunelerde gümüş içeren tabakanın ulaştığı derinlik JEOL JSM-6335F Taramalı Elektron Mikroskobu, Oxford Instruments AZTEC- Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) sistemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Numunelerin yüzey pürüzlülüklerinin (ortalama pürüzlülük değeri, R_a) ölçümünde Qusant Q-Scope model Atomik Kuvvet Mikroskobu-AFM ve Universal SPM (Scanning Probe Microscope) cihazı kullanılmıştır. Renk ölçümleri Şişecam A.Ş. tarafından spektrofotometre ile gerçekleştirilmiş, iyon yer değiştirme ve ısı işlemin cam numunelerin bağ yapılarına etkisi FTIR analizi ile TÜBİTAK MAM Kimyasal Teknolojiler Enstitüsü'nde incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

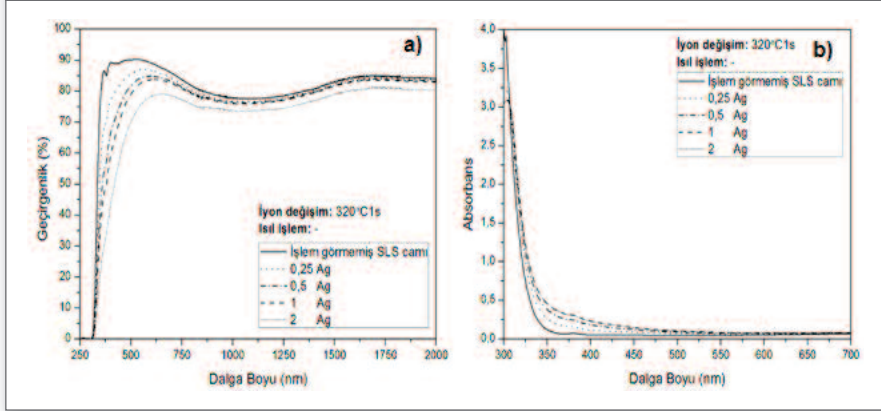
İyon yer değiştirme sonrası camlarda artan gümüş oranına bağlı olarak ultraviyole (UV), gün ışığı, yakın kızılötesi ışık ve güneş

Tablo 1. Cam numunelere uygulanan deneysel parametreler

Gümüş Oranı (% mol)	İyon Değişim Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	İyon Değişim Süresi (saat)	Isıl İşlem Atmosferi	Isıl İşlem Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Isıl İşlem Süresi
0,25	320	1	x	x	x
			Oksitleyici (hava)	550	1 saat
			Ar/H_2 (%5) gaz karışımı	410	5 dakika
0,5	320	1	x	x	x
			Oksitleyici (hava)	550	1 saat
			Ar/H_2 (%5) gaz karışımı	410	5 dakika
1	320	1	x	x	x
			Oksitleyici (hava)	550	1 saat
			Ar/H_2 (%5) gaz karışımı	410	5 dakika
2	320	1	x	x	x
			Oksitleyici (hava)	550	1 saat
			Ar/H_2 (%5) gaz karışımı	410	5 dakika

x: işlem yapılmamıştır.

Şekil 3. Farklı gümüş oranlarında eriyik tuz banyosu içerisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan camların a) geçirgenlik ve b) absorbands grafikleri



Tablo 2. Farklı gümüş oranlarında eriyik tuz banyosu içerisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan camların optik özellikleri

Numune Adı	Gün Işığı Geçirgenlik (%)	Güneş Işığı Geçirgenlik (%)	UV Geçirgenlik (%)	IR Geçirgenlik (%)	Absorbans piki dalga boyu (nm)	Ortalama tane yarıçapı (nm)
İşlem görmemiş SLS camı	89,69	83,89	64,20	80,24	x	x
0,25Ag 320°C 1s	86,40	80,50	47,90	79,20	x	x
0,5Ag 320°C 1s	83,76	77,91	37,30	78,74	x	x
1Ag 320°C 1s	82,00	76,27	31,80	78,41	x	x
2Ag-320°C 1s	75,13	70,53	19,90	75,79	x	x

x: yok

ışığı geçirgenlik değerlerinde azalma (Şekil 1, Tablo 1) ve absorbands değerlerinde düşük oranda olmakla beraber artış gözlemlenmiştir (Şekil 1). Bununla beraber 320°C 1 saat iyon değişim koşullarında ısıl işlem yapılmadan önce absorpsiyon piki oluşmamıştır.

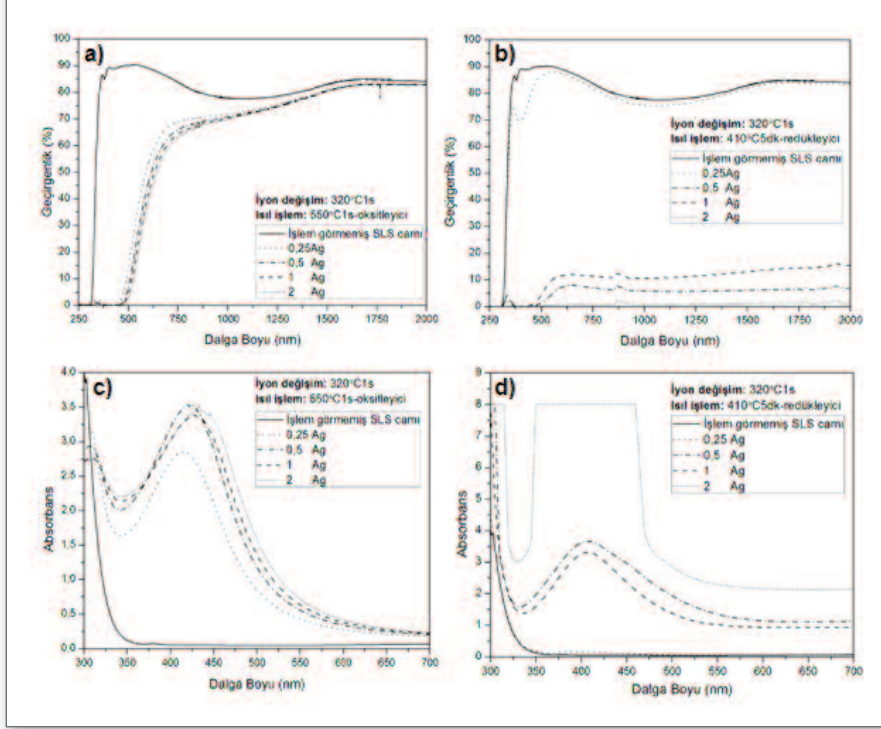
Numunelere uygulanan oksitleyici ve redükleyici atmosferlerdeki ısıl işlemler sonucu, iyon yer değişiminin yapıldığı tuz banyosunun gümüş miktarının artmasına bağlı olarak camlarda geçirgenlik değerleri düşmüştür (Şekil 4). Redükleyici atmosfer altında ısıl işlemlerin ardından incelenen geçirgenlik ve absorbands spektrumlarında yakın kızılötesi bölgede belirgin değişim gözlemlenmiştir (Şekil 4. b ve d). Oksitleyici atmosferde ısıl işlem gören numunelerin geçirgenlik spektrumları incelendiğinde yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlik düşüştü, diğer bölgelere göre az iken, redükleyici atmosfer altında ısıl işlem gerçekleştirilen numunelerde belirgin kızılötesi geçirgenlik düşüştü görülmüştür (Şekil 4).

Optik absorpsiyon spektrumlarından elde edilen SPR piklerine ait verilerin kullanıldığı Mie formülü (Denklem 1) yardımı ile [10,11] gümüş nanotane boyutları hesaplanmış ve Tablo 3'te verilmiştir. Denklem 1'de; ortalama tane yarıçapı R, absorpsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliği $\Delta\lambda$, elemente ait elektronların Fermi hızı Vf (gümüş için $=1,39 \times 10^8$ cm/s), SPR pikinin karakteristik dalga boyu λ_p ve ışık hızı C olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem ile yapılan hesaplamalar sonucunda artan gümüş oranı ile nanotane boyutunda önemli bir değişim gözlemlenmemiştir (Tablo 3).

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi C \Delta\lambda} \quad (1)$$

Redükleyici atmosfer altında ısıl işlem yapılan numunelerde ısıl işlem sıcaklığı ve süresi oksitleyici atmosfere göre düşük olmasına rağmen SPR absorpsiyon piki yani gümüş nanotanelerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durumun

Şekil 4. Farklı gümüş oranlarında eriyik tuz banyosu içerisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan camların a) oksitleyici atmosfer altında ısıl işlem sonrası geçirgenlik, b) redükleyici atmosfer altında ısıl işlem sonrası geçirgenlik, c) oksitleyici atmosfer altında ısıl işlem sonrası absorbands, d) redükleyici atmosfer altında ısıl işlem sonrası absorbands grafikleri



sebebi gümüş iyonlarının gümüş atomuna redüksiyonunun farklı ısıl işlemler altında farklı reaksiyonlar ile tanımlanması olarak düşünülmektedir (Şekil 2). Ag^+ iyonları cam yapıdaki Na^+ iyonları ile yer değiştirdikten sonra, cam matristeki bağ yapmamış oksijen (NBO (non bridging oxygen)) atomlarına bağlanmakta ve ısıl işlem sırasında bu bağlar kırılarak Si-O ve Ag-Ag bağlarına dönüşmektedir. Çeşitli çalışmalarda bu bağların kırılması için eşik sıcaklık değerinin 400-410 °C olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan redükleyici (örneğin H_2) atmosferi altında ısıl işlem yapıldığında, oksijen atomları redükleyici element (örneğin H_2) ile bağ yaparak daha düşük sıcaklıklarda Ag atomlarının oluşmasını sağlamaktadır [3,6,7,12,13].

Redükleyici atmosfer altındaki SPR pik dalga boyları 400nm civarında iken, oksitleyici atmosferde 425nm civarındadır (Tablo 3). Bu durumun sebebinin literatürle uyumlu olarak, elde edilen gümüş nanotanelerin redüksiyon reaksiyonları farkından kaynaklı oksidasyon derecesi farkı olduğu düşünülmektedir. Oksitleyici atmosfer altında redüksiyon

işlemi gerçekleştirilen camlarda Ag çekirdek-Ag-O kabuk şeklinde nanotane oluşurken, redükleyici atmosfer altında yapılan çalışmalarda direk gümüş nanotaneler oluşabilmektedir [13,14].

Elde edilen numunelerin renkleri gümüş oranı artışı ile koyulaşmış, oksitleyici atmosfer altında ısıl işlemler ile sarıdan kehribar rengine, redükleyici atmosfer altında ısıl işlemler ile sarıdan koyu parlak kahverengiye renk geçişi gözlemlenmiştir (Şekil 5).

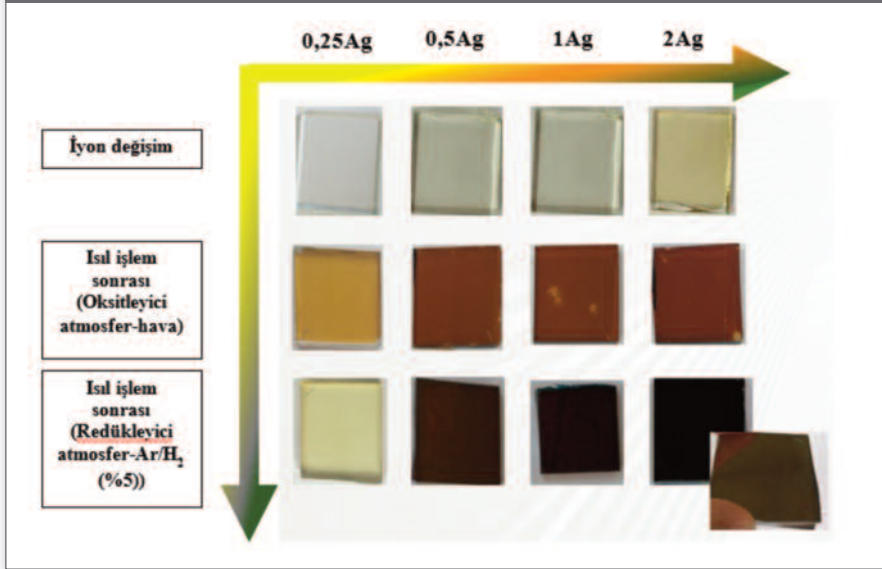
Renk Ölçüm Spektrofotometre cihazında Şişecam A.Ş. tarafından L^* , a^* ve b^* değerleri (CIE $L^*a^*b^*$) ölçülmüştür. CIE $L^*a^*b^*$ (Commission 81 Internationale de l'Éclairage-The International Commission on Illumination) renk skalasında, renk gösterilirken; L^* renk açıklığı/koyuluğu, a^* kırmızı/yeşil değerini ve b^* sarı/mavi değerini vermektedir. L^* 0 ila 100 arasındaki değerlerle belirtilmektedir. $L=0$ siyah ve $L=100$ beyaza karşılık gelmektedir. a^* pozitif eksende 0 ile

Tablo 3. Farklı gümüş oranlarında eriyik tuz banyosu içerisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan camların optik geçirgenlik değerleri ve gümüş nanotane boyutları

Numune Adı	Gün Işığı Geçirgenlik (%)	Güneş Işığı Geçirgenlik (%)	UV Geçirgenlik (%)	IR Geçirgenlik (%)	Absorbans piki dalga boyu (nm)	Ortalama tane yarıçapı (nm)
İşlem görmemiş SLS camı	89,69	83,89	64,20	80,24	x	x
0,25Ag 320°C 1s-ısıt işlem 550°C 1s oksitleyici	37,67	50,59	1,40	74,42	415	1,51
0,5Ag 320°C 1s-ısıt işlem 550°C 1s oksitleyici	29,39	47,43	0,60	73,40	424	1,49
1Ag 320°C 1s-ısıt işlem 550°C 1s oksitleyici	25,43	45,91	0,50	72,85	427	1,48
2Ag-320°C 1s-ısıt işlem 550°C 1s oksitleyici	22,20	44,70	0,40	73,29	434	1,50
0,25Ag 320°C 1s-ısıt işlem 410°C 5dk redükleyici	78,73	72,11	42,00	77,57	x	x
0,5Ag 320°C 1s-ısıt işlem 410°C 5dk redükleyici	4,66	4,92	1,00	6,18	404	1,18
1Ag 320°C 1s-ısıt işlem 410°C 5dk redükleyici	9,16	9,06	1,90	11,84	405	1,33
2Ag-320°C 1s-ısıt işlem 410°C 5dk redükleyici	0,49	0,60	0,00	0,90	Bant biçiminde olduğu için hesaplanamadı	

x: yok

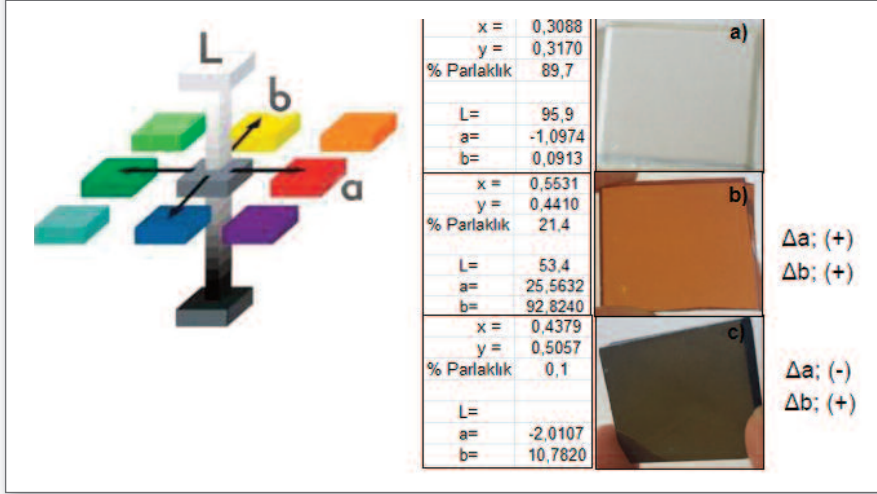
Şekil 5. Cam numunelerin görünümü



100 arasında kırmızı değerleri verirken, negatif ekseninde ise 0 ile -100 arasında yeşili vermektedir. b^* ise pozitif ekseninde 0 ve 100 arasında sarı, negatif ekseninde 0 ile -100 arasında maviyi göstermektedir. Renk ölçümünde öncelikle CIELAB'ı kullanarak, referans rengin yeri, $L^*a^*b^*$ renk skalasında kesin olarak belirlenir. Daha sonra bu rengin etrafında teorik bir tolerans küresi çizilir. Bu küre standart renkli örnekler arasındaki, kabul edilebilir renk farkı miktarını gösterir. Yapılan ölçüm bu kürenin içindeyse, renk farkı kabul edilebilirdir. Tolerans kürenin büyüklüğü renk farklılığı ölçüsüyle belirlenir.

Bunlar Delta E- ΔE birimiyle gösterilir. Sadece ΔE değerine bakılarak, fark görülebildiği gibi, a^* eksenindeki fark için Δa , b^* eksenindeki fark için de Δb değerleri de kontrol edilebilir. Ölçümlerde; ΔL ; yani açıklık/koyuluk (parlaklık) farkı, (+) çıkmış ise örnek, referanstan daha açık. ΔL ; yani açıklık/koyuluk (parlaklık) farkı, (-) çıkmış ise örnek, referanstan daha koyu demektir. Bununla beraber ölçümlerde; Δa ; (+) çıkmış ise örnek, referanstan daha kırmızı, Δa ; (-) çıkmış ise örnek, referanstan daha yeşil demektir. Δb ; (+) değer vermişse örnek, referans renkten daha sarı, Δb ; (-)

Şekil 6. Isıl işlem atmosferinin renk tonuna etkisi a)işlem görmemiş SLS camı, b)oksitleyici atmosfer altında ısıl işlem görmüş SLS camı, c)redükleyici atmosfer altında ısıl işlem görmüş SLS camı

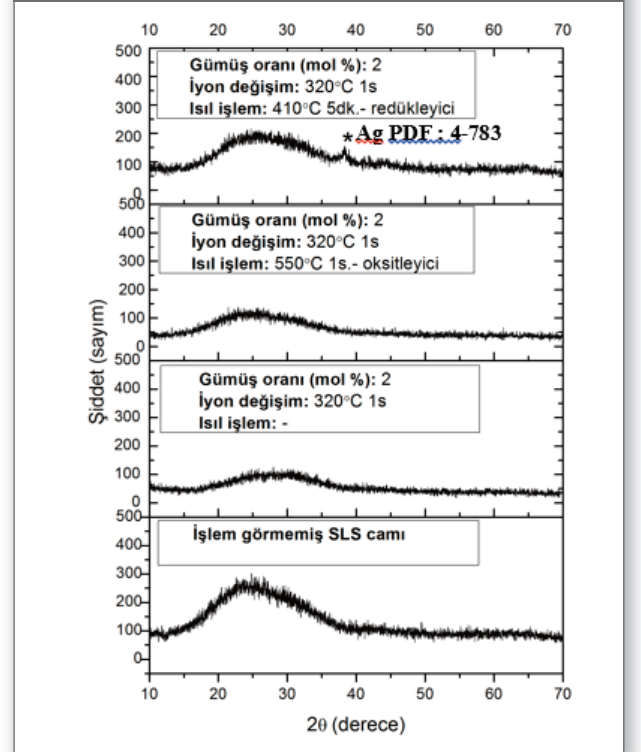


değerde ise örnek, referans renkten daha mavi demektir [15]. Şekil 6'da verilen işlem görmemiş SLS camının, 320°C-1 saat iyon yer değişiminin ardından oksitleyici ve redükleyici atmosferler altında ısıl işlem uygulanan camların renk ölçüm sonuçları incelendiğinde çıplak göz ile gözlemlenebilen veriler ölçüm sonuçları ile sayısal olarak da doğrulanmaktadır. Oksitleyici atmosfer altında ısıl işlem görmüş numune, işlem görmemiş SLS camı ile kıyaslandığında Δa değeri pozitif (+) yani renk skalasında kırmızıya kayma görülürken, redükleyici atmosfer altında ısıl işlem uygulanmış numunede Δa değeri negatif (-) olarak yani renk skalasında yeşile kayma belirlenmiştir. Her iki numune de işlem görmemiş cama göre daha sarıdır (Δb; (-)) Atmosferler arası gözlemlenen renk skalası farkının, oluşan nanotane şekliinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür.

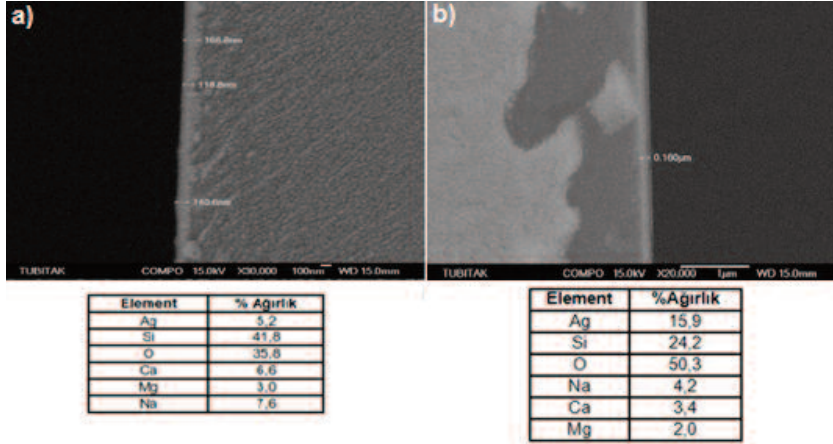
Molce %2 gümüş içeren deneysel çalışma ele alınarak, işlem görmemiş SLS camı, 320°C'de 1 saat iyon yer değişim uygulanmış cam numune, iyon değişim işleminin ardından 550°C'de 1 saat oksitleyici atmosfer ve 410°C'de 5 dakika redükleyici atmosfer altında ısıl işlem uygulanmış cam numunelere ait XRD sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Redükleyici atmosfer altında ısıl işlem uygulanmış numunede metalik gümüş (PDF Numarası: 4-783) saptanmış, diğer numunelerin amorf karakterde olduğu tespit edilmiştir. Oksitleyici atmosfer altında elde edilen numunede SPR piki ve dolayısı ile nanotane oluşumu gözlemlenmesine rağmen XRD sonuçlarında amorf faz tayin edilmesi, numune içerisindeki metalik gümüş konsantrasyonunun cihaz okuma limiti altında

kalması olarak düşünülebilir. Bu sonuç bizlere redükleyici atmosfer altında ısıl işlem yapıldığında metalik gümüş indirgenen gümüş iyonlarının daha fazla olduğunu göstermiştir.

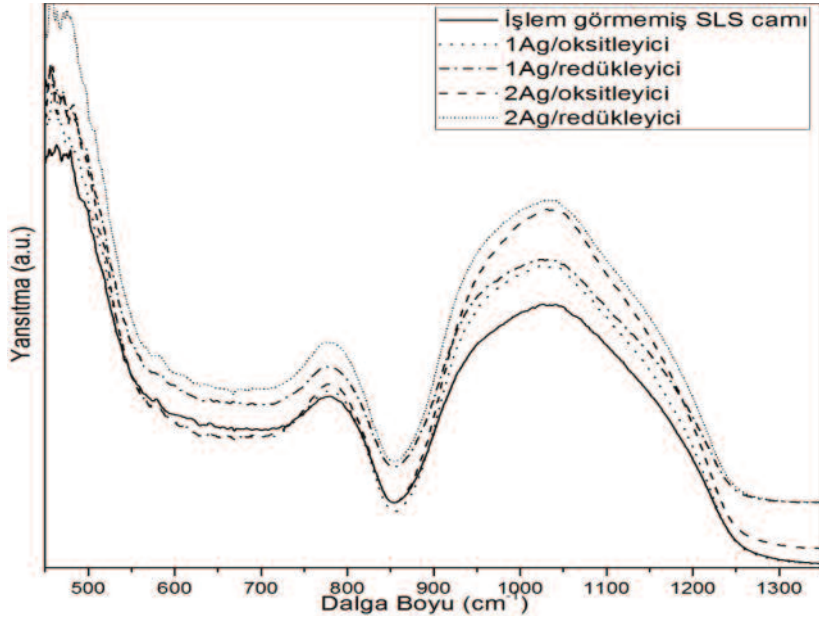
Şekil 7. Molce %2 AgNO₃ içeren eriyik tuz çözeltisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan ve farklı atmosferlerde ısıl işleme tabi tutulan cam numunelerin XRD analiz sonucu



Şekil 8. Molce %2 AgNO₃ içeren eriyik tuz çözeltisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan camların a) 550°C1s oksitleyici atmosfer altında, b) 410°C5dk redükleyici atmosfer altında ısıl işlem sonrası kesitten SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 9. Molce %1 ve %2 AgNO₃ içeren eriyik tuz çözeltisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan ve farklı atmosferlerde (oksitleyici: 550°C1s, redükleyici 410°C5dk) ısıl işleme tabi tutulan cam numunelerin FTIR analiz sonucu spektrumları



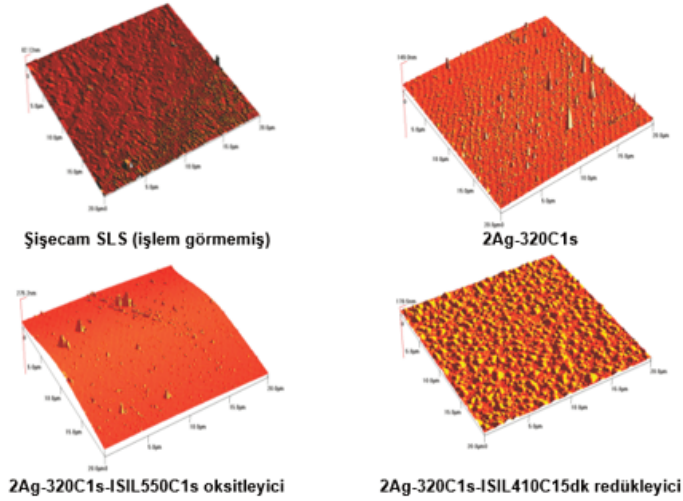
Kesitten SEM-EDS analiz sonuçlarına göre oksitleyici ve redükleyici atmosferler altında ısıl işlem yapılan numunelerde 140-170nm derinliğe kadar gümüş tabakanın indiği yani iyon yer değişiminin camın en üst tabakasından maksimum 200 nm'e derinliğe kadar etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 8).

Farklı gümüş konsantrasyonlarında iyon değişim işlemi

uygulanmış numunelerin farklı atmosferler altında ısıl işleme tabi tutulmalarının ardından, numune yüzeylerinden alınan ince bir kesitten elde edilen tozların FTIR analizleri yapılmıştır (Şekil 9). Camlarda FTIR Analizleri incelenirken literatürde çeşitli Si-O bağ noktaları ve tipleri esas alınmıştır (Tablo 4) [16]. Numunelerde ~462 cm⁻¹, ~766 cm⁻¹, ~950cm⁻¹ ve 1050 cm⁻¹ dalga boylarında Si-O bantları tespit edilmiştir.

Tablo 4. Si-O bant tipleri ve FTIR sonucu numunelerin bant lokasyonları

~ 462 cm ⁻¹	Si-O Bending rock (Titreşim sallanma)		
~ 766 cm ⁻¹	Si-O Symmetric stretching-Simetrik genişleme (SS)		
~ 950 cm ⁻¹	Si-O-Na (Bağ yapmayan oksijen-NBO)		
~ 1050 cm ⁻¹	Si-OH ₂ Asymmetric stretching-Asimetrik genişleme (Bağ yapan oksijen-BO)		
Çalışma Sonucunda belirlenen bant lokasyonları (cm ⁻¹)			
Numune Adı	NBO	BO	SS
İşlem görmemiş SLS camı	950	1040	779
1Ag 320°C 1s-ısıtıl işlem 550°C 1saat oksitleyici	959	1027	779
1Ag 320°C 1s-ısıtıl işlem 410°C 5dk redükleyici	966	1023	775
2Ag 320°C 1s-ısıtıl işlem 550°C 1saat oksitleyici	972	1031	779
2Ag 320°C 1s-ısıtıl işlem 410°C 5dk redükleyici	979	1031	775

Şekil 10. Molce %2 AgNO₃ içeren eriyik tuz çözeltisinde 320°C sıcaklıkta 1 saat iyon değişim uygulanan camların iyon değişim sonrası, 550°C1s oksitleyici atmosfer altında ve 410°C5dk redükleyici atmosfer altında ısıtıl işlem sonrası yüzey pürüzlülük ölçümleri

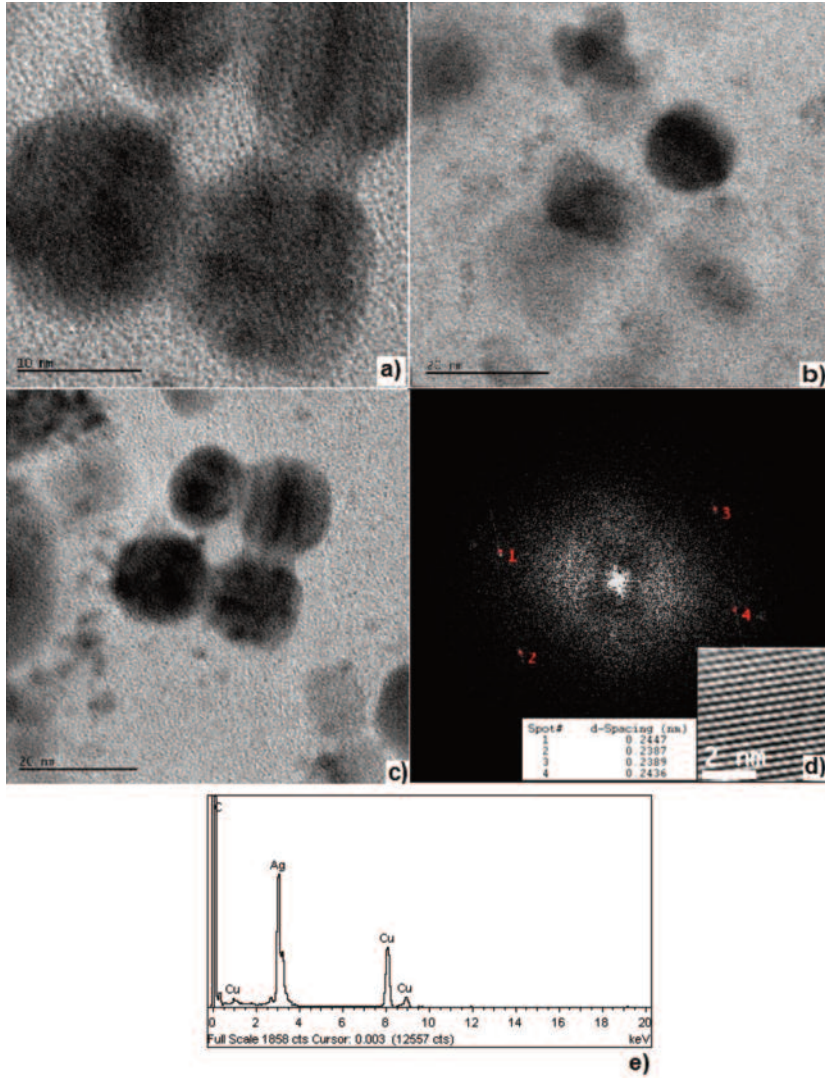
Numune Adı	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü-Ra (nm) (20µm x 20µm alan)
Şişecam SLS 4mm	2,12
2Ag-320°C-1s	2,85
2Ag-320°C-1s-ISIL550°C-1s oksitleyici	9,98
2Ag-320°C-1s-ISIL410°C-5dk- redükleyici	11,3

Literatürde, camın yüzeyine yakın Na⁺ iyonları ile Ag⁺ iyonlarının yer değiştirmesi sonucu 1050 cm⁻¹ dalga boylarındaki silisyum- bağ yapan oksijenler arasındaki bant lokasyonlarında kayma gözlemlenebileceği belirtilmiştir. Yine aynı şekilde iyon değişim etkisi ile yaklaşık 950cm⁻¹ dalga boylarında bağ yapmamış oksijenler ile silisyum arasındaki titreşimleri veren bant şiddetinde artma gözlemlenmesi de

literatür çalışmaları ile uyumludur (Tablo 4) [17,18]. İyon yer değişim etkisi ile bağ yapmamış oksijen atomları oluşmuş, gümüş konsantrasyonu artışı ve atmosferin redükleyici olması iyon değişim verimini artırmıştır.

AFM cihazı ile yapılan pürüzlülük ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde yapılan işlemlerle, referans cam

Şekil 11. Molce % 2 AgNO_3 içeren tuz banyosunda 320°C 'de 1 saat iyon yer değiştirme sonrası 550°C 'de 1 saat oksitleyici atmosferde ısıtma işlemi uygulanan cam numunelerin HRTEM-EDS analiz sonuçları: a-c) HRTEM görüntüleri d) HRTEM görüntüsü ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paterni e) gümüş nanotanelinin EDS analizi



topoğrafyasında belirli bir pürüzlülük artışı olmakla beraber çok büyük bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 10).

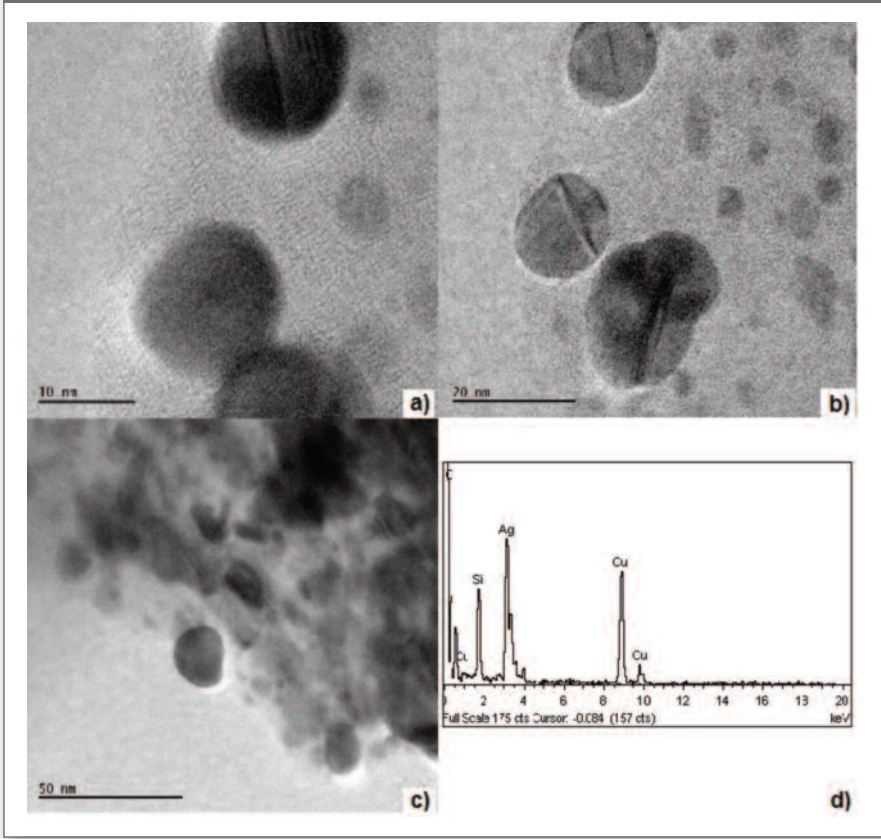
Oksitleyici atmosfer altında 550°C sıcaklıkta 1 saat süresince ısıtma işlemine tabi tutulan cam numunenin HRTEM görüntüleri ve seçilmiş alan elektron difraksiyon paterni Şekil 11'de verilmiştir. Görüntüler, küresel tanelerin varlığını göstermekte $0,24\text{nm}$ kafes saçağı mesafesi de (111) düzleminde kübik Ag varlığını doğrulamaktadır [2,19,20]. Enerji dağılımlı spektrum (EDS) ana elementin gümüş olduğunu göstermektedir,

görülen bakır piki cihaz arka planından kaynaklanmaktadır. Nanotane boyutları $2\text{-}10\text{ nm}$ (yarıçap: $1\text{-}5\text{nm}$) olup, SPR absorpsiyon pik verileri ile hesaplanan değerler ile uyumludur. 410°C 'de 5 dakika süresince redükleyici atmosfer altında ısıtma işlemi görmüş numunenin HRTEM görüntüleri ise $5\text{-}20\text{ nm}$ arasında tane boyutunu ve boyut dağılımı daha geniş aralıkta olan gümüş nanotanelerinin varlığını işaret etmektedir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada farklı oranlarda AgNO_3 içeren tuz banyolarında

Şekil 12. Molce % 2 AgNO_3 içeren tuz banyosunda 320°C 'de 1 saat iyon yer değiştirme sonrası 410°C 'de 5 dakika redükleyici (gaz akışı uzun süre- başlangıçtan bekleme süresi sonuna kadar) atmosferde ısıtılan cam numunelerin HRTEM-EDS analiz sonuçları: a-c) HRTEM görüntüleri d) gümüş nanotanelerin EDS analizi



Na^+ - Ag^+ iyon değişimini takiben redükleyici ve oksitleyici atmosferler altında uygulanan ısıtılan işlemler ile soda-kireç silika esaslı bileşimdeki camlarda gümüş nanotaneler oluşturulmuştur. Redükleyici atmosferde nanotane oluşumu için daha düşük sıcaklıkların yeterli olduğu görülmüştür. FTIR Analizleri ile yapıdaki 950 cm^{-1} de gözlemlenen bağ yapmamış Oksijen-Silisyum (NBO-Si) titreşim bandının belirginleşmesi ve 1050 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen bağ yapan Oksijen-Silisyum atomu (BO-Si) titreşim bandındaki dalga boyu kayması gümüş iyonlarının yapıya difüzyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Gümüş konsantrasyonu arttıkça NBO-Si bant belirginliği artmıştır. AFM ölçümleri ile yapılan yüzey pürüzlülük analiz sonuçlarına göre işlem görmemiş cam ile iyon değişim ve ısıtılan işlem görmüş camların yüzey topografyaları arasında çok büyük bir değişim gözlemlenmemiştir. Kesitten SEM görüntüleri ile gümüş içeren tabakanın 140-170nm derinliğe kadar indiği

belirlenmiştir. Gümüş oranı artışı ile camların geçirgenlik (UV, Görünür, Güneş Enerjisi, IR) değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Gümüş oranı artışı ile camların renkleri; oksitleyici atmosferde sarıdan kehribar rengine (referans cama göre kıyaslama yapıldığında $\Delta\lambda$; (+)-kırmızıya kayma), redükleyici atmosferde yeşilimsi sarıdan koyu parlak kahverengiye (referans cama göre kıyaslama yapıldığında $\Delta\lambda$; (-) - yeşile kayma) değişim göstermiştir. Gümüş oranı artışı ile nanotane yarıçapında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Gümüş SPR piklerinin FWHM değerleri ve dalga boyları yardımı ile hesaplanan nanotane yarıçapları; oksitleyici atmosferde 1,48-1,51 nm, redükleyici atmosferde 1,18-1,33 nm'dir. Oksitleyici atmosferde HRTEM sonuçlarında 1-5nm yarıçapında gümüş nanotaneler gözlemlenmiştir. Redükleyici atmosferde bant biçiminde SPR piki gözlemlendiği için %2 molce gümüş içeren numunenin nanotane yarıçapı hesaplanamamakla beraber HRTEM

sonuçlarında 1-10nm yarıçapında geniş boyutsal dağılım gösteren nanotaneler elde edildiği görülmüştür. Oksitleyici atmosferde 415-438 nm’de gözlemlenen SPR pik dalga boyu, redükleyici atmosferde daha düşük dalga boylarında (405nm) gözlemlenmiştir. Bu sonucun, Ag⁺ iyonlarının redüklenme reaksiyon mekanizmaları ısı işlem atmosferine göre değişmesi sebebi ile elde edilen gümüş nanotane/nanokümlerinin oksidasyon derecelerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD sonuçlarında oksitleyici atmosferde metalik gümüş piki gözlemlenemezken redükleyici atmosferde gözlemlenmiştir. Bu bulgu redükleyici atmosferde daha büyük tanelerin varlığını desteklemektedir. Yapılan deneysel çalışmalarla, iyon yer değişim proses parametrelerinin kontrolü ile (bu çalışmada, gümüş oranı, ısı işlem atmosferi ve sıcaklığı) renk ve optik özellikleri kontrol edilebilir metalik nanotane içeren camların üretiminin mümkün olduğu görülmüştür. İyon yer değişimi ve ısı işlem prosesiyle gümüş nano tanelerinin camın en üst tabakasında ama yine de cam içerisinde yer alması nedeniyle de gümüşün atmosferik şartlardan korunabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 1003 (ARDEB) projesi olan “Nanometal-cam Hibrit Nanokompozitlerinin Geliştirilmesi” kapsamında gerçekleştirilmiştir. Finansal destek için TÜBİTAK’a teşekkür ederiz. Deneysel çalışmalardaki büyük katkısı için TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü’nden Bilal Alcan, HRTEM, SEM-EDS, AFM ve XRD analizleri için Dr. Özgür Duygulu, Cem Berk, Dr. Gizem Oktay, Emre Karabeyoğlu ve FTIR analizleri için Dr. Serpil Harbeck’e teşekkür ederiz. Ayrıca, Şişecam A.Ş. proje ekibinden Dr. Arca İyiel, Burak İzmirlioğlu ve Türkay Yıldız’a teşekkürü bir borç biliriz.

5. KAYNAKLAR

1. B. Karmakar, T. Som, S.P. Singh and M. Nath, Nanometal-Glass Hybrid Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, Trans. Ind. Ceram. Soc., Vol. [69], 3, (2010), 1-16 (3).
2. M. C. Mathpal, P. Kumar, S. Kumar, A. K. Tripathi, M. K. Singh, J. Prakash and A. Agarwal, Opacity and Plasmonic Properties of Ag Embedded Glass Based Metamaterials, The Royal Society of Chemistry Advances, Vol. [5], (2015), 12555–12562.
3. J. Rozra, I. Saini, S. Aggarwal and A. Sharma,

Spectroscopic Analysis of Ag Nanoparticles Embedded in Glass, Advanced Materials Letters, Vol. [4], 8, (2013), 598-604.

4. J.A. Jiménez, M. Sendova, T. Hartsfield and M. Sendova-Vassileva, In Situ Optical Microspectroscopy of The Growth and Oxidation of Silver Nanoparticles in Silica Thin Films on Soda-lime Glass, Materials Research Bulletin, Vol.[46], (2011), 158–165.
5. O. Véron, J.-P. Blondeau, D. De Sousa Meneses and C. Andrezza Vignolle, Characterization of Silver or Copper Nanoparticles Embedded in Soda-lime Glass After a Staining Process, Surface & Coatings Technology, Vol.[227], (2013), 48-57.
6. X.C. Yang, L.L. Li, M. Huang, J.F. Zhao and J.W. Hou, In situ synthesis of Ag–Cu bimetallic nanoparticles in silicate glass by a two-step ion-exchange route, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.[357], (2011), 2306-2308.
7. A. Simo, J. Polte, N. Pfänder, U. Vainio, F. Emmerling and K. Rademann, Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices, Journal of American Chemical Society, Vol.[134], (2012), 18824–18833.
8. F. Rehouma, K. E. Aiadi, “Glasses for ion-exchange technology”, International Journal of Communications, Issue 4, Vol 1, 2008.
9. S. Karlsson, Modification of Float Glass surfaces by ion exchange, Doctoral Dissertations, School of Engineering, Linnaeus University 89, (2012).
10. D. Manikandan, S. Mohan and K.G.M. Nair, Absorption and Luminescence of Silver Nanocomposite Soda-Lime Silicate Glass Formed by Ag+Na+ Ion Exchange, Mater. Res. Bull. Vol. [38], 9-10, (2003), 1545-1550.
11. M. Sarıgüzel, Ş. Yılmaz and E. Günay, An Investigation of Nanoparticles in Contemporary Lustres on Modern Iznik Tiles, Journal of The Australian Ceramic Society, Vol [51], 1, (2015), 34-39.
12. J. Sheng, J. Li and J. Yu, “The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses switching”, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2598-2601, (2007).
13. S. Mohapatra, “Tunable surface plasmon resonance of silver nanoclusters in ion exchanged soda lime glass”, Journal of Alloys and Compounds, vol.598, pp 11-15, 2014.
14. I. Borgia, B. Brunetti, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti and G. Padeletti, “Nanoparticles in

- lustre reconstructions”, *Applied Surface Science*, 185, 206-216,2002
15. 110M190 No’lu TÜBİTAK 1001 (ARDEB) projesi “ Nanobilim ve İleri Nano yapılı Malzeme Sistemleriyle İznik Çinileri Kültür Mirasımızın 21. Yüzyıla Taşınması”, Proje Yürütücüsü, Dr. Esin Günay.
 16. R. S. Varma, D.C. Kothari, R. Tewari, “Nano-composite soda lime silicate glass prepared using silver ion exchange”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.355, pp 1246-1251, 2009.
 17. Sharaf N.A., R.A. Condrate Sr., Ahmed A.A. “FTIR spectral/structural investigation of the ion exchange/thermal treatment of silver ions into a silicate glass”, *Materials Letters*, Vol 11,1991.
 18. Lee Y.K., Peng Y.L., Tomozawa M., “ IR Reflection spectroscopy of a soda lime glass surface during ion exchange”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222,125 (1997)
 19. E. Rodríguez-León, R. Iñiguez-Palomares, R. E. Navarro, R. Herrera-Urbina, J.Tánori, C. Iñiguez-Palomares and A. Maldonado, Synthesis of Silver Nanoparticles Using Reducing Agents Obtained From Natural Sources (*Rumex hymenosepalus* extracts), *Nanoscale Research Letters*, 8:318,(2013).
 20. M. Suszyńska, L. Krajczyk and Z. Mazurkiewicz, TEM Studies of Silver Nanoparticles in Phase-separated Soda lime Silicate Glasses, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.81, (2003), 404-406.

Studies On Mechanical And Antimicrobial Properties Of Silver Containing Soda Lime Glass Prepared By Ion Exchange



**Duygu Güldiren, İpek Erdem,
Süheyla Aydın**

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve
Malzeme Mühendisliği Bölümü*
yardimcid@gmail.com
erdemi@itu.edu.tr
saydin@itu.edu.tr

Duygu Güldiren 1985 yılında İstanbul'da doğmuş, orta okul ve lise öğrenimini Kabataş Lisesi'nde tamamlamıştır. 2003 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümündeki lisans eğitimini 2008 yılında tamamlamış, 2008-2010 tarihlerinde aynı bölümde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında yüksek lisans eğitimi almıştır. 2016 yılında aynı programda doktora eğitimini tamamlamıştır. Oksit esaslı cam sistemler, camların termal ve yapısal analizi, kristalizasyon kinetiği, iyon değişim prosesi, antibakteriyel camlar, kimyasal temperleme ile camların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, ileri teknoloji uygulamalarda kullanılan camlar konularında çalışmalar yürütmektedir.

ABSTRACT

Glasses showing antimicrobial property have a great importance due to their potential usages for many broad areas such as for worktops, touch screens, bathroom and kitchen surfaces, pharmaceutical and cosmetic bottles, textiles, cosmetics, wall and floor coverings, medical applications, food containers etc. Specially, glasses have become indispensable materials in many applications in terms of being aesthetic and durable. Ion exchange treatment is applied for altering the optical, mechanical, chemical and electrical properties, so it has been used for strengthening of glass, fabrication of gradient index lenses and optical waveguides, coloration and decoration of glass for many years. It is also favorable technique to prepare antimicrobial glass by incorporating silver ions into the glass matrix. Ion exchange in glass is based on substitution of mobile monovalent ions (generally Na⁺ or Li⁺) in glass by the other ions generally from the molten salt bath e.g. K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺, Tl⁺ or Cu⁺/Cu₂⁺. By using both silver and potassium in the salt bath, it is possible to develop glass which is exhibiting antimicrobial activity, and at the same time mechanically strengthened. In the study, commercial soda lime glass was subjected to ion exchange treatment using AgNO₃-KNO₃ mixed salt bath for varying experimental conditions. Glass samples were evaluated in terms of their surface and mechanical properties such as Vickers hardness, indentation cracking resistance, scratch resistance and bending strength. Along with these properties, silver release characteristic of the glasses, pH variations during the release experiments and the antimicrobial efficacy of the ion exchanged glasses were investigated.

Keywords: *Antimicrobial glass, mechanical strengthening, silver, potassium, ion exchange*

Soda Kireç Silika Camlarında Gümüş Nanokümelerinin Oluşumunun İncelenmesi



Meryem Sarıgüzel, Melis Can Özdemir Yanık, Yusuf Öztürk, Esin Günay
TÜBİTAK MAM
meryem.sariguzel@tubitak.gov.tr
melis.yanik@tubitak.gov.tr
ozturk.yusuf@tubitak.gov.tr
esin.gunay@tubitak.gov.tr

Meryem Sarıgüzel 1982 yılında Sakarya'da doğdu. Lisans derecesini 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği bölümünden aldı. 2007 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Seramik Mühendisliği bölümünde yüksek lisansını tamamladı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde doktora eğitimini tamamladı. Aynı zamanda, 2008 yılından beri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsünde araştırmacı olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Cam yüzeyinin bileşimini değiştirmede kullanılan modifikasyon yöntemlerinden biri olan, cam içerisinde bulunan alkali iyonları ile tuz banyosu/tuz banyosu buharı/macun içerisinde yer alan gümüş, bakır gibi metal iyonların ya da potasyum, lityum gibi alkali iyonların yer değiştirmesi esasına dayanan iyon yer değişimi işlemi kontrol edilebilir bir difüzyon prosesidir. Soda kireç silika camlarına (ŞİŞECAM A.Ş.) gümüş tuz banyosunda yapılan iyon yer değişimi sonrası oksitleyici atmosferde 500-600°C sıcaklık aralığında ve 15dk-5s arasında değişen bekleme sürelerinde ısı işlem uygulanmıştır. X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile cam yapı içerisinde sadece amorf faz belirlenmiş olup, metalik gümüş fazı tespit edilememiştir. UV-görünür bölge spektrometre ile yapılan ölçüm sonrasında elde edilen absorpsiyon grafiklerinde cam içerisinde oluşan gümüş nanokümelerinin yüzey plazmon rezonansından (SPR) kaynaklanan absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Absorpsiyon bandının şiddetinin artan sıcaklık ve bekleme süresi ile arttığı tespit edilmiştir. Mie teorisine göre nanokümelere ortalama yarıçapları hesaplanmış ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı Spektrometre (HRTEM-EDS) analizleri nanokümelere boyutları saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Gümüş nano kümeleri, iyon yer değişimi, yüzey plazmon rezonans (SPR)

ABSTRACT

Ion exchange is one of the modification techniques of the glass surface and controllable diffusion process which is based on the change of alkali ions in the glass with metal ion like silver, copper or alkali ions like potassium and lithium in the salt bath/salt bath vapor/paste. Soda lime silicate glasses (ŞİŞECAM Inc.) were ion exchanged in silver bath followed by thermal annealing in oxidizing atmosphere at temperature ranges of 500-600°C for 15min.-5h. Only amorphous structure was detected and no metallic silver phase in glass structure was determined by X-ray diffraction (XRD). Due to surface plasmon resonance (SPR) of silver nanoclusters growth in glass structure, absorption band was observed in absorption spectrum acquired by UV-visible spectrometer. The band intensity was increased with increasing annealing temperature and time. Average

radii of silver nanoclusters were calculated according to the Mie theory and were also identified by High Resolution Transmission Electron Spectroscopy-Energy Dispersive Spectrometer (HRTEM-EDS).

Anahtar Sözcükler: *Silver nanoclusters, ion exchange, surface plasmon resonance (SPR)*

1. GİRİŞ

Gümüş, altın ve bakır gibi nanoboyutlu metal taneler, dekoratif camları renklendirmesi ve cama lineer ve lineer olmayan optik özellikler kazandırmasından dolayı, düzlemsel dalga kılavuzu, pasif tümleşik optik cihazlar ve değişim indeksleme rodları gibi fotonik ve opto-elektronik cihazların üretiminde kullanılmaktadır. Cam içinde metal nano kümelerden oluşan kompozit malzemeler gibi lineer olmayan optik özelliklere sahip malzemeler, optik anahtarlama teknolojilerinde kullanılan önemli malzemelerdir [1-3].

Nanokompozit malzeme iki veya daha fazla farklı faz içeren ve bu fazlardan en az bir tanesinin bir boyutunun 100 nanometreden küçük olduğu malzemelerdir. Nanometal katkılı camların üretiminde; metal-iyon yerleştirme, sol-jel, radyo dalgası magnetron püskürtme, yüksek güçte lazer ile biriktirme (PLD) ve iyon yer değişimi sonrası ısı işlem gibi metotlar kullanılmaktadır. Son yıllarda; ışık-iyon ışınımı ve iyon değiştirilmiş camların hidrojen atmosferinde (yüksek vakum altında) veya havada ısı işlemi, nano kümeler içeren cam malzemelerin üretiminde, kolaylığı ve optoelektronik cihazlardaki teknolojik uygulamalarda ticari olarak uygulanabilir olmasından dolayı en çok kabul gören yöntemlerdir [3].

Metalik nanotaneler içeren camlardaki araştırmalar; nanocam ve plazmoniklerin yanyana durması nedeniyle geleceğin teknolojilerini oluşturmada (nanoboyutlu aygıtların ekonomik ve efektif üretimi) çok önemli bir noktada durmaktadır [4]. Özellikle cam esaslı entegre optik sistemlerin üretiminde camın kompozisyonu, optik sinyal prosesleri, optik sensörler, optik hafıza kartları ve optik iletişim sistemlerinin üretimleri için büyük önem taşımakta olup, bu alanlarda kullanılabilecek camlardan en önemlisi soda kireç silika camıdır [5].

Soda-kireç camlarında, uygun sıcaklıklarda (200-300°C), sodyum iyonları, alkali iyonlarının düşük aktivasyon enerjisine bağlı olarak iyonik iletkenlik göstermekte ve hareket

edebilmektedir. Bu durum, sodyumun oksijenle kimyasal bağının, bir köprü yapıcı olmayan oksijen atomundan, diğerine değişmesi olarak kabul edilmektedir. Soda-kireç-silika esaslı düzcam kullanılarak, nano-metal cam hibrit nanokompozitleri üretiminde; iyon implantasyonu, redükleyici ortamda ısı işlemler, iyon radyasyonu, sol-jel yöntemi, metal-dielektrik sıçratma (sputtering), iyon yer değişim teknikleri ve cam ergitme yöntemleri kullanılabilir. Farklı üretim yöntemleri arasında tercih edilen 2 yöntem, iyon implantasyonu ve sodyum iyonlarının yukarıda söz edilen özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilen iyon yer değişimi yöntemleridir [3, 6, 7].

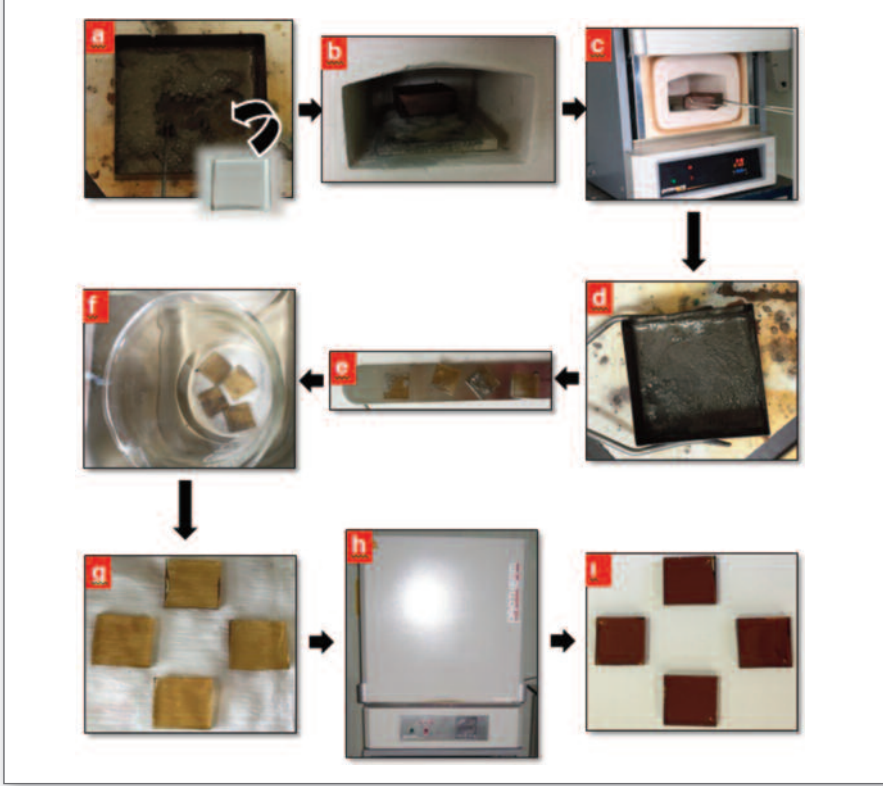
İyon yer değişim prosesi silikat camlarının metal katkılandırılmasında çokça kullanılan bir yöntem olup, optik cam dalga kılavuzları için de uygun bir üretim tekniği olması nedeniyle son yıllarda daha da fazla dikkat çekmektedir. Camlarda iyon yer değişimi, cam geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta, cam yüzeyindeki tek değerlikli alkali iyonlar ile ergimiş tuz banyosundaki değişik iyonların yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Genellikle prosesteki alkaliler Li⁺, K⁺, Cs⁺ ve katkı ise gümüş iyonudur [8]. Gümüş-sodyum iyon yer değişim prosesinde, ergimiş tuz banyosundaki gümüş iyonları sıcaklığın etkisiyle başlayan difüzyon ile cama difüze olurken, sodyum iyonları ise camdan dışarı doğru difüze olur [1, 9]. İyon yer değiştirme ve ısı işlemle elde edilen nanometal gümüş-cam nanokompozitlerin, lineer optik özellikleri serbest elektron iletim bandının uyarılması olarak bilinen yüzey plazmon rezonans (SPR) kaynaklanmaktadır [10].

Bu çalışmada; nanometal cam hibrit nanokompozitlerin elde edilmesinde bir iyon yer değişimi sıcaklığı ve süresinde, değişen sıcaklık ve sürelerde ısı işlem yapılarak, soda kireç silika camlarının optik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Soda kireç silika camlarında Ag iyon yer değiştirme ve oksitleyici atmosferde 500-600°C sıcaklık aralığında 15dk.-5s. bekleme sürelerinde gerçekleştirilen ısı işlem sonrasında oluşan gümüş nanokümelere incelenmesi ve araştırılması için optik absorpsiyon ve geçirgenlik ölçüm teknikleri, XRD ve HRTEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEM

Çalışmalarda ŞİŞECAM'ın, (% ağırlıkça) 72,09 SiO₂, 13,46 Na₂O, 0,40 K₂O, 8,28 CaO, 4,24 MgO, 1,20 Al₂O₃, 0,035 TiO₂, 0,20 SO₃ ve 0,09 Fe₂O₃ kompozisyonuna sahip soda

Şekil 1. Deneysel çalışma iş akış şeması (a-ergimiş tuz çözeltisi, b-fırın içinde iyon yer değişimi, c-iyon yer değişim sonrası küvetin fırında alınması, d-fırından çıkarılan iyon yer değişim küveti, e-iyon yer değişimi sonrası cam numune, f-ultrasonik banyoda temizlenen numuneler, g-temizleme sonrası iyon yer değişimi yapılmış camlar, h-ısıl işlem, ı-ısıl işlem sonrası cam numuneler)



kireç silika camları altlık olarak kullanılmıştır. 4 mm kalınlığındaki camlar 25 mm x 25 mm olarak kesilmiş, kalaylı yüzeyleri işaretlenmiş ve iyon yer değişimi öncesinde ultrasonik banyoda sırasıyla etanol ve saf su ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. İyon yer değişimi molce % 98 NaNO₃ ve % 2 AgNO₃ içeren tuz banyosunda 320°C sıcaklıkta, 1 saat süre ile altümina krozeler içerisinde gerçekleştirilmiştir. İyon yer değişim sonrası camlar, ultrasonik temizleyicide etanol ve saf su ile temizlenmiştir. Isıl işlemler; elektrikli fırında, 5°C/dk. ısıtma hızı ile 500-600°C sıcaklık aralığında, 15 dk.-5s. Süreyle oksitleyici atmosferde gerçekleştirilmiş ve sonrasında camlar fırında serbest soğumaya bırakılmıştır. İzlenen deneysel çalışmaya ait iş akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

Numunelerin kristalografik değişimleri Shimadzu XRD-6000 model X-Işını toz difraktometresiyle incelenmiştir. Üretilen numunelerin optik özelliklerinin belirlenmesi ve absorpsiyon pikinden tane boyut hesaplanması için Perkin Elmer Lambda 750S model UV-Vis-NIR spektrofotometre verileri

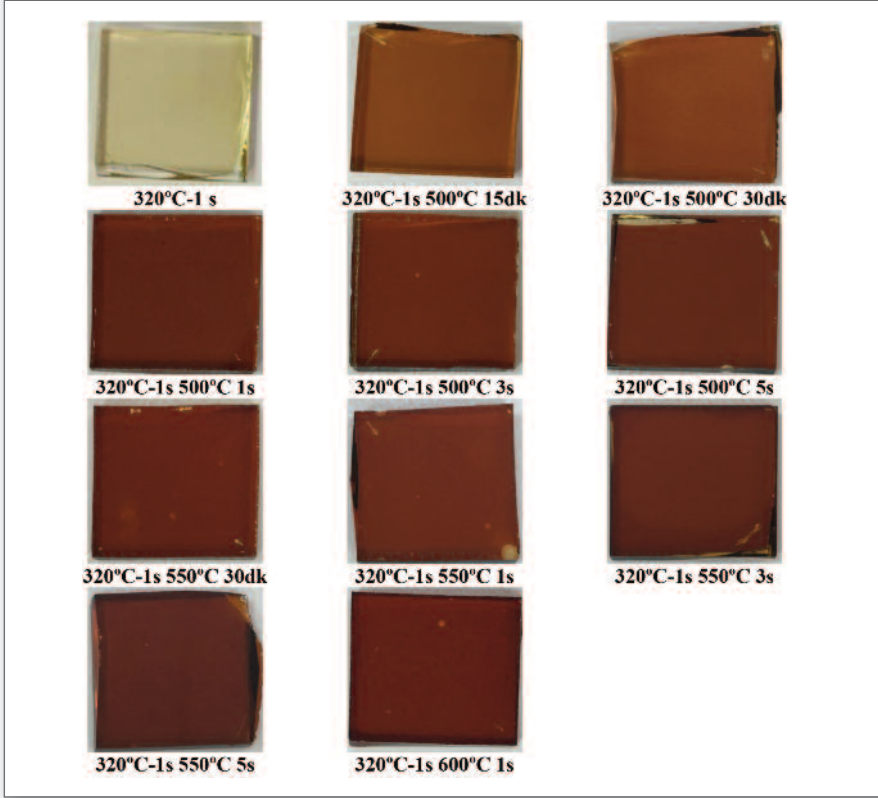
kullanılmıştır. Cam matrisi içerisinde oluşan gümüş nanotanelerinin görüntülenmesi ve yapılarının belirlenmesi için JEM-2100 HRTEM-EDS cihazı kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

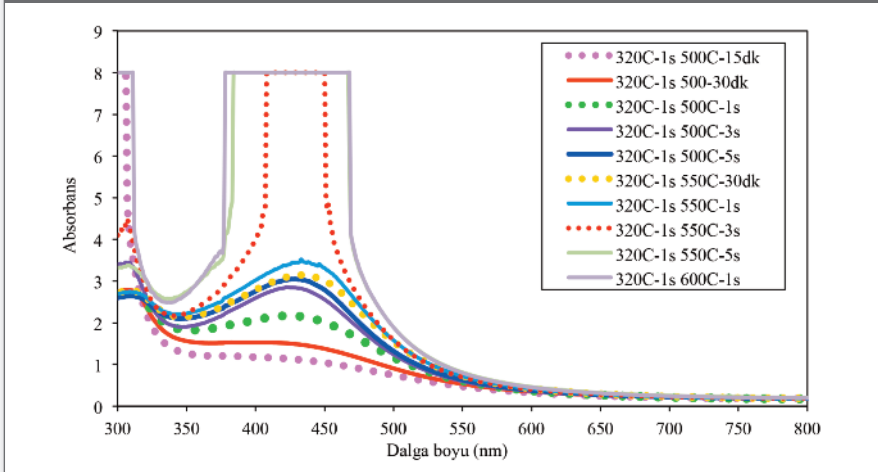
İyon yer değişim prosesi öncesinde, camlar renksiz ve görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon piki içermezken, gümüş nitrat ve sodyum nitrat eriyik tuz banyosunda yapılan iyon yer değişimi ve ısıl işlemler sonrasında açık sarı, sarı, kehribar ve kahverengi gibi farklı renklere sahip olmuştur (Şekil 2). 320°C'de 1 saat iyon yer değişim sonrasında rengi açık sarı olan camların renklerinin oksitleyici atmosferde uygulanan ısıl işlem ile kehribar ve kahverengine dönüştüğü görülmüştür. Artan ısıl işlem sıcaklık ve süresinin renkte koyulaşmaya, dolayısıyla da geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında, camı matrisi

Şekil 2. 320°C'de 1 saat iyon yer değişim işlemi sonrası oksitleyici atmosferde farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde ısıtılmış camların görüntüleri



Şekil 3. 320°C'de 1 saat iyon yer değişim işlemi sonrası oksitleyici atmosferde farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde ısıtılmış camların absorptans grafikleri



içerisindeki metal nanotanelerinden ışın saçılması ve absorbe edilmesinden kaynaklı olarak tipik yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri ortaya çıktığından, bakır ve gümüş nanokristalleri ayrıca UV-Vis spektrometre ölçümleri ile belirlenebilmektedir. Literatüre göre saf gümüş için SPR piki

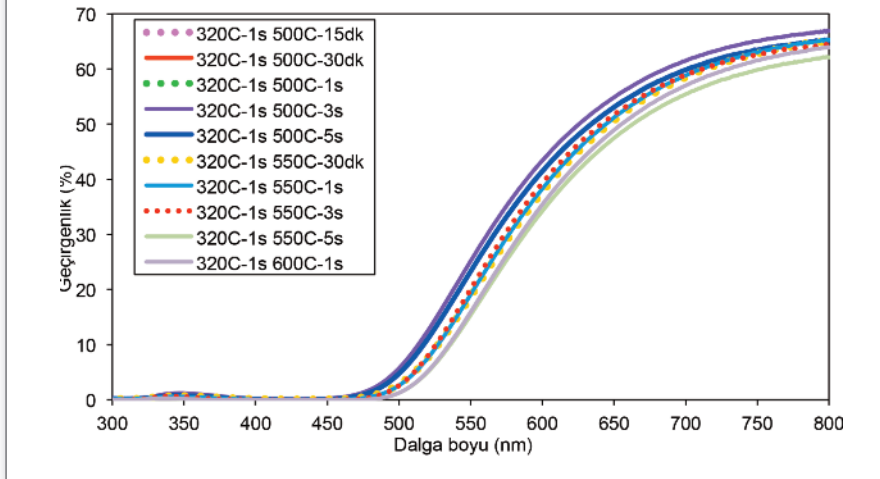
≈400 nm civarındadır [11]. Şekil 3'te verilen UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarından görüldüğü üzere seçilen iyon yer değişim ve ısıtım sıcaklıklarının tamamında UV bölgesi ışınlarının neredeyse tamamı absorblanmıştır. 320°C gibi bir sıcaklıkta iyon yer değişimi sonrası absorpsiyon (SPR) piki

Tablo 1. 320°C’de 1 saat iyon yer değişim işlemi sonrası oksitleyici atmosferde farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış camların absorbands spektrumlarından hesaplanan tane boyutları

Numune Kodu	Dalga Boyu (nm)	FWHM (nm)	Ort. Tane Yarıçapı (nm)
320°C-1s 500°C-15dk	-	-	-
320°C-1s 500°C-30dk	-	-	-
320°C-1s 500°C-1s	424	100	1,33
320°C-1s 500°C-3s	423	91	1,45
320°C-1s 500°C-5s	428	91	1,49
320°C-1s 550°C-30dk	432	95	1,45
320°C-1s 550°C-1s	438	103	1,37
320°C-1s 550°C-3s	408-450	-	-
320°C-1s 550°C-5s	384-467	-	-
320°C-1s 600°C-1s	378-468	-	-

Açıklama: -: Absorbans piki olmadığından hesaplama yapılamadı.

Şekil 4. 320°C’de 1 saat iyon yer değişim işlemi sonrası oksitleyici atmosferde farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde ısıl işlem uygulanmış camların geçirgenlik grafikleri



oluşumu için oksitleyici atmosferde minimum 500°C’de 1 saat süreyle ısıl işlem yapılması gerektiği, 500°C’nin aynı zamanda nanotaneyi gösteren absorbsiyon pikinin oluşması için kritik bir sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. İyon yer değişim sıcaklığı olarak 320°C seçildiğinde, ısıl işlem için maksimum sıcaklığın 550°C ve sürenin 1 saat olduğu, bunun üzerindeki süre ve sıcaklıklarda geçirgenliğin çok düşerek, absorblamanın bant şeklini alacağı belirlenmiştir.

Absorbasyon piklerinin, maksimum şiddetinin yarısının genişliğinden (FWHM) Denklem 1’de verilen eşitlik kullanılarak, cam içerisindeki nanotanelerin ortalama yarıçapı hesaplanabilmektedir [12-14]. Formülde; R ortalama tane yarıçapını, $\Delta\lambda$ absorbsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliğini, V_f elektronların Fermi hızını (Gümüş= $1,39 \times 10^8$ cm/s), λ_p SPR pikinin karakteristik dalga

boyunu ve c ise ışık hızını göstermektedir. λ_p ve $\Delta\lambda$ değerlerinin her ikisi de camın ve nanokümlerin boyutlarına bağlıdır. Denklem 1’deki formül kullanılarak hesaplanan ortalama tane yarıçapları Tablo 1’de verilmiştir.

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi C \Delta\lambda} \quad (1)$$

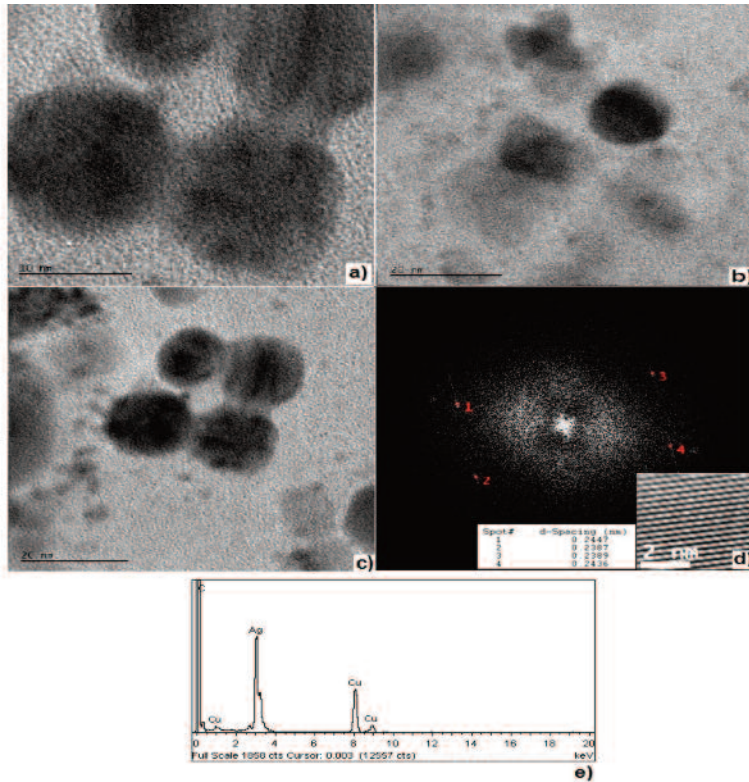
Tablo 1’deki UV-Vis. absorbsiyon pikinden (Gümüşün SPR piki), oluşan bu nanotanelerin yarıçaplarının 1.33-1.49 nm arasında olduğu belirlenmiştir. 500°C’de yapılan ısıl işlemde sürenin uzatılmasıyla birlikte nanotanelerin yarıçaplarında hafif bir büyüme gözlenmiştir.

UV-Vis. absorbsiyon ve geçirgenlik spektrumlarından (Şekil 4) hesaplanan optik özellikleri Tablo 2’de

Tablo 2. 320°C'de 1 saat iyon yer değişim işlemi sonrası oksitleyici atmosferde farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde ısıl işlem uygulanmış camların optik özellikleri

Numune Kodu	Gün Işığı Geçirgenlik (%)	Güneş Işığı Geçirgenlik (%)	UV Geçirgenlik (%)	IR Geçirgenlik (%)
SLS camı	89,69	83,89	64,20	80,24
320°C 1s.	75,13	70,53	19,90	75,79
320°C 1s.-500°C 15dk.	34,88	49,16	4,60	71,38
320°C 1s.-500°C 30dk.	30,91	47,01	2,30	70,80
320°C 1s.-500°C 1s.	26,87	46,88	1,20	73,71
320°C 1s.-500°C 3s.	27,28	46,72	0,90	73,26
320°C 1s.-500°C 5s.	25,59	45,45	0,60	71,87
320°C 1s.-550°C 30dk.	21,89	44,61	0,50	72,42
320°C 1s.-550°C 1s.	22,20	44,70	0,40	73,29
320°C 1s.-550°C 3s.	22,97	44,36	0,40	71,19
320°C 1s.-550°C 5s.	18,89	42,38	0,10	69,99
320°C 1s.-600°C 1s.	19,54	43,49	0,10	71,68

Şekil 5. 320°C'de 1 saat iyon yer değişim sonrası 550°C'de 1 saat oksitleyici atmosferde ısıl işlem uygulanan cam numunesinin HRTEM-EDS analiz sonuçları: a-c) HRTEM görüntüleri d) HRTEM görüntüsü ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paterni e) gümüş nanotänenin EDS analizi



verilmiştir. UV geçirgenlik değerlerinin % 0,10-4,60 arasında, IR geçirgenlik değerlerinin ise % 69,99-73,71 arasında olduğu görülmüştür. İşlem uygulanmamış SLS

camına göre iyon yer değişimi ve ısıl işlem ile hem UV, hem de IR geçirgenlik değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3 ve Tablo 2 beraber değerlendirildiğinde, camın geçirgenlik ve absorblama gibi optik özelliklerinde, ısı işlem süresinden çok, ısı işlem sıcaklığının önemli olduğu görülmüştür.

320°C’de 1 saat iyon yer değişimi ve sonrasında oksitleyici atmosferde farklı sıcaklık ve sürelerde ısı işlem uygulanmış camlarda gerçekleştirilen XRD analizi sonrasında sadece camın kendisinden kaynaklanan amorf faz görülmüştür. Nanoboyutlu metalik fazların XRD cihazı ile saptanmasında sorun yaşanmıştır. Kullanılan XRD cihazının penetrasyon derinliği 200 mikron dolaylarında olup, camın üst kısmında ve yaklaşık 100 nm kalınlıklardaki bir tabakanın içerisindeki yaklaşık 1,5 nm çaplı metalik gümüş tanelerinin saptanmasında soruna neden olmuş ve numunelerin tamamen amorf olmadıkları UV-Vis. Spektrometre grafiklerinde saptandığı halde, XRD grafiklerinde amorf olarak görülmüşlerdir. Bu tür numunelerde genelde SAXS denilen düşük açılarda X-ışını yansımalarını ölçebilen aparatın kullanılması gerekmektedir.

320°C’de 1 saat iyon yer değişimi ve oksitleyici atmosferde 550°C’de 1 saat ısı işlem sonucu elde edilen cam numunesine ait HRTEM görüntüsü ve seçilmiş alan difraksiyon paterni (SAED) Şekil 4’te verilmiştir. Nanotanelerin küresel biçimde olduğu ve SAED paterni ile elde edilen parmak izi ölçüm sonucunda kafes yapı sınırları arası uzaklığın (lattice fringe distance) 0,24 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu uzaklık kübik gümüş yapı- (1 1 1) düzlemi ile uyumaktadır [15-17]. Nanokümelerdeki ana elementin Ag olduğu EDS analizi ile gösterilmiştir. Gümüş nanokümelerinin 2-10 nm arasında, nanotane yarıçaplarının ise 1-5 nm olduğu belirlenmiş olup, bu sonuçlar hesaplanan gümüş nanotanelerinin yarıçap değerlerinin verildiği Tablo 1’deki değerler ile uyumludur.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, iyon yer değişimi sonrası yapılan ısı işlemlerin camın optik özellikleri ve gümüş nanokümelerin oluşumuna etkisinin görülebilmesi için sabit bir sıcaklık ve sürede iyon yer değişimi uygulanan camlara artan sıcaklık ve sürelerde ısı işlem yapılmıştır. Bu amaçla, soda kireç silika esaslı camlarda, molce % 2 AgNO₃ ve %98 NaNO₃ içeren ergimiş tuz banyosunda 320°C’de 1 saat boyunca yapılan iyon yer değişimi ve sonrasında oksitleyici atmosferde 500-600°C sıcaklık aralığında ve 15dk-5s arasında değişen bekleme sürelerinde uygulanan ısı işlem ile gümüş nanokümeler

oluşturulmuştur. Seçilen ısı işlem sıcaklık ve sürelerin tamamında UV bölgesi ışınlarının neredeyse tamamı absorblanmış, % UV geçirgenlik değerlerinin 0,10-4,60 arasında değiştiği görülmüştür. 320°C’de iyon yer değişimi sonrası absorpsiyon piki oluşumu için 500°C’de minimum 1 saat ısı işlem yapılması gerektiği, 500°C’nin nanotaneyi gösteren absorpsiyon pikinin oluşması için kritik sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Absorbans grafiklerindeki absorbans piklerinden (gümüşün SPR piki) oluşan nanotanelerin ortalama yarıçaplarının 1,33-1,49 nm arasında olduğu hesaplanmıştır. Aynı ısı işlem sıcaklığında süre uzatılmasıyla nanotanelerin yarıçaplarında hafif bir büyüme gözlenmiştir. Tüm geçirgenlik ve absorbans grafikleri beraber değerlendirildiğinde, iyon yer değişim sıcaklığı olarak 320°, ısı işlem için sıcaklığın maksimum 550°C ve sürenin ise 1 saat olduğu, bunun üzerindeki sıcaklık ve sürelerde geçirgenliğin çok düşerek, absorblamanın bant şeklini aldığı belirlenmiştir. ŞİŞECAM SLS camında iyon yer değiştirme ve ısı işlem sonrası görülen bant şeklinde belli dalga boylarının kapatılması/olduğu gibi blok şeklinde absorblanması, bu camların UV filtre camları olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Camın geçirgenlik ve absorblama gibi optik özelliklerinde, ısı işlem süresinden çok, ısı işlem sıcaklığının önemli olduğu görülmüştür. XRD analizi sonrasında sadece camın kendisinden kaynaklanan amorf faz elde edilmiş, UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarında gümüşe ait absorpsiyon pikleri tespit edilmiş olmasına rağmen XRD analiz sonrasında gümüş tespit edilememesinin sebebinin, yaklaşık 1,5 nm çaplı metalik gümüş tanelerinin XRD grafiklerinde tespit edilmesi için çalışmada kullanılan XRD cihazında mevcut olmayan SAXS denilen düşük açılarda X-ışını yansımalarını ölçebilen aparatın kullanılması gerektiğidir. HRTEM analizlerinde gümüş nanokümelerinin 2-10 nm arasında, nanotane yarıçaplarının ise 1-5 nm olduğu belirlenmiş olup, bu sonuçların absorbans grafiklerinden hesaplanan gümüş nanotanelerinin yarıçap değerleri ile benzer olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 1003 (ARDEB) projesi olan “Nanometal-cam Hibrit Nanokompozitlerinin Geliştirilmesi” kapsamında gerçekleştirilmiştir. Finansal destek için TÜBİTAK’a teşekkür ederiz. XRD analizleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü’nden Emre KARABEYOĞLU’na teşekkür ederiz. HRTEM analizleri için ise Dr. Özgür DUYGULU’ya teşekkür ederiz. Proje ortağı ŞİŞECAM’dan

Dr. Arca İYİEL'e, Burak İZMİRLİOĞLU'na ve Türkiye YILDIZ'a teşekkürlerimizi sunarız.

5. KAYNAKLAR

1. Petrov, M., Glass-metal nanocomposites for photonics applications, 2013. Ed: Pasanen P., Peiponen K., Kilperlainen P., Vornanen M., Publications of the University of Eastern Finland, *Dissertations in Forestry and Natural Sciences*, No:101, Finland, (2013).
2. Tervonen A., West B.R. and Honkanen S., 2011. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review, *Optical Engineering*, 50, 7, 071107-1-15.
3. Karmakar Basudeb, Som T., Singh S.P. and Nath M., Nanometal-Glass Hybrid Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, Glass Science and Technology Section, Central Glass and Ceramic Research Institute, India.
4. M.R.Sahar and S.K. Ghoshal, 2005. Nanoglass: Present Challenges and Future Promises, *Advanced Materials Research* Vol. 1108, 45-58.
5. F.Rehouma and K.Aiadi, 2008. Glasses for ion-exchange technology, *International Journal of Communicaitons*, 4(1).
6. S. Wackerow, 2014. Fabrication and Characterisation of Silver-Glass Nanocomposites, PhD Thesis, University of Dundee.
7. Karlsson, S., 2012. Modification of Float Glass surfaces by ion exchange, Doctoral Dissertations, School of Engineering, Linnaeus University 89.
8. Gonella, F., Caccavale, F., Bogomolova, L.D., D'Acapito, F. and Quaranta, A., 1998. Experimental study of copper-alkali ion exchange in glass, *Journal of Applied Physics*, 83, 1200-1206.
9. Yang, X.C., Dubiel, M., Brunsch, S. and Hofmeister, H., 2003. X-ray absorption spectroscopy analysis of formation and structure of Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 328, 123-136.
1. Manikandan, P., Manikandan, D., Manikandan, E. and Ferdinand, A.C., 2014. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of silver ions embedded nanocomposite glass, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 203-207.
11. Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Cariati, F., Fermo, P., Mellini, M., Viti, C. and Padeletti, G. 2002. Nanoparticles in lustre reconstructions, *Applied Surface Science*, 185, 206-216.
12. Manikandan, D., Mohan, S., Magudapathy and Noir, K.G.M. 2003. Blue shift plasmon resonance in Cu and Ag ion-exchanged and annealed soda-lime glass: an optical absorption study, *Physica B*, 325, 86-91.
13. Molera, J., Baye's, C., Roura, P., Crespo, D. and Pradell, T., 2007. Key Parameters in the Production of Medieval Luster Colours and Shines, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 7, 2245-54.
14. Gonella, F. and Mazzoldi, P., 2000. Metal Nanocluster Composite Glasses In: *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, ed: Nalwa, H. S., vol 4, Academic Press, San Diego.
15. Rodríguez-León, E., Iñiguez-Palomares, R., Navarro, R.E., Herrera-Urbina, R., Tánori, J., Iñiguez-Palomares, C. and Maldonado, A. (2013). Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts), *Nanoscale Research Letters*, 8:318.
16. Suszyńska, M., Krajczyk, L. and Mazurkiewicz, Z., 2003. TEM studies of silver nanoparticles in phase-separated soda lime silicate glasses, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.81, 404-406.
17. Liu, Y., He, L., Xu, C. and Han, M. (2009). Photochemical fabrication of hierarchical Ag Nanoparticle array from domain-selective Ag⁺-loading on block copolymer template, *The Royal Society of Chemistry*, 43, 6566-6568.

Kurşun Alkali Esaslı İnce Cam Kaplamalarda İyon Yer Değişim Mekanizmalarının İncelenmesi Ve Karakterizasyon Çalışmaları



Ceren İmer¹, Dr. Esin Günay², Prof. Dr. M.Lütfi Öveçoğlu¹

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
²TÜBİTAK-MAM
dutdibi@itu.edu.tr
esin.gunay@tubitak.gov.tr
ovecoglu@gmail.com

Ceren İmer 1987 Eskişehir doğumlu Yük. Müh. 2009 yılında Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nü bitirmiştir. Toz metalurjisi konusunda gerçekleştirdiği "Mekanik Alaşımlama ve Sinterleme Süreçleriyle Al₂Si-xSiC ve Al₂Si-xB₄C (x=ağırlıkça %5, %10 ve %15) Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları" isimli tezi ile 2011 yılında Yüksek Mühendis ünvanını almıştır. 2012 yılında başladığı doktora eğitimine İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında devam etmektedir. Bilimsel çalışmalarında partikül esaslı malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu, metal matris kompozit malzemeler, nano tane içeren camlar ve iyon yer değişim mekanizmaları bulunmaktadır.

ÖZET

Yapısında metalik nano taneler bulunduran, kuvars bünye üzerine uygulanmış kurşun-alkali esaslı camların/sırların renklendirilmesi (lüster tekniği) ilk olarak 9. Yüzyılda Irak'ta uygulanmaya başlanmış, 20. yüzyılın ilk yarısına kadar bütün Akdeniz Bölgesi'ne yayılmıştır. Seramik altlık üzerine uygulanan bu ince cam kaplamanın renklendirilmesi yapısındaki Ag ve Cu metalik nano taneleri ile sağlanmaktadır. Kuvars esaslı bünye üzerine uygulanan kurşun-alkali esaslı ince cam kaplamalarda (sırlarda) iyon yer değişim prosesi sonucunda metalik yansımalar ve parlaklığa sahip metal-cam nanokompozit tabaka, yüzeye uygulanan bakır sülfat, gümüş klorür, kaolenden oluşan macun karışımı ile elde edilmiştir. Atmosferik koşullarda gerçekleşen ısı işlemi takiben soğuma sırasında redükleyici atmosfer kullanılmıştır. Isıl işlem sırasında Na⁺ ve Ag⁺, Cu⁺/Cu²⁺ iyonlarının yer değişimi sağlanmış, redükleyici atmosfer koşulları sonrasında yapısında metalik nano taneler bulunan metal-cam nanokompozit tabaka elde edilmiştir. Metalik nano tanelerin karakterizasyonunda X-Işını difraksiyonu (XRD), dalgaboyu dağılımlı X-Işınları floresans spektrometresi (WDXRF), UV-görünür bölge spektrometresi (UV-Vis.), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu teknikleri (HRTEM) kullanılmıştır. Cam kaplama tabakasının karakterizasyonunda tabakanın fiziksel özelliklerine ilişkin bilgiler elde edilmiştir. Bu özelliklerin gümüş/bakır esaslı tuzlardan oluşan macun karışımının elementel kompozisyonu, bünyesinde bulundurduğu metalik nano partikül boyutları, ısı işlem koşulları, cam kaplama kompozisyonu ile ilişkileri ortaya koyulmuştur.

Anahtar Sözcükler: Cam kaplama, iyon yer değişim mekanizması, nano taneler

1. GİRİŞ

Camlarda iyon yer değişim mekanizması kullanılarak camı renklendirme ve mukavemet

kazandırma ortaçağdan günümüze en eski metal-cam nanokompozit oluşturma tekniğidir [1-3]. İyon yer değişim mekanizması ile oluşturulan, metal nano taneler içeren ilk cam (metal-cam nanokompozit) 4.yy'da Romalı cam ustaları tarafından yapılan Lycircus Kupası'dır. Bu kupa yapısında bulundurduğu altın ve gümüş nano kümeleri ile metal-cam nanokompozit yapısına gösterilebilecek ilk örnektir [4]. İyon yer değişim prosesi camın metal tuzları içeren bir banyo içine daldırılması ile yapılabileceği gibi, cam/sır üzerine metal tuzları içeren boyanın (macunun) sütilerek ısı işleme tabi tutulması ile de gerçekleştirilebilir [5]. Camın daldırıldığı banyoda ya da cam/sır yüzeyindeki macun karışımında bulunan gümüş ve/veya bakır metal tuzları ısı işlem sırasında dekompoze olur ve Ag^+/Cu^{2+} ya da Cu^+ iyonları açığa çıkar. Bu iyonlar cam/sır içine difüze olurken, Na^+ ve/veya K^+ iyonları cam/sır yapısını terk eder. İndirgen atmosfer koşullarında Ag^+ ve/veya Cu^{2+}/Cu^+ iyonları metalik forma indirgenir. Bu indirgenme aşamasından sonra sırada nano tanelerin çekirdeklenme ve büyüme aşamaları bulunur [5-8]. Sır yüzeyine uygulanan macun ile yüzeyde oluşturulan metal nano taneler içeren ince cam kaplama tabakası ilk olarak 9.yy'da Irak'da uygulanmış, daha sonra Mısır'da kullanılmaya başlanmış ve bütün Akdeniz Bölgesi'ne yayılmıştır. Bu tekniğin gelişmesi 14. ve 16.yy'lar arasında İspanya'da ve daha sonra 15. ve 16.yy'da İtalya'da olmuştur [9]. Tarihte macun tekniği kullanılarak iyon yer değişim mekanizması ile seramik objelerin, kilise camlarının yapısında metalik nano taneler oluşturularak optik özellikleri değiştirilmiş, renklendirilmeleri ve estetik görüntü kazanmaları sağlanmıştır [10,11]. İyon yer değişimi prosesi sonrasında elde edilen tabakalarda gözlemlenen metalik parlaklıklar ve farklı renkler, ince cam kaplama tabakasının yapısında bulunan nano tanelerin boyutları, dağılımları, şekilleri ve ısı işlem koşulları ile bağlantılıdır. [12,13]. Yapıda bulunan nano tanelerin yüzey plazmon rezonansları (SPR) UV-görünür bölge spektrumunda tespit edilerek bu nano tanelerin boyut, şekilleri hakkında bilgi edinmek mümkündür [4,14-16]. Yapıdaki nanotanelerin incelenmesinde kullanılan bir diğer karakterizasyon yöntemi ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM)'dir. Yapılan çalışmalarda bu yöntem kullanılarak cam/sır yapısındaki nanotanelerin boyutları, şekilleri ve dağılımlarının incelenmiştir [17,18].

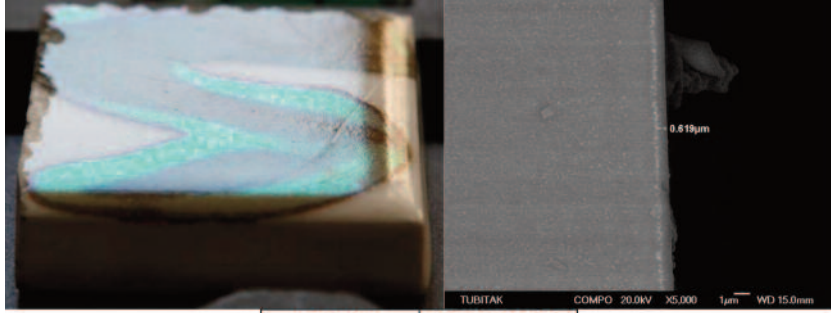
Bu çalışmanın amacı kurşun alkali esaslı ince cam kaplamalarda iyon yer değişim prosesi ile gümüş ve bakır nano taneleri elde etmek ve bu nano taneleri içeren yapının karakterizasyonunu gerçekleştirmektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kompozisyonu (% ağırlık): %52,6 SiO_2 , %30,5 PbO , %5,80 SnO_2 , %4,33 Na_2O , %2,49 CaO , %1,87 Al_2O_3 , %1,66 K_2O , %0,56 MgO , %0,12 ZrO_2 , %1 Fe_2O_3 , olan kurşun alkali esaslı cam tabakası (sır) yüksek kuvars esaslı seramik bünye üzerine uygulanmış ve pişirimi Protherm™ PLF130/25 model fırında $975^{\circ}C$ 'de 20 dk bekleme ile ısıtma-soğutma hızları $2^{\circ}C/dk$ olacak şekilde atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Pişirim sonrasında elde edilen camsı tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak 300-400 μm olarak tespit edilmiştir. Camsı tabakanın renklendirilmesi için ağırlık %27 bakır sülfat, %7 gümüş klorür ve %66 kaolenden oluşan karışım su ile macun haline getirilerek pişirimi yapılan camsı tabaka üzerine fırça ile uygulanmıştır [19]. Macun reçetesine taşıyıcı olarak ilave edilen kaolenin bünyesindeki moleküller suyun ve karbonun uzaklaştırılması için öncesinde $1000^{\circ}C$ 'de kalsinasyon gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyonun ardından tane boyutunun düşürülmesi için öğütme yapılmıştır. Elde edilen numunelerin ısı işlemi Nabertherm™ NB300 model gaz ısıtmalı fırında $615^{\circ}C$ 'de atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiş, soğutma esnasında fırın içinde indirgen ortam oluşturulmuştur. Isıl işlem sırasında macun yapısında bulunan metalik tuzların iyonlarına ayrışması sağlanmış, iyonik halde bulunan bakır ve gümüşün cam kaplama içinde bulunan sodyum iyonları ile değişimi sağlanmıştır. İyon değişimi tamamlandıktan sonra redükleyici ortam koşullarında gümüş ve bakır iyonlarının metalik hale geçmeleri ve bu şekilde cam kaplama içinde çökelmeleri sağlanmıştır. Redükleyici olarak gül çürası kullanılmıştır.

Cam (sır), macun ve kaplama sonrası cam tabakasının elementel analizleri Philips PW2404 model dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresan (WDXRF) Spektrometre (dalgaboyu 0,613 Å) ile belirlenmiştir. Görünür bölge absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 750S model UV-görünür bölge (UV-Vis.) Spektrometresi kullanılarak elde edilmiş ve metalik tanelerin ortalama boyutları bu absorpsiyon spektrumları kullanılarak hesaplanmıştır. İyon yer değişimi gerçekleştirilmiş numunelerde mineralojik analizler, Bruker™ D8 Advanced model X-Işını difraksiyon (XRD) cihazı ile $CuK\alpha$ (dalgaboyu 1.54060 Å) tüp kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cam kaplama içinde bulunan nanotanelerin iyonik durumları bağlanma enerjileri karbon 1s sinyalleri referans alınarak monokromatik $AlK\alpha$ radyasyonunda (enerji=1486.6 eV), Thermo K-Alpha model X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS) kullanılarak saptanmıştır. Numunelerin kesit görüntüleri Jeol™ 6335F

Şekil 1. İyon yer değişimi sonucu elde edilen ürün, cam kaplama tabakası SEM görüntüsü ve EDS analizi



Element	% Ağırlık
O	22.32
Si	22.89
Ca	2.13
Cu	7.42
Ag	12.84
Pb	32.40
Toplam	100.00

Tablo 1. Cam (sır), macun karışımı (toz) ve ısıl işlem sonrası cam kaplama tabakasının WDXRF spektrometre ile analizi sonucu kimyasal bileşimleri

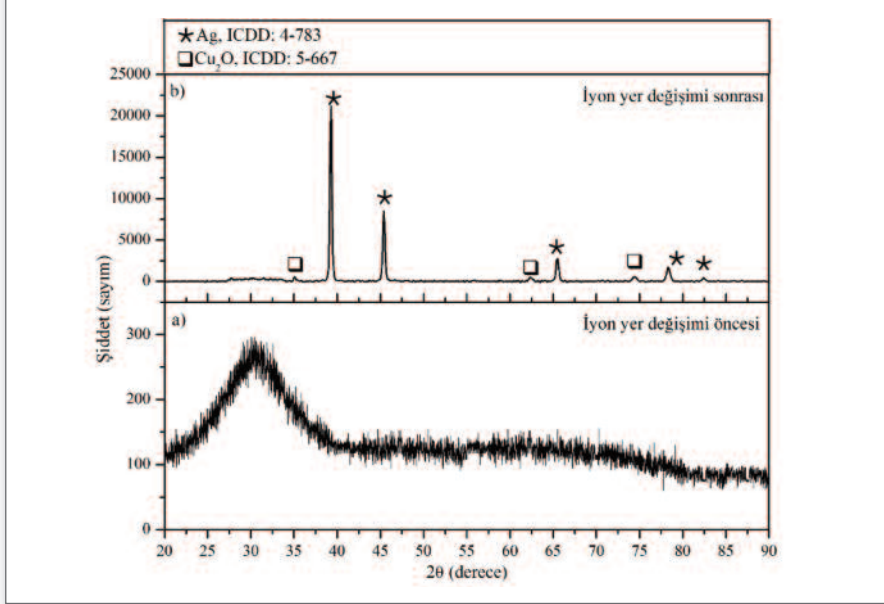
Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	Cam (Sır)	Macun karışımı (toz)	Cam tabakası
Ag	-	5,537	0,745
Al	0,992	11,601	1,143
Ca	1,781	0,125	1,853
Cl	-	0,811	-
Cu	-	11,602	4,289
Fe	0,070	0,495	0,044
K	1,384	0,227	0,873
Mg	0,343	0,042	0,449
Na	3,213	-	1,038
O	38,482	44,766	40,532
Pb	geri kalan	geri kalan	geri kalan
S	-	6,548	0,119
Si	18,389	17,696	22,218
Sn	4,573	-	2,763
Zn, Zr, Ti, P eser miktarda			

model taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılarak elde edilmiştir. JEOL™ JEM-ARM200CFEG UHR model yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile 200 kV koşullarında metal-cam nanokompozit tabakaların yüzeylerinden yapılan analizler ile nanotanelerin yapıları, dağılımları ve boyutları belirlenmiştir.

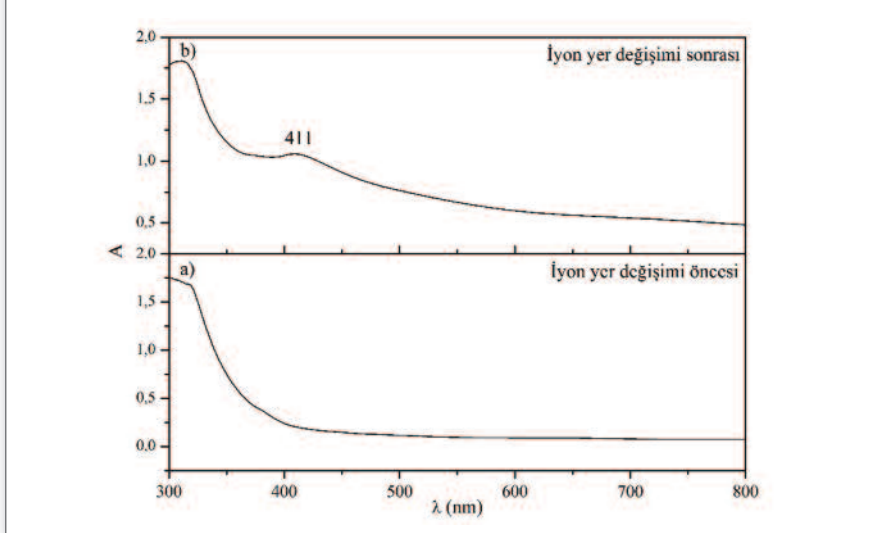
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kurşun alkali esaslı cam kaplama yüzeyine uygulanan macun ve sonrasında gerçekleştirilen ısıl işlem ile cam ve macun bileşimindeki iyonlar arasında sıcaklığın etkisiyle meydana gelen difüzyon sonucunda iyon yer değişim süreci gerçekleştirilmiş, metalik nanotaneler içeren, macun reçetesine ve ısıl işlem şartlarına bağlı olarak renklendirilmiş, metalik

Şekil 2. İyon yer değişimi prosesi öncesi ve sonrası cam tabakasının X-ışını difraksiyon paterni



Şekil 3. Kurşun alkali esaslı cam tabakası üzerine uygulanan reçetenin iyon yer değişimi sonrası UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu



parlaklığa sahip camsı bir tabaka, cam yüzeyinde elde edilmiştir. Şekil 1’de iyon yer değişimi sonrasında elde edilen ürün, cam kaplama tabakasının SEM görüntüsü ve EDS analizi yer almaktadır.

Daha önce gerçekleştirilen çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, nanotaneler içeren camsı tabakanın oluşabilmesi için başlangıç cam (sır) bileşiminde iyon yer değişiminin gerçekleşmesini sağlayacak sodyum ve potasyum gibi iyonların olması gerektiği bilinmektedir [5,20]. Tablo 1’de bu çalışmada kullanılan camın (sırın), cam tabakası üzerine

uygulanan macunun ve ısı işlem sonrası cam yüzeyinin WDXRF spektrometre ile gerçekleştirilen kimyasal analizi sonrasında elde edilen elementel analizi verilmiştir. Analiz sonucunda iyon yer değişim prosesine bağlı olarak camın bileşimindeki sodyum miktarında azalma olduğu, bunun tersine cam tabakasının yüzeyinde gümüş ve bakırın varlığı tespit edilmiştir [5,12,20].

İyon yer değişimi yapılmış ve yapılmamış cam kaplama tabakalarının yüzeylerinden elde edilen X-ışını difraksiyon (XRD) paternleri Şekil 2’de görülmektedir. Analiz sonuçlarına

bakıldığında, iyon yer değişimi yapılmamış camda sadece amorf yapı gözlemlenirken (Şekil 1a), iyon yer değişimi ve ısı işlem yapılan cam tabakasında (Şekil 1b) yapıda gömülü halde bulunan metalik gümüş taneleri ve küprit fazından difraksiyon alınmıştır. Literatürle paralel olarak bu çalışmada da; metalik forma daha kolay ve hızlı indirgenen gümüşe kıyasla, bakırın indirgenmesi için daha uzun süreler gerektiği, indirgeme başlangıcında bakırın, Cu^+ ya da Cu^{2+} iyon formunda camsı yapı içinde çözülmüş halde bulunduğu, ancak indirgen ortam koşullarının süre/şiddetinin artırılması durumunda metalik formda ve küprit formunda bakır saptanabileceği belirlenmiştir [16,21,22].

İyon yer değişimi prosesi gerçekleştirilmiş ince cam kaplamanın yapısında gömülü halde metalik gümüş iyonları bulunduğu UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri vermesi beklenmektedir. Kurşun alkali esaslı cam üzerine uygulanan reçeteye ait UV-görünür bölge absorpsiyon grafiği Şekil 3'te görülmektedir. Yaklaşık 411 nm değerinde gözlemlenen absorpsiyon piki metalik gümüşe ait SPR piki olduğu tespit edilmiştir [16].

Yapılan analizler sonucunda UV-görünür bölge spektrumundan elde edilen grafik ve Denklem (1) kullanılarak cam tabakası içinde gömülü halde bulunan nano tanelerin ortalama yarıçapı hesaplanabilmektedir [23].

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi C \Delta \lambda} \quad (1)$$

Denklemden; R ortalama tane yarıçapını, $\Delta \lambda$ absorpsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliğini, V_f her element için özel olarak tanımlanmış elektronların Fermi hızını (gümüş için $=1,39 \times 10^8$ cm/s), λ_p SPR pikinin karakteristik dalga boyunu ve C ise ışık hızını göstermektedir. Denklemden görülen λ_p ve $\Delta \lambda$ değerleri camın ve nano tanelerin boyutlarına bağlıdır [14,23]. Absorpsiyon pikinden yola çıkılarak yapılan hesaplama sonucunda gümüş nanotanelerinin ortalama yarıçapları 2,8 nm olarak hesaplanmıştır.

X-Işını fotoelektron spektrometresi kullanılarak iyon yer değişim prosesi sonrasında cam içinde bulunan elementlerin değerlikleri belirlenebilmektedir. Şekil 4'te 0-1200 eV değerleri arasında gerçekleştirilen analizin grafiği görülmektedir. Grafikte cam tabakası içinde bulunan Si, Pb, K,

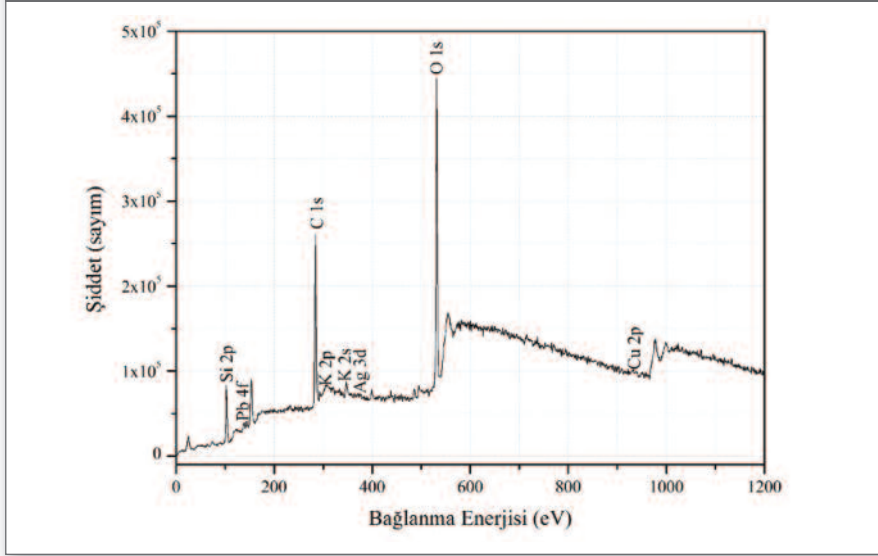
Ag ve Cu elementleri tespit edilmiştir. Ag ve Cu piklerinin şiddetleri geniş alan spektrumda düşük olduğundan, bu elementler için dar alan spektrumda analiz yapılması uygun görülmüştür. Şekil 5a ve Şekil 5b'e gümüş ve bakırın dar alan analiz sonuçları bağlanma enerjilerine göre verilmiştir. Bağlanma enerji değerleri elementler için karakteristik değerlerdedir. Cam tabakası yüzeyinde 360-385 eV değerleri arasında gerçekleştirilen dar alan spektrumu incelendiğinde (Şekil 5a) gümüşün 3d yörüngesinde bulunan elektronların farklı toplam açısal momentum kuantum sayılarındaki, Ag $3d_{5/2}$ ve Ag $3d_{3/2}$, pik konumları için bağlanma enerjileri sırasıyla yaklaşık olarak 368 eV ve 374 eV değerindedir ve bu iki değer arası fark yaklaşık 6 eV kadardır. Literatür verilerinden yararlanılarak analiz sonucunda elde edilen değerlerin metalik gümüşe ait olduğu belirlenmiştir [24,25]. Cam tabakası yüzeyinden dar alanda bakır için 930-970 eV arasında yapılan analiz sonucunda elde edilen spektrum Şekil 5b'de verilmiştir. Bakır için elde edilen Cu $2p_{1/2}$ ve Cu $2p_{3/2}$ pik konumları bağlanma enerjileri sırasıyla yaklaşık olarak 933 eV ve 953 eV değerlerindedir. Bakır için Cu $2p_{1/2}$ ve Cu $2p_{3/2}$ pik konumları bağlanma enerjilerinin de 19,8-20 eV değeri arasında değiştiği daha önce yapılan çalışmalar ile ortaya koyulmuştur. Spektrum incelendiğinde Cu $2p_{1/2}$ ve Cu $2p_{3/2}$ piklerinin bağlanma enerjisi değerleri ve kendilerinden daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerinde ikincil piklerin bulunmaması bakırın küprit formunda olduğunu göstermektedir [24-28]. XPS analiz sonuçları, daha önce yapılan XRD analiz sonucundan elde edilen difraksiyon paternlerinde gözlemlenen metalik gümüş ve küprit fazı ile uyum göstermektedir.

Şekil 6'da kurşun alkali esaslı cam kaplama tabakasında iyon yer değişim prosesi sonucu oluşturulan nano tanelerin HRTEM görüntüsü verilmiştir. Nano taneler cam kaplama tabakası içinde dağılmış halde görülmektedir. XRD ve XPS analiz sonuçları ile uyumlu olarak, gözlemlenen nano tanelerin gümüş olduğu tespit edilmiştir. Nano tane yarıçapları incelendiğinde, absorpsiyon grafiklerinden elde edilen değer ışığında hesaplanan ortalama yarıçap değeri ile uyumluluk gösterdiği ve yaklaşık 2.5-3 nm değerleri arasında olduğu görülmüştür.

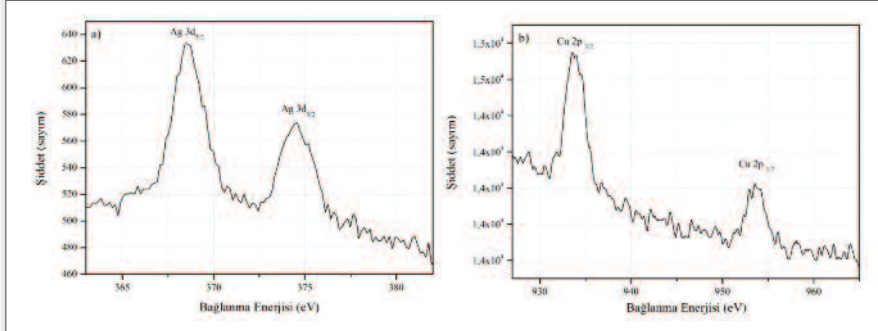
4. SONUÇ

Bu çalışmada, kurşun alkali esaslı cam kaplama tabakası üzerine gümüş ve bakır tuzlarından oluşan bir macun uygulanmış, 615 °C'ye kadar atmosferik koşullarda ısı işlem

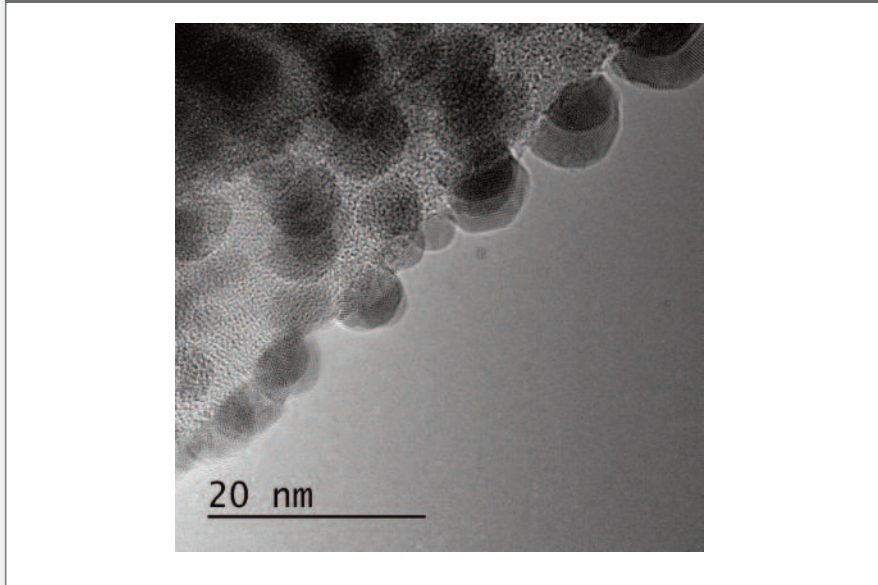
Şekil 4. Kurşun alkali esaslı cam tabaka üzerine uygulanan reçetenin iyon yer değişimi sonrası geniş alan XPS spektrumu



Şekil 5. Kurşun alkali esaslı cam kaplama üzerine uygulanan reçetenin iyon yer değişimi sonrası a) Gümüş b) Bakır dar alan XPS spektrumu



Şekil 6. İyon yer değişim prosesi sonrası kurşun alkali esaslı cam kaplama içinde bulunan gümüş nano tanelerinin HRTEM görüntüsü



sonrasında, soğuma esnasında fırın içerisinde oluşturulan indirgen ortamda iyon yer değişim prosesi gerçekleştirilmiş ve cam kaplama tabakası içinde nano taneler elde edilmiştir. Yapıda bulunan nano taneler ileri karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Isıl işlem sonrasında elde edilen cam kaplama tabakasının XRD sonuçlarına bakıldığında yapıda metalik gümüş ve küprit fazları tespit edilmiştir. UV-görünür bölge spektrometresi ile gerçekleştirilen ölçüm sonucunda gümüşe ait karakteristik dalgaboyunda absorpsiyon elde edilmiştir. Elde edilen absorpsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliğinden yola çıkılarak gümüş için ortalama nanotane yarıçapları hesaplanmıştır. Bu hesaplama daha sonra gerçekleştirilen TEM analizinden elde edilen görüntüler ile karşılaştırılmış ve sonuçların birbiri ile uyumlu oldukları görülmüştür. XPS analizi sonuçları incelendiğinde yapıdaki gümüş nano tanelerinin metalik formda olduğu, bakırın ise küprit halinde bulunduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların XRD analiz sonuçlarını doğruladığı görülmüştür.

Tarihte cam/sır tabakalarında iyon yer değişim tekniği renklendirme, dekorasyon amaçlı kullanılmış, yapıda nano taneler oluşturularak metalik parlaklığa sahip, farklı renklerde ince film tabakalar elde edilmiştir. Tekniğin başarı ile uygulanması, günümüzde iyon yer değişim tekniği kullanılarak cam/sır tabakasının optik özelliklerinin değiştirilip, renkli camların eldesini mümkün hale getirmektedir. Bu çalışma ve daha önceki çalışmalar ışığında cam/sır bileşimi, macun bileşimi ve ısıl işlem koşulları değiştirilerek nihai ürün özelliklerinin ve renklerinin değiştirilebileceği görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma; TÜBİTAK 1001 (ARDEB) projesi olan, 110M190 nolu “Nanobilim ve İleri Nano-Yapılı Malzeme Sistemleriyle İznik Çinileri Kültür Mirasımızın 21. Yüzyıla Taşınması” ve İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri’nden (İTÜ-BAP) “38837” nolu projelerin bir parçası olarak gerçekleştirilmiştir. Finansal destek için TÜBİTAK’a ve İTÜ-BAP’a teşekkür ederiz. Değerleri fikirleri, önerileri, paylaşımları için Dokuz Eylül Üniversitesi’nden Prof. Sevim ÇİZER’e teşekkür ederiz. TEM incelemeleri için Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nden (SUNUM) Prof. Dr. Mehmet Ali GÜLGÜN’e teşekkür ederiz. Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi, (KUYTAM)’dan Dr. Barış YAĞCI’ya XPS analizleri için teşekkür ederiz. TÜBİTAK-MAM

Malzeme Enstitüsü’nden Bilal ALCAN, Emre KARABEYOĞLU ve Dr. Özgür DUYGULU ve Cem BERK’e XRD, XRF ve SEM analizleri için teşekkür ederiz.

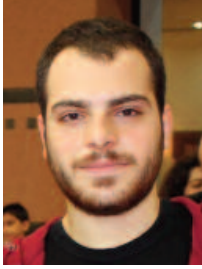
5. KAYNAKLAR

1. Mazzoldi, P., Sada C. 2008. A trip in the history and evolution of ion-exchange process. *Materials Science and Engineering B* 149: 112–117.
2. Rogoziński R. 2012. *Ion Exchange in Glass-The Changes of Glass Refraction, Ion Exchange Technologies*, A. Kilislioglu (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/51427. <http://www.intechopen.com/books/ion-exchange-technologies/ion-exchange-in-glass-the-changes-of-glass-refraction>.
3. Sglavo, V.M., Quaranta, A., Allodi, V., Mariotto, G. 2014. Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO₃ salt baths. *Journal of Non-Crystalline Solids* 401: 105-109.
4. Mattei, G., Mazzoldi, P., Bernas, H. 2010. *Metal nanoclusters for optical properties, Materials Science with Ion Beams*, H. Bernas (Ed.), Topics in Applied Physics 116: 287-316, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-540-88789-8 10.
5. Pradell, T., Molera, J., Roque, J., Vendrell-Saz, M., Smith, A.D., Pantos, E., Crespo, D. 2005. Ionic-exchange mechanism in the formation of Medieval luster decorations, *Journal of the American Ceramic Society* 88(5): 1281-1289.
6. Rehouma, F., Aiadi, K.E. 2008. Glasses for ion-exchange technology, *International Journal of Communications* 1(4): 148-155.
7. Molina, G., Tite, M.S., Molera, J., Climent-Font, A., Pradell, T. 2014. Technology of production of polychrome lustre, *Journal of the European Ceramic Society* 34(10): 2563-2574.
8. Wackerow, S., Seifert, G., Abdolvand, A. 2011. Homogenous silver-doped nanocomposite glass, *Optical Materials Express* 1(7): 1224-1231.
9. Pradell, T., Molera, J., Smith, A.D., Tite, M.S. 2008. The invention of lustre: Iraq 9th and 10th centuries AD. *Journal of Archaeological Science* 35(5): 1201-15.
10. Pradell, T., Molera, J., Smith, A.D., Font, A.C., Tite, M.S. 2008. Technology of Islamic lustre, *Journal of Cultural Heritage* 9: 123-128.
11. Simmons, C.T., Mysak, L.A. 2010. Transmissive properties of Medieval and Renaissance stained glass in

- European churches. *Architectural Science Review* 53(2): 251-274.
12. Molera, J., Baye S, C., Roura, P., Crespo, D., Pradell, T. 2007. Key parameters in the production of medieval luster colors and shines. *Journal of the American Ceramic Society* 90(7): 2245-2254.
 13. Perez Arantegui, J., Molera, J., Larrea, A., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., Borgia, I., Brunetti, B.G., Cariati, F., Fermo, P., Mellini, M., Sgamellotti, A., Viti, C. 2001. Luster pottery from the thirteenth century to the sixteenth century: a nanostructured thin metallic film. *Journal of the American Ceramic Society* 84(2): 442-446.
 14. Kreibig U., Vollmer, M. 1995. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer 25, Springer Verlag.
 15. Sheng, J., Li, J., Yu, J. 2007. The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(13): 2598-2601.
 16. Pradell, T., Pavlov, R.S., Gutierrez, P.C., Climent-Font, A., Molera, J. 2012. Composition, nanostructure, and optical properties of silver and silver-copper lusters. *Journal of Applied Physics* 112: 054307.
 17. Véron, O., Blondeau, J.-P., De Sousa Meneses, D., Andrezza Vignolle, C. 2013. Characterization of silver or copper nanoparticles embedded in soda-lime glass after a staining process. *Surface & Coatings Technology* 227: 48-57.
 18. Mirguet, C., Fredrickx, P., Sciau, P., Colomban, P. 2007. Origin of the self-organisation of Cu⁰/Ag⁰ nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study. *Phase Transitions* 81(2): 253-266.
 19. Çizer, S. 1995. *Lüster Tarihi, Tekniği, Sanatı*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları.
 20. Roque, J., Molera, J., Sciau, P., Pantos, E., Vendrell-Saz, M. 2006. Copper and silver nanocrystals in lustre lead glazes: development and optical properties. *Journal of the European Ceramic Society* 26(16): 3813-3824.
 21. Pradell, T., Molera, J., Smith, A.D., Climent-Font, A., Tite, M.S. 2008. Technology of islamic lustre. *Journal of Cultural Heritage* 9: 123-128.
 22. Gutierrez, P.C., Pradell, T., Molera, J., Smith, A.D., Climent-Font, A., Tite, M.S. 2014. *The colour and golden shine of early silver Islamic lustre*, M. Martinon-Torres (Ed.), Craft and science: International perspectives on archeological ceramics. Doha, Qatar.
 23. Manikandan, D., Mohan, S., Magudapathy, P., Nair, K.G.M. 2003. Blue shift plasmon resonance in Cu and Ag ion-exchanged and annealed soda-lime glass: an optical absorption study. *Physica B* 325: 86-91.
 24. Wagner, C.D., Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Allison, J.W., Powell, C.J., Rumble J.R.Jr. 2012. X-ray photoelectron spectroscopy database, 20. (version 4.1), National Institute of Standards and Technology (NIST).
 25. Crist, B.V. 2000. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Vol.1: The Elements and Native Oxides*. California: XPS International, LLC.
 26. Ferraria, A.M., Carapeto, A.P., Botelho do Rego, A.M. 2012. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum* 86(12): 1988-1991.
 27. Hoflund, G.B., Hazos, Z.F. 2000. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag₂O using X-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B: Condensed Matter* 62(16): 11126-11133.
 28. Poulston, S., Parlett, P.M., Stone, P., Bowker, M. 1996. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES. *Surface and Interface Analysis* 24: 811-820.

POSTERLER

Investigation Of Ni Dot Coated Glass For Magnetic Device Applications



Caner Değer¹, Perihan Aksu²,
Fikret Yıldız²

¹Marmara Üniversitesi, Fizik Bölümü

²Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü

caner.deger@marmara.edu.tr,

paksu@gtu.edu.tr,

fyildiz@gtu.edu.tr

Caner Değer 1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Çapa İlköğretim Okulu'nda Orta öğrenimini Şehremini Lisesi'nde 2007 yılında tamamladı; GYTE Fizik Bölümünden 2012 yılında derece ile mezun oldu. 2013 yılında Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Marmara Üniversitesi'nde Fizik (İngilizce) Yüksek Lisans Programı'nu 2015 yılında yüksek onur derecesiyle bitirdi. Yine aynı üniversitenin Doktora Programı'na 2015 yılında başladı. Bu süre içinde SCI indeksli uluslararası Fizik dergilerinde 5 makale, ulusal ve uluslararası konferanslarda 12 bildiri yayınlamıştır. Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünde akademik çalışmalarına devam etmektedir.

ABSTRACT

Glass is an unlimited and innovative material that has plenty of applications. It is an essential component of numerous products such as buildings, automotive, medical technology, electronics and life science engineering. In our study, we used glass as a substrate of squareness array of circular dots with varying interdot spacing in the range of 1-4 μm to investigate the array candidate of magnetic random access memory (M-RAM). Magnetic properties were explored by ferromagnetic resonance technique and a micromagnetic simulation based on metropolis algorithm. Evaluation of the resonance fields showed that magnetic anisotropy depends on interdot distance indicating an evidence of interdot coupling in system. The study revealed that interdot distance can tune magnetic behavior of the patterned structures. The study shows that glass can be considered as component of novel magnetic applications.

Keywords: *Magnetic resonance, Couplings, Perpendicular magnetic anisotropy, Magnetostatics*

INTRODUCTION

Magnetic dots array—artificial superstructures with in-plane period [1, 2]—are stimulated both by their attraction as model systems to investigate fundamental physical properties of small magnetic particles and by their possible technological applications such as high density recording [3] and magnetic random access memory [4, 5]. In this study, Ni circular dot arrays of different separations grown on glass substrate in ultra-high vacuum condition by thermal evaporation have been patterned by physical mask as growing on substrate, and investigated by using ferromagnetic resonance technique (FMR). Experimental results have been reproduced by using a micromagnetic simulation program based on metropolis algorithm. The effect of the interdot dipole coupling on resonance field was revealed.

SAMPLE FABRICATION

The 25 nm Ni thin films have been grown on glass substrate at room temperature using

Figure 1. OM image of the samples: a) $s=1 \mu\text{m}$, b) $s=2 \mu\text{m}$, c) $s=4 \mu\text{m}$

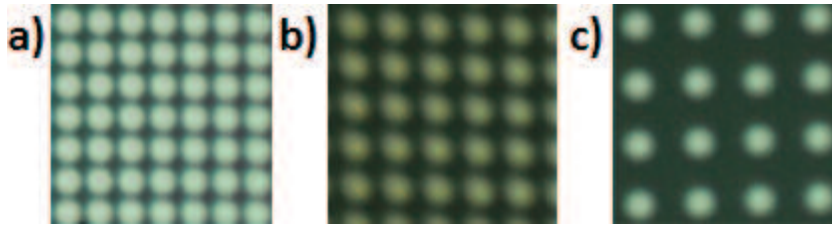


Figure 2. The geometry of FMR measurements. Here, x-y axes will be called as in-plane geometry (IPG) where z is out-of-plane geometry (OPG)

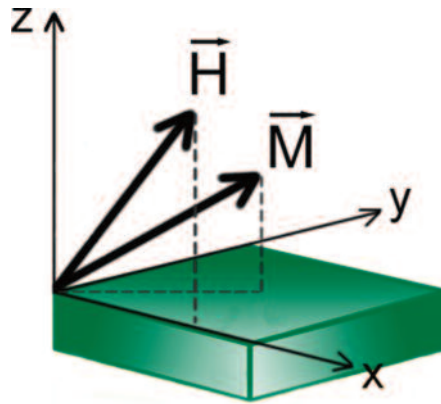
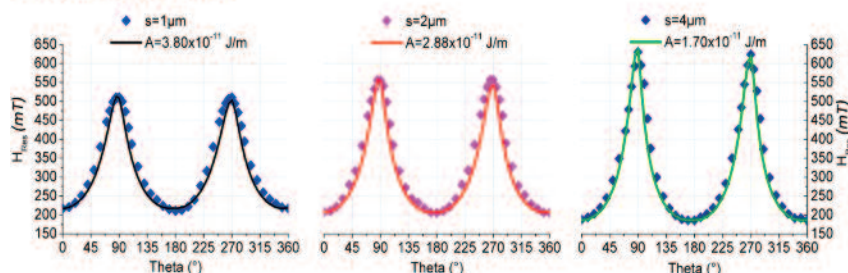


Figure 3. Angular dependence of resonance field of Ni dots with a radius of $1 \mu\text{m}$. The solid lines indicates simulation outputs and symbols show experimental results (In this figure, s and A indicate interdot distance and coupling constant respectively.)

Micromagnetic Simulations

$$E_{\text{eff}} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i,j} \mu_0 M_i H_j [\cos(\theta_{ij}) \cos(\theta_j) + \sin(\theta_{ij}) \sin(\theta_j) \cos(\varphi_{ij} - \varphi_i)] \\ \sum_{i,j} \mu_0 K_{ij} \cos^2(\theta_j) \\ - \sum_{i,j} \sum_{k,l} A_{ijkl} [\cos(\theta_{ij}) \cos(\theta_{kl}) + \sin(\theta_{ij}) \sin(\theta_{kl}) \cos(\varphi_{ij} - \varphi_{kl})] \end{array} \right\}$$

Results and Discussions



thermal evaporator. Three different masks with different separation have been used during film deposition on the substrate for investigating effect of interdot distance.

CONCLUSION

Thermally grown on glass Ni circular dot arrays with different separations have been patterned by physical mask as grown, and studied using ferromagnetic resonance technique. A micromagnetic simulation program based on metropolis algorithm reproduced angular behavior of the FMR signals,

Hres's and their dependence on s to determine effects on magnetic behavior of the system. Evidence of the effect of the interdot dipole coupling on resonance field was found. The change in the resonance field shows the effect of strong interdot coupling when the separation s changed from $1 \mu\text{m}$ to $4 \mu\text{m}$. Experimental results reveal that interdot dipolar coupling is getting weaker with increasing s . The study indicates that magnetic behavior of the patterned structures can be tuned by changing interdot distance for out-of-plane geometry.

Sentetik Soda Üretiminde Katı Atık Oluşumunun Azaltılması



**Ömer Ünal, Seçkin Dokuzlar,
Can İrkörücü**

Şişecam Topluluğu, Kimyasallar Grup
Başkanlığı, Soda Sanayii A.Ş. Soda
Fabrikası
omunal@sisecam.com
sdokuzlar@sisecam.com
cirkorucu@sisecam.com

Ömer Ünal 2001 yılında ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümünden lisans derecesi ile mezun olmuştur. Ocak 2003 tarihinde Soda Fabrikasında işletme mühendisi olarak iş hayatına başlamıştır. 2004 yılında başlayan ve iki yıl süren geliştirme uzmanlığı süresince soda üretiminde sürdürülebilir innovasyon, yeni ürün tasarımları ve enerji verimliliği alanında çalışmalar yürütmüştür. 2007 yılı itibari ile görevine üretim şefi olarak devam eden yazar, edinmiş olduğu araştırma ve teknolojik geliştirme disiplini ışığında, üretim ve enerji verimliliği alanında hayata geçen projelere yön vermiştir. Liderliğini yürüttüğü bu çalışmalarla 2011- 2014 yılları arasında Şişecam Topluluğunun hayata geçirdiği 'Gelişim Yıldızları' programında dört yıl üstüste dereceye girmiş ve grup ödülleri almaya hak kazanmıştır. Bu çalışmalardan biri 30. Cam Sempozyumunda bildiri olarak yayınlanmıştır.

ÖZET

Sentetik soda üretimi, yüklü miktarda katı atık oluşumuna neden olan bir prosestir. Soda üretiminde katı atık bertarafı yüksek maliyetlerinin yanında yöntemleri itibari ile çevre ve insan sağlığı açısından her dönem yüksek oranda risk içermesi ile bilinmektedir. Oluşan katı atığın fabrika içinde ve dışında depolanabilecek alanların daralması ve bertaraf koşullarının zorlaşmasıyla, katı atık bertarafı ,darboğaz listesindeki konumunu günden güne üst sıralara taşımaktadır Katı atık oluşumunu azaltmaya yönelik çalışmalara öncelikle atık kaynaklarının detaylı tespiti ile başlanmış ve devamında farklı bakış açılarının ürettiği yeni uygulamalarla atığın "kaynağında azaltılması" sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde katı atık oluşumu yaklaşık üçte bir oranında azaltılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Çevre, Atık, Üçlü Sorumluluk, Maliyetler

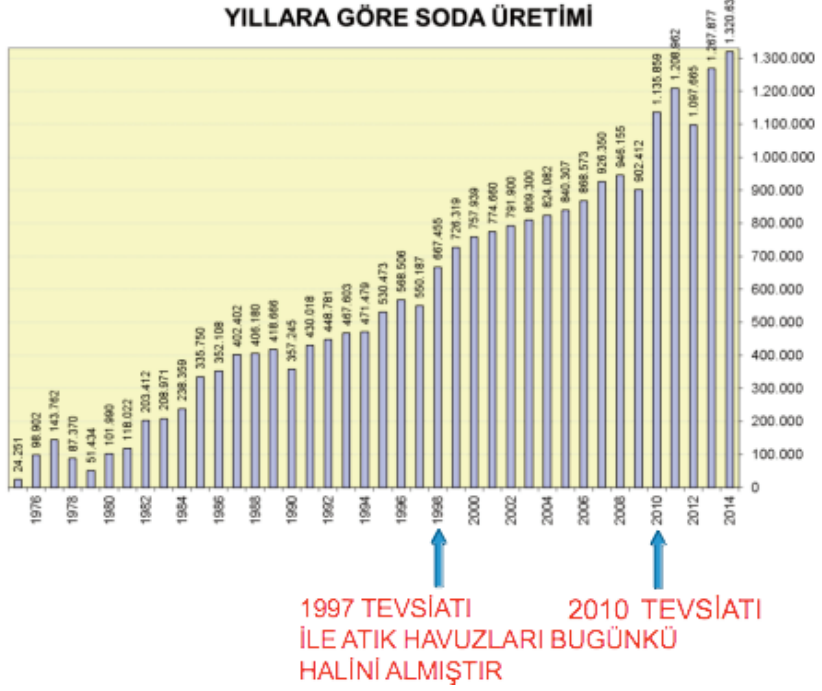
GİRİŞ

Soda üretimi sonucunda katı ve sıvı karışımı(süspansiyon) bir atık oluşmaktadır. Oluşan atık süspansiyonu, fabrika sahasında bulunan ve toplam depolama hacmi 1 milyon ton olan atık havuzlarına yönlendirilmektedir. (res.1). Atığın sıvı kısmı taşma yoluyla denize deşarj edilmekte; katı kısmı ise kurumaya bırakılmaktadır. Havuz içinde kalan katı kısım, taşınabilir kuruluğa geldikten sonra kamyonlarla fabrika sahası dışında izin alınan bölgelerde çevre mevzuatlarına uygun bir şekilde depolanmaktadır.

1997 tevsiatından sonra Kromsan Fabrikası önündeki alan da Soda atık havuzlarına dahil edilmiş olup bugünkü halini almıştır. Ancak Soda tarihinin en büyük tevsi dönemi olan 2010 – 2015 döneminden sonra (grafik.1) havuzlar, kapasite anlamında tehlike sinyalleri vermeye başlamıştır. Atık havuzlarının fabrika sahası içinde büyüme olanağı kalmamış olması bu projenin gerçekleştirilmesi zorunluluğunu ortaya koymuştur.

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:241-244
©Şişecam

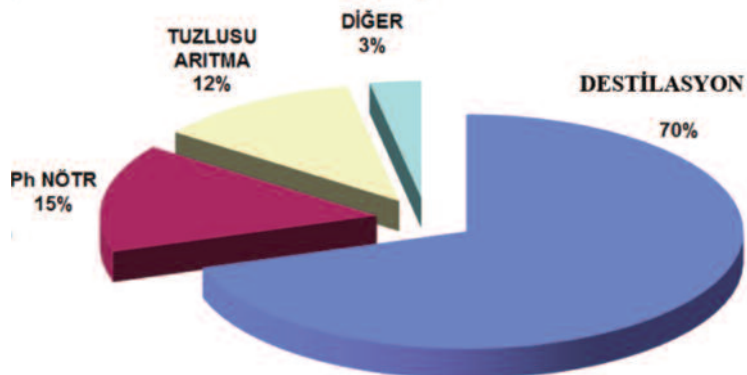
Grifik 1. Yıllara Göre Soda Üretimi



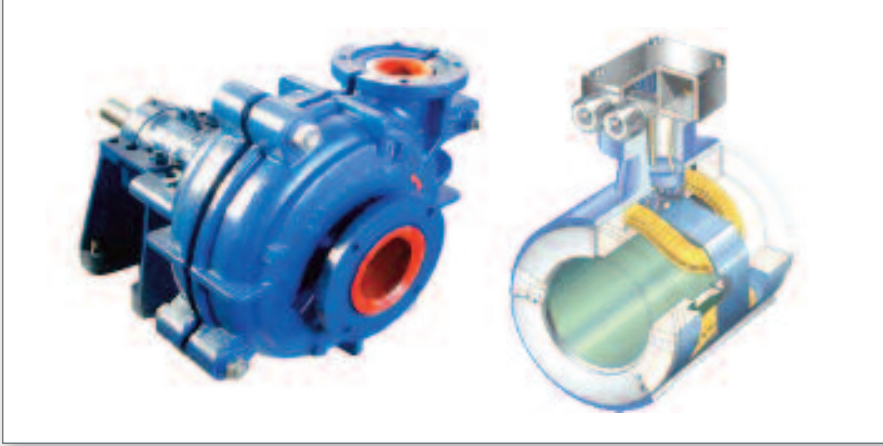
Resim 1. Katı Atık Havuzları



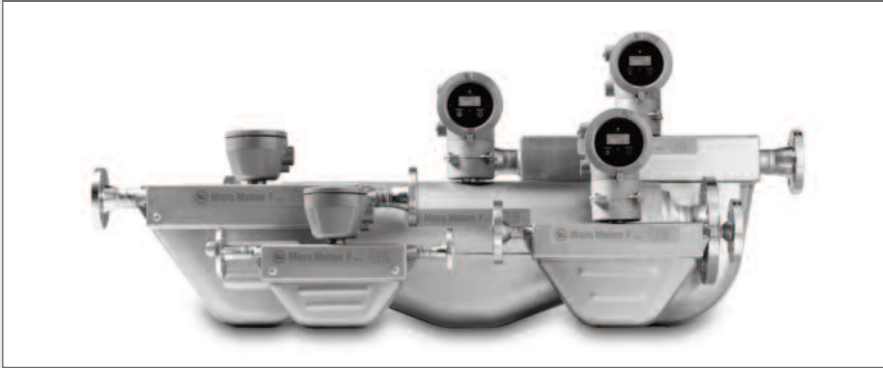
Grifik 2. Katı Atık Kaynaklar



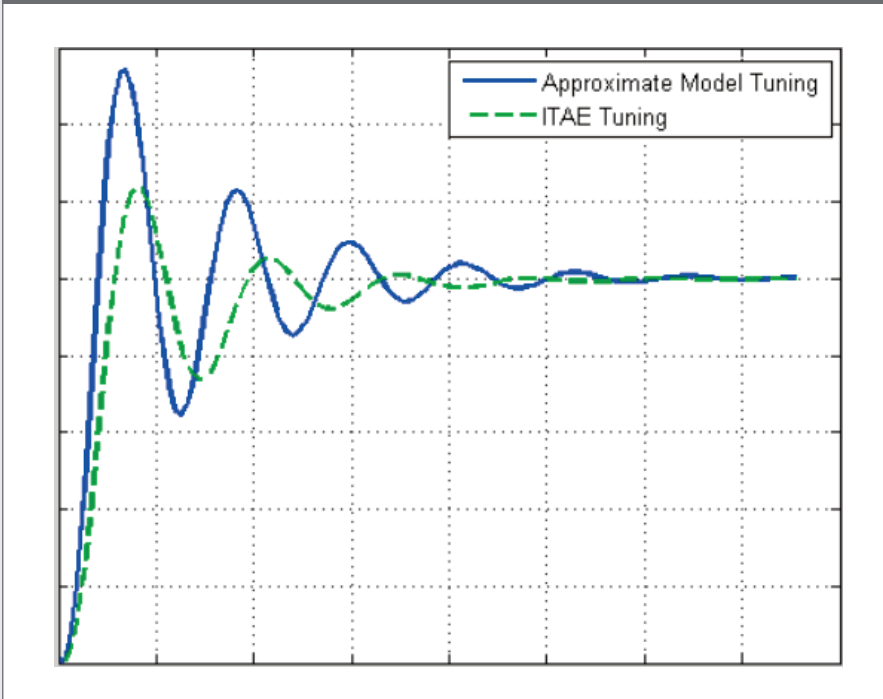
Resim 2. Uygulanan Yeni Pompa ve Debimetre



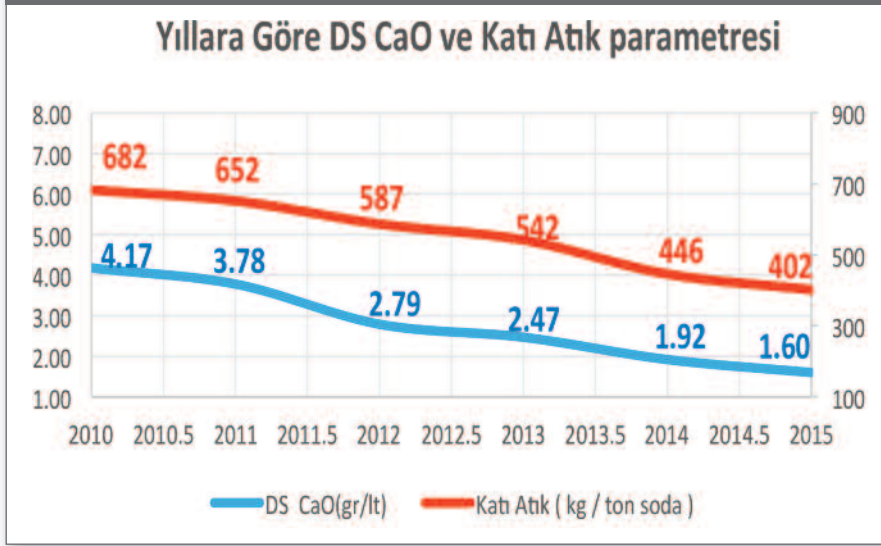
Resim 3. Yoğunluk ve Kütle Ölçer



Grafik 3. Kireç Stabilizasyonu



Grafik 1. Yıllara Göre Soda Üretimi



YÖNTEM

Atık Kaynaklarının Tespiti

Soda katı atığının tamamına yakını suda çözünmeyen kalsiyum tuzlarından (CaCO_3 , CaO , CaSO_4) oluşmaktadır. Grafik.2'den de anlaşılacağı üzere katı atığın büyük bir kısmı destilasyon ünitesinden gelmektedir. Destilasyon sisteminde, katalizör görevi

yapan amonyağın geri kazanımı için, sisteme süspansiyon fazında kireç verilmektedir. Amonyak kirece göre oldukça pahalı bir hammadde olduğu için amonyağı kaybetmeme adına reaktöre teorik ihtiyacın üzerinde kireç verilmektedir. Reaktör çıkışında kullanılmayan fazla kireç süspansiyon fazında atık olarak atılmaktadır.

Pomza Ve Mermer Tozları Kullanılarak Üretilen Cas Esaslı Camların Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerine CaF₂ İlavesinin Etkisi



**Zafer Yavuz Merkit,
Nil Toplan, Özkan Toplan**
Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve
Malzeme Mühendisliği
zafermerkit@gmail.com,
toplan@sakarya.edu.tr

Zafer Yavuz Merkit 2007 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2012 yılında bu bölümde lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014-2015 öğretim yılı Güz Dönemi'nde Erasmus Programı ile Romanya'nın Cluj-Napoca kentindeki UTCN'de (Technical University of Cluj-Napoca) eğitim aldı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Ana Bilim dalında yüksek lisansını tamamladı.

ÖZET

Bu çalışmada, silika ve alümina kaynağı olarak doğal hammaddelerden pomza ve saf alümina; CaO kaynağı olarak atık mermer tozları kullanılarak CAS (CaO-Al₂O₃-SiO₂) esaslı bileşimler hazırlanmıştır. CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü denge diyagramına göre ağırlıkça %57.5 SiO₂, %27.5 CaO, %15 Al₂O₃ içeren düşük ergime sıcaklığına sahip CAS bileşimi hazırlanmış ayrıca bu bileşime haricen 9 g CaF₂ ilavesi katılarak ikinci bir bileşim daha hazırlanmıştır. Hazırlanan CAS bileşimine çekirdekleyici olarak CaF₂ ilave edilerek üretilen CAS-F kodlu bileşimin fiziksel ve mekanik özelliklerine CaF₂ ilavesinin etkisi araştırılmıştır.

Belirlenen bileşim tozları 250 devir/dk hızla 1 saat kuru olarak homojenizasyon işlemi sonrasında CaCO₃ dekarbonizasyonu için 900°C'de 2 saat bekletilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızı ile 1450°C'de 3 saat süre ile ergitilen CAS bileşimleri grafit kalıba dökülerek katılaştırılmıştır. Başlangıç hammaddelerinin kimyasal analizi XRF metodu ile analiz edilmiş, mikroyapısal özellikleri SEM ile belirlenmiştir. Arşimet yöntemi ile yoğunlukları hesaplanan camların mikrosertlik değerleri Vickers sertlik değeri cinsinden ölçülmüş; CaF₂ ilavesinin CAS esaslı camın yoğunluğunu artırırken sertlik değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Camların kimyasal dayanımı hacimce %10'luk HNO₃ ve NaOH çözeltileri içinde bekletilerek ağırlık kayıpları belirlenmiş; korozyon öncesi ve sonrası faz ve mikroyapı analizleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CAS, cam, korozyon, pomza.

GİRİŞ

Camlar yaygın olarak kristalleşme olmaksızın rijit şartlara soğutulmuş inorganik malzeme olarak tanımlanır. Ancak bu tanım pencere ve şişe yapımında kullanılan silikat esaslı camların tanımlanmasına daha uygundur. İnsanlık tarihi boyunca kullanılan camlar daha çok silika esaslı camlardan oluşmuştur. Buna karşın günümüzde silika içermeyen sayısız inorganik cam türlerini üretmek mümkün olmuştur ve silika, cam üretiminde

mecburi bir bileşen olmaktan çıkmıştır. Birçok ticari cam inorganik ve metalik olmayan bileşime sahiptir [1-3].

CaO-Al₂O₃-SiO₂ mükemmel bir aşınma direnci, kimyasal kararlılığı, endüstriyel anlamda kullanılabilirliği ve ekonomik olmasıyla talep edilir. Ayrıca optik ve mekanik özellikler bakımından iyi sonuç verdikleri için endüstriyel olarak tercih edilirler [4]. CAS sistemi cam-seramikleri yüksek sertlik, çizilme dayanımı ve kimyasal dayanıklılığının yanında düşük hammadde maliyetleri nedeni ile inşaat alanında yer ve duvar kaplaması olarak iyi bir adaydır [5]. Birçok metalurjik atık bu sistemi içerdiğinden dolayı bunlardan geleneksel veya toz yöntemleri ile cam seramik üretmek mümkündür. CAS'lar pompa, boru, yer karosu ve dış cephe kaplaması olarak ayrıca nükleer atık deposu olarak da kullanılır [6,7].

CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi içerisinde sentezlenebilen düşük silika camları, silikat camları arasında benzersiz özellik gösterir. Dar bir bileşim aralığına sahip kalsiyum alüminat camları (70-60 mol% CaO) geleneksel ergitme yöntemleri ile üretilebilirler. Buna küçük bir miktar SiO₂ ilave edilmesi daha geniş kalsiyum konsantrasyonu aralığında cam oluşma yeteneğini artırır ve likidüs sıcaklığının düşürülmesini sağlar. Silisyumun girmesi bazı fiziksel özelliklere ve dolayısıyla bu cam yapısına güçlü etki eder [8].

Genel olarak kalsiyum alümina silikat camları bir Al ve Si tetrahedrası ve üç boyutlu kovalent yapıdan oluşur. Bir Al, 4 oksijene bağlanır AlO₄ tetrahedron üzerinde negatif yüke neden olur. Bu negatif yükler Ca+2 iyonları tarafından dengelenecektir. [CaO]/[Al₂O₃] > 1 olması durumunda Ca2+ iyonlarının fazlalığı köprü yapmayan oksijen atomlarına bağlanır. [CaO]/[Al₂O₃] = 1 olması durumunda ise tüm oksijen teorik olarak köprü oksijendir. Aksine [CaO]/[Al₂O₃] < 1 durumu için, üçlü kümeler olarak bilinen üçlü oksijen koordinesi oluşur [9].

Pomza bileşiminde % 60-75 SiO₂, %13-17 Al₂O₃, % 1-3 Fe₂O₃, % 1-2 CaO, % 7-8 Na₂O-K₂O ve düşük miktarda TiO₂ ve SO₃ içeren volkanik kökenli açık renkli doğal poroz bir malzemedir. Dünya genelinde 50'den fazla ülke pomza üretimi gerçekleştirmektedir. Türkiye yıllık 2.2 milyon ton pomza üretimi ve 3.3 milyon m³ 10 farklı pomza oluşumu rezervi ile dünyanın önemli pomza üreticilerinden biridir. Pomza düşük maliyetinden ve yaygın bulunan bir jeolojik hammadde olmasından dolayı aşındırıcılar, çimento, beton,

seramik ve cam üretimi gibi çeşitli uygulama alanlarının yanısıra cam-seramik üretiminde de kullanım alanı bulmaktadır [10- 11].

Mermer saf kireç taşının dönüşümü ile oluşan metamorfik bir kayadır. Safsızlık oranı yüksek olan beyaz mermerin yaklaşık tamamına yakını kalsit mineralinden oluşmakta (CaCO₃) ve bu malzemeler dayanıklı olmaları nedeni ile inşaat ve dekoratif uygulamalarında kullanılmaktadır. Dünya mermer rezervi miktarı yaklaşık olarak 15 milyar m³ olduğu tahmin edilmekte ve Türkiye 5.2 milyar m³ büyük miktarda mermer rezervine sahiptir. Mermer bloklarının işlenmesi sırasında mermerin yaklaşık 30-40% kadarı toz olarak atık oluşturmaktadır. Ülkemizde yaklaşık 2.5 milyon ton mermer tozu atığı bu işlem sırasında açığa çıkmakta ve bu atıklar çevresel ve ekonomik sorunlara yol açmaktadır. Atık mermer tozları çimento harcı, yol kaplaması ve seramik üretiminde değerlendirilmektedir [12-13].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

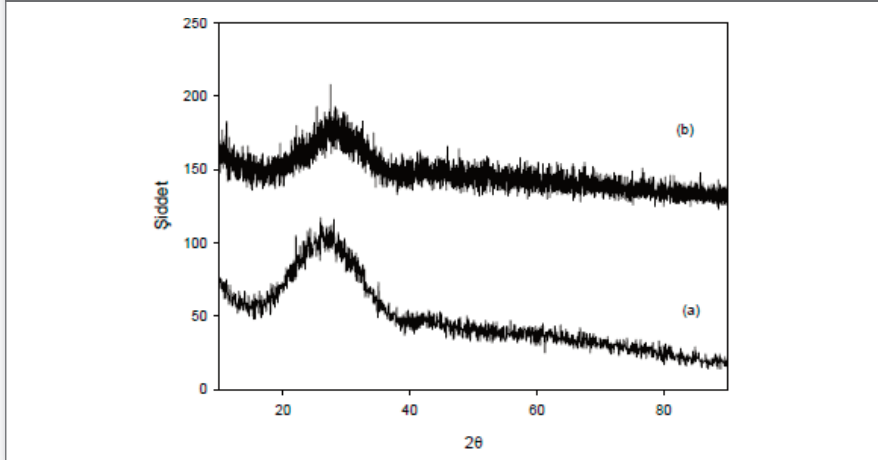
Bu çalışmanın amacı doğal hammadde ve atık malzeme kullanarak korozyon ve aşınma dayanımı yüksek olan CAS esaslı camları üretmek ve CaF₂ ilavesinin üretilen cam bileşimlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Bu amaç kapsamında kullanılan malzemeler; Nevşehir yöresinden sağlanan pomza kayacı, mermer işlenmesi sonucu açığa çıkan atık mermer tozları ve saf alümina tozlarıdır. Tablo 1'de kimyasal bileşimi verilen CAS bileşimi (ağ.% 57.5 SiO₂, 27.5 CaO, 15 Al₂O₃) stokiometrik anortit oluşum bölgesine göre hazırlanmıştır. CAS ve CAS-F bileşimlerinde kullanılan hammadde miktarları ise Tablo 2'de verilmiştir. Homojenizasyon işlemi 250 devir/dk hızla 1 saat kuru olarak gerçekleştirilmiş ve bu işlemi takiben CAS ve CAS-F kodlu karışım tozları ilk olarak CaCO₃ dekarbonizasyonu için elektrikli fırın içerisinde 10°C/dk artan ısıtma hızı ile 900°C'de 2 saat bekletilmiş sonrasında 1450°C'de 3 saat süre ile ergitme işlemine alınmıştır. Eriyik cam, grafit kalıp içerisine (5x5x5 cm) dökülerek şekillendirildikten sonra cam plakalar hızlı bir şekilde tav fırını içerisinde 600°C de 1 saat tavlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. XRD analizleri ile CAS ve CAS-F kodlu camların amorf yapısı belirlenmiş (Şekil 1), mikroyapısal özellikler SEM yardımı detaylandırılmış ve üretilen CAS ve CAS-F kodlu cam numunelerin kimyasal dayanımı hacimce %10 HNO₃ ve NaOH çözeltileri içerisinde 100°C'de 2 saat sonrası oluşan ağırlık kaybı cinsinden ölçülerek analiz edilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonlar (K.K*) kızdıma kaybı

Hammaddeler	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	K.K*
Pomza	72.5	13.21	5.07	3.25	3.18	1.94	0.65	0.14	0.00
Mermer Tozu	0.39	0.23	0.27	58.16	0.00	0.14	0.25	0.00	40.6
Alumina	-	99.9	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 2. CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerini oluşturan hammaddeler ve içerikleri

Hammaddeler	Bileşim Miktarları (g)	
	CAS	CAS-F
Pomza	71.16	71.16
Mermer tozu	56.12	56.12
Al_2O_3	4.55	4.55
CaF_2	-	9
Toplam	131.83	140.83

Şekil 1. a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camlara ait XRD analizi

Yoğunluk değerleri Arşimet yöntemi ile ölçülmüş, 50 g yük altında 30 sn bekleme süresi ile alınan 5 ölçümün ortalaması hesaplanarak Vickers (HV) sertlik değerleri tespit edilmiştir.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alümina potada ergitilip grafit kalıba döküm yapılarak üretilen CAS ve CAS-F kodlu camların faz analizleri XRD yöntemi ile belirlenmiş olup; Şekil 1’de elde edilen sonuçlar verilmiştir. XRD sonuçlarına göre üretilen her iki cam bileşiminin tipik amorf yapıya ait faz analizi sergilediği tespit edilmiştir.

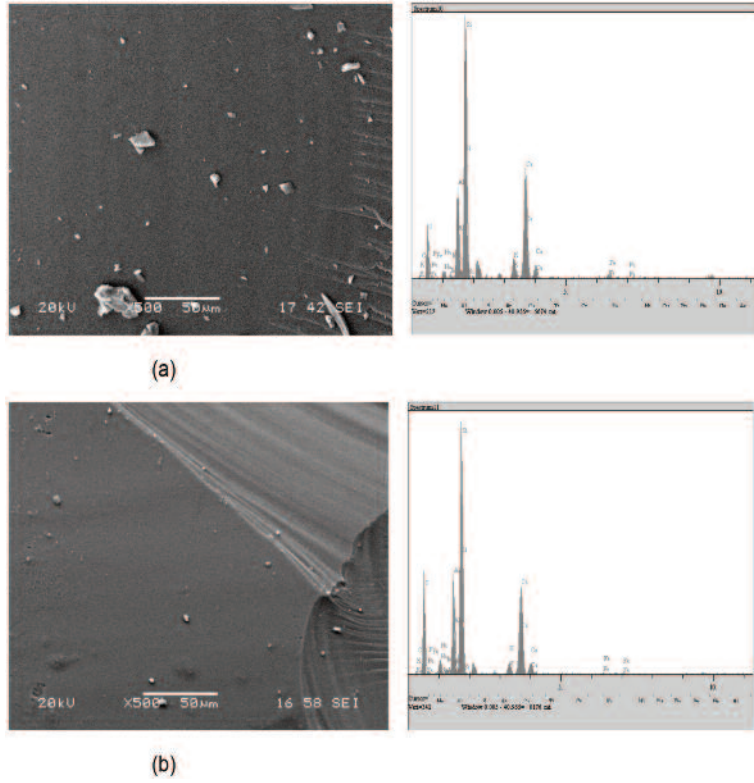
Şekil 2.a-b’de CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerin 1450°C’de 2 saat ergitme, grafit kalıba döküm sonrasında 600°C’de 1 saat

temperlenmesi ile hazırlanan CAS esaslı camların mikroyapı görüntüsü ve EDS analizlerinin her ikisinde de camı yapının hakim olduğu görülmektedir. EDS analizlerinde CAS esaslı bileşimi oluşturan Ca, Al, Si elementleri tespit edilmiş ayrıca CaF_2 ilaveli CAS-F kodlu camda CaF_2 ’den kaynaklı F elementi de belirlenmiştir.

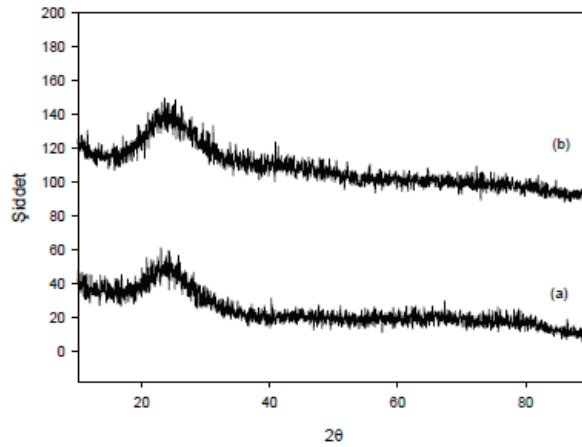
CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan CAS esaslı camların HNO_3 asidik çözeltisi içerisinde 100°C’de 2 saat bekletilerek gerçekleştirilen korozyon testi sonrası; faz yapısındaki değişimi belirlemek amacı ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3’teki XRD sonuçlarına göre CAS ve CAS-F kodlu

Şekil 2. (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi



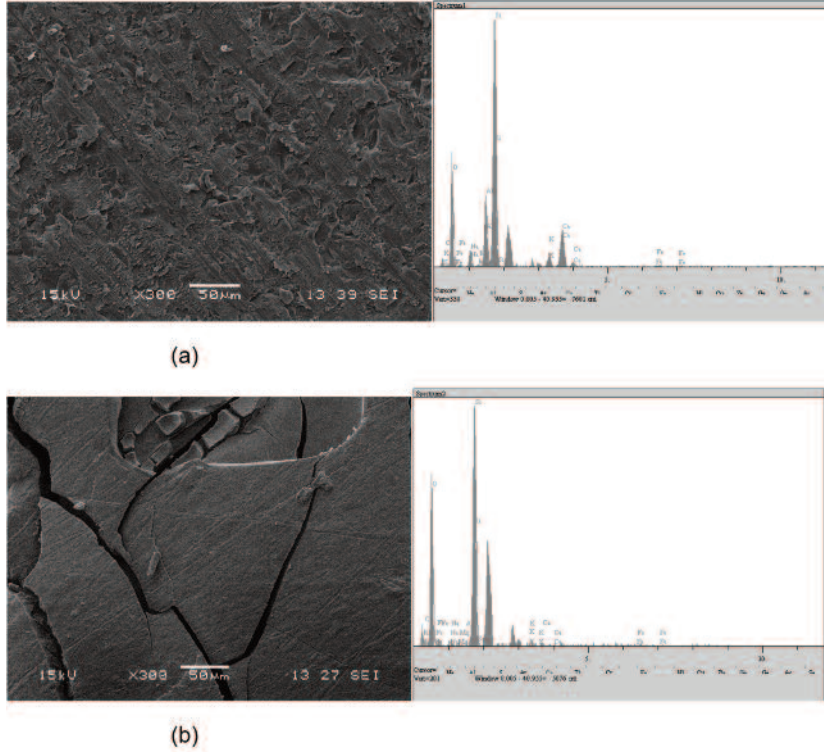
Şekil 3. Korozyon testi sonrası (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camlara ait XRD analizi



camların asidik çözelti ile reaksiyonu sonucu yapının amorf kaldığı ancak; korozyon testi öncesine göre pik şiddetlerinde düşme olduğu gözlemlenmiştir. Bu değişim kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüleri ile detaylandırılmıştır. Şekil 4'te verilen CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan cam numunelerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde 100°C'de 2 saat

korozyon testi sonrası SEM ve genel EDS görüntülerinde CAS kodlu bileşimden hazırlanan camın asit ile etkileşimi sonucu yüzeyde düzensiz pullanmalar ile birlikte mikroporozitelerin oluştuğu, CAS-F kodlularda ise asit ile etkileşim sonucunda derin çatlaklar oluşmakla birlikte; tane kopmalarından kaynaklanan boşluklar da tespit edilmiştir.

Şekil 4. HNO_3 çözeltisi içerisinde korozyon testine alınan (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camların mikroyapıları ve EDS analizleri



Tablo 3. CAS ve CAS-F kodlu camların kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellikler	HNO_3 İçerisinde Kimyasal Dayanım (%)	NaOH İçerisinde Kimyasal Dayanım (%)	Yoğunluk (g/cm^3)	Sertlik ($\text{HV}_{0.05}$)
CAS	19.11	0.90	2.68	611
CAS-F	13.84	0.32	2.71	561

EDS analizlerinde CAS camında Si, O, Al, Ca elementleri; CAS-F kodlu camda O ve Si elementleri tespit edilmiştir. Bu durumun CAS-F kodlu camda oluşan amorf silika yapısı ile ilgili olduğu belirtilmektedir [14].

CAS ve CAS-F kodlu camların HNO_3 ve NaOH çözeltileri içerisindeki ağırlık kayıpları ile yoğunluk ve sertlik değerleri Tablo 3'te verilmiştir. CAS bileşiminden hazırlanan cam numunenin yoğunluk değeri 2.68 g/cm^3 çıkarken, haricen 9 g CaF_2 ilavesi ile hazırlanan CAS-F bileşimli camın yoğunluk değeri 2.71 g/cm^3 olarak daha yüksek çıkmıştır. HNO_3 asidik çözeltisi içerisinde CAS kodlu camın oluşturduğu ağırlık kaybı %19.11 olarak ölçülmüş, buna karşın CAS kodlu bileşime 9 g CaF_2 ilavesi ile hazırlanan CAS-F kodlu camda oluşan ağırlık kaybının

ise; %13.84 olarak CAS kodlu camdan daha düşük değerde olduğu tespit edilmiştir.

CAS esaslı camların NaOH bazik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası oluşan ağırlık kaybı CAS kodlu camda % 0.9 olarak ölçülmüş, CAS-F kodlu camda ise % 0.32 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre CAS-F bileşimli camın hem asidik hem de bazik çözelti içerisinde korozyon direnci daha yüksek çıkmıştır. HNO_3 asidik çözeltisi içerisindeki korozyon testi sonuçlarının SEM mikroyapı görüntüleri (Şekil 4) ile örtüşmemesi; numune yüzeyinde ve çatlaklar arasında oluşan reaksiyon ürünlerinin numune bünyesinde kalmasından ve böylece numunenin daha az ağırlık kaybına uğramış gibi tespit edilmesine sebep olmuştur. Oysaki mikroyapı görüntülerinde ağırlık kaybının az olarak ölçüldüğü numunelerde amorflaşma

ve korozyon hasarı daha fazla gözlenmiştir. CAS esaslı camların sertlik değeri incelendiğinde; CAS kodlu camın sertlik değeri 611 HV0.05 iken CaF₂ ilaveli camın sertlik değeri 561 HV0.05 olarak daha düşük çıkmıştır.

KAYNAKLAR

1. Shelby, J.E., Introduction of Glass Science and Technology. 2. Baskı, TheRoyal Society of Chemistry, UK, 1-6, 2005.
2. Paul, A. Glass formation. Chemistry of glasses. 2. Baskı, Chapman and Hall, Great Britain, 1-10, 1990.
3. Varshneya, A.K. Fundamentals of glassy state, Fundamentals of inorganic glasses. 1. Baskı, Academic Press inc, San Diego, 13-22, 1994.
4. Xie, J., Cheng, J.S., Long, X.J., Yang, S.Z., Trans. Nonferrous Met. SOC. China, 16(1), 101-104, 2006.
5. Banijamali, S., Rezaei, H.R., Eftekhari Yekta, B., Marghussian, V.K., Ceramics International, 33(8), 1557–1561, 2007.
6. Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramik Bilim ve Teknolojisi, Tübitak Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2010.
7. Yılmaz, Ş., Günay, V. Cam-seramik Malzemeler. Metalurji dergisi, 23, 1999.
8. Cormier, L., Neuville, D.R., Calas, G., J. Am. Ceram. Soc., 88(8), 2292–2299 2005.
9. Siwadamrongpong, S., Koide, M., Matusita, K., Journal of Non-Crystalline Solids, 347(1-3), 114–120, 2004.
10. Turhan, Ş., Yücel, H., Gündüz, L., Şahin, Ş., Vural, M., Parmaksız, A., Demircioğlu, B., Applied Radiation and Isotopes, 65(3), 350–354, 2007
11. Poyraz, H.B., Erginel, N., Ay, N., Journal of the European Ceramic Society, 26(4-5), 741–746, 2006.
12. Firat, S., Yılmaz, G., Cömert, A.T., Sümer, M., Journal of Civil Engineering, 16(7), 1143- 1151 2012
13. Kavas, T., Olgun, A. Ceramics – Silikáty, 52(1), 24-28, 2008.
14. Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A. Geochimica et Cosmochimica Acta, 98, 259–281, 2012.

Doğal Ve Atık Hammaddelerden Üretilen Cas Esaslı Cam-Seramiklere Çekirdekleyici Olarak CaF₂ Katkısının Etkisi



**Zafer Yavuz Merkit,
Nil Toplan, Özkan Toplan**
Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve
Malzeme Mühendisliği
zafermerkit@gmail.com,
toplan@sakarya.edu.tr

Zafer Yavuz Merkit 2007 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2012 yılında bu bölümde lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014-2015 öğretim yılı Güz Dönemi'nde Erasmus Programı ile Romanya'nın Cluj-Napoca kentindeki UTCN'de (Technical University of Cluj-Napoca) eğitim aldı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Ana Bilim dalında yüksek lisansını tamamladı.

ÖZET

CAS (CaO-Al₂O₃-SiO₂) sistemli cam-seramikler aşınma ve korozyon dayanımı istenen bazı özel uygulama alanlarında kullanılan malzemelerdir. Saf hammadde kaynaklarının yansırı çeşitli atık ve doğal hammadde kaynakları, çekirdekleyici oksitlerin ilavesi ile CAS cam-seramik üretiminde kullanılabilir. Mevcut çalışmada pomza ve alümina gibi doğal hammaddeler ile mermer tozu atığına ilaveten çekirdekleyici olarak CaF₂ kullanımının CAS cam-seramiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada düşük ergime noktasına sahip ağırlıkça %57.5 SiO₂-%27.5 Al₂O₃ ve %15 CaO içeren nokta CAS cam-seramik üretimi için başlangıç kompozisyonu olarak seçilmiştir. 9 g CaF₂ çekirdekleyici ilavesi ile CAS-F kodlu ikinci CAS bileşimi çekirdekleyici ilavesinin etkisini incelemek amacı ile hazırlanmıştır. Her iki bileşimden homojen karıştırma işleminden sonra 1450°C'de 3 saat eritme ile cam elde edilmiş; sonrasında cam malzemelere cam-seramik dönüşümü için 1000-1150 °C sıcaklık aralığında 1-5 saat süre ile ısı işlem uygulanmıştır. Karakterizasyon sürecinde uygulanan faz ve mikro yapı incelemelerinde CAS ve CAS-F kodlu cam-seramik numunelerde kristal fazlar olarak anortit ve wollastonit fazlarının oluştuğu tespit edilirken, CaF₂ ilavesinin kristallenmeyi artırdığı belirlenmiştir. Korozyon testi asidik HNO₃ ve bazik NaOH çözeltileri içerisinde ağırlık kaybı cinsinden % olarak hesaplanmış asidik çözelti ile cam seramik malzemenin etkileşimi sonucu XRD analizinde silika (SiO₂) fazı görülmüştür. Mikro sertlik testi sonucu CaF₂ ilaveli CAS-F kodlu cam-seramiklerin Vickers sertlik değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CAS cam-seramikler, anortit, korozyon dayanımı

GİRİŞ

Cam-seramikler camın kontrollü kristallendirilmesi ve çekirdeklendirilmesi yolu ile üretilen seramik malzemelerdir. Cam, kontrollü kristallenme yolu ile seramiğe dönüştürülür [1]. Kontrollü kristalleşme genellikle çekirdeklenme ve kristalleşme evresi olmak üzere 2 aşamayı içerir [2,3]. Cama ilave edilen metal veya oksitler çekirdekleşme

oluşumunu sağlayarak camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. En önemli çekirdekleyiciler TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floridlerdir. Oluşan bu çekirdekler etrafında kristal fazlar büyürler. İnce taneli düzensiz dağılımlı kristallerle birlikte bir miktar kalıntı faz da içerebilen cam seramiklerin yapısı boşluk, gözenek ve mikro çatlak içermeyen bir karaktere sahiptir. Cam-seramiklerin içerdikleri kristallerin tane boyutlarının küçük olması (1 mikron veya 1 mikrondan daha küçük) tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerinin iyi olmasındaki önemli bir etkidir [4].

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) cam-seramik sistemleri temel silikat sistemlerinden birisidir ve bu sistemler endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılırlar [5]. CAS sistemli cam-seramikler doğal hammaddelerden üretilbildiği gibi atık hammaddelerden de üretilmektedir. Kömür yakma külü, çelik üretim çürüfö, atık yakma tesisinden gelen uçucu kül ve filtre tozları ve farklı tipte çürüfların yanısıra cam kırıkları veya bunların karışımı gibi çeşitli silikat bazlı atıklar kimyasal bileşim olarak SiO_2 , Al_2O_3 ve CaO içermelerinden dolayı CAS esaslı cam-seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Başlangıç bileşimi ve ısıl işlem şartlarının kontrolü ile istenilen özelliklere sahip CAS esaslı malzemeler olarak üretilmektedir [6,7]. Bu düşük maliyetli, koyu renkli malzemeler (çünkü atıklar yüksek düzeyde geçiş elementleri içerir), genellikle, mukavemetli, sert ve kimyasal olarak dayanıklıdır. Bu nedenle aşınma ve kimyasal maddelere dayanıklı parçalar olarak ya da kimyasal, mekanik ve diğer ağır sanayi veya inşaat alanında yer ve duvar karosu olarak kullanılabilirler [8].

Mevcut çalışmada; silika ve alümina kaynağı olarak Nevşehir ilinden temin edilen pomza kayacı ile CaO kaynağı olarak mermer tozu kullanılarak korozyon ve aşınma dayanımı yüksek olan CAS esaslı cam ve cam seramikler üretilmiştir. Başlangıç malzemeleri toz haline getirildikten sonra CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerin homojen karışımı sağlandıktan sonra ergitme-döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Çekirdekleyici katkılı ve katkısız olarak üretilen cam numuneler belli sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülen numunelerin faz analizi, mikroyapısal incelemeleri gerçekleştirilmiştir. CAS esaslı numunelerin korozyon dayanımları belirli sıcaklıktaki asidik çözeltilerde bekletilerek ağırlık değişimleri tespit edilerek belirlenmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mevcut çalışmada CAS ve CAS-F kodlu bileşimler için hammadde kaynağı olarak pomza taşı, mermer tozu atığı ve Al_2O_3 ile CAS-F bileşiminde çekirdekleyici ilavesi olarak CaF_2 kullanılmıştır. Kullanılan pomza kayacının ve mermer tozunun kimyasal bileşimi XRF metodu ile belirlenmiş olup; sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Mevcut çalışmada $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) üçlü denge diyagramına göre anortit+wollastonit sınır bölgesinde yer alan düşük ötektik sıcaklığa sahip (1241°C) [9] ağırlık % 57.5 SiO_2 , %27.5 CaO ve % 15 Al_2O_3 içeren nokta CAS kompozisyonu olarak belirlenmiştir. CAS kodlu bileşimi elde etmek için gerekli doğal ve atık hammadde miktarları Tablo 2’de görülmektedir. Hesaplanan miktardaki tozların tartımı yapıldıktan sonra CAS kodlu bileşimine haricen 9 g CaF_2 ilave edilerek CAS-F kodlu bileşim hazırlanmıştır. Homojen bir karışım oluşturmak için CAS ve CAS-F bileşimler MSE Marka bilyalı değirmende 1 saat süre ile kuru olarak karıştırılmıştır. Homojen olarak karışımı sağlanan CAS ve CAS-F kodlu bileşimler, alümina pota içerisinde molibden disilikat ısıtıcı elemanlı MSE marka elektrikli fırında 10 °C/dk artan ısıtma hızı ile, önce $CaCO_3$ dekarbonizasyonu için 900 °C’de 2 saat bekletildikten sonra aynı hızla 1450 °C’de 2 saat sürede ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Eriyik cam, grafit kalıp içerisinde şekillendirildikten sonra cam plakalar hızlı bir şekilde 600 °C de 1 saat tavllanmış, sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Soğutmadan sonra CAS ve CAS-F kodlu cam numuneler kristallendirme amacı ile ısıl işlem uygulaması için düşük devirli elmas testere ile küçük parçalara kesilmiştir. CAS-F ve CAS kodlu bileşimlerden hazırlanan cam numunelerine uygulanan ısıl işlem şartları, 1000 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarda 1-5 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Tüm ısıl işlem uygulamaları, ısıtma elemanı olarak $MoSi_2$ içeren Nabertherm marka elektrikli fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma/soğutma hızında, alümina altlık üzerinde gerçekleştirilmiştir.

CAS ve CAS-F kodlu cam-seramik örneklerin korozyon dayanımını belirlemek amacı ile numuneler başlangıç ağırlıkları tartıldıktan sonra hacimce % 10’luk HNO_3 ve $NaOH$ çözeltilerinde 100 °C’de 2 saat süre ile bekletilmiştir. Korozyon dayanımı, ağırlıktaki toplam değişim hesaplanarak belirlenmiş olup; bunun için oluşan ağırlık kaybı başlangıç ağırlığına oranlanarak % cinsinden hesaplanmıştır. Üretilen cam -seramiklerin korozyon testi öncesi ve sonrası faz analizleri XRD analizi ile; mikroyapı incelemeleri SEM

Tablo 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonlar (K.K*) kızdıma kaybı

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K.K*
Pomza	72.5	13.21	5.07	3.25	3.18	1.94	0.65	0.14	0.00
Mermer Tozu	0.39	0.23	0.27	58.16	0.00	0.14	0.25	0.00	40.6
Alumina	-	99.9	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 2. CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerini oluşturan hammaddeler ve içerikleri

Hammaddeler	Bileşim Miktarları (g)	
	CAS	CAS-F
Pomza	71.16	71.16
Mermer tozu	56.12	56.12
Al ₂ O ₃	4.55	4.55
CaF ₂	-	9
Toplam	131.83	140.83

yardımı ile gerçekleştirilmiştir. 1-5 saat ısıtım süresi ile kristallizasyonu sonucu üretilen cam-seramik örneklerin mikrosertlik değerleri, Leica marka mikrosertlik cihazı ile 50 g yük altında 30 s bekleme süresi ile alınan 5 ölçümün ortalaması hesaplanarak Vickers (HV) sertlik değerleri tespit edilmiştir.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1.a-f’de CAS ve CAS-F kodlu camların 1000°C ve 1150°C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde ısıtım işlemi ile kristallendirilmesi sonucu oluşan cam-seramiklere ait XRD faz analizi sonuçları verilmiştir. CAS kodlu cam seramiklerde 1000°C’de 1 saat ısıtım sonrası malzemede amorf yapı oluşumu yüksek oranda görülmekle beraber, wollastonit (CaSiO₃) ve anortit (CaAl₂Si₂O₈) fazları düşük pik şiddetlerinde görülmüştür. Kristallendirme süresinin 3 saate çıkarılması sonrası wollastonit ve anortit oluşumları belirgin şekilde tespit edilmiş, 5 saat kristallendirme sonrasında anortit ve wollastonit fazlarının pik şiddetleri artmış ayrıca gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) fazının düşük pik şiddetinde varlığına rastlanmıştır.

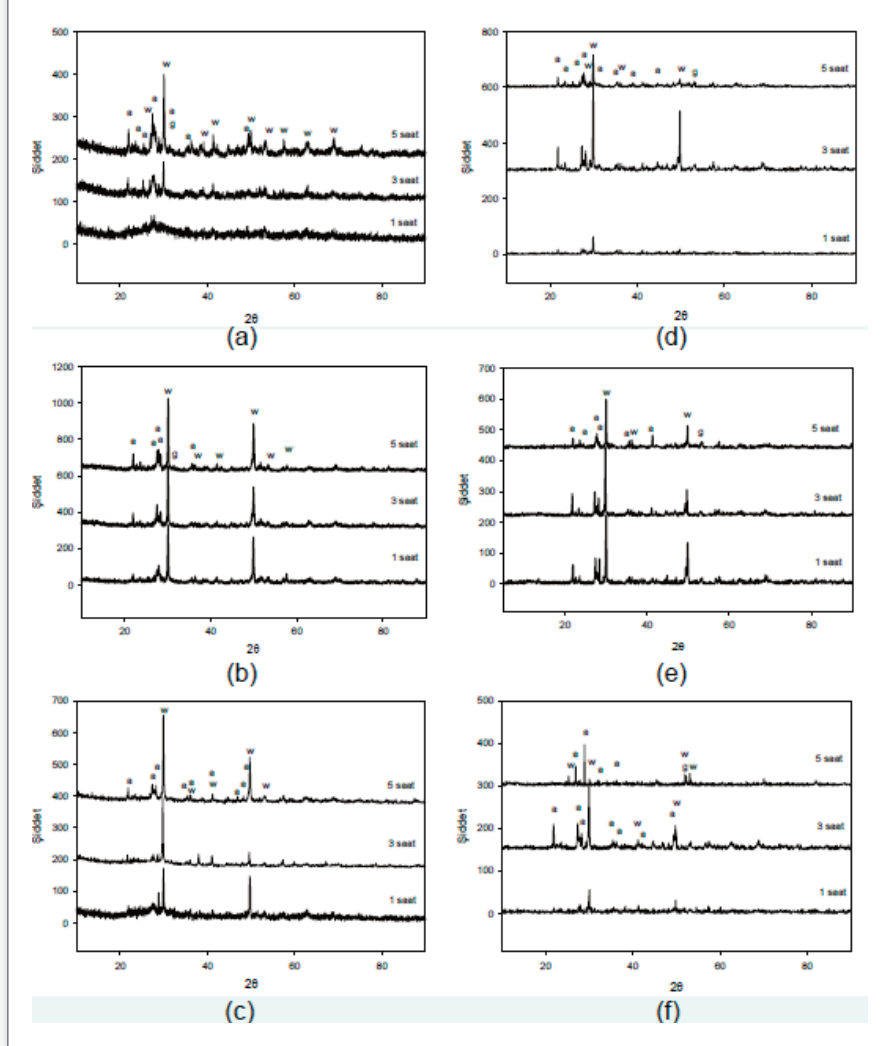
1100°C ve (Şekil 1.b) 1150°C’de (Şekil 1.c) 1, 3 ve 5 saat sürelerde CAS kodlu camın ısıtım işlemi ile kristallendirilmesi sonucu oluşan yapıların XRD faz analizi sonuçlarına göre baskın faz olarak anortit ve wollastonit fazları ile beraber düşük pik şiddetinde gehlenit fazının da oluştuğu görülmektedir. 1 saat süre sonrası oluşan anortit fazlarının pik yoğunluğu

kristallendirilme süresinin artması ile beraber artış göstermektedir. CAS-F kodlu numunelerde 1000°C’de (Şekil 1.d) her 3 sıcaklıkta da birincil fazlar olarak, anortit ve wollastonit fazlarının çeşitli pik açılarında oluştuğu görülmektedir. Das ve ark. SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ bileşimiyle yaptıkları çalışmalarında anortit ve wollastonit fazlarını mevcut çalışma ile benzer pik açılarında bulmuşlardır [10]. Momete ve ark. Al₂O₃-SiO₂-CaO-F sistemli bileşimden 1000°C 1 saat ısıtım uygulaması ile ürettikleri cam-seramiklerin XRD analizinde wollastonit ve anortit fazlarını tespit etmişlerdir [11]. 1000°C sıcaklıkta ısıtım süresinin 3 saate çıkmasıyla beraber CAS-F kodlu cam-seramikte gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) fazı görülmeye başlamıştır. Yekta ve ark. a.g. %9 CaF₂ katkılı CAS numunelerinde 1000°C’de anortit, wollastonit ve kalsiyum alüminyum silikat fazlarının oluştuğunu tespit etmişlerdir [12].

1150°C’de (Şekil 1.f) 1 saat süre sonunda yapıda wollastonit fazları daha belirgin iken, kristallendirme süresinin 3 saate çıkarılması ile oluşan cam-seramik numunede anortit pik şiddeti artmıştır.

Şekil 2.a-b’de 1100°C’de 3 ve 5 saat ısıtım işlemi ile üretilen CAS kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası oluşan fazların XRD grafiği verilmiştir. CAS kodlu cam-seramikte korozyon sonrası amorf faz oluşumu ve silika fazı görülmekte olup; anortit ve wollastonit fazı belirgin olarak çeşitli pik şiddetlerinde görülmüştür. Wollastonit fazının

Şekil 1. CAS kodlu bileşimlerin a. 1000°C, b. 1100°C c. 1150°C ve CAS-F kodlu bileşimlerin d. 1000°C, e. 1100°C f. 1150°C sıcaklıklarda 1,3 ve 5 süre ile kristallendirilmesi sonucu üretilen cam-seramiklerin faz analizleri (a-anortit, w-wollastonit, g-gehlenit)



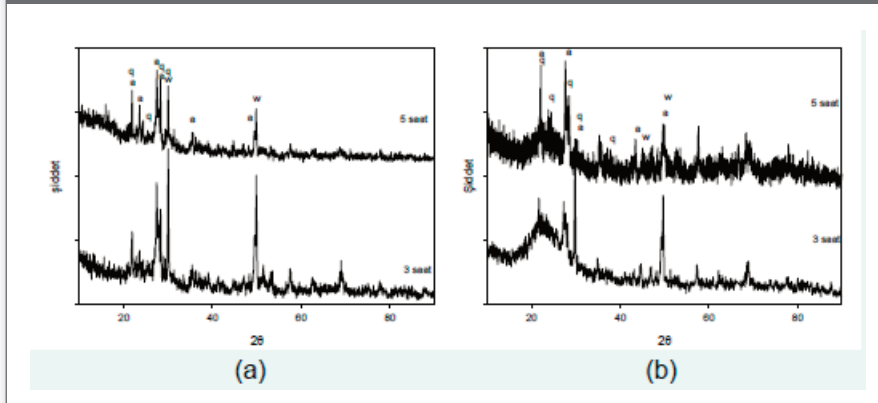
pık şiddeti kristalizasyon süresi 5 saat olan örnekte korozyon sonrası azalma göstermiştir. CAS-F kodlu cam-seramikte ise benzer olarak yapıda silika ve anortit fazı baskın olarak görülmekle beraber; wollastonit fazı ikincil faz olarak bulunmaktadır. Ayrıca amorflaşma miktarı CAS kodlu numuneye göre fazladır. 5 saat süreyle kristallendirilen numunede korozyon sonrası bulunan anortit pik şiddeti 3 saat ısı işlem ile kristallendirilen numunenin korozyon sonrası durumuna göre daha yüksek çıkmıştır.

Şekil 2. 1100 °C’de 3 ve 5 saat ısı işlem ile üretilen a) CAS ve b) CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi faz analizleri (a-anortit, w-wollastonit, q-silika)

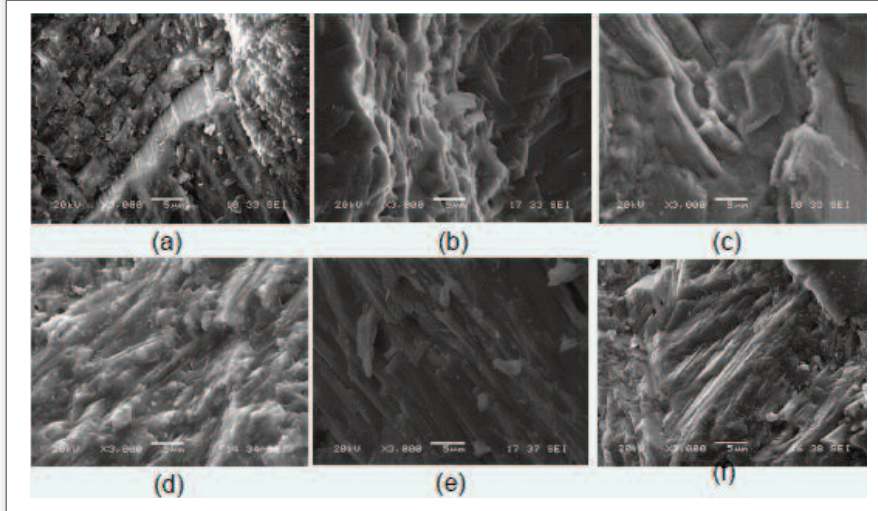
CAS ve CAS-F kodlu camların 3 saat ısı işlem süresi ile kristallendirilmesi sonucu üretilen cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri Şekil 3.a-f’de verilmiştir. Her iki bileşimde de ısı işlem sıcaklığının artması ile beraber oluşan kristal boyutunun tane büyümesi nedeni ile arttığı görülmektedir. CaF₂ ilavesi ile hazırlanan CAS-F kodlu cam-seramikte çubuksu yapıdaki wollastonit kristalleri daha belirgindir.

Tablo 3’te CAS ve CAS-F kodlu cam seramiklerin HNO₃ ve NaOH çözeltilerindeki ağırlık kayıpları verilmiştir. CAS kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon dayanımı incelendiğinde, en yüksek korozyon direnci, 1100°C

Şekil 2. 1100 °C'de 3 ve 5 saat ısıtılma ile üretilen a) CAS ve b) CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi faz analizleri (a-anortit, w-wollastonit, q-silika)



Şekil 3. CAS kodlu bileşimlerin a) 1000°C, b) 1100°C c) 1150°C ve CAS-F kodlu bileşimlerin d) 1000°C, e) 1100°C f) 1150°C sıcaklıklarda 3 saat süre ile kristallendirilmesi sonucu üretilen cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri



3 saat süre ile kristallendirilen örnekte, %0.01 ağırlık kaybı olarak görülmüştür.

En düşük asidik direnç, %8.62 ağırlık kaybı ile 1000°C 1 saat süre ile kristallendirilen numunede ölçülmüştür. CAS-F kodlu cam seramiklerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisindeki ağırlık kaybı 1000°C'de 1 saatlik sürede % 11.48 ile en yüksek değerde iken; 1100 °C 5 saat sürede % 0,11 ile en düşük değerdedir. 1 saatlik süreler karşılaştırıldığında, CAS-F kodlu cam-seramiklerin CAS kodlu cam-seramiklerden daha düşük korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin bazik çözeltideki ağırlık kaybı

genel olarak %0.1'den düşük çıkarak yüksek bazik dayanım sergilemişlerdir.

Tablo 4'te CAS kodlu cam-seramiklerin sertlik değerleri 647-688 HV0.05 arasında CAS-F kodluların ise 659-732 HV0.05 arasında değiştiği görülmektedir. CAS-F kodlu cam-seramiklerin sertlik değerleri katkısız CAS kodlu cam-seramiklere göre daha yüksek çıkmıştır.

Tablo 3. CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin farklı korozif ortamlarda oluşturdukları ağırlık kayıpları

Korozif Ortam	Isıl İşlem Şartları		Ağırlık Kaybı (%)	
			Bileşim	
			CAS	CAS-F
Hacimce %10 HNO ₃	1000°C	1 saat	8.62	11.48
		3 saat	7.07	1.90
		5 saat	1.31	1.26
	1100°C	1 saat	0.74	1.66
		3 saat	0.01	1.92
		5 saat	0.07	0.11
	1150°C	1 saat	2.57	8.60
		3 saat	1.14	2.38
		5 saat	0.63	5.14
Hacimce % 10 NaOH	1000°C	1 saat	0.02	0.02
		3 saat	0.03	0.05
		5 saat	0	0.09
	1100°C	1 saat	0.04	0.04
		3 saat	0	0.05
		5 saat	0	0
	1150°C	1 saat	0	0.04
		3 saat	0	0
		5 saat	0	0.02

Tablo 4. CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklerin sertlik değerleri

Isıl İşlem Şartları		Mikrosertlik Değerleri	
		(HV _{0.05})	
		Bileşim	
		CAS	CAS-F
1000°C	1 saat	652	702
	3 saat	651	708
	5 saat	655	717
1100°C	1 saat	658	683
	3 saat	660	680
	5 saat	688	689
1150°C	1 saat	667	710
	3 saat	688	732
	5 saat	683	700

KAYNAKLAR

- Höland, W., Beall, G.H. History: Glass-Ceramic Technology. John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramik Bilim ve Teknolojisi, Tübitak Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2010.
- Khater, G.A., Abdel-Motilib, A., El Manawi, A.W., Abu Safiah, Journal of Non-Crystalline Solids, 358(8), 1128–1134, 2012.
- Yıldız, N. Al₂O₃ ilavesinin Li₂O-ZnO-SiO₂ esaslı camların kristalizasyon ve ısıl genleşme özellikleri üzerindeki etkisi. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1995.
- Duan, R.G., Liang, K.M., Journal of Materials Processing Technology, 75(1-3), 235-239, 1998.
- Raupp-Pereira, F., Hotza, D., Segadães, A.M., Labrincha, J.A., Ceramics International, 32(2), 173–179, 2006.
- Yoon, S.D., Lee, J.U., Lee, J.H., Yun, Y.H., Yoon, W.J. Journal of Materials Science & Technology, Volume 29, Issue 2, February 2013, Pages 149–153
- Zanotto, E.D., American Ceramic Society Bulletin, 89(8), 19-27, 2010.
- Wallenberger, F.T., Bingham, P.A. Fiberglass and glass technology, Design of Energy-Friendly Glass Fibers. Springer, New York, 99-102, 2010.
- Mukherjee, D.P., Das, S.K., Journal of Non-Crystalline Solids 368, 98–104, 2013.
- Momete, D., Vitale-Brovarone, C., Bretcanu, O., Verne, E., Materials Letters 60 (25), 3045-3047, 2006.
- Banijamali, S., Rezaei, H.R., Eftekhari Yekta, B., Marghussian, V.K., Ceramics International, 33(8), 1557–1561, 2007.

Deniz Kabuğu Ve Soda Şişesi Cam Tozlarından CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) Seramiklerin Üretimi



Nil Toplan, Özkan Toplan
Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve
Malzeme Mühendisliği Bölümü
toplan@sakarya.edu.tr,
toplano@sakarya.edu.tr

Nil Toplan 27 Ağustos 1970 yılında Sakarya'da doğmuş, ilk ve ortaokulu anne ve babasının öğretmenlik yaptığı Akyazı Pazarköy'de tamamlamıştır. Sakarya Atatürk lisesinden 1987 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji mühendisliği eğitimine başlamıştır. 1991 yılında lisans eğitimini tamamlayan araştırmacı İTÜ Fen Bilimleri enstitüsünden 1995 yılında yüksek lisans SAÜ Fen Bilimleri enstitüsünden 2001 yılında doktora ünvanını almıştır. 1994'te SAÜ araştırma görevlisi olarak akademik hayata başlayan araştırmacı halan aynı üniversitede Doç. Dr. ünvanı ile öğretim üyeliği yapmaktadır. Doç. Dr. Nil Toplan cam-seramik malzemeler (LZS, MAS, CAS ve CMAS), termal sprey kaplamalar ve kaplama tozu üretimi konusunda çalışmalarına devam etmektedir.

ÖZET

Mevcut çalışmada; CMAS esaslı seramik malzemeleri üretmek için, atık soda şişeleri ve deniz kabukları başlangıç hammaddeleri olarak tercih edilmiştir. Soda şişeleri ön temizlik işlemleri ardından, Mersin Silifke sahilinden toplanan deniz kabukları ise yıkama-kurutma işlemlerinden sonra Retsch marka halkalı değirmen yardımı ile toz haline getirilmiştir. Belirlenen oranda tartılan başlangıç hammaddeleri yaş olarak bilyalı değirmende 24 saat homojenizasyon için karıştırılmış, etiv fırın içerisinde 100°C'de 24 saat kurutulmuş ve bloklar halinde kuruyan karışım porselen havanda toz haline getirilmiştir. CMAS esaslı tozlar hidrolik pres yardımı ile 5 ton-kuvvet basınç uygulanarak 1.5 cm çapındaki paslanmaz çelik kalıp yardımı ile tabletler halinde şekillendirilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızı ile 900-1200°C sıcaklıklarında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen numunelerin mikroyapı ve faz analizleri gerçekleştirilmiş, seçili (900°C, 1000°C ve 1100°C 5 saat sinterlenen) numunelere %10'luk NaOH çözeltisi içerisinde korozyon testi yapılmış ve aynı numunelere sertlik testi tatbik edilmiştir. 900°C'de 5 saat sinterlenen CMAS seramik malzemedeki ağırlık kaybı değeri %3.24 iken; 1100°C'de 5 saat sinterlenen numunede ise ağırlık kaybının olmadığı ve 922 Hv ile en yüksek sertlik değeri 1100°C'de 5 saat sinterlenen numunede tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: CMAS seramikler, deniz kabuğu, soda şişesi, korozyon

GİRİŞ

Cam-seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemeler olarak tanımlanmaktadır [1].

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük

yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olması kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikroyapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yeri-ne kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt, pomza, zeolit) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül, cam atıkları) üretilmektedir [2-5].

Camdan cam-seramik malzemeye dönüşümü sağlayan kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağla-yan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile elde edilir. Bu malzemelerde genellikle 1µm dolayında ve 1 µm'den daha küçük kristaller mevcuttur. Bu küçük kristallerin yanı sıra ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır.

İçyapıları cam malzemeden kristallenme sonucu oluşan cam-seramik malzemelerde; ana cam içinde çokkelen kristallerin boyutlarının küçük olması tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm³ hacimde yaklaşık 1012-1015 çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemlileri TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂ ve P₂O₅ oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli bi-çimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir [6-11].

CMAS sistemi CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ bileşimlerinin bir araya gelmesiyle oluşturulur. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi ile elde edilen cam-seramik içerisindeki ana cam katı oksit yakıt hücrelerinde sızdırmazlık uygulamaları için değerlendirilebilir. Bu sistem bir araya geldiği zaman kolayca ergitilebilir ve soğutularak cam haline getirilebilir. Bu tür

camlar gelecek için umut verici olarak görülmektedir.

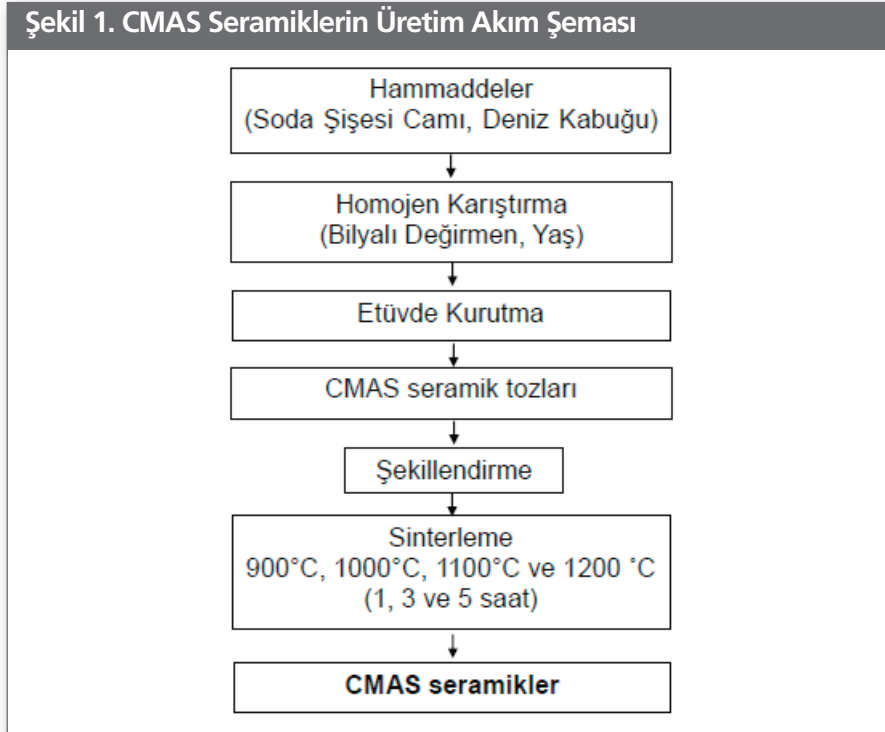
Xiao ve arkadaşları, kuvars, feldispat, kalsit, dolomit ve sanayi atıkları ile CaF₂, Na₂SiF₆ ve AlF₃ çekirdekleycileri kullanarak CMAS cam-seramik malzemeleri üretmişlerdir. CMAS sistemine ait cam seramik malzemeler oldukça yüksek sertliğe ve aşınma dayanımına sahiptir. Ana kristalin fazlar wollastonit (CaSiO₃) ve diyopsittir (CaMg(SiO₃)₂). CaO/MgO oranı azaldıkça, camın kristalizasyon sıcaklığı ve diyopsit içeriği de artmaktadır [12]. Deniz kabuklarının deniz suyu ortamına olan direnci göz önüne alındığında; bu tür ortamlarda kullanılacak korozyona dirençli malzemelerin üretilmesinde mevcut çalışmada; atık soda şişesi cam tozlarına ağırlık % 20 deniz kabuğu tozu katılarak geliştirilen CMAS bileşiminin mikroyapısal özellikleri ve faz yapısı detaylandırılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mevcut çalışmada CMAS seramikler ağırlık % 80 soda şişesi tozu ve %20 deniz kabuğu tozu kullanılarak üretilmiştir. Üretim akış şeması Şekil 1'de, kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir. CMAS seramikleri üretmek için gerekli oranlarda tartılan baş-langıç hammaddeleri yaş olarak bilyalı değirmende 24 saat homojen olarak karıştırılmış ve sonrasında etüvde 100°C'de 24 saat kurutulmuştur. Etüvde kurutmanın ardından tozlar havanda toz haline getirilmiştir. CMAS esaslı tozlar hidrolik pres yardımı ile 5 ton-kuvvet basınç uygulanarak 1.5 cm çapındaki silindirik paslanmaz çelik kalıp yardımı ile tabletler halinde şekillendirilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızı ile 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200°C sıcaklıklarında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen bileşimler karakterizasyon testlerine tabi tutulmuştur. Üretilen bileşimlerden seçilen numunelere korozyon testi ve sertlik testi tatbik edilmiştir. Isıl işlem öncesi ve sonrası numunelerdeki ağırlık değişimleri belirlenmiş olup; ayrıca arşimet prensibi yardımı ile yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri CuKα ışını kullanılarak Rigaku DMAX serisi PC 2200X-ray difraktometresi ile mikroyapısal incelemeler JEOL 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

Mevcut çalışmada; ana SiO₂ kaynağı olarak soda camı ile CaO kaynağı olarak midye kabuğu tozu kullanılarak CMAS seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bileşim homojen hale gelene kadar bilyalı değirmende 250 devir/dk hızla 24 saat boyunca yaş olarak karıştırılmıştır. Homojen hale getirilen karışım etüvde 24 saat boyunca kurutma işlemine tabi

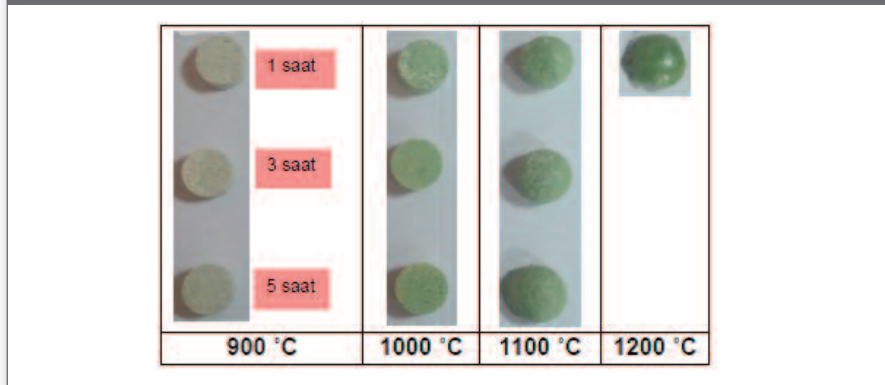
Şekil 1. CMAS Seramiklerin Üretim Akım Şeması



Tablo 1. Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Bileşimleri (K.K. Kızdırma kabı)

Hammaddeler (ağ.%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	K.K.
Deniz Kabuğu	0.44	2.57	0.34	48.27	0.14	3.55	0.03	0.6	43.86
Soda Şişesi	72.5	1.5	-	10	-	3	-	13	-

Şekil 2. 900 °C 1000 °C ve 1200 °C Sıcaklıklarında 1, 3 ve 5 Saat Sinterlenen CMAS Seramiklere Ait Görüntüler



tutulmuştur. Kurutma işlemi gerçekleşikten sonra CMAS bileşimi havanda öğütülmüştür.

Mevcut çalışmada hidrolik pres ile 5 ton basınç uygulanarak CMAS bileşim tozları şekillendirilmiştir. 900°C, 1000°C,

1100°C ve 1200°C sıcaklıklarında 10°C/dk ısıtma hızı ile 1, 3 ve 5 saat sürelerde sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de üretilen CMAS esaslı nu-munelerin makro görüntüleri verilmiştir. Numunelerde sıcaklık artışı ile birlikte numunelerin yeşil tonunda koyulaşma ve boyutsal değişim

gözenmiştir. 1200°C'de 1 saat sinterleme sıcaklığında numunenin alümina altlığı yapışması (camlaşması) nedeni ile bu sıcaklık üst sinterleme sıcaklık sınırı olarak belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı olarak yoğunluk değerleri Arşimet yöntemi kullanılarak ASTM (C693-93) [13] standardına göre eşitlik 2.1 ve korozyon dayanımı, ağırlıktaki toplam değişim hesaplanarak belirlenmiş olup; bunun için ağırlık kaybı başlangıç ağırlığına oranlanarak % cinsinden korozyon değerleri eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{yoğunluk } (\rho) = \frac{w_a}{w_c - w_b} \cdot d_s$$
 Denklem 2.1.'de: ρ = numunenin yoğunluğu (g/cm³), w_a = numunenin kuru ağırlığı (g), w_b = sıvı içinde numunenin asılı haldeki ağırlığı (g), w_c = sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g) ve d_s = sıvı yoğunluğunu (g/cm³) ifade etmektedir.

$$L = \frac{W_0 - W_s}{W_0} \cdot 100$$
 Denklemde; L= Ağırlıktaki toplam değişim (%), W_0 = Numunenin başlangıç ağırlığı (g), W_s = Numunenin korozyon sonrası ağırlığı (g) ifade etmektedir.

Korozyon dayanımını belirlemek için numuneler 100°C'deki %10'luk NaOH çözeltisi içerisinde 2 saat süre ile bekletilmiştir. 2 saat süre sonunda numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra saf su içerisinde yıkayıp ardından etüvde 100°C'de kurutulduktan sonra ağırlıkları tartılmıştır. 1200°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen CMAS seramiklerin mikrosertlik değerleri; Leica marka mikrosertlik cihazı ile 100 gr yük altında 15 saniye bekleme süresi sonunda 5 ölçümün ortalaması alınarak Vickers (HV) sertlik değerleri tespit edilmiştir. Mikrosertlik testi öncesi numuneler metalografik yüzey hazırlama işlem kademelerine tabi tutulmuştur. 60-1200'lük SiC zımpara kağıdı kullanılarak yüzeyler düzgün hale getirilmiş, alümina pasta yardımıyla yüzeyler parlatıldıktan sonra nital çözeltisi ile dağlanmışır.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

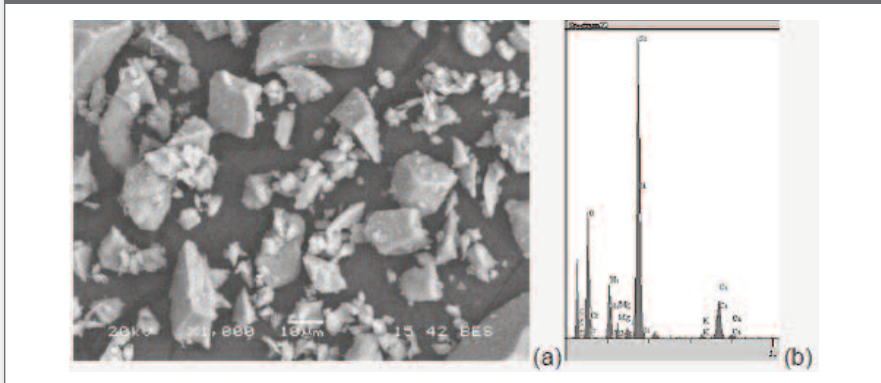
CMAS seramik toz karışımının mikroyapı görüntüsü ve genel EDS analizi Şekil 3'te, 900 °C'de 5 saat sinterlenen CMAS

seramiğine ait mikroyapı görüntüsü ise Şekil 4'te verilmiştir. CMAS seramikleri üretmek için ağırlık % 80 soda camı ve %20 deniz kabuğu tozları bilyalı değirmende yaş olarak homojen karıştırıldıktan sonra etüvde kurutulmuş ve blok halindeki kuru karışım havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Üretilen CMAS tozlarının geniş toz boyut dağılımına sahip olduğu, toz tane yapısının mekanik öğütme işlemi nedeni ile keskin köşeli düzensiz şekilli tozlardan oluştuğu ve genel EDS analizine göre CMAS karışım tozunun Si, Ca, Mg, Al ve O

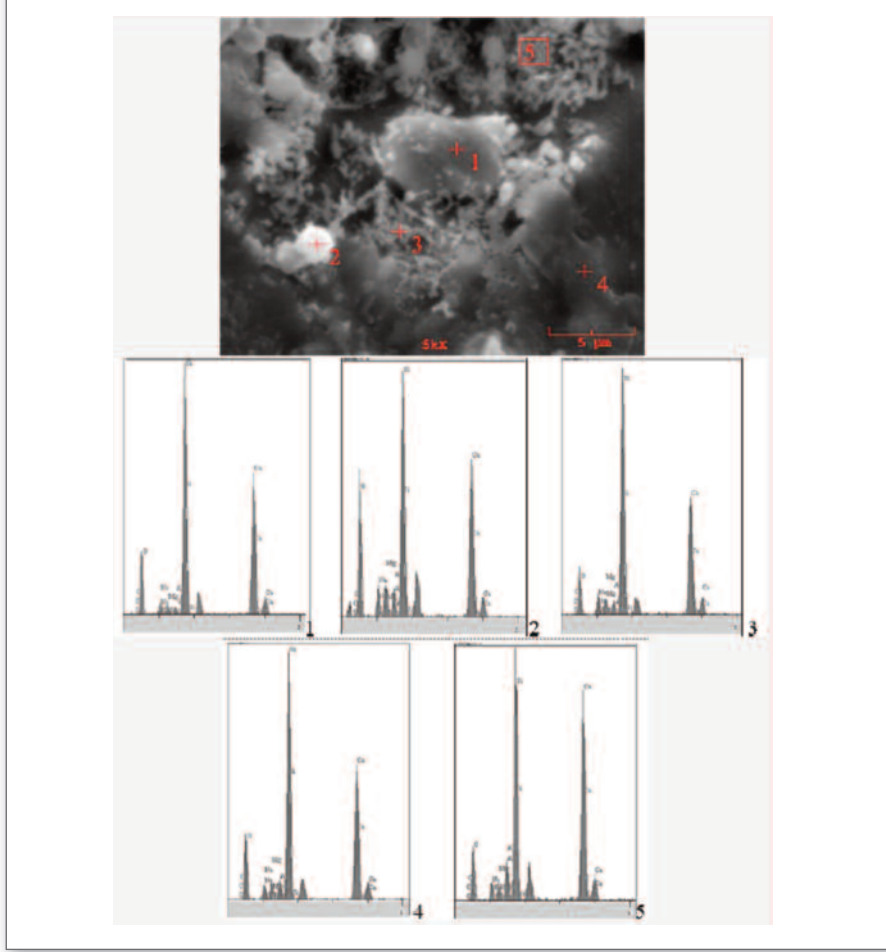
elementlerinden oluştuğu tes-pit edilmiştir. 900°C'de 5 saat sinterlenen CMAS seramiğine ait SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS analizleri incelendiğinde; yapıda Si ve Ca piklerinin baskın olduğu görülmektedir. Şekil 4'te CMAS seramiğine ait 900°C'de 5 saat sinterlenen parlatılmış yüzey görüntüsü ve EDS analizi değerlendirildiğinde; en fazla Al miktarı 5 kodlu bölgede tespit edilmiştir. Bu bölgenin diyopsit fazını temsil ettiği belirtilebilir. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte diyopsit fazının belirginleştiği Şekil 5'te daha detaylı olarak görülebilmektedir.

Şekil 5'te görülmekte olan 1000°C'de 5 saat süreyle sinterlenen CMAS seramiklerin dış yüzeyinden elementel analiz yapılmıştır. 1 kodlu bölgede Si, O, Ca ve Mg elementlerinin baskın olduğu görülmektedir. 1 kodlu çubuksu formdaki tanenin diyopsit fazını temsil ettiği belirtilebilir. Bu elementler 2 ve 4 numaralı bölgelerde de baskındır. Ancak 3 numaralı bölgede Si, O ve Na elementleri baskın çıkmıştır. Bu

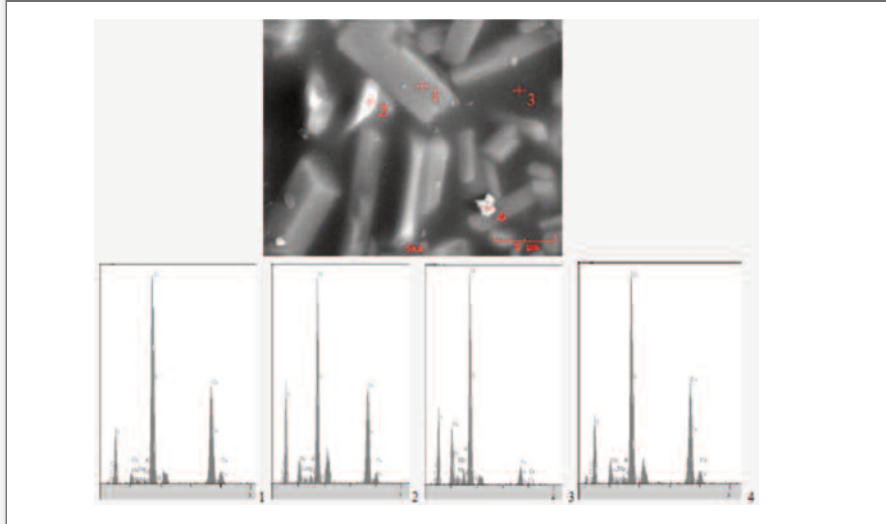
Şekil 3. CMAS Seramik Toz Karışımının Mikroyapı Görüntüsü ve b. EDS Analizi



Şekil 4. 900 °C 5 Saat Süreyle Sinterlenen CMAS Seramiklere Ait Parlatılmış Yüzey Mikroyapısı ve EDS Analizi



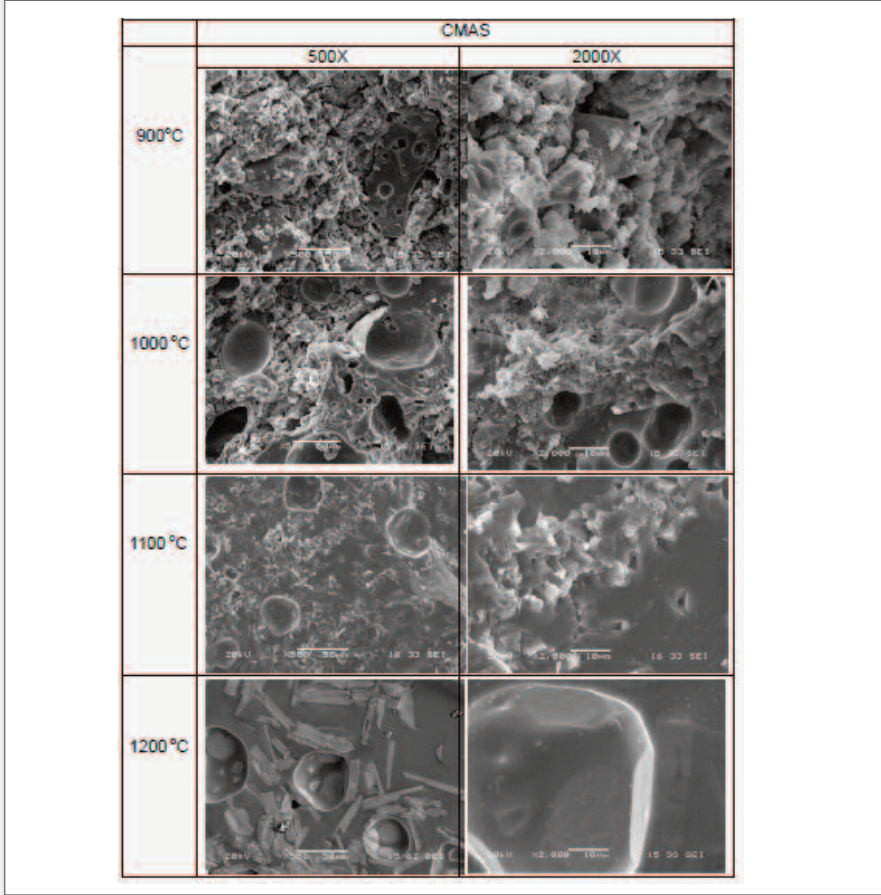
Şekil 5. 1000 °C 5 Saat Süreyle Sinterlenen CMAS Seramiklere Ait Parlatılmış Dış Yüzeyin SEM-EDS Analizi



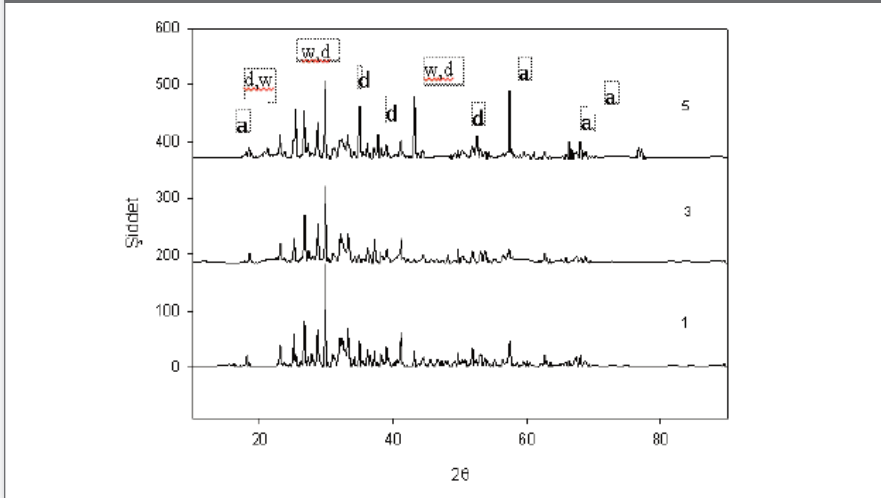
bölge-nin EDS analizi camsı yapıyı temsil etmektedir. Şekil 6.'da farklı sıcaklıklarda 1 saat süre ile sinterlenen CMAS

esaslı numunelerin mikroyapıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 900°C'de 1 saat sinterlemede mikroyapıda porozite

Şekil 6. CMAS Seramiklerin 900 °C, 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C'lerde 1 Saat Sinterleme Sonrası Farklı Büyütmelerdeki Mikroyapı Görüntüleri



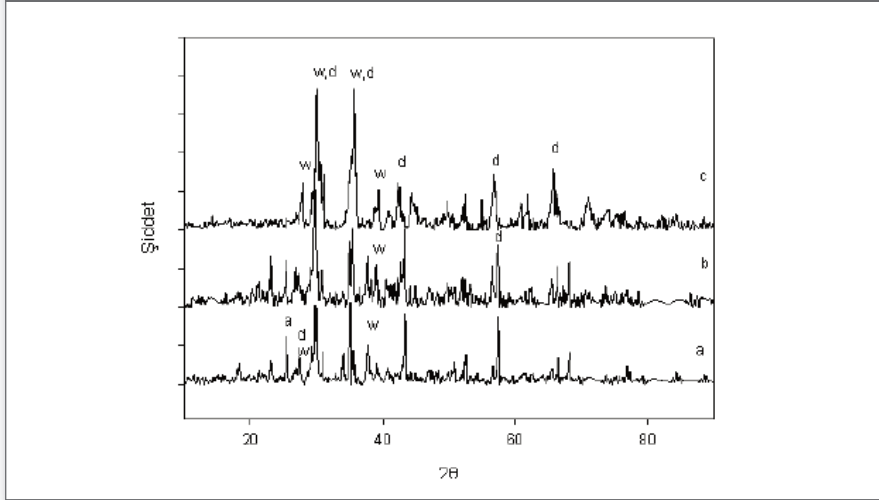
Şekil 7. CMAS Seramiklerin 900 °C'de 1, 3 ve 5 Saat Süre İle Sinterlenmesi Sonrası XRD Analizleri (a: Anortit, d) diopsit, w: Wollastonit)



yok denecek kadar az iken; sinterleme sıcaklığı arttıkça CMAS numunelerde porozite miktarının arttığı 1200°C'lerde ise camlaşma oranının arttığı görülmektedir. Numunelerde

ağırlıklı olarak Si, Ca ve O elementleri bulunmaktadır. Özellikle 1200°C'lerde diyopsit fazının tüm mikroyapıda homojen olarak dağılım gösterdiği dikkat çekmektedir.

Şekil 8. a. 1000 °C b. 1100 °C ve c. 1200 °C'de 1 Saat Sinterlenen CMAS Numunelerin XRD Analizleri (a: Anortit, d) diopsit, w: Wollastonit)



Tablo 3. CMAS Seramiklere Ait Özellikler

Sıcaklıklar	900°C			1000°C			1100°C			1200°C
Süre (s)	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1
Sertlik (HV)	-	-	798	-	-	855	-	-	922	-
Yoğunluk (g/cm ³)	1.725	1.73	1.735	1.75	1.761	1.77	1.74	1.77	2.21	2.25
Kimyasal Dayanım (%)	-	-	3.24	-	-	0.43	-	-	0	-

GENEL SONUÇLAR

Mevcut çalışmada soda camı ve deniz kabuğu tozu kullanılarak CMAS seramikler üretilmiştir. Belirlenen bileşimler homojen karıştırılıp presle şekillendirilmiş 900-1200°C'lerde 1-5 saat sürelerde sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapı, faz analizi tespit edilmiş, sinterleme öncesi ve sonrası ağırlık değişimleri gözlenmiş, yoğunluk değerleri belirlenmiş, mikrosertlikleri ölçülmüş ve NaOH çözeltisinde korozyon dayanım değerleri belirlenmiştir.

Faz Analizi

Şekil 7.'de 900°C'de 1, 3 ve 5 saat sürelerle sinterlenen, Şekil 8'de ise 900°C, 1100°C ve 1200°C'de 1 saat sinterlenen CMAS numunelerin XRD analizleri görülmektedir. CMAS seramiklerde ana kristalin fazın diyopsit olduğunu ve bu fazın birçok uygulama için yüksek mukavemet ve yüksek kimyasal dayanıma sahip olduğunu vurgulayan araştırmacılar; lityum porselen kil atığı kullanarak CMAS cam-seramik malzemeleri üretmişlerdir [14] Guo ve arkadaşları CMAS cam-seramik malzemeleri saf SiO₂ (%99.0), Al₂O₃ (%99.0), MgO (%99.0), CaO (%99.0), CaF₂ (%99.0) ve çekirdekleyici ilavesi olarak

TiO₂ (%99.9), ZrO₂ (%99.9) ile P₂O₅ (%99.9) kullanarak 4 farklı bileşim hazırlamışlar ve her bir bileşim için bilyalı değirmende 6 saat homojen karıştırma sonrası 1400 °C'de 4 saat ergitilmiş ve ön ısıtılmış kalıba döküm gerçekleştirilmiştir. Dökülen camlar 550 °C'de 1 saat gerilim giderme tavlamaına tabi tutulmuştur. P₂O₅ katkısı dışındaki bileşimlerin faz analizinde diyopsit ve anortit fazlarının ana fazlar olduğunu tespit etmişlerdir [15].

CMAS Seramiklerin Özellikleri

Tablo 3'te üretilen CMAS seramiklere ait tespit edilen özellikler görülmektedir. Tablodan görüldüğü üzere sertlik değerleri sıcaklıkta artan yönde değişmiştir. Guo ve arkadaşları CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) cam-seramikleri üretmek için; (99.0%) SiO₂, (99.0%) Al₂O₃, (99.0%) MgO, (99.0%) CaO ve (99.0%) CaF₂ hammaddeleri ile 3 farklı çekirdekleyici (ağ.% 3.0 TiO₂, ZrO₂ ve P₂O₅) katkısını kullanmışlardır. Belirlemiş oldukları bileşimleri 6 saat bilyalı değirmende homojen karıştırdıktan sonra 1400 °C'de 4 saat ergitip ön ısıtılmış fırında 550 °C'de 1 saat gerilim giderme tavlamaına tabi tutmuşlardır. Yaklaşık 1000°C'lerde 4 saat

kristallendirilen numunelerin faz analizlerinde ana faz yapısının ZrO₂ katkılı bileşim için anortit ve diopsitten oluştuğunu belirlemişlerdir. 100 gr. yük altında sertlik değerleri 7.2-7.4 GPa aralığında olup; sonuçlar mevcut çalışmadaki sertlik değerleri ile karşılaştırıldığında aynı yük değeri için tespit edilen sertlik değeri 9.042 GPa'dır [15]. Xiao ve arkadaşları hammadde olarak kuvars, feldispat, kalsit, dolomit ve sanayi atıkları ile CaF₂, Na₂SiF₆ ve AlF₃ gibi çekirdekleyicileri kullanarak üretmiş oldukları CMAS cam-seramik malzemelerde yoğunluk değerlerini 2.68-2.72 g/cm³ aralığında olduğunu belirlemişlerdir [12]. Mevcut çalışmada ise yoğunluk değerleri Tablo 3'de görüldüğü üzere 1.7-2.25 arasında değişmektedir.

KAYNAKLAR

1. Omar, A. A., EL-Shennawi, A.W.A. and EL-Ghannam, A.R., Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics, Journal of Mat. Sci., 26, pp.6049-6056, 1991.
2. Beall, G.H. and Rittler, H.L., Basalt Glass-Ceramics, Amer. Ceram. Soc.Bull., 55, pp. 579-582, 1976.
3. Agarwal, G., Hong, K.S., Fletcher M.R. and Speyer, R. F., Crystallization Behaviour of Cu-pola Slaf Glass-Ceramics, Journal of Non-Cryst. Solids, 130, pp.187-197, 1991.
4. Davies, M.W., Kerrison, B., Gross, W.E., Robson, M.J. and Wichall, D.F., Slagceram: a Glass-Ceramic From Blast Furnace Slag, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 208, pp.348-370, 1970.
5. Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M. and Quattroni, G., Glass-Ceramics From Fly Ash with Added Li₂O, Journal of European Cer. Soc., 13, pp.143-148, 1994.
6. Mcmillian, P.W., Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, 1979
7. Partridge, G., An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications, Glass Technology, Vol.35, No.3, pp.116-127, 1994.
8. Kingery, W.D., BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R., Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York, 1976.
9. Lewis, M.H., Glasses and Glass-Ceramics, Chapman and Hall, London, 1989.
10. Öveçoğlu, M.L., Atık Uçucu Küller ve Curuflardan Geliştirilen Cam-Seramikler, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak., Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri Seminer notları, İstanbul, 1991.
11. Headley, T.J. and Loehman, R.E., Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth, Journal of the Amer. Ceram. Soc., Vol. 67, No.9, pp.620-625, 1984.
12. Hanning Xiao, Yin Cheng, Liping Yu, Huabin Liu, A study on the preparation of CMAS glass-ceramics by in situ crystallization, Materials Science and Engineering A 431 (2006) 191-195
13. ASTM C 693-93 (2013), Standart Test Method for Density of Glass by Buoyancy
14. Weihong Zheng, Hua Cao, Jingbo Zhong, Shaoyang Qian, Zhigang Peng, Chunhua Shen, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics from lithium porcelain clay tailings for new building materials, Journal of Non-Crystalline So-lids 409 (2015) 27-33
15. Xingzhong Guo, Xiaobo Cai, Jie Song, Guangyue Yang, Hui Yang, Crystallization and microstructure of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics containing complex nucleation agents, Journal of Non-Crystalline Solids 405 (2014) 63-67

Atomik Kuvvet Mikroskobu İle İnceleme Öncesi Düzcamların Yüzeyinin Temizlenmesi



Ü. Gülsüm Seziş¹, İlkyay Sökmen²,
Tuğçe Semerci¹, Selen Erkan²,
Mine Bahçeci³, Ufuk Şentürk¹

¹İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

²Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Yüzey
Teknolojileri Müdürlüğü

³İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Malzeme Araştırma Merkezi

gsezis@gmail.com,

isokmen@siseecam.com,

tugcesemerci@iyte.edu.tr,

serkan@siseecam.com,

minebahceci@iyte.edu.tr,

ufuksenturk@iyte.edu.tr

Ü. Gülsüm Seziş Kimya bölümünden mezun olmuştur. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde eğitimi devam etmektedir. Fizikokimya ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümlerinde yüksek lisans yapmıştır. 2015-2016 Şişecam-İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü işbirliğindeki projede Yrd. Doç. Dr. Ufuk Şentürk ve Dr. İlkyay Sökmen danışmanlığında görev almıştır.

ÖZET

Bu çalışmada düzcamların yüzeyleri sıvı (demineralize su, etanol ve izopropil alkol), UV-ozon ve 200°C'de ısıtma işlem uygulamaları ile temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu temizleme süreçlerinin düzcam yüzeyi üzerindeki etkileri AFM ile incelenmiştir. Yapılan analizler neticesinde, UV-ozon yöntemi kullanılarak uygulanan temizlemelerde inorganik yapıların giderilemediği, bu yöntemin sıvı kullanılarak uygulanan yıkama ile inorganik yapılar giderildikten sonra uygulanmasının daha etkili olduğu görülmüştür. Sıvı kullanımı ile yapılan temizlemelerde etanolün yüzeyde uzaklaştırılması güç bir film oluşturduğu gözlenmiştir. UV-Ozon uygulamasında numunelerin ışına maruz kalma süresinin önemli olduğu 30 dakikanın üzerinde yapılan UV-ozon uygulamalarında görülen yüzey değişimlerinden anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüzeyde var olan inorganik kalıntıların sıvı uygulaması ile giderildikten sonra organik oluşumların UV-ozon uygulaması ile giderilmesinin daha uygun olacağını göstermiştir. Yüzeyin en iyi şekilde temsil edildiği temizleme metodunun izopropil alkol (IPA) ve demineralize su (DM H₂O) ile yıkama, 200°C'de ısıtma işlem ve analiz öncesi UV-Ozon uygulaması olarak belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Düzcam, AFM, yüzey

GİRİŞ

Malzemelerin yüzey topografisini nanometre boyutunda görüntüleyebilen Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope-AFM) nanoteknolojinin en önemli cihazları arasında yer alır. Nano boyutta bir ucun, malzemenin yüzeyi ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin izlendiği bir sistemdir. Yüzeyde herhangi bir kirlilik bulunmaması, yüzey topografisi hakkında doğru bilgiyi oluşturmak için oldukça önemlidir. Düzcam yüzey özelliklerinin kritik olduğu aşınma, parlatma, yapışma, temizleme, pürüzlendirme, kaplama ve korozyon gibi süreçlerin incelendiği çalışmalarda AFM oldukça sık kullanılmaktadır. Bu nedenle AFM ile inceleme öncesi yüzey temizliğinin doğru bir şekilde yapılması ve yüzeyin en iyi şekilde temsil edilmesi büyük önem kazanmıştır.

YÖNTEM

Çalışmamızda Şişecam fabrikalarında üretilen, atmosfer yüzeyine sülfür gazı

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:265-268
©Şişecam

Tablo 1. Düzcam yüzeylerinin temizleme işlemleri

Metot	Azot gazı	Yıkama İşlemi (Ultrasonik banyoda 10 dakika)			Azot gazı	UV-Ozon temizleyici (30 dakika)	Isıtı işlem*
		DM H ₂ O	Etanol	IPA			
I	√	1			2	3	
II	√	1			2		3
III	√	1	2		3	4	
IV	√	1	2		3		4
V	√	2	1		3	4	
VI	√	2	1		3		4
VII	√	1		2	3	4	
VIII	√	1		2	3		4
IX	√	2		1	3	4	
X	√	2		1	3		4

*180-200°C aralığında 15 dakika

NOT: Rakamlar işlem öncelik sırasını göstermektedir.

Tablo 2. Yapılan temizleme işlemleri sonuçları

Metot	Sonuç
I	Yüzeydeki kirlilik fazla olduğundan yüzey incelenemedi.
II	Yüzeydeki kirlilik fazla olduğundan yüzey incelenemedi.
III	Bakınız Şekil 1 (a)
IV	Bakınız Şekil 1 (b)
V	Bakınız Şekil 1 (c)
VI	Bakınız Şekil 1 (d)
VII	Bakınız Şekil 2 (a)
VIII	Bakınız Şekil 2 (b)
IX	Bakınız Şekil 2 (c)
X	Bakınız Şekil 2 (d)

uygulaması yapılmış ve yapılmamış düzcamlar kullanılmıştır. Bu düzcamlar yaklaşık 1µm x 1µm boyutlarında kesilmiş ve bu camlara ait atmosfer yüzeyleri PeakForce Tapping mod ile iki farklı AFM tipi kullanılarak incelenmiştir (Elmas tip ve silikon kaplı tip-NCHV (NCHV: tip yarıçapı 10 nm, frekans aralığı 230-410 Hz.). Cam yüzeylerinin incelenmesi esnasında yüzeyde bulunan kirliliklerin yüzey analizleri için sorun teşkil etmesi sebebi ile yüzey temizliği önem kazanmıştır. Yüzey temizliği çeşitli şekillerde yapılmıştır. Uygulanan temizleme işlemleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

BULGULAR

- Metot I ve II kullanılarak yapılan temizleme işlemleri sonrasında yüzeydeki kirlilikler sebebi ile analiz yapılamamıştır.
- Etanol ve demineralize su kullanılarak yapılan temizleme işlemleri sonucunda yapılmış olan AFM analizleri Şekil 1’de gösterilmiştir.
- Yüzey temizliği için DM H₂O ve izopropil alkol (IPA)

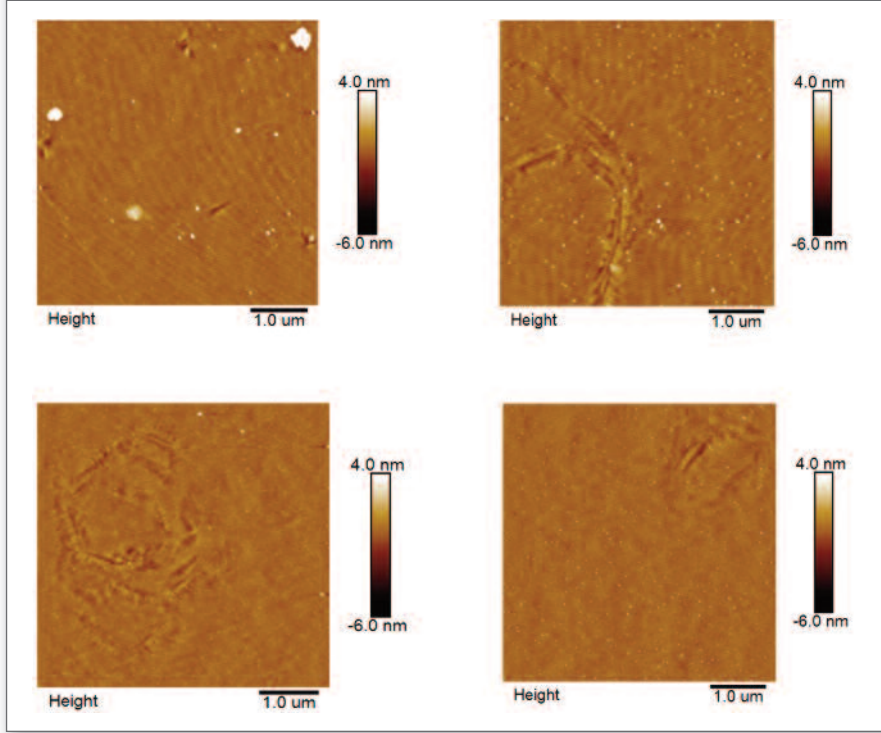
kullanımı sonrasında yapılmış olan AFM analizleri Şekil 2’de gösterilmiştir.

Not: Yüzeyde gözlenen mikro-çatlaklara benzer yapılar temizleme işlemlerinden kaynaklı değil, atmosfer yüzeyine sülfür gazı uygulanmasından kaynaklı bir sonuçtur.

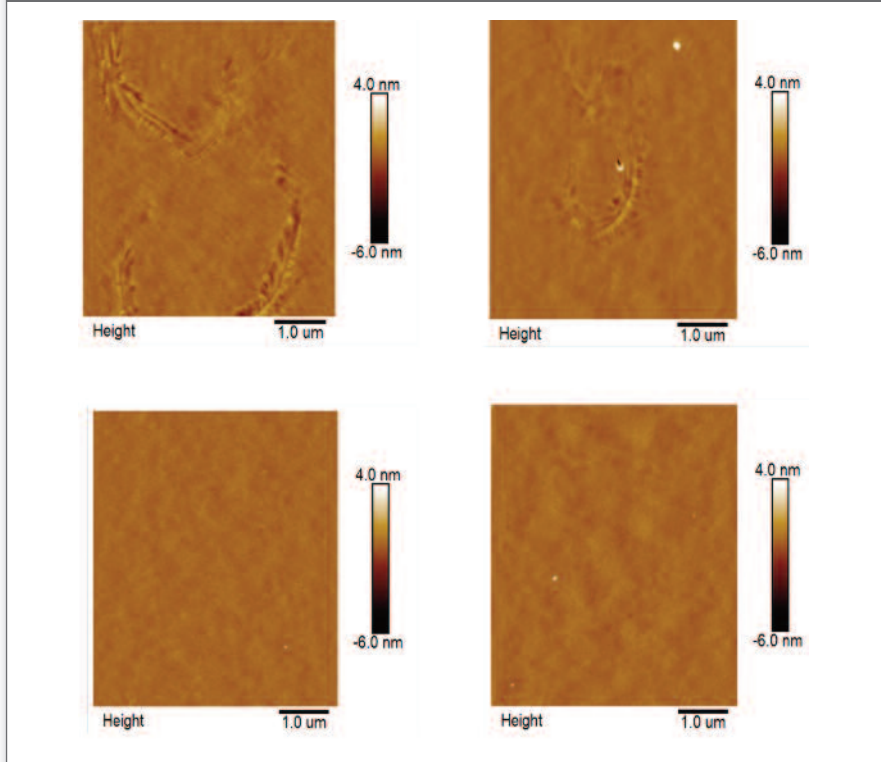
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Soda-kireç-silika (düzcam) camların AFM analizleri öncesi yüzeylerinin doğru şekilde temsil edilmesi analiz sonuçlarının doğruluğu açısından son derece önemlidir.
- Temizleme işlemlerinde kimyasal sıvı olarak etanol kullanımı sonucu yüzeyde kirliliklerin tam olarak giderilemediği, kirliliklerin yüzeyde kaldığı ve yüzeyde giderilmesi güç bir film oluşturduğu gözlenmiştir.
- Yüzeyi en doğru temsil eden temizleme işlemi demineralize su, izopropil alkol (IPA) ve 15 dakika 180-200°C ısıtım işlemi uygulaması ya da 30 dakika UV-Ozon temizleyici uygulaması olarak tespit edilmiştir.

Şekil 1. Sıvı olarak demineralize su ve etanol ile temizlenmiş düzcamların atmosfer yüzeyi (a) Metot III (b) Metot IV (c) Metot V (d) Metot VI



Şekil 2. Sıvı olarak demineralize su ve izopropil alkol ile temizlenmiş düzcamların atmosfer yüzeyi (a) Metot VII (b) Metot VIII (c) Metot IX (d) Metot X



KAYNAKLAR

1. Amma, S., Kim, S. H. & Pantano, C. G., Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda-Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 99-1 (2016) 128–134.
2. Amma, S., Luo, J., Pantano, C. G. & Kim, S. H., Specular Reflectance (SR) and Attenuated Total Reflectance (ATR) Infrared (IR) Spectroscopy of Transparent Flat Glass Surfaces: A Case Study for Soda Lime Float Glass. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 428 (2015) 89–196.
3. He, H., Qian, L., Pantano, C.G., Kim, S.H., Effects of Humidity and Counter-surface on Tribochemical Wear of Soda-Lime-Silica Glass. *Wear* 342-343 (2015) 100–106
4. Hayashi, Y., Fukuda, Y., Kudo, M., Investigation on Changes in Surface Composition of Float Glass— Mechanisms and Effects on the Mechanical Properties. *Surface Science* 507–510 (2002) 872–876
5. Mellott, N. P., Brantley, S. L., Hamilton , J. P. & Pantano, C. G., Evaluation of Surface Preparation Methods for Glass. *Surface and Interface Analysis*, 31 (2001) 362-368

Growth Of CZTS Absorber Layer Thin Films On SLG Substrates With Different Sulfurization Temperature



Dilara Gökçen Buldu¹,
F. Gülşah Akça², Fulya Türkoğlu¹,
Ayten Cantas²,
Mehtap Özdemir³,
Lütfi Özyüzer², Gülnur Aygün²

¹Izmir Enstitute of Technology, Material Science and Engineering

²Izmir Enstitute of Technology, Department of Physics

³Teknoma Teknolojik Malzemeler Ltd.

dilarabuldu@iyte.edu.tr,

gulsahakca@iyte.edu.tr,

fulyaturkoglu@iyte.edu.tr,

aytencantas@iyte.edu.tr,

mehtapkoklu@gmail.com,

lutfiozyuzer@iyte.edu.tr,

gulnuraygun@iyte.edu.tr

Dilara Gökçen Buldu

B. Sc. Department of Physics ,Umea University (2012-2013)

B. Sc. Physics Engineering, Hacettepe University (2008-2014)

M. Sc. Material Science and Engineering, IYTE (2014--)

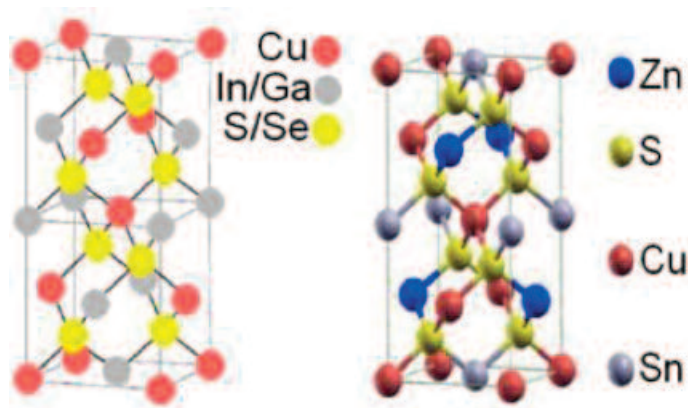
M. Sc. Energy Engineering, IYTE (2014--)

ABSTRACT

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) as an absorber layer for thin film solar cells is a promising candidate due to its low cost and nontoxic properties unlike CdTe and $Cu(In,Ge)Se_2$ (CIGS). CZTS has a direct bandgap of 1.4-1.6 eV and a large optical absorption coefficient of about $10^4 cm^{-1}$. Therefore, CZTS is an ideal absorber layer material for photovoltaic devices [1]. In this work, we investigated effects of sulfurization temperature on structural, morphological and optical properties of CZTS thin films grown on soda lime glass (SLG) substrates. A good crystallinity and grain formation of the film were determined by scanning electron microscopy (SEM) and Raman analysis measurements revealed the formation of kesterite structure for CZTS. To obtain optical properties of the films, the spectral transmittance and reflectance measurements were done and it was found that energy bandgap of each sulfurization temperature were same as reported value.

Keywords: Thin film, magnetron sputtering, CZTS

CRYSTAL STRUCTURE & PROPERTIES

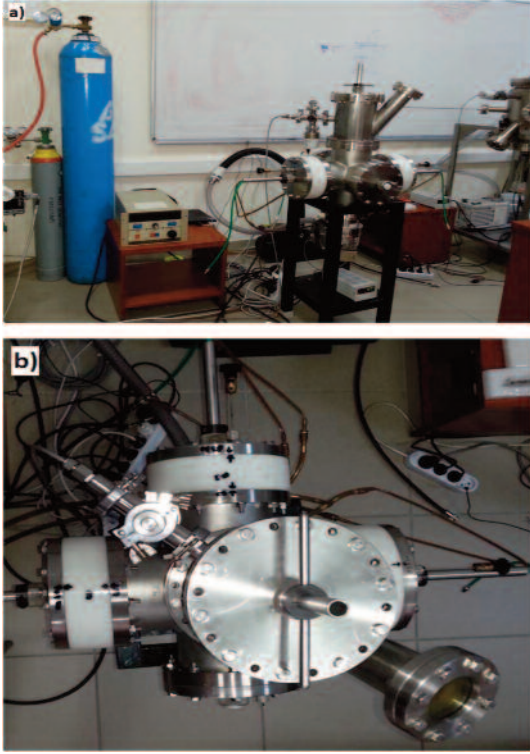


- Direct band gap with 1.4-1.6 eV
- Large optical absorption coefficient about $10^4 cm^{-1}$
- Low cost
- Nontoxic unlike CdTe and $Cu(In,Ge)Se_2$ (CIGS)

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:269-271
©Şişecam

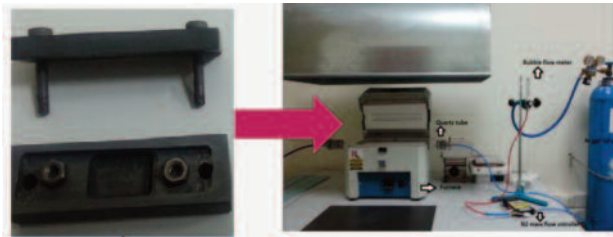
EXPERIMENTAL PROCEDURE

1. DEPOSITION PROCESS



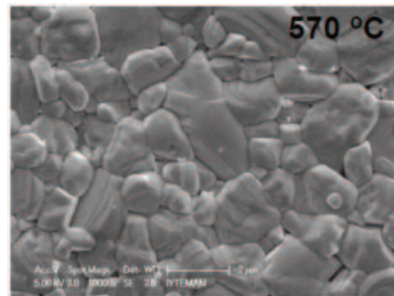
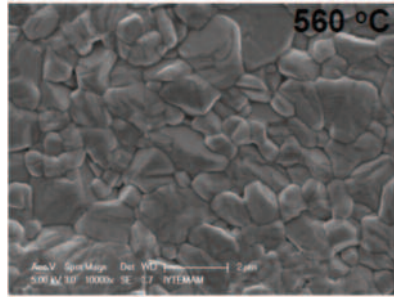
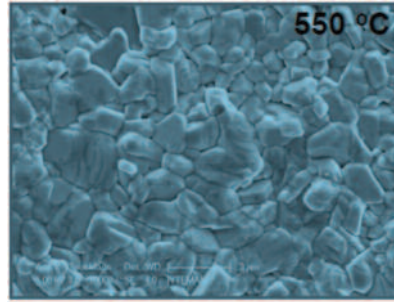
In this process, zinc is the bottom layer and copper is the top layer. Zn,Sn,Cu layers are deposited, respectively. Deposition power and sputter time are optimized for each layer.

2. SULFURIZATION PROCESS



- Firstly, sulfur powder is put in the graphite box. Then, the metallic thin film is placed in the middle of the graphite box.
- Graphite box is put where the temperature is desired and sulfurized in 20min.
- The sample is cooled down naturally to the room temperature.

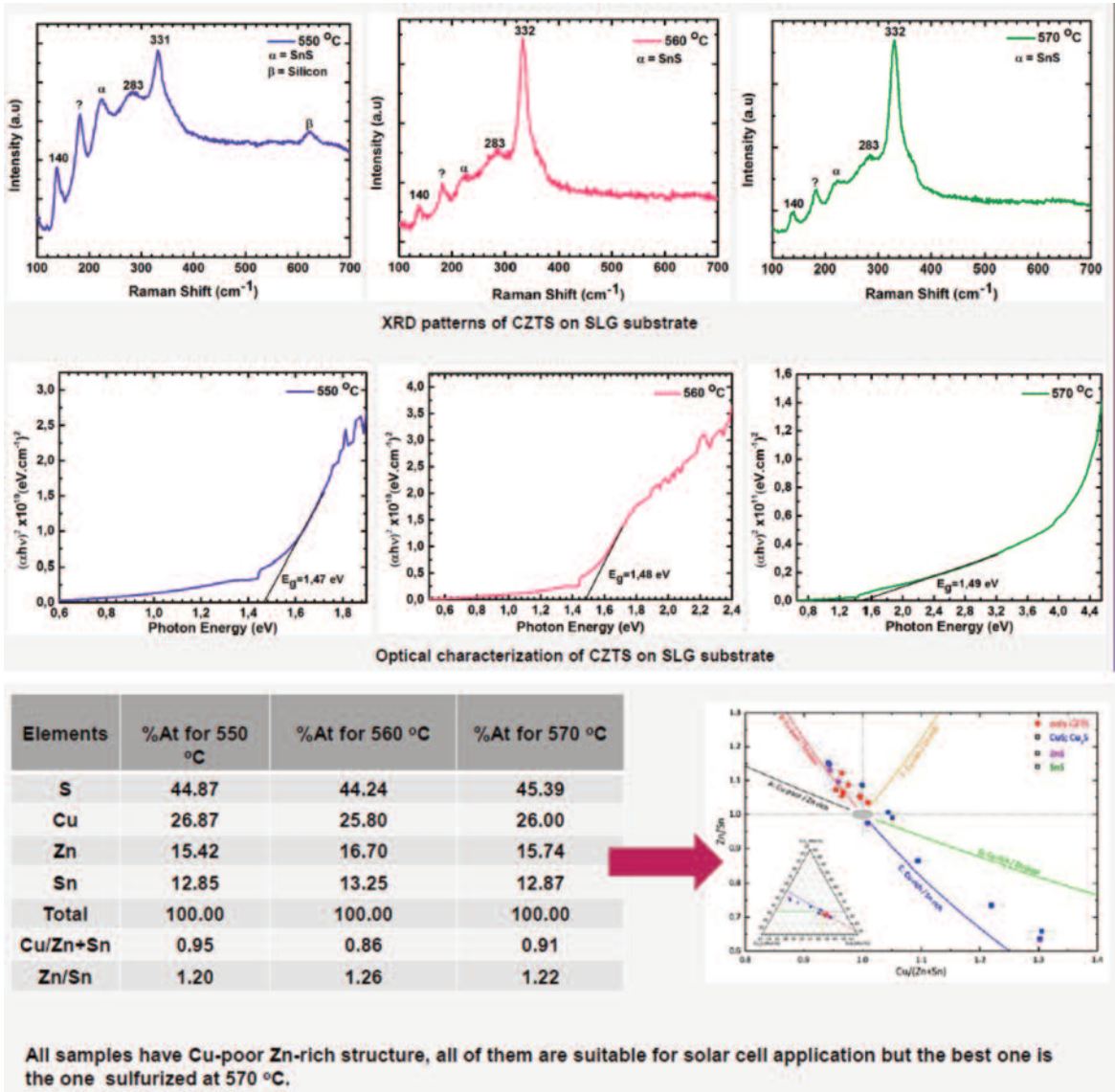
RESULTS & DISCUSSION



SEM images of CZTS on SLG substrate

SUMMARY

In this study, we fabricated CZTS absorber layer on SLG substrate by using dc magnetron sputtering and the post deposition sulfurization process. To produce the metallic precursor, Zn,Sn and Cu layers were deposited, respectively. The metallic precursor was placed in graphite box and sulfurized in Sulfur(S) and Argon(Ar) atmosphere to produce CZTS absorber layer. Structural characterizations of samples were done by using Raman,EDS and SEM. In Raman analysis, the characteristic vibration modes of CZTS were observed in the 140,331-332,283cm⁻¹. SEM images of CZTS absorber layer showed considerably dense, closed pack, homogenous and large grain sized structures. Also, EDS analysis showed that the films had Cu-poor, Zn-rich structure, and this result supports the literature studies. To obtain energy band gap of CZTS, the optical measurement was done and it



showed that the energy band gap become closer there ported value with increasing temperature. Moreover the sample that was sulfurized at 570oC is the best in order to its composition, the size of grains and optical property.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is partially supported by TUBITAK (Scientific and Technical Research Council of Turkey) project number 114F341.

REFERENCES

1. Ito K. Nakazawa et al., Japan J. Appl. Phys., 27, 2094-7 (1988)
2. Katagiri H. et al., Thin Solid Films, 517, 2455-60 (2009)
3. S. Yazici et al., Thin Solid Films 589 (2015) 563–573

Deposition Of ITO Thin Films By Large Area DC Magnetron Sputtering For Optical Applications



**Hatice İlhan, Şehriban Zeybek,
Hasan Köseoğlu,
Yasemin Demirhan,
Gülnur Aygün, Ece Meriç,
Lütfi Özyüzer**

*Izmir Institute of Technology,
Department of Physics
haticeilhan14@gmail.com,
sehribanzeybek@std.iyte.edu.tr,
hasankoseoglu@iyte.edu.tr,
yasemindemirhan@iyte.edu.tr,
gulnuraygun@iyte.edu.tr,
ecemerice@iyte.edu.tr,
lutfiozyuzer@iyte.edu.tr*

Hatice İlhan 1990 yılında Kırklareli'nin Lüleburgaz ilçesinde doğdu. Orta ve lise öğrenimini bulunduğu ilde tamamladı. 2008 yılında lise öğrenimini tamamladıktan sonra aynı yıl Trakya Üniversitesi Tunca Meslek Yüksek Okulu Bilgisayar Teknolojileri ve Programlama bölümüne girdi. 2010 yılında mezun olduktan sonra 2011 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. Lisans eğitimi sırasında TÜBİTAK Projesinde çalıştı. 2016 yılında Fizik Bölümünden mezun oldu. Teknoma Teknolojik Malzemeler San. Tic. Ltd. Şti. araştırmacı kadrosunda halen çalışmaktadır ve öğrenim hayatına İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü yüksek lisans öğrencisi olarak devam etmektedir.

ABSTRACT

Among transparent conductive oxides (TCO), indium tin oxide (ITO) is widely preferred because of its unique properties such as high transparency in the visible region and low resistivity. The main goal of this study is to grow ITO thin films with good electrical and optical properties on large area substrates. The growth of ITO with excellent electrical and optical characteristics by DC magnetron sputtering on small area such as microscope glass (2 x 2 cm²) is very well controlled [3-4]. However, growth of ITO on large areas, required by industrial needs, is quite complicated. Recently, we improved the growth method in our large area rectangular magnetron sputtering system by employing a heating during deposition process. As large as 60x90 cm² area ITO thin films were grown at heated substrates without necessary ex-situ heat treatment with electrical, optical and mechanical characteristics comparable to state of the art ITO thin films.

Keywords: ITO, large area DC magnetron sputtering

Transparent Conductive Oxides (TCO)

- All Metal Oxides are transparent but not conductive
- All metals are conductive but not transparent
- TCO is mixture of Metals and Metal oxides therefore it has both conductive and Transparent properties
- ITO is one of the best TCO that is mixture of Metal Oxide (In₂O₃) and metal Tin (Sn) atoms

Electrical and Optical Properties of ITO

- Conductivity; 10⁴ (Ω cm) -1
- Carrier concentration ;~ 10²⁰ - 10²¹ cm⁻³
- n-type semiconductors
- Large bandgap ~ 3.7 eV
- Highly degenerate bandgap
- Highly transparent in the visible region

*Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:272-274
©Şişecam*



Large Area Magnetron Sputtering System

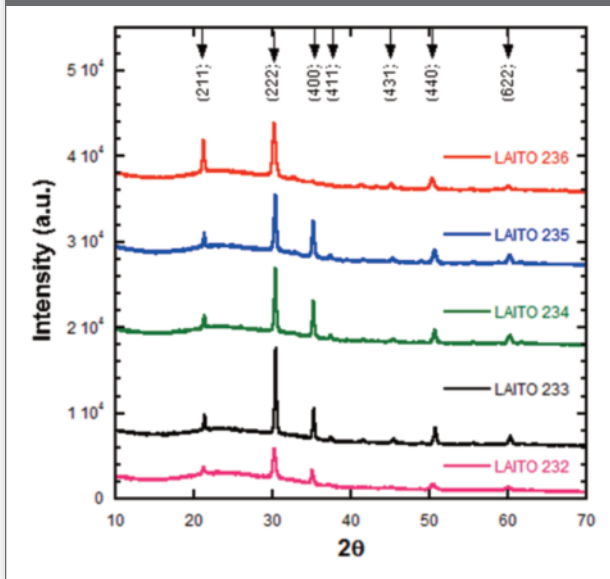


ITO Deposition Parameters

	Holder Speed (cm/dk)	Thicness (nm)	R_s (Ω/\square)	Gas Flow (sccm) (Ar/O)
LAITO 232	20	125	25	30/0.2
LAITO 233	13	201	13	150/0.2
LAITO 234	13	247	12	150/0.4
LAITO 235	13	240	15	150/1
LAITO 236	13	196	17	86/5
DC Power (W)	Substrate Temperature(°C)			
1660	>250			

Structural measurement of ITO

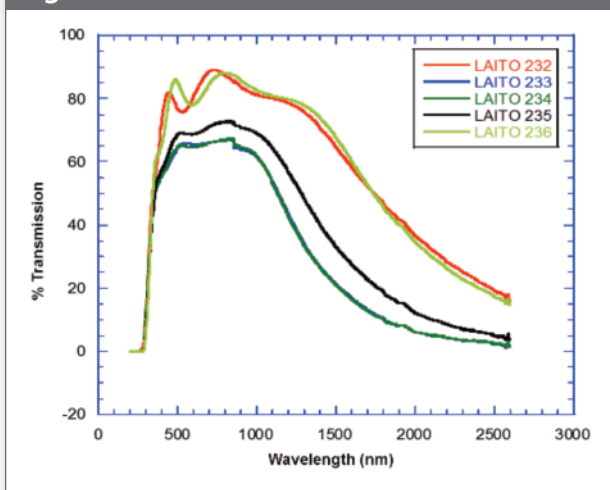
Figure 1. XRD Diffractogram of ITOs



XRD diffraction patterns consist of diffraction peaks related to the bcc structure of In₂O₃ and corresponding to (211), (222), (400) (440) and (622) lattice planes.

Spectrophotometer analysis of ITO

Figure 2. Transmission of ITOs



The transmission of the ITO thin films were measured by a spectrophotometer in the 200–2600 nm wavelength range. The observed transmittance was about 85% in the visible region including 4 mm thick glass.

SUMMARY

- High crystallinity and homogenous ITO thin films were growth by Large area magnetron sputtering system.
- As well known, thickness and Rs of the ITO thin films inversely proportional.
- Effects of Gas flow ratio of Ar and O on the ITO film growth were investigated.
- Increase in the O flow also, increases the intensity of (400) peak. However, much more increase in the O flow vanishes the (400) peak and increases the (211) peak.
- Transmissions of the films decrease as the thickness of the film increase. Moreover, increase in the O flow also, increases the transmission of the ITO films.

REFERENCES

- C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51 913 (1987)
- O. Tuna et al., Journal of Physics D: Applied Physics, 43 055402 (2010)
- H. Koseoglu, et al., Vacuum, 120 8-13 (2015)

Investigation Of Percolation Thickness Of Sputter Coated Thin NiCr Films On Clear Float Glass



Selen Erkan¹, Sven Peters²,
Erdem Arpat³

¹Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı,
Yüzey Teknolojileri Müdürlüğü

²SENTECH Instruments GmbH

³Şişecam Topluluğu, Araştırma ve
Teknolojik Geliştirme Başkanlığı, Vakum
Kaplama Müdürlüğü

serkan@sisecam.com
sven.peters@sentech.de
earpat@sisecam.com

Selen Erkan Selen Erkan, İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde 2002 yılında lisans, 2005 yılında yüksek lisans, 2012 yılında doktora eğitimini tamamladı. 2009 yılında Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. (Şişecam) Bilim ve Teknoloji Merkezinde göreve başlamış olup, Uzman Araştırmacı olarak görevine devam etmektedir. Dr. Selen Erkan'ın araştırma konuları, cam yüzeyi ve cam yüzeyine yapılan kaplamaların optik, yapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinin karakterizasyonu ve üretim parametrelerinin bu özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

ABSTRACT

The structure and the optical properties of thin metal films are of considerable interest due to their potential use in optical coatings. NiCr thin films are widely used in low emissivity coatings as buffer layers and/or interlayers. The key target of this study is to understand the kinetic growth mechanism of thin NiCr films produced by magnetron sputtering [1]. In this work, critical percolation thickness of sputter coated NiCr films on clear float glass was investigated by spectroscopic ellipsometry. The results were also supported by 4 point probe measurements. Analysis of the optical and electrical properties of NiCr films conducted by spectroscopic ellipsometry demonstrate the island-percolation transition of the films. NiCr films are expected to be not conductive for the thicknesses below the percolation thickness. The reason is that NiCr film growth starts with separate islands and after a certain film thickness a continuous film is formed. We used Drude Model in order to fit ellipsometric data of NiCr films. The model showed that NiCr thin films having different structural behaviors with different thicknesses [2].

SAMPLE PREPARATION

The studied films were deposited on commercially available float glass (SISECAM, Turkey) 10 x 10 cm with thickness 4 mm. Prior to deposition, 4 step cleaning process (tap water, basic solution, acidic solution, deionized water) was performed on the samples. The films were deposited in in-line horizontal coater Hiss 300S (Von Ardenne, Germany) by DC magnetron sputtering with the thicknesses in between 1-5 nm in 0.5 nm steps. As an addition to this set of thin films, two more NiCr thin films were coated with the thicknesses of 7.5 nm and 10 nm. The samples' dynamic deposition rate is 10.90 nm.m/Kw.min.

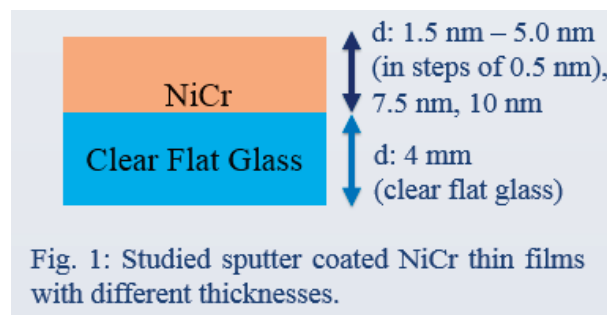
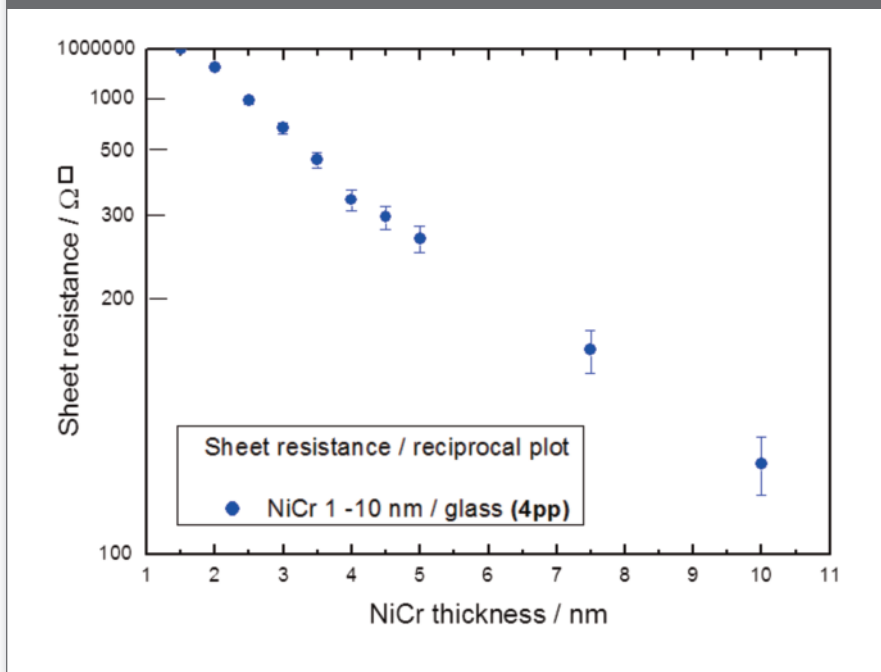


Fig. 2: Sheet Resistance as a function of nominal film thickness.



METHODS

4 Point Probe Measurements

Sheet Resistance - R_s values- were determined for each thin NiCr film with 4 point probe technique (Jandel).

Spectroscopic Ellipsometry

In order to obtain the sheet resistance values and to make a correlation with the 4pp results, the films were measured by spectroscopic ellipsometry on ellipsometers

SENresearch 4.0 – SER 850 DUV (SENTECH) and SENDIRA (SENTECH, Germany)

from the DUV – NIR (190 nm – 2500 nm) at angles of incidence (AOI) of 50° and 70° to the MIR (1600 nm - 25000 nm) at an AOI of 70°.

Refractive indices and extinction coefficients of the studied films were also investigated by spectroscopic ellipsometry on ellipsometer SE 800 (SENTECH, Germany) in the spectral range of 300-850 nm. The results were fitted by Drude model.

RESULTS

Influence of thin film thickness on sheet resistance

In order to investigate the influence of thickness, sheet resistance of thin NiCr films with different thicknesses were

measured by 4-point-probe technique, Jandel. In Fig. 2, sheet resistance R_s is plotted reciprocal versus nominal film thickness. Fig. 2 shows that there are two thickness ranges in between 1.5 – 3.5 nm and 4 – 10 nm with different descending slopes of R_s . This is an indication for an electrical / structural change of the NiCr layer between 3.5 - 4.0 nm which can be the possible percolation thickness.

Spectroscopic ellipsometry measurements: sheet resistance investigation

Sheet Resistance of each thin NiCr films were investigated also by spectroscopic ellipsometry measurements. Studied films were measured using two SENTECH ellipsometers with a combined spectral range of 190 nm to 25000 nm. Single layer thin NiCr film on 4 mm clear float glass was assumed as the optical model as shown schematically in Fig. 3. NiCr film was modeled using a Drude Lorentz oscillator model. A total number of four Lorentz oscillators were used to describe the NiCr dispersion of n, k (Fig. 4). Float glass was modeled using the Brendel oscillator model. A total number of nine Brendel oscillators were necessary to describe the complex dispersion of float glass from the DUV to MIR spectral range (Fig. 5).

RESULTS (continued)

Drude Lorentz oscillator model can be used to describe the dispersion of metals and in this study it is used for NiCr thin films. This model allows a connection between electrical and



Fig. 3: Optical model description of the single layer thin NiCr film on clear float glass.

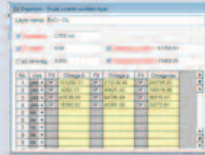


Fig. 4: Lorentz oscillators for describing the dispersion of NiCr thin films.



Fig.5 : Brendel oscillators for describing the dispersion of float glass.

The optical model ideally fits the measured spectra shown for the 1.5 nm (Fig. 6) and 10 nm NiCr film (Fig. 7). The dispersion of 1.5 nm NiCr shows distinct sharp absorption in the MIR indicating little free carrier concentration while 10 nm NiCr shows a typical dispersion for a metal. It indicates high carrier concentration.

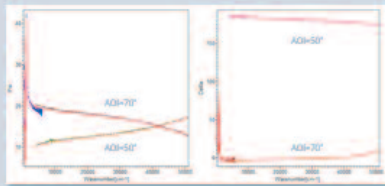


Fig.6 : Measurement and model for 1.5 nm NiCr

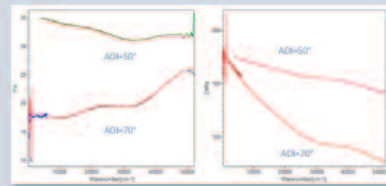


Fig.7 : Measurement and model for 10 nm NiCr

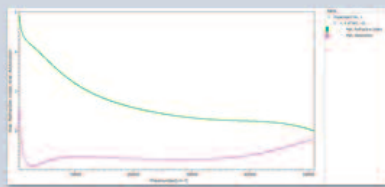


Fig.8 : Dispersion of n, k of 1.5 nm NiCr



Fig.9 : Dispersion of n, k of 10 nm NiCr

optical behavior of a conductive film. It describes the absorption of free carriers which typically takes place in the MIR – NIR spectral range. The Drude-Lorentz oscillator is a combination of two dispersion types: the Drude absorption of free charge carriers and a Lorentz-oscillator model. Drude Lorentz oscillator model is given in the equation (1).

$$\epsilon_v = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\nu^2 + i\omega_\tau\nu} + \frac{\Omega_p^2}{\Omega_0^2 - \nu^2 - i\Omega_\tau\nu} \quad (1)$$

The relation between sheet resistance and thickness was derived by using Drude Lorentz formalism and using also carrier concentration, resistivity and mobility equations. Carrier concentration (N_e), resistivity (ρ) and mobility (μ) were given in the eq (2-4) respectively. Sheet resistance (R_s) was given in eq. (5).

Sheet resistance comparison: Ellipsometric and 4pp results Sheet Resistance for each NiCr coating with respect to thickness was obtained by spectroscopic ellipsometry and 4 pp measurements. As it can be seen in Fig.11, sheet resistance results determined by 4pp and spectroscopic ellipsometry are

in an excellent agreement. Spectroscopic Ellipsometry results also show a similar behavior of two different sheet resistance decay with film thickness.

Carrier concentration and carrier mobility

Carrier concentration and carrier mobility given in eq. (2.4) respectively, were also obtained with respect to film thicknesses. As it can be seen in Fig.12, the carrier concentration is rising strongly up to 3 nm NiCr film thickness. For film thickness higher than 3 nm the carrier concentration shows a weaker slope. Fig 13 shows that the carrier mobility is rising strongly up to 3 nm. This indicates a growth of metallic grains up to 3 nm NiCr film thickness. The growth of these grains seems to stop at 3nm NiCr film thickness.

Extinction coefficient

Studied films were also measured using SENTECH ellipsometer SE 800 with a spectral range of 300 nm to 850 nm in order to find the extinction coefficients. As it can be seen in Fig.14 extinction coefficient (k) values have an increasing behavior up to 3 nm NiCr film thickness. That shows the metallic character of NiCr coatings has not been completed

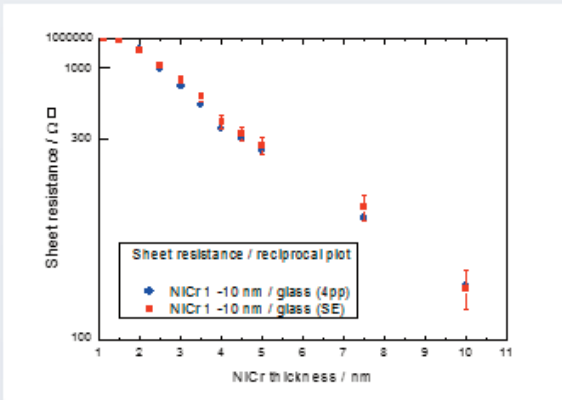


Fig. 11: Sheet Resistance as a function of film thickness.

$$N_e = \frac{\epsilon_0 m^* \omega_p^2}{e^2} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{\omega_\tau}{\epsilon_0 \omega_p^2} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{e}{\omega_\tau m^*} \quad (4)$$

$$R_s = 6.10^8 \frac{\omega_\tau}{\omega_p^2 d} \quad (5)$$

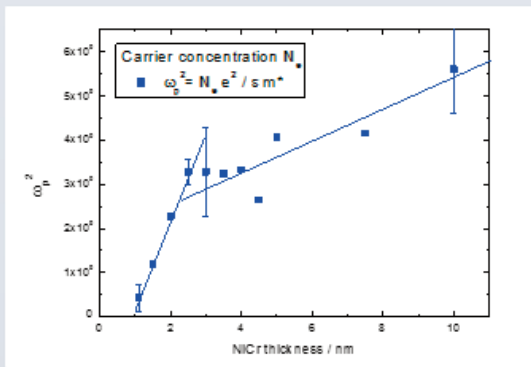


Fig. 12: Carrier concentration ($N_e e^2 / \epsilon m^*$) as a function of nominal film thickness.

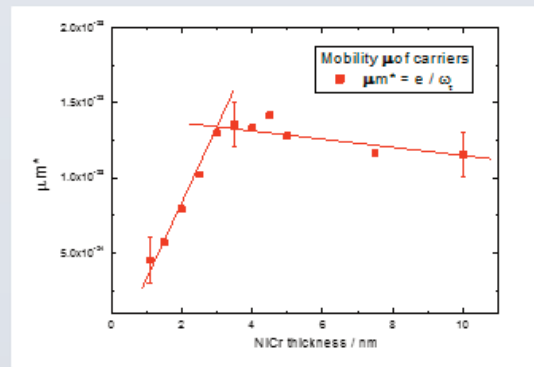


Fig. 13: Carrier mobility (μm^*) as a function of nominal film thickness.

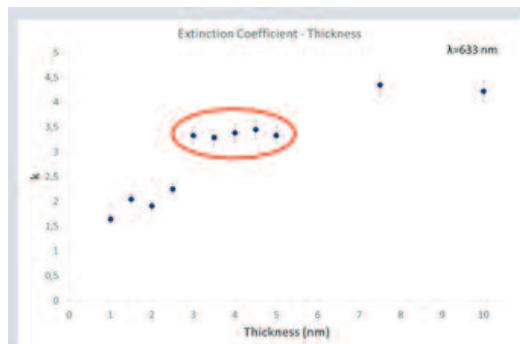


Fig. 14: Extinction coefficient of each NiCr coating with respect to thickness.

yet. For film thicknesses in between 3–5 nm, k values remain constant. This range can be assumed as possible percolation thickness. For the film thicknesses of 7.5 nm and 10 nm, k values reached their literature values [3]. That also shows that NiCr coatings become homogenous conductive metal film in these thicknesses.

CONCLUSION

- The dispersion of 1 -10 nm thick NiCr films on float glass was determined in a wide spectral range from 190 to 25000 nm by spectroscopic ellipsometry
- Based on the ellipsometric results the electrical parameters of the films like sheet resistance, carrier concentration, and

carrier mobility were calculated.

- The carrier concentration was measured also by complementary four point probe measurements.
- Sheet resistance values obtained by spectroscopic ellipsometry shows an excellent agreement with 4pp measurements. The results indicate a distinctive change of the electronic properties at 3 – 4.5nm NiCr film thickness
- Extinction Coefficient values shows that the possible percolation thickness is in between 3 – 5 nm, this is also in consistent with the results of 4pp.

REFERENCES

1. F. Ruffino, M.G. Grimaldi, Island-to-percolation transition during the room-temperature growth of sputtered nanoscale Pd films on hexagonal SiC, *J. Appl. Phys.* 107, 074301 (2010).
2. W. H. Oates, D. R. McKenzie, and M. M. M. Bilek, Percolation threshold in ultrathin titanium films determined by in-situ spectroscopic ellipsometry, *Phys. Rev. B* 70, 195406 (2004).
3. I. Ohlidal, E. Schmidt, M. Libenzy, V. Tvarozek, I. Novotny, Ellipsometric Analysis of thin NiCr Films, *Thin Solid Films*, 169, 213-222 (1989)

AZO/AG/AZO/Cam Çok Katmanlı Yapıların Püskürtme Tekniği İle Geliştirilmesi Ve Elektro-Optik-Morfolojik Özellikleri



Buse Cömert, Süleyman Özçelik, Nihan Akın Sönmez, Meltem Dönmez

Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi
busecmrt@gmail.com
sozcelik@gazi.edu.tr
nihanakin@gazi.edu.tr
meltdn@gmail.com

Buse Cömert Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünde, TiO₂ filmlerine dayalı gaz sensörlerinin geliştirilmesi kapsamlı Yüksek Lisans Tezini 2015 yılında tamamladı. Metal, metal-oksit filmlerin püskürtme tekniği ile geliştirilmesi ve karakterizasyonu konusunda Ar-Ge çalışmaları gerçekleştirmektedir. Halen, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Araştırmacı olarak çalışmakta ve Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora eğitimine devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, Al:ZnO/Ag/Al:ZnO/Cam çok katmanlı ince filmlerin elektro-optik özellikleri ve yüzey morfolojileri incelendi. Al:ZnO (AZO) ve Ag filmleri, sırasıyla RF ve DC magnetron püskürtme tekniği ile farklı şartlarda büyütüldü. Büyütülen çoklu katmanlardan AZO filmleri farklı kalınlıkta oluşturulurken Ag film kalınlığı (~10 nm) sabit tutuldu. Ag filminin oksitlenmesinden kaçınmak amacıyla, AZO filmi oluşturulması sonrasında Ag filmi kaplanmadan önce iki farklı yöntem uygulandı: (1) AZO kaplama sonrası 30 dk vakumlama/bekleme. (2) AZO kaplama sonrası 10 dk süreyle 100 oC'de tavlama ve 30 dk vakumlama/bekleme. AZO filminin kalınlık farklılığı ve kaplama sonrası tavlanmasının, çok katmanlı yapının elektrik, optik ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi UV-Vis spektrometre, Özdirenç Ölçümü ve AFM sistemleri ile belirlendi.

Elde edilen sonuçlardan, 2. yöntem ile oluşturulan yapıda, en üst AZO katmanının kalınlaştırılması sonucunda, ~4.0 Ohm/kare özdirenç değerine sahip AZO/Ag/AZO/Cam çok katmanlı yapıda görüntür bölgede (400-600 nm) %80 civarında optik geçirgenlik ve 1200 nm'de %85 optik yansıtıcılık elde edildi. Ayrıca, Ag kaplama öncesi AZO filminin tavlanmasının yüzey pürüzlülüğünü azalttığı belirlendi.

Anahtar Sözcükler: Optik geçirgenlik, Al:ZnO, Ag, püskürtme, cam

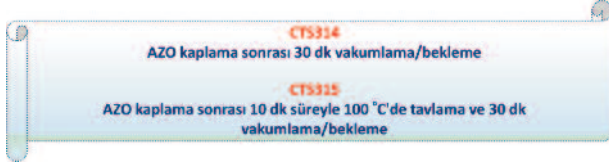
AÇIKLAMA

Isı ve güneş enerjisi kontrolü sağlayan düşük emisyonlu camlar, enerji tasarrufuna ve çevrenin korunmasına sağladığı katkı ile tüm dünyada vazgeçilmez bir ürün konumuna gelmiştir. Güneş enerjisinin yaklaşık %48'inin yakın kızılötesi spektral bölgede olduğu dikkate alındığında, bu spektral bölgeyi yüksek oranda yansıtan camlar enerji verimli olarak adlandırılmaktadır. Bu nitelik, cam yüzeyinin görüntür bölgede yüksek geçirgenlik sağlayacak şekilde, ince filmlerle kaplanması ile kazanılmaktadır. İnce filmler, genel olarak, iki dielektrik arasına sandviçlenen ince bir metal yığından oluşur.

Bu çalışmada, Al:ZnO/Ag/Al:ZnO/Cam çok katmanlı ince filmlerin üretimleri, elektro-optik özellikleri ve yüzey morfolojileri incelendi. Al:ZnO (AZO) ve Ag filmleri, sırasıyla

Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:280-282
©Şişecam

100 W RF ve 50 W DC magnetron püskürtme tekniği ile kaplandı. Gümüşün kaplama sürecinde oksitlenmesini önlemek amacıyla, ilk katman olan AZO filmi oluşturulması sonrasında iki farklı yöntem uygulandı:



Oluşturulan film için kaplama sonrası tavlamanın; elektrik, optik ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi I-V ölçümü, UV-Vis spektrometre ve AFM sistemi ile belirlendi.

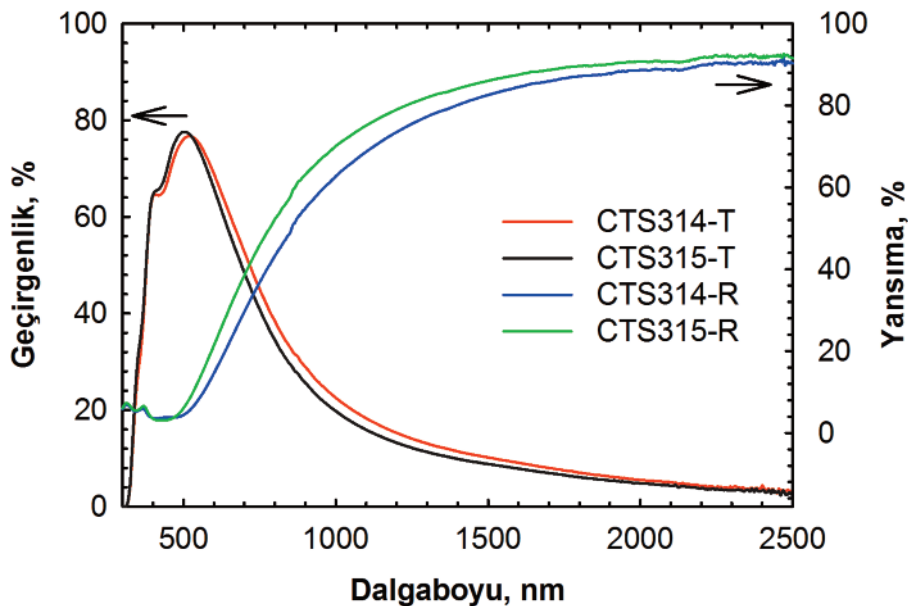
Numune Kodu	Film Tabakası	Yüzey Direnci (ohm/kare)	Pürüzlülük Değeri (nm)	Açıklama (İlk katman ardından)
CTS314	AZO/Ag/AZO/Cam	5.54	0.63	30 dk vakum
CTS315	AZO/Ag/AZO/Cam	4.10	0.55	100 °C 10 dk tavlama +30 dk vakum

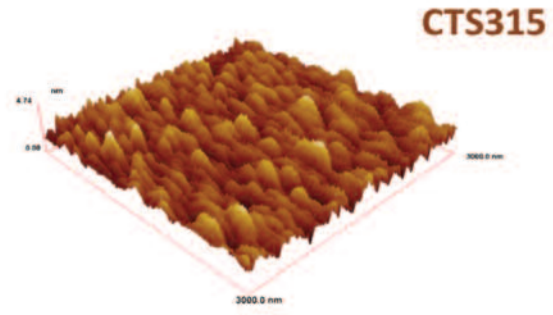
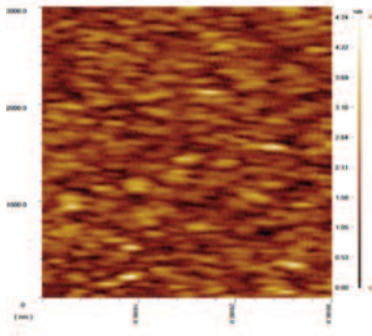
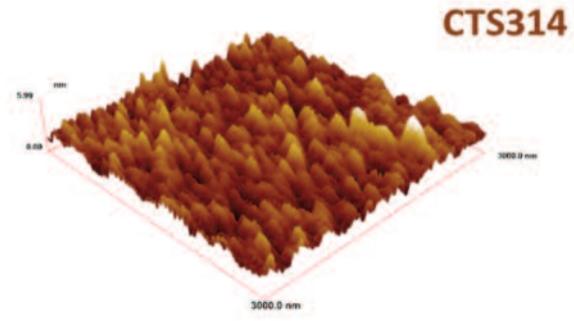
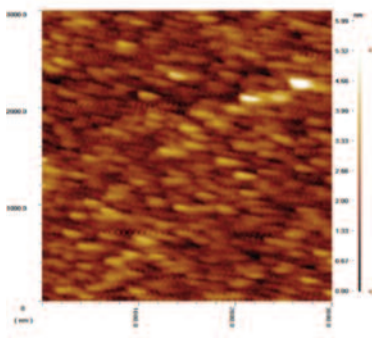
Yüksek KÖ yansıtıcılık metal katmanın iletkenliği ile doğrudan ilgilidir. Görünür bölge geçirgenliğini ve KÖ yansıtıcılığı maksimum yapabilmek için, yüksek iletkenliğe sahip çok ince metal film üretimi başarılmalıdır. Ag'nin film kalitesinin artırılması amacı ile aynı Ag kaplama şartlarında, AZO kaplama sonrası tavlamanın yapılmayan yapının (CTS315) yüzey direnci 5.54 ohm/kare iken

tavlama ile üretilen yapının (CTS315) öz direncinin 4.10 ohm/kare'ye düştüğü belirlendi. Bu veriler tavlama sıcaklığının daha düşük öz direncilere inmek için umut verici bir etken olduğunu göstermektedir.

Geliştirilen AZO/Ag/AZO/cam filmlerinin optik geçirgenlikleri incelendi. Üretilen çok katmanlı yapının, püskürtme parametrelerinin optimizasyonu, üst katmanı oluşturan AZO filminin geniş bant aralığı ve yansıma önleyiciliği sayesinde görünür bölgede yüksek optik geçirgenlikte elde edilmesi başarılıdır. Çok katmanlı filmlerde optik geçirgenliklerin görünür bölgede yaklaşık %80 değerinde olması dikkat çekicidir. Öte yandan CTS315 numunesinin KÖ bölgede optik geçirgenliğinin CTS314'e kıyasla azaldığı görülmektedir.

Kaplanan numunelerin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ alandaki yüzey morfolojisi incelendi: Filmlerin yüzey pürüzlülüğünün kök ortalama kare (RMS) değerleri AFM görüntülerinden hesaplandı. 0.14 nm pürüzlülüğe sahip olan boş cam alttaş üzerine kaplanan CTS314 ve CTS315 filmlerinden 0.63 nm ve 0.55 nm RMS değerleri ölçüldü. $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ alandaki yüzey morfolojisi çalışmaları neticesinde cam alttaşlar üzerine kaplanan Ag ince filmlerin oldukça homojen ve düzgün yüzeylere sahip oldukları anlaşıldı. İlk AZO filmini tavlamanın yüzey pürüzlülüğünü azalttığı görüldü.





TEŞEKKÜR: Bu çalışma, TÜBİTAK 1511-Enerji-2013-Ev-03-1130233 (ŞİŞECAM); 2011K120290 ve 2016K121220 (Gazi Üniv.) nolu projelerle desteklenmektedir.

Kalay Ergitme Ve Besleme Potası



Hüseyin Gün,
Mustafa Gürçan Akyol
Şişecam Topluluğu, Düzcam Grup
Başkanlığı, Trakya Cam Sanayii A.Ş.
Mersin Fabrikası
hgün@sisecam.com

Hüseyin Gün 21 Mayıs 1964 yılında Pınarhisar'da doğdu. Endüstri Meslek Lisesi (Torna Tesviye), Meslek Yüksek Okulu (Elektrik) ve son olarak da Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümü'nden mezun olmuştur. Göreve ilk olarak 1988 senesinde Lüleburgaz Fabrikasında Yetiştirme Elemanı olarak başlamış olup, 21 yıldır Trakya Cam Mersin Fabrikasında Üretim Teknisyeni olarak çalışmaktadır.

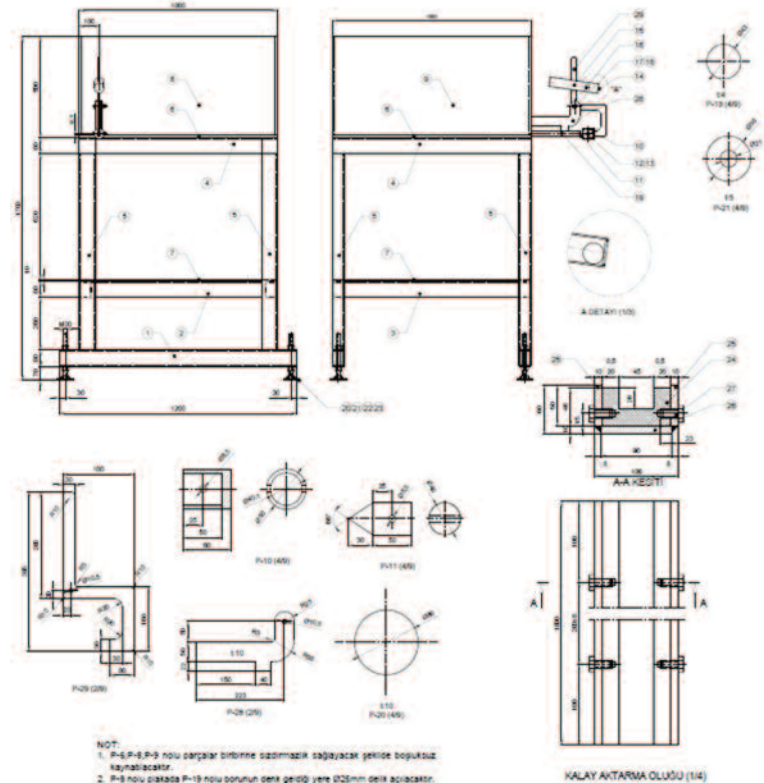
ÖZET

Bu çalışma ilk olarak Temmuz 2016'da TR4 Float hattının devreye alınması sırasında başlayan ve deneme sürecinin başarıya ulaşması ile birlikte kalay banyosuna kalay şarjının kısa sürede tamamlanması sağlayan proje konusunda bilgilendirme amacı taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kalay, Kalay Ergitme, Pota, Kalay Şarjı, Enerji Tasarrufu, Elektrik Tasarrufu

GİRİŞ-YÖNTEM-İŞGÜCÜ/ENERJİ

Düzcam Hatlarında planlanan cam çekiminden hemen önceki günlerde kalay banyosuna kalay şarjı yapılması gerekmektedir. Kalay banyosu hacmine göre değişmekle birlikte yaklaşık 200 tonu bulan kalay şarjı tamamen fiziksel güç ile yapılmakta, her vardiya toplamda 10 personellik iş gücü gerektirmekte, kalay banyosunun bir tarafı sürekli açık



Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:283-284
©Şişecam



kalmasından dolayı basınç düşmekte, içeriye oksijen girmesi kirliliğe sebep olmakta ve kaybedilen enerji kalay banyosu içerisinde bulunan çatı trafolarından karşılanmaktadır. TR4 float hattında bu zaafiyeti gidermek adına; kalay ergitme için paslanmaz çelik ve refrakter yapıdan oluşan bir ergitme potası tasarlanmıştır. Bek yardımı ile ergimesi sağlanan kalayın geniş bölgeye aktarılması için 100 mm'lik U profil içerisine kanal oluşturulacak şekilde karbon yerleştirilmiştir. Potayı ısıtmak için alt kısımdaki refrakter odacıkta atrampaj beki kullanılmıştır. Yapılan ilk denemede pota içerisine bırakılan külçe kalay 45 dakika sonra ergimeye başlamıştır. Pota üzerinden 4 noktadan alınan sıcaklık ölçüm değerleri ise 1-170 0C, 2-246 0C, 3-225 0C, 4-230 0C olarak kaydedilmiştir.

Bir süre sonra pota içerisine yükleme 45-50 külçe kalay olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemede maksimum 2 ton/saat'e ulaştığı görülmüştür. İlerleyen dönemde çelik yapıda görülen hasarlar üzerine deneme sonlandırılmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Ergitme potası ilk deneme için beklentilerin ötesinde performans sergilemiştir. Malzeme dayanımı ve kapasite artışına yönelik çalışmalar için gereken tespitler yapılmıştır. Potanın zaaflarının giderilmesi ve nihai tasarımın tamamlanmasının ardından banyo atrampaj süresi kısalmak, elektrik sarfiyatı azalacak, şarj sırasındaki kalay kirliliği minimuma indirilecek ve iş gücü tasarrufu sağlanacaktır.

Kenar Karbon Destek Takozu



**Hüseyin Gün,
Mustafa Gürçan Akyol**
Şişecam Topluluğu, Düzcam Grup
Başkanlığı, Trakya Cam Sanayii A.Ş.
Mersin Fabrikası
hgün@sisecam.com

Hüseyin Gün 21 Mayıs 1964 yılında Pınarhisar'da doğdu. Endüstri Meslek Lisesi (Torna Tesviye), Meslek Yüksek Okulu (Elektrik) ve son olarak da Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümü'nden mezun olmuştur. Göreve ilk olarak 1988 senesinde Lüleburgaz Fabrikasında Yetiştirme Elemanı olarak başlamış olup, 21 yıldır Trakya Cam Mersin Fabrikasında Üretim Teknisyeni olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Bu çalışma ilk olarak Temmuz 2016'da TR4 Float hattının devreye alınması sırasında kalay banyosu kenar karbon tutucularının, hattın devreye alınması öncesinde montajının tamamlanması sağlayan uygulama konusunda bilgilendirme amacı taşımaktadır.

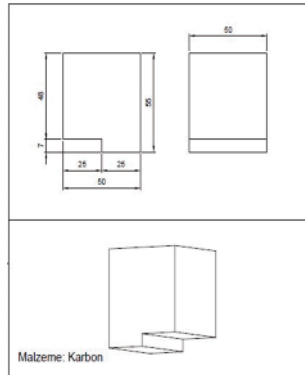
Anahtar Kelimeler: Kenar Karbon, Karbon Tutucu, Karbon Takoza, Enerji Tasarrufu

GİRİŞ-YÖNTEM-İŞGÜCÜ/ENERJİ

Düzcam hatlarında kalay banyosu geniş bölge kenar karbonlarını kalay şarjı tamamlanana kadar geçici tutucular ile sabitlemek gerekmektedir. Kalay şarjı tamamlandıktan sonra uzun ve zahmetli sıcak operasyonlarla kalıcı tutucular yerleştirilmektedir. Bu klasik uygulama oksijen girişi sebebiyle kalay banyosunu kirletmekte, zaman ve işgücü kaybına sebep olmaktadır. Karbon malzemenin tasarlanan yeni destek takozları ile geçici tutuculara ihtiyaç kalmamıştır. Kalay şarjı öncesi kenar karbonlarının banyo zeminine düşmesini engellemek adına konulan bu karbon takozların daha sonra alınmasına ihtiyaç bulunmamaktadır. Daha önceki yöntemde geçici tutucuları almak için içi kalay dolu banyonun yan kapaklarının tekrar açılmasının önüne geçilmiş olup, dış atmosferin kalay banyosu içerisine girmesi ve ilave operasyon ihtiyacı ortadan kalkarak aynı zamanda enerji tasarrufu da sağlanmıştır. Özellikle 7,8,9.baylarda geçici tutucuların eriyerek kopması ve banyo içerisine düşme olasılığı da bertaraf edilmiştir. Bu yöntem 2016 TR4 hattının devreye alınmasında denenmiş ve başarıya ulaşmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yöntem TR4 atrampajında başarı ile uygulanmıştır. Devreye alma sonrası gündem teşkil eden sıcak operasyona ihtiyaç kalmamıştır. Kenar karbonu destek takozu uygulamasının tüm float hatlarımızın devreye alma çalışmalarında kullanılabileceği görülmüştür.



Teknik Bülten (Mart 2017):
Cilt:46, Sayı:1(230), sy:285
©Şişecam

Mühendislik Eğitime İş Sağlığı Ve Güvenliği Kültürünün Entegrasyonu



Fatih Dökme

Şişecam Topluluğu, Kimyasallar Grup Başkanlığı, Soda San. A.Ş. Kromsan Fabrikası
fdokme@sisecam.com

Fatih Dökme 2002 yılında Tarsus Abdülkerim Bengi Anadolu Lisesi'nden, 2007 yılında Mersin Üniversitesi Makina Mühendisliği bölümünden lisans derecesiyle mezun olmuştur. 2005-2006 öğretim yılında İspanya Valensiya Politeknik Üniversitesi tasarım fakültesinde öğütme ekipmanları tasarımı eğitimi almıştır. 2013 yılında Mersin Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünden yüksek lisans derecesiyle mezun olmuştur. Halen aynı üniversitede İmalat Mühendisliği A.B.D.'de doktora öğrencisi olarak eğitimine devam etmektedir. 2008 yılından beri Şişecam Kimyasallar Grubu Soda Sanayi A.Ş.'de mekanik bakım onarım mühendisi olarak görev yapmaktadır. İleri seviyede İngilizce ve orta seviyede İspanyolca dillerini bilmektedir. Hakemli/hakemsiz dergilerde yayımlanmış teknik makaleleri ve çeşitli edebiyat yarışmalarında ödülleri vardır.

ÖZET

İSG kültürünün mevcut üretim tesislerinde yer edinebilmesinde en büyük sorumluluk sahibinin yöneticiler olduğu yapılan sosyal ve psikolojik çalışmalarda görülmektedir. Bu sebeple özellikle mühendislerin, mimarların, tasarımcıların ...vs. eğitimlerine iş sağlığı ve güvenliği konusunun entegrasyonu büyük önem arz etmektedir. İSG'nin eğitim sistemine entegrasyonu kapsamında ilk yapılması gereken, İSG konusunun diğer derslerin içerisinde alt konu olarak değil, başlı başına bir ders olarak müfredata eklenmesidir. Bu çalışmada iş sağlığı ve güvenliği açısından diğer mühendislik dallarına göre daha ön planda olan makina, elektrik-elektronik, inşaat, kimya ve maden mühendisliği konularında Türkiye'de lisans eğitimi veren devlet ve vakıf üniversitelerinin toplamda 420 bölümü incelenerek, iş sağlığı ve güvenliği konusunun mühendislik eğitimi müfredatındaki yeri tespit edilmiştir. Ayrıca Türkiye genelinde 52 üniversitenin Fen Bilimleri, Sosyal Bilimler veya Sağlık Bilimleri Enstitülerinde açılan İSG yüksek lisans programlarının çalışma hayatına etkileri incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen veriler Avrupa Birliği ülkelerindeki çalışmalar ile karşılaştırılarak çözüm önerileri sunulmuştur.

Anahtar Sözcükler: İSG, mühendislik, eğitim, entegrasyon

GİRİŞ

İş sağlığı ve güvenliği; bir iş yerinde çalışanların sağlıklı ve güvenli olarak çalışmalarını sürdürebilmeleri için sistemli olarak yapılan faaliyetlerinin hepsidir (Tanır vd., 2011:80). Çalışanlar açısından; önceki çalışma yaşantısını İSG konusuna önem vermeden veya önem vermeye zorlanmadan geçiren personelde, yaşın da etkisiyle bu bilinci oluşturmak kolay değildir. Yapılan çalışmalar iş gücü açısından yeni ve genç personelin, tecrübeli personele oranla çok daha fazla risk altında olduğunu göstermektedir (Hejdok vd., 2015:397; Balany vd., 2014:24; Santana vd., 2012:25; Inceoğlu vd., 2012:324). Yeni mezun bireyin risk bilgi ve becerilerini etkileyen faktörler Şekil 1.'de gösterilmiştir.

Şekil 1. Yeni mezun için risk ve becerileri etkileyen faktörler



Şekil 2. Üniversite eğitimine İSG entegrasyonu basamakları



Öğrencinin üniversite eğitiminde İSG konularında eğitilmesini meslek yaşantısında kendisinden beklenen talepleri karşılama konusunda destek olacağı bilinmektedir. İSG'nin eğitime entegrasyonu konusunda iki uygulama önemlidir. Bunlar; İSG dersinin eğitim müfredatına dahil edilmesi ve işyeri destekli eğitimidir (Zagar vd.,2013:833).

1. ÜNİVERSİTE EĞİTİMİNDE İSG KONUSU

İSG'nin üniversite eğitimin sistemine entegrasyonu için belirlenen üç temel konu vardır. Bunlar Şekil 2. 'de belirtilmiştir.

A.B. komisyonunun 2009'da yayımladığı raporda da belirtildiği gibi, İSG konusunun üniversite eğitimine entegrasyonunun ilk adımı İSG derslerinin eğitim müfredatına alınmasıdır.

Bu durumun öntündeki en büyük üç engel ise Şekil 3.'te de belirtildiği gibi; üniversitelerin özerk yapılarından dolayı, ortak müfredat belirlenmesinin zor olması, İSG konusunda yetersiz eğitim kaynakları ve bu konuda deneyimli öğretim

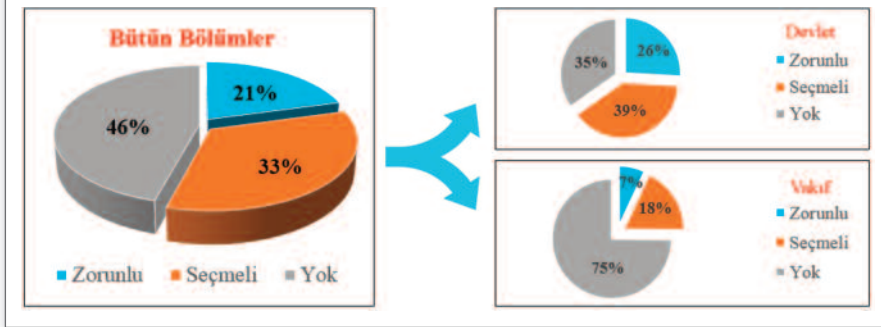
elemanlarının yeterli olmamasıdır (Reinhold vd., 2014). Üniversitelerdeki özerk yapıdan dolayı her bölüm için ders müfredatı ilgili bölüm başkanlığınca değerlendirilerek onaya sunulmaktadır. Müfredat belirleme çalışmaları yapan komisyonu, İSG açısından teşvik edici veya zorlayıcı bir yönetmelik bulunmadığından, İSG derslerinin müfredata dahil olması ilgili komisyon üyelerinin inisiyatifine bırakılmaktadır. Finlandiya üniversiteleri arasında yapılan araştırmada (Salminen vd., 2007:s.383-389) politeknik üniversitelerde 20 saat/dönem, normal üniversitelerde ise 16 saat/dönem İSG dersi verildiği belirlenmiştir. Bununla birlikte politeknik üniversitelerde İSG dersi veren öğretim elemanlarının yarısından fazlası ekstra İSG eğitimi almış olmasına rağmen, normal üniversitelerde öğretim elemanlarından neredeyse hiç birinin İSG konusunda ekstra eğitim almadığı tespit edilmiştir.

Eğitim kaynaklarının ve öğretim elemanın eksikliği ile ilgili 2007 yılında Almanya Potsdam Üniversitesi'nde yapılan bir araştırmada (Ceglarek, 2007a, 2007b), öğrenciler iki gruba ayrılmıştır. Bir gruba İSG konusunda eğitim verilirken diğer gruba İSG eğitimi verilmemiştir. İSG dersi alan bireylerdeki

Şekil 3. İSG Dersi önündeki engeller



Şekil 4. İSG dersi oranları için devlet ve vakıf üniversiteleri karşılaştırmaları



İSG bilincinin, dersi almayan öğrencilere göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Fakat her iki grup arasındaki farkın tahmin edilenden daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, İSG derslerinin daha verimli yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

2. TÜRKİYE'DEKİ MÜHENDİSLİK LİSANS EĞİTİMİNDE İSG DERSİNİN KONUMU

Verilere göre bahsi geçen (Yüksek Öğretim, 2016) 420 bölümün 192'sinde İSG eğitimi ders müfredatında bulunmamaktadır. Ayrıca toplam 142 bölümde ise İSG dersi seçmeli olarak verilmektedir. Seçmeli İSG dersinin kaç öğrenci tarafından seçildiği ayrı bir araştırma konusu olmakla birlikte, ders kontenjanı ve öğretim elemanı eksikliğinden dolayı öğrencilerin tamamının bu dersi seçemediği tahmin edilebilen bir gerçektir. Tüm bölümlerden 86'sında İSG dersi açılmakta ve öğrencilerin bu dersi seçmesi zorunlu kılınmaktadır.

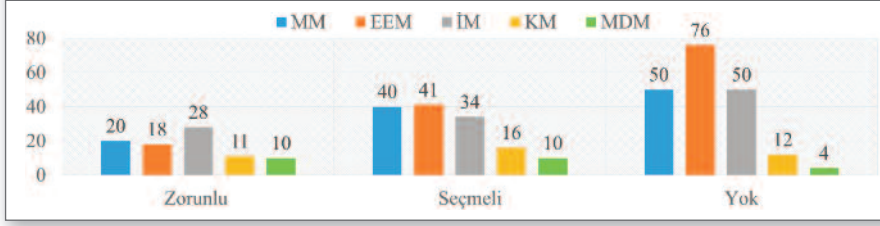
Üniversiteler Şekil 4.'teki gibi devlet üniversiteleri ve vakıf üniversiteleri olarak iki grup olarak incenecek olursa; devlet

üniversitelerinin % 26'sında İSG dersi zorunlu iken vakıf üniversitelerinde bu oran sadece % 7 olarak tespit edilmiştir. Devlet üniversitelerinde İSG dersinin olmadığı bölümler % 35 iken, vakıf üniversitelerinde bu oran % 75 olarak hesaplanmıştır.

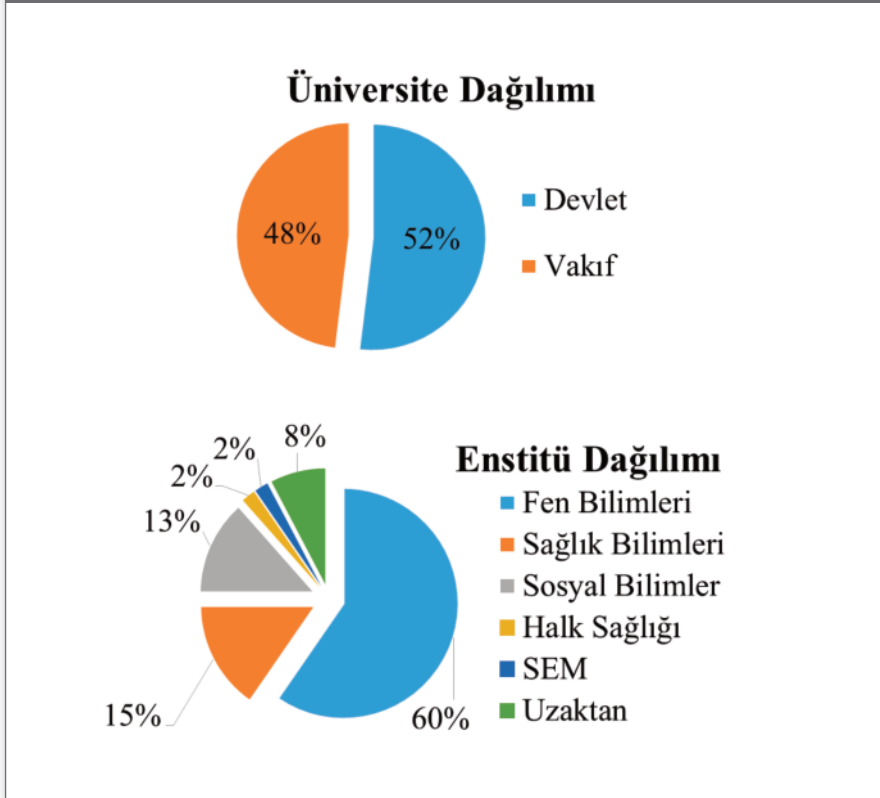
Şekil 5.'te araştırmaya konu olan mühendislik bölümleri ayrı ayrı değerlendirilmiş ve Tablo 1.'de sayısal-yüzdelerle değerlendirilmiştir. Buna göre İSG derslerinin zorunlu olarak müfredata dahil edildiği en yüksek oran % 42 ile maden mühendisliği bölümünde, en düşük oran ise % 13 ile elektrik-elektronik mühendisliği bölümünde gerçekleşmiştir. İSG derslerinin müfredatta olmadığı en yüksek oran % 56 ile elektrik-elektronik mühendisliği bölümünde, en düşük oran ise % 16 ile maden mühendisliği bölümünde gerçekleşmiştir. Şekil 4. İSG dersi oranları için devlet ve vakıf üniversiteleri karşılaştırmaları

3. İSG YÜKSEK LİSANS PROGRAMLARI

2016 yılı itibariyle Türkiye'de eğitim veren üniversitelerin 52'sinde "İş Sağlığı ve Güvenliği" adı altında yüksek lisans

Şekil 5. Araştırma konusu beş mühendislik bölümününün İSG dersi sayıları grafiği**Tablo 1. Araştırma konusu beş mühendislik bölümününün İSG dersi sayıları oranları**

	M.M.		E.E.M.		İ.M.		K.M.		MD.M.	
	Miktar	Oran	Miktar	Oran	Miktar	Oran	Miktar	Oran	Miktar	Oran
Zorunlu	20	% 18	18	% 13	28	% 25	11	% 28	10	% 42
Seçmeli	40	% 36	41	% 31	34	% 30	16	% 41	10	% 42
Yok	50	% 46	76	% 56	50	% 45	12	% 31	4	% 16

Şekil 6. İSG Yüksek Lisans programları dağılımları

programları açılmıştır. Açılan yüksek lisans programlarının tamamı tezsiz programlardır. Şekil 6.'da programlar ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.

Programın geçmişi çok yeni olduğu için, İSG yüksek lisans mezunu bireylerin iş yaşantısına etkileri de henüz tespit edilememektedir. Fakat İSG yüksek lisans programına kayıtlı öğrenciler arasında yapılan anket sonucuna göre söz konusu

bireylerin kariyer hedeflerinin genelde kamu yönünde olduğunu ortaya koymaktadır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Araştırma sonucuna göre bahsi geçen bölümlerden mezun olan her beş mühendisten birinin İSG konusunda eğitim aldığını, neredeyse yarısının da İSG eğitimi almadığını ortaya çıkarmaktadır. Araştırmaya konu olan beş mühendislik

dalından İSG konusundaki en etkin bölümün % 42 zorunlu ders oranı ile maden mühendisliği olduğu görülmektedir. Müfredatında İSG dersi bulunmayan bölümlerden en yüksek oran elektrik-elektronik mühendisliği olmakla birlikte, makina ve inşaat mühendisliği bölümlerinin de müfredatlarında İSG dersi yaklaşık % 50 oranında yoktur. Bahsi geçen üç mühendislik dalının bölüm sayıları incelenen bölümler içerisindeki ağırlığının % 85 olduğu düşünülecek olursa, İSG dersinin mevcut mühendislik programları müfredatlarındaki yeri daha kolay anlaşılabilir. Ayrıca vakıf üniversitelerinde zorunlu İSG dersinin oranının da % 7 olarak tespit edilmesi, bu üniversitelerin müfredatındaki İSG konusunun ne ölçüde eksik olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

İSG derslerinin müfredata dahil edilebilmesi konusunda yapılması gereken en önemli adım, üniversite yönetimlerinin bir araya gelerek, belirlenecek olan bölümler için İSG dersinin zorunlu olarak eğitim sistemine dahil edilmesi olacaktır. Buna örnek olarak üniversitelerde son yıllarda sıkça görülen kredisiz ama zorunlu derslerin (üniversite yaşamına giriş, öğretim ve planlama ... vs.) müfredata eklenmesi gösterilebilir.

Yapılan araştırmalar, üniversitelerde İSG dersi veren öğretim elemanlarının büyük çoğunluğunun İSG konusunda tecrübesiz olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda üniversitelerde İSG anabilim dalı oluşturulmalı, İSG'nin diğer disiplinler altında değil ayrı bir disiplin olarak kabul görmesi ve öğretim elemanı yetiştirilmesi gerekmektedir. Bu durum için çözüm önerilerden bir tanesi İSG konusunda eğitim verecek olan öğretim elemanında sanayi tecrübesi aranması şartı olabilir.

İSG yüksek lisans programlarının ilk olarak özel sektör çalışanları tarafından tercih edilmesi, programın amacına ulaşmasında büyük katkı sağlayacaktır. Bu kapsamda özellikle İSG konusunda bilinçli ve şirket kültürü olan firmaların, çalışanlarını, özellikle mühendislerini İSG yüksek lisans eğitimi almaya teşvik etmesi ve destek vermesi beklenmelidir. İSG yüksek lisans programı şirketlerin eğitim planlarına dahil edilmesi bu konuda yapılabilecek en etkin adım olacaktır.

KAYNAKLAR

- BALANY, J., ADESINA, A., KEARNY, G., RICHARDS, S., (2014). "Assessment of occupational health and safety hazard exposure among working college

students" American Journal of Industrial Medicine, Sayı: 57, s.114-124.

- CEGLAREK, P., (2007a), "Das Wissen Studierender über Arbeits und Gesundheitsschutz", Psychologie der Arbeitssicherheit und Gesundheit Workshop, Kröning s.149-152.
- CEGLAREK, P., (2007b), "Students' knowledge of about occupational health and safety" 7th Training and Innovation workshop Dresden.
- European Agency for Safety and Health at Work, (2010)., Mainstreaming occupational safety and health into university education, European Agency for Security and Health at Work: Luxembourg.
- HEDJUK, I., TOMCZYK, P., (2015). "Young workers' occupational safety knowledge creation and habits" Procedia Manufacturing, Sayı:3, s.395-401.
- İNCEOĞLU, İ., SEGERS, J., BARTRAM, D., (2011). "Age-related differences in work motivation", Journal of Occupational and Organizational Psychology, Sayı:85, s.300-329.
- REINHOLD, K., SIIRAK, V., TINT, P., (2014). "The Development of Higher Education In Occupational Health and Safety In Estonia and Selected EU Countries", Procedia - Social and Behavioral Sciences, Sayı:143, s.52-56.
- SALMINEN, S., PALUKKA, P., (2007). "Occupational safety training in the Finnish education system", The Journal of Occupational Health and Safety, Sayı 23:4, Avustralya, s.383-389.
- SANTANA, V.S., VILLAVECES, A., BANGDIWALA, S.I., RUNYAN, C.W., OLIVEIRA, P.R.A., (2012). "Workdays lost due to occupational injuries among young workers in Brazil", American Journal of Industrial Medicine, Sayı: 55, s.917-925.
- TANIR, F., URAL, S., (2011). "Üniversitelerde İş Sağlığı ve Güvenliği Eğitimi", TMMOB MMO, Mühendis ve Makina Dergisi, Sayı: 52-616, s.80-85.
- Yükseköğretim Kurulu, Bölüm İstatistikleri, <https://istatistik.yok.gov.tr/>, (Erişim tarihi: 13.03.2016).
- ZAGAR, G.R., IORGA, I., Anghel, S.O., ZAGAR, C.R., (2013). "Occupational Safety and Health in National Education", Procedia - Social and Behavioral Sciences, Sayı: 92, s.832-837.

Teknik Bülten

Cilt: 46 • Sayı: 1(230)
Mart 2017



**31. Cam Sempozyumu
Bildirileri Özel Sayısı**