TÜRKİYE CUMHURİYETİ'NİN YÜZÜNCÜ YILI

# Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Alanında Farklı Yaklaşımlar

Editör Nörettin AKÇAKALE

#### **BİDGE Yayınları**

Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Alanında Farklı Yaklaşımlar

Editör: Doç. Dr. Nürettin AKÇAKALE

ISBN: 978-625-6707-25-2

1. Baskı Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL Yayınlama Tarihi: 25.12.2023 BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374 Yayın hakları © BİDGE Yayınları www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti. Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya / Ankara



## ÖNSÖZ

İnsanoğlu; tarihi boyunca karşılaşılan her problemden çıkarımlar yaparak yaşam kalitesini sürekli iyileştirmeyi başararak günümüze kadar gelmiştir.

Hayatın her alanında yaşam standardımızı kaliteli hale getiren malzemelerin gelişimi ve değişimi metalürji ve malzeme mühendisliğindeki gelişmelerle paralellik arz etmektedir.

Metalürji ve malzeme mühendisliği; tüm malzemelerin üretim şartlarına bağlı olarak değişen özellikleri arasındaki ilişkiyi belirleyen disiplinler arası bir bilim dalı ve mühendislik uygulaması olup tüm mühendislik dallarını kapsamaktadır.

Metalürji ve malzeme mühendisliğinin kapsamı oldukça geniştir. Bilim insanları dünyanın dört bir tarafında farklı üretim yöntemleri ile; kompozit malzemeler, nano malzemeler, süper iletken malzemeler, organik malzemeler, elastomerler, biyo malzemeler, polimerik malzemeler ve endüstriyel seramik malzemeler vb. çeşitli alanlarda üstün özellikli malzemeler geliştirmek için araştırmalar yapmaktadırlar.

Günlük hayatta yaşamımızı kolaylaştırmak için kullandığımız hemen bütün teknolojik araçları oluşturan elemanların ana malzemeleri birbirinden farklı fiziksel, kimyasal, mekaniksel, termal, akustik vb özellikler taşır.

Her türlü araç, gereç ve cihaz parçalarına ait malzemelerin üretimi metalürji ve malzeme mühendisliğinin alanıdır.

Malzeme ve metalurji mühendisleri; gıda, sağlık, otomotiv, kimya, savunma, ağır sanayi, tekstil, biyoteknoloji, tarım, hayvancılık, inşaaat, enerji, haberleşme, havacılık ve uzay sanayi vb diğer sektörlerin ihtiyaç duyduğu üstün performanslı ürünlerin üretilmesi ve geliştirilmesi çalışmaları yaparlar. Mühendislik biliminin farklı alanlarından bölümlerin yer aldığı kitabımızda, birbirinden değerli hocaların güncel mühendislik araştırmaları yer almaktadır.

Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Alanında Farklı Yaklaşımlar Kitabının ortaya çıkmasına, değerli çalışmalarıyla katkı sağlayan kıymetli yazarlarımıza teşekkür ederiz.

Çalışmaların, gelecekteki çalışmalara ışık tutması ve mühendislik biliminin gelişimine katkı sağlaması en içten temennimizdir.

#### Editor

Doç. Dr. Nürettin AKÇAKALE

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER	5
CoCr Alaşımının Slm ile Üretim Parametrelerinin Mikroyapı Üzerine Etkisi	7
Mertcan KIRAÇ	7
İdris GÖKALP	7
Yasemin Yıldıran AVCU	7
Rıdvan YAMANOĞLU	7
Sentetik Atık Takviyeli Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) ve Polilaktik Asit'in (PLA) Akışkanlıklarındaki Değişimlerin İncelenmesi	21
Yılmaz KISMET	21

Dolgu Takviyeli Polietilen ve Polipropilenin Ekstrüzyon Sonrası	
Akışkanlıklarındaki Değişimlerin İncelenmesi	33
Yılmaz KISMET	33
Bakır ve Bakır Alaşımlarına Genel Bakış	49
Berkay GEÇGEL	49
Engin KOCAMAN	49
Fotokatalitik Kaplamalar	68
Oğuzhan AVCIATA	68
Cemalettin YAMAN	68
Katı Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve Katalitik Proseslerin Karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi	
Spektroskopisi (FTIR) Kullanımı	08
Ceyda BİLGİÇ1	08
Şafak BİLGİÇ1	08

## BÖLÜM I

## CoCr Alaşımının Slm ile Üretim Parametrelerinin Mikroyapı Üzerine Etkisi

## Mertcan KIRAÇ İdris GÖKALP Yasemin Yıldıran AVCU Rıdvan YAMANOĞLU

#### Giriş

Son yıllarda karmaşık şekilli parça üretimine imkân tanıyan eklemeli imalat (Eİ) yöntemleri dikkat çeker hale gelmiştir (Başçı & Yamanoğlu, 2019). Hızlı prototipleme olarak da bilinen eklemeli imalat yöntemlerinin uzay, havacılık, otomotiv gibi endüstriyel ve özellikle biyomedikal uygulamalardaki kullanımı giderek artmıştır (Gu ve ark., 2012). Döküm ve dövme gibi geleneksel üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında üretim sonrası talaş kaldırma, kaynak veya perçinleme gibi ikincil işlemlere ihtiyaç duyulmaması eklemeli imalat yöntemlerine olan ilginin artmasına neden olmuştur (Başçı & Yamanoğlu, 2022, Özer, 2020). Diğer yandan spesifik parça üretimi, tasarım serbestliği, kalıba ihtiyaç duyulmaması ve stok ihtiyacının olmaması gibi avantajlar günümüzde Eİ teknolojilerini geleneksel üretim yöntemlerine üstün kılar hale getirmiştir. (Despeisse & Ford, 2015, Mellor, Hao & Zhang, 2014).

Eİ teknolojilerinde hammadde olarak genellikle malzemelerin toz formu kullanılmaktadır. Eİ teknolojisi toz halindeki malzemenin tabla üzerine serilmesi ve yüksek enerjili bir 1s1 kaynağı ile katman katman parçanın inşa edilmesine dayanan modern bir üretim sürecidir. (Praveena ve ark., 2022). Eİ seçici lazer sinterleme (SLS), elektron 151n ergitme (EBM) ve seçici lazer ergitme (SLM) gibi üretim yöntemlerini kapsamaktadır (Başçı & Yamanoğlu, 2022, Razavykia ve ark., 2020, Akyıldız ve ark., 2023). Spesifik ve karmaşık iç yapılara sahip parça üretimlerinde yaygın olarak SLM yöntemi kullanılmaktadır (Özer, 2020, Korkmaz ve ark., 2022). Üretimin hızlı ve boyutsal hassasiyetin daha yüksek olması SLM metodunu diğer Eİ yöntemlerinden ayırmıştır. SLM metodu ile en vaygın üretilen malzemelerden bazıları; Inconel, titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarıdır. (Poyraz & Kuşhan, 2017, Yamanoğlu, Bahador & Kondoh, 2021, Yap ve ark., 2015, Gökalp ve ark., 2023). El yöntemleri ile malzeme üretimi için üretim parametrelerinin optimzasyonu kritik bir öneme sahip olmuştur (Poyraz & Kuşhan, 2017). SLM ile eklemeli imalata yönelik parça üretiminde proses optimizasyonu için daha çok LED (Lazer Enerji Yoğunluğu, P/v.h.d) değerinin belirlenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Lazer gücü P [W], tarama hızı v [mm s<sup>-1</sup>], lazer taraması arasındaki mesafe h [mm] ve katman kalınlığı d [mm] gibi dört ana parametre hacim enerjisi olarak da adlandırılan [J.mm-<sup>3</sup>] değerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır. LED değerinin yoğunlaştırma süreciyle doğrudan ilişkili olduğu, yoğunluk ve gözeneklilik oranı gibi değerlerin belirlenmesinde kritik bir öneme sahip olduğu bilinmektedir (Kusuma ve ark., 2017, Aboulkhair ve ark., 2014).

Bu çalışmada eklemeli imalat yöntemlerinden SLM metodu ile üretilen CoCr alaşımlarında farklı üretim parametrelerinin yoğunluk ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir. Üretilen CoCr alaşımlarının mikroyapısal karakterizasyonu yapılarak LED değerinin etkisi detaylı bir şekilde irdelenmiştir.

### Deneysel Çalışma

Bu çalışmada Tablo 1'de verilen CoCr alaşımı kullanılmıştır. CoCr alaşımı toz formunda temin edilmiş ve ilk olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 6060) ile incelenmiştir. Şekil 1'de yer alan SEM görüntüsü hem şekil hem de boyut olarak SLM yöntemine uygun gözükmektedir.

Element	Со	Cr	Мо	С	Ni	Fe	Mn	Si
%	Kalan	27,0- 30	5-7	<0,35	<0,50	<0,75	<1	<1

Tablo 1. CoCr alaşımının kimyasal kompozisyonu



Şekil 1. CoCr tozunun SEM görüntüsü

Şekil 1'de yer alan CoCr alaşım tozlarından numuneler Enavision marka ERMAKSAN firması tarafından geliştirilen SLM cihazında üretilmiştir. Üretim için numune ölçüleri 10x10x30mm olarak belirlenmiştir (Şekil 2). Üretim sonrasında ilk olarak numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Ardından numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. 320, 600, 1000 ve 2500 grid SiC zımparalama işlemlerinden sonra numuneler dağlama işlemi sırasıyla 9 $\mu$  ve 3 $\mu$ elmas solüsyonları ile parlatılmıştır. Numuneler 60 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10 ml HCl çözeltisinde 8V ve 45 s süre elektrolitik olarak dağlanmıştır. Mikroyapıların görüntülenmesi için Olympus BX41M-LED marka optik mikroskop kullanılmıştır.





Çalışmada kullanılan alaşımın kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Tozların SEM ile incelenmesi sırasında EDX analizi yapılarak sonuçlar teyit edilmiştir (Şekil 3). SEM görüntülerinden tozların yüzey karakteristikleri ve mikroyapıları da net bir şekilde anlaşılabilmektedir. Tozların üretim sürecinde oksitlenmediği görülmüştür. Yüzeylerin pürüzsüz ve mikroyapısı izlenebilen tozlar yüksek saflıkta olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3. CoCr tozunun SEM görüntüsü ve EDX analizi

CoCr alaşım tozları Tablo 2'de verilen parametrelere göre SLM yöntemi ile üretilmiştir. Lazer gücü sabit tutulurken (350 W) lazer tarama hızı değiştirilmiş (450-125 mm/s) ve değişen LED değerleri belirlenmiştir.

Numune No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Lazer Gücü (W)	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Lazer Tarama Hızı (mm/s)	450	400	350	300	250	200	175	150	125
LED Değeri (J/mm)	0,78	0,88	1,00	1,17	1,40	1,75	2,00	2,33	2,80

Tablo 2. CoCr alaşımının SLM ile üretiminde kullanılan parametreleri

Tablo 2'de verilen üretim parametrelerine göre doğal olarak en düşük LED değeri (0,78 j/mm) 1 numaralı numuneye ait iken en yüksek LED değeri (2,80 J/mm) 9 numaralı numuneye ait olmuştur. Tozların katman kalınlığı ise 30 µm olarak seçilmiştir. LED değerleri numunelerin yoğunlukları üzerinde etkin rol oynamaktadır. Tablo 3'de numunelerin farklı LED değerine göre elde edilen yoğunlukları verilmiştir. Diğer yandan yoğunlukların net bir şekilde anlaşılabilmesi için yoğunluk değerleri Şekil 4'te gösterildiği gibi grafik haline getirilmiştir.

Numun e	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Relatif Yoğunlu k (%)	99,9 7	99,9 5	99,9 5	99,9 6	99,7 0	99,4 5	99,3 4	98,2 4	98,9 3

Tablo 3. SLM metodu ile üretilen numunelerin yoğunluk değerleri

Şekil 4'te %99,97 ile en yüksek yoğunluk değerinin 1 nolu numuneye ait olduğu görülmektedir. Buna rağmen 6 nolu numunenin LED değerinden sonra yoğunlukta hafif azalma görülmektedir. Artan LED değeri ile malzeme derinliklerine doğru etkileşim artmakta, tekrar ergime ve katılaşma süreçleri nedeniyle mikroyapıda gözenekler oluşmaya başlamaktadır. SLM yönteminin doğası gereği hızlı ergime ve katılaşma mikroyapıdaki çözünmüş gaz oranını doğrudan etkilemektedir. Yüksek tarama hızlarında hızlı ergime ve katılaşma meydana geldiğinden dolayı yapı içerisinde çözünmüş gaz oranı düşük seviyede kalmaktadır. Ancak diğer yandan düşük tarama hızlarında ise katılaşmanın gecikmesi ile yapı içerisinde çözünmüş gaz birikmektedir (Snell ve ark., 2020). Biriken çözünmüş gaz poroziteye neden olmaktadır. Bundan dolayı diğer numunelerde de görüldüğü gibi yoğunluk değerlerinde azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4. SLM metodu ile üretilen numunelerin yoğunluk değerleri



Şekil 5. SLM metodu ile üretilen numunelerin parlatılmış konumdaki optik mikroskop görüntüleri

Üretim parametrelerinin yoğunluk ve mikroyapıya etkisi sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da parlatılmış ve dağlanmış konumdaki optik mikroskop görüntülerinde ortaya konmuştur. 0,78 LED değeri ile en yüksek yoğunluğa sahip 1 nolu numunenin olduğu görülmektedir. Diğer yandan 2, 3 ve 4 nolu numunelerinde yüksek yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir. 1,40 ve üzerindeki LED değeri ve 250 mm/s ve altındaki tarama hızlarında üretilen numunelerde boyutta porozitelerin olustuğu görülmektedir. Bu makro porozitelerin oluşması doğrudan yapı içerisindeki çözünmüş kaynaklanmaktadır. Eklemeli gazlardan imalat vöntemleri geleneksel üretim yöntemlerine göre her ne kadar üstün bir performans sergilemiş olsa da özelikle SLM metodunda karşılaşılan en büyük kusurlardan biri de gözenekliliktir (Liu ve ark., 2022).



Şekil 6. SLM metodu ile üretilen numunelerin dağlanmış konumdaki optik mikroskop görüntüleri

SLM metodu ile üretilen numunelerde LED değerinden dolayı füzyon eksikliği (lack of fusion) ve anahtar deliği (keyhole) gözenekliliği gibi üretim kusurları ile karşılaşılmaktadır. Füzyon eksikliği düşük veya yetersiz LED değerinden kaynaklanırken gözenekliliği ise yüksek LED anahtar deliği değerinden kaynaklanmaktadır (Shi ve ark., 2020). Bu çalışmamızda en belirgin kusurun anahtar deliği gözenekliliği olduğu tespit edilmiştir. Yani 1,40 ve üzerindeki lazer gücü yüksek enerji yoğunluğuna neden olmuştur. Dolayısıyla hızlı ergime ve katılaşma sonrasında oluşan gaz kabarcıkları yüzeyin hemen altında sıkışmıştır ve gözenekli bir oluşmasına neden olmuştur. Kavitasyon olarak yapının da adlandırılan bu kusur malzemelerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Üretim kusurlarının bir diğer kaynağı olan tarama hızında ise genellikle buharlaşma ve sıçrama nedeniyle kusurlar meydana gelmektedir.



Şekil 7. SLM metodu ile üretilen en yoğun(1 nolu, a,c) ve en düşük yoğunluktaki (8 nolu, b,d) numunelerin parlatılmış ve dağlanmış konumdaki optik mikroskop görüntüleri

SLM CoCr alaşımlarında üretim parametrelerinin mikroyapıya etkisinin net bir şekilde ortaya konması için Şekil 7'de sırasıyla en yüksek ve en düşük yoğunluktaki 1 ve 8 nolu numuneler karşılaştırılmıştır. Tablo 2'de 1 ve 8 nolu numunelerin sırasıyla 0,78 ve 2,33 LED değerinde üretildiği gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Sekil 7 a ve c en yüksek yoğunluktaki 1 nolu numuneyi ifade ederken Şekil 7 b ve d en düşük yoğunluktaki 8 nolu numuneyi temsil etmektedir. 1 nolu numune 450 mm/s ile en yüksek tarama hızı ile üretilirken 8 nolu numune ise 150 mm/s tarama hızı ile üretilmiştir. SLM metodu katman katman hızlı ergime ve katılaşma prensibine dayandığı için yüksek tarama hızında üretilen 1 nolu numunede az oranda gözeneklilik meydana gelmiştir. Yüksek tarama hızı yapı içerisinde çözünmüş gaz birikimini engelleyerek yüksek yoğunlukta numune üretimine doğrudan etki etmiştir. Shrestha ve ark. SLM metodu ile numune üretiminde üretim parametrelerinin mikroyapı üzerine etkisini araştırmışlardır. Sırasıyla 175, 200, 250 ve 300 mm/s hızlarında üretimleri gerçekleştirilmiştir. numune tarama Mikroyapısal karakterizasyonu sonucunda en düşük porozite oranının 300 mm/s hızında üretilen numunede olduğu görülmüştür (Shrestha & Chou, 2020). 8 nolu numunede ise 150 mm/s gibi düşük tarama hızı yavaş katılaşmaya ve dolayısıyla yapı içerisinde çözünmüş gazın birikmesine neden olmuştur. Anahtar deliği olarak da adlandırılan keyhole gözenekliliği yapı içerisinde bir kusur olarak karşımıza çıkmıştır.

## SONUÇ

CoCr tozundan SLM metodu ile farklı üretim parametrelerinde numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim parametrelerinin mikroyapı ve yoğunluğa etkisi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir;

• 9 adet olarak gerçekleştirilen numunelerden 1 nolu numunenin 350 W lazer gücü, 450 mm/s tarama hızı ve 0,78 LED değeri ile en yoğun numune olduğu görülmüştür. Diğer yandan 1,40 ve üzerindeki LED değerlerinde mikroyapıda çözünmüş gazın birikmesinden dolayı yoğunluk azalmıştır.

- SLM metodunda yaygın olarak füzyon eksikliği ve çözünmüş gazın birikmesinden dolayı keyhole olarak adlandırılan anahtar deliği gözenekliliği gibi kusurlar tespit edilmiştir.
- Füzyon eksikliği kusuru düşük LED değerinde meydana gelirken, anahtar deliği kusuru ise daha çok yüksek LED değerinde üretilen numunelerde görülmüştür.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No: SAYEM 121D015).

#### KAYNAKÇA

Aboulkhair, N. T., Everitt, N. M., Ashcroft, I., & Tuck, C. (2014). Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting. *Additive manufacturing*, *1*, 77-86.

Akyıldız, Y., S, Serdar., Kaya, O. F., & Yamanoğlu, R. (2023). Ultrasonik Atomizasyon: Toz Üretiminde Alternatif Bir Yol. İmalat Teknolojileri Ve Uygulamaları, 4(2), 81-91.

Başcı, U. G., & Yamanoğlu, R. (2019). Eklemeli metal imalat teknolojileri için metal tozu üretim yöntemleri. *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli: Imascon.

Başcı, Ü. G., & Yamanoğlu, R. (2021). Yeni Nesil Üretim Teknolojisi: Fdm İle Eklemeli İmalat. *International Journal Of 3d Printing Technologies And Digital Industry*, 5(2), 339-352.

Başcı, Ü. G., & Yamanoğlu, R. (2022). Havuz Fotopolimerizasyonu (Hfp) İle Eklemeli İmalat. *Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, *10*(2), 914-928.

Gökalp, İ., Kıraç, M., Avcu, E., & Yamanoğlu, R., (2023). Dental Uygulamalarda Kullanılan CoCr Alaşımının Tribolojik Özeliklerinin İncelenmesi. *Doğa ve Mühendislik Bilimlerinde Güncel Tartışmalar 12* (s.114-123). Ankara: Bidge 2023.

Korkmaz, M. E., Gupta, M. K., Robak, G., Moj, K., Krolczyk, G. M., & Kuntoğlu, M. (2022). Development of lattice structure with selective laser melting process: A state of the art on properties, future trends and challenges. *Journal of Manufacturing Processes*, *81*, 1040-1063.

Kusuma, C., Ahmed, S. H., Mian, A., & Srinivasan, R. (2017). Effect of laser power and scan speed on melt pool characteristics of commercially pure titanium (CP-Ti). *Journal of Materials Engineering and Performance*, *26*, 3560-3568.

Kruth J.P., Wang X., Laoui T., & Froyen L., (2003). Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, 23(4), 357-371.

Liu, B., Fang, G., Lei, L., & Yan, X. (2022). Predicting the porosity defects in selective laser melting (SLM) by molten pool geometry. *International Journal of Mechanical Sciences*, 228, 107478.

Mellor, S., Hao, L., & Zhang, D. (2014). Additive manufacturing: A framework for implementation. *International journal of production economics*, *149*, 194-201.

Özer, G. (2020). Eklemeli üretim teknolojileri üzerine bir derleme. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 606-621.

Poyraz, Ö., & Kuşhan, M. C. (2017). Metallerin lazer katmanlı imalatında farklı proses parametrelerin etkisinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(2), 729-742.

Praveena, B. A., Lokesh, N., Buradi, A., Santhosh, N., Praveena, B. L., & Vignesh, R. (2022). A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential. *Materials Today: Proceedings*, *52*, 1309-1313.

Razavykia, A., Brusa, E., Delprete, C., & Yavari, R. (2020). An overview of additive manufacturing technologies—a review to technical synthesis in numerical study of selective laser melting. *Materials*, *13*(17), 3895.

Shi, J., Ma, S., Wei, S., Best, J. P., Stolpe, M., Beckmann, A., & Markert, B. (2020). 3D pore structure characterization and hardness in a powder bed fusion-processed fully amorphous Zr-based bulk metallic glass. *Materials Characterization*, *162*, 110178.

Shrestha, S., & Chou, K. (2021). An investigation into melting modes in selective laser melting of Inconel 625 powder: single track geometry and porosity. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *114*(11-12), 3255-3267.

Snell, R., Tammas-Williams, S., Chechik, L., Lyle, A., Hernández-Nava, E., Boig, C., & Todd, I. (2020). Methods for rapid pore classification in metal additive manufacturing. *Jom*, *72*, 101-109.

Tonelli, L., Fortunato, A., & Ceschini, L. (2020). CoCr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): Effect of Laser Energy Density on microstructure, surface morphology, and hardness. *Journal of Manufacturing Processes*, *52*, 106-119.

Yamanoğlu, R. (2011). Atomizasyon teknikleri ile toz üretimi, sinterlenmesi ve karakterizasyonu. *Koceli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.* 

Yap, C. Y., Chua, C. K., Dong, Z. L., Liu, Z. H., Zhang, D. Q., Loh, L. E., & Sing, S. L. (2015). Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied physics reviews*, 2(4).

Yilmaz O., & Ugla A2016A., (2016). Microstructure characterization of SS308LSi components manufactured by GTAW based additive manufacturing: shaped metal deposition using pulsed current arc, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 89 (1), 13-25.

## BÖLÜM II

## Sentetik Atık Takviyeli Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) ve Polilaktik Asit'in (PLA) Akışkanlıklarındaki Değişimlerin İncelenmesi

#### Yılmaz KISMET

#### GİRİŞ

Dış ortamda kullanılan malzemeler başta olmak üzere özellikle metal ve metal alaşımlı malzemelerin oksidasyona uğramaları nedeniyle yüzeylerinde deforasyonlar ve paslanmalar meydana gelebilmektedir. Oksijen ile metalin reaksiyona girmesi neticesinde metal-oksit formu oluşmakta ve zamanla malzeme çürümektedir. Bu nedenle bu tür malzemelerin yüzeylerinin çeşitli malzemeler kullanılarak farklı kaplama teknikleri ile kaplanmaları gerekmektedir (Nannetti, 2009; Goldschmidt ve Streitberger, 2002; Nannetti, 2004).

En yaygın kaplama yöntemlerinden olan ıslan boya ile kaplama tekniklerinde son yıllarda uzaklaşılmış olup günümüzde

daha çok elektrostatik toz boya kaplama teknolojisi ön plana çıkmaktadır (Pietschmann, 2003; Petermann, 1999). Islak boya ile yüzeyi kaplanacak olan malzemelerde istenilen incelikte film tabakası elde etmek zordur. Aynı zamanda ıslak boya çözücü erken bozulmalar için yüzeyde daha meydana icerdiği gelebilmektedir. Toz boya ise çözücü içermemekte ve en karmaşık geometriye sahip yüzeylerin dahi istenilen incelikte film tabakası ile kaplanmasını mümkün kılmaktadır. Toz boya olarak en yaygın kullanılan boyalar termoset karakterde toz boyalar olup bu boya grubunda ise polyester, hybrit ve poliüretan sistemler ön plana çıkmaktadır (Knappe, vd., 2001; Lee, vd., 2003; Kısmet, 2012). Toz boyaların uygulama neticesinde önemli ölçüde atık oluşmaktadır. Bu atık oluşumu ortalama olarak her bir uygulamada kullanılan malzemenin %15'i civarındadır. Bu atıkların değerlendirilmesi son derece önemlidir. Aksi takdirde bu atılar yüksek sıcaklılarda yakılmakta ve atmosfere karbon salınımı meydana gelmektedir (K1smet, 2015; K1smet 2016; Ravve, 2000).

Termoplastikler, polimerlerin önemli en grubunu oluşturmaktadırlar. Hem ticari hem de mühendislik termoplastikleri yaygın bir kullanıma sahip olup kolay bulunabilir olmaları, ucuz ve kolay işlenebilir olmaları nedeniyle bu malzemeleri cazip hale getirmektedir (Kaiser, 2011). Basit ev aletlerinden uzay-havacılık ve sanavine bircok teknolojik üründe kadar önemli savunma termoplastik matrisli malzemelere termoplastik ve rastlanılabilmektedir (Eyerer, vd., 2012). Birçok açıdan avantajlı olan termoplastiklerden parça üretiminde karşılaşılan akışkanlık problemleri üreticiler açısından problem oluşturabilmektedir (Luo, vd., 2013). Özellikle termoplastik matrisli bir malzeme üretilmek kullanılan dolgu maddesine istenildiğinde bağlı olarak termoplastiğin akışkanlığında önemli ölçüde azalma olabilmektedir. Bu durun üretimde parça kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Özellikle ekstrüzyon ve plastik enjeksiyon ile üretimde parçanın kalıptan ayrılamaması, parça bütünlüğünün sağlanamaması ve açıdan zayıf parça dolayısıyla mekanik üretilmesi gibi olumsuzluklar oluşabilmektedir. Bu durumun ortadan kaldırılması için farklı birçok organik, inorganik dolgu maddesi ya da additifler kullanılmaktadır (Sergio, vd., 2012; Wilczynski, 2016; Gaska, vd., 2017).

Bu çalışmada da elektrostatik toz boya atıkları hem ABS de hem de PLA da dolgu maddesi olarak kullanılarak her iki termoplastiğin akışkanlıkları ve yoğunlukları üzerine olan etkileri belirlenmiştir.

#### MATERYAL ve METOT Materyal

Yapılan bu çalışmada termoplastik olarak darbe dayanımı yüksek ve kolay işlenebilen akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve 3D vazıcılarda filament olarak kullanılan polilaktik asit (PLA) calışılmıştır. Bu termoplastiklerde dolgu maddesi olarak ise toz boya atıkları kullanılmıştır. Bu atıklar termoset karakterde olup en yaygın olarak kullanılan epoksi, epoksi/polyester (hibrit) ve poliüretan sistemlerinin uygulanması neticesinde oluşan atıklardır. Bu atık matris malzemeler ile karıştırılarak boyalar deneyler gerçekleştirilirken epoksi sistem: toz boya-1 (TB-1), epoksi/polyester sistem; toz boya-2 (TB-2) ve poliüretan sistem atıkları; toz boya-3 (TB-3) olarak kodlanmıştır.

#### Eriyik Akış Analizi

Bu analiz için öncelikle hem ABS hem de PLA ile her üç toz boya atığı ayrı ayrı mekanik olarak karıştırıldı. Karışımlar 6 ila 8 g olacak şekilde hazırlandı. Her bir toz boya atığının akrilonitril bütadien stiren (ABS) matris malzeme içerisindeki ağırlıkça oranı %5, %10 ve %20 olacak şekilde hazırlanırken polilaktik asit (PLA) içerisinde ise her bir toz boya atığı ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 oranlarında karıştırıldı.

Oluşturulan bu karışımlar ayrı ayrı Munzur Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Polimer Teknolojileri Laboratuvarında bulunan Şekil 1'deki "JPT EQUIPMANT" marka "XRL-400A" model cihaza dökülerek deneyler gerçekleştirildi.



Şekil 1: (MFI) Eriyik Akış İndex Cihazı

Akrilonitril bütadien stiren (ABS) için gerçekleştirilen deneylerde cihaz sıcaklığı 190 <sup>o</sup>C ve uygulama ağırlığı 2,16 kg olarak tatbik edildi. Saf ABS dışında ABS'nin her üç toz boya atığı ile gerçekleştirilen bütün karışımlarında aynı parametreler kullanıldı. PLA matrisli karışımlarda ise deney sıcaklığı 210 <sup>o</sup>C ve uygulama ağırlığı 2,16 kg olacak şekilde analizler gerçekleştirildi. Bütün deneylerde kesme süresi 20 saniye olarak ayarlandı ve DIN ISO 1133 normlarına uygun olacak şekilde gerçekleştirildi.



#### Şekil 2: MFI cihazının besleme bölgesi

Deney icin hazırlanan matris dolgu karısımları Sekil 2'de belirtilen cihazın besleme kısmında içeri doğru bir piston vasıtası ile yerleştirildi. Hali hazırda istenilen sıcaklık değerine ulaşmış olan cihazın ısıtıcı haznesi içerisinde matris dolgu karışımı yaklaşık olarak 5 dakika bekletildi ve daha sonra pistonun üstüne deneyde kullanılması gereken yükleme için ağırlıklar yerleştirildi. Cihazın içerisinde viskoz hale gelmiş olan karışım uygulanan ağılığında etkisi ile cihazın alt kısmında bulunan memeden akmaya zorlandı. Deney pistonun üzerinde işaretli olan 30 mm'lik bir aralıkta gerçekleşti ve bu aralıkta akan malzemeler her 20 saniyede bir kesilerek parcalar elde edildi. Bu parcalar daha sonra bir hassas terazide tartılarak ağırlıkları belirlendi ve ortalama ağırlık hesaplanarak cihazın dijital panosunda ilgili kısma girildi. Cihaza daha önceden kesme süresi, sıcaklık ve uygulama ağırlığı parametreleri de tanımlandığı için cihaz ortalama ağırlık değerini de kullanarak 30 mm'lik ölcüm aralığında akan malzemenin hem kütlesel hem de hacimsel olarak akışkanlık değerlerini belirledi. hacimsel değerlerini Kütlesel ve akıskanlık birbirlerine oranladığımızda deneyde calısılan malzemenin yoğunluk değeri de belirlendi.

#### SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar grafikler ile aşağıda verilerek tartışılmıştır.



Şekil 3: Toz boya atık çeşidi ve oranına bağlı olarak ABS'nin kütlesek akış analizi.

Şekil 3'te kullanılan dolgu maddelerinin çeşidine ve karışım içerisindeki ağırlıkça oranlarına bağlı olarak ABS'nin eriyik akış indeksindeki değişim görülmektedir. Kütlesel akış indeksi üzerine her üç toz boya atığının da olumsuz etki ettiği yani ABS'nin akışkanlığının azaldığı görülmektedir. Saf ABS'nin 12,2 g/10dak. olan akışkanlığı özellikle epoksi/polyester yani TB-2 katkısı ile önemli ölçüde gerilemiş ve 6,98 g/10 dak. olarak ölçülmüştür. Dolgu takviyesi ile ABS'de akışkanlığın azalma eğilimi göstermesi özellikle ABS'nin amorf bir termoplastik olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4: Toz boya atık çeşidi ve oranına bağlı olarak ABS'nin hacimsel akış analizi.

Kütlesel akış analiz sonucuna benzer olarak Şekil 4'te belirtildiği gibi ABS'nin hacimsel akışkanlık değerlerinde de dolgu takviyesi ile azalma olduğu görülmektedir. Saf ABS'nin akışkanlığı 13,23 cm<sup>3</sup>/10dak. iken bu değer epoksi/polyester (TB-2) dolgu katkılı karışımlarda en düşük akış değerine gerileyerek 6,75 cm<sup>3</sup>/10dak. olarak ölçülmüştür.

ABS'nin akışkanlığında meydana gelen bu değişimler dışında dolgu takviyesi ile ABS'nin yoğunluğunda da önemli değişimler gerçekleşmiştir. ABS'nin saf halde yoğunluğu 0,93 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüş olup bu değer her üç dolgu takviyesi ile de artmaktadır. %20 dolgu içeren ABS karışımlarının yoğunlukları sırası ile 1,15 g/cm<sup>3</sup>, 1,03 g/cm<sup>3</sup> ve 1,08 g/cm<sup>3</sup> olarak tespit edilmiş olup en yoğun karışımın TB-1 ile belirtilen epoksi toz boya sistemine ait atıkların karıştırılması ile elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5: Toz boya atık çeşidi ve oranına bağlı olarak PLA'nin kütlesek akış analizi.

Şekil 5'te kullanılan toz boya çeşidi ve oranına bağlı olarak PLA'nın kütlesel akışkanlığındaki değişim görülmektedir. ABS'nin aksine PLA'nın akışkanlık değerlerinin dolgu takviyesi ile daha iyi olduğu görülmektedir. Akışkanlık değerlerinin ölçülebilir olması nedeniyle karışımda kullanılan dolgu miktarları ağırlıkça %30 oranlarına kadar uygulanabilmiş ve sonuç alınabilmiştir. Saf PLA'nın kütlesel akış değeri 13,8 g/10dak. iken bu değer özellikle ağırlıkça %30 poliüretan (TB-3) sisteme ait toz boya atığı ilavesi ile 19,2 g/10dak. olarak ölçülmüş ve akışkanlıkta yaklaşık olarak %50 artış gözlemlenmiştir. Sadece epoksi (TB-1) sisteme ait dolgu takvivesi akışkanlıkta bir miktar ile azalmanın olduğu görülmektedir.



Şekil 6: Toz boya atık çeşidi ve oranına bağlı olarak PLA'nin hacimsel akış analizi.

Şekil 6'da dolgu çeşidi ve miktarına bağlı olarak PLA'nın hacimsel olarak akışkanlığında meydana gelen değişimler görülmektedir. Saf PLA'nın hacimsel akışkanlık değeri 15,79 g/10 dak. iken bu değer sadece ağırlıkça %20 poliüretan takviyeli karışımlar dışında diğer karışım oranlarında azalmaktadır. Ağırlıkça %20 poliüretan toz boya atığı takviyeli PLA karışımlarında 17,29 g/10dak. iken oran %30 olunca 14,73 g/10dak. olarak ölçülmüştür.

Akışkanlık değerleri dışında PLA'nın yoğunluk değerlerinde de önemli değişimler gerçekleşmiştir. Saf PLA'nın yoğunluğu 0,88 g/cm<sup>3</sup> iken bu değer kullanılan her üç dolgu takviyesi ile artış göstermiştir. Ağırlıkça %30 dolgu içeren PLA karışımlarının yoğunlukları epoksi (TB-1), epoksi/polyester (TB-2) ve poliüretan (TB-3) sistemlerine ait dolgu takviyelerinde sırasıyla 1,19 g/cm<sup>3</sup>, 1,38 g/cm<sup>3</sup> ve 1,304 g/cm<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir.

#### SONUÇ

Yapılan çalışmada akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve polilaktik asitten (PLA) elde edilen filamentlerin atık toz boya takviyesi ile akışkanlıklarındaki ve yoğunluklarındaki değişimler incelenmiştir.

Yapılan eriyik akış deneyleri neticesinde amorf yapıdaki ABS'nin akışkanlığının her üç farklı sisteme ait toz boya takviyesi ile azaldığı belirlenmiştir. Hem kütlesel hem de hacimsel akışkanlığı azalan ABS'nin yoğunluğu ise artmıştır. PLA'nın ise özellikle kütlesel akışkanlığında artış meydana gelmiş olup bu artış poliüretan sisteme ait toz boya takviyesi ile %50 civarında gerçekleşmiştir. Diğer toz boya atıklarının takviyesi ile de PLA'nın akışkanlığı artmış olup hacimsel akışkanlık değerinde bir miktar azalma gözlemlenmiştir. ABS'de olduğu gibi PLA'nın da yoğunluğu kullanılan her üç dolgu maddesi ile artmıştır.

Termoplastiklerin akışkanlıklarının iyileştirilmesi özellikle ekstrüzyon ve plastik enejeksiyon ile üretimde, üretimin kolaylığı ve ürünün kalitesi üzerinde önemli etki sağlamaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan dolgu maddeleri ile PLA'nın akışkanlığında iyileşme olması faydalı bir gelişme iken ABS'nin akışkanlığına ise kullanılan dolgular olumsuz etki etmiştir. ABS'nin amorf yapıda olması akışkanlığın olumsuz etkilenmesine neden olarak gösterilebilir. Bu durumun ortadan kaldırılması yani dolgu takviyesi ile ABS'nin akışkanlığının olumsuz etkilenmemesi için matris ve dolgu arasında kayganlaştırıcı görevi görecek aditifler kullanılabilir.

#### Kaynakça

Nannetti, P. (2009). *Lack für Einsteiger*. (4nd ed) Germany: Vincentz Network.

Goldschmidt, A., Streitberger, H. (2002). *BASF-HandbuchLackiertechnik* (2nd ed). Germany: Vincentz Verlag.

Nanetti, P. (2004). *Lack von A bis Z*. (1nd ed). Germany: Vincentz Network.

Pietschmann, J. (2003). *Industrielle Pulverbeschichtung* (4nd ed). Germany: View&Sohn Verlag.

Petermann, M. (1999). *Herstellung von Pulverlacken durch Versprühen gashaltiger Schmelzen*. (1nd ed). Germany: Universitätsverlag von TF Nürnberg.

Knappe, S., Opfermann, J., Mohler, H., & Walter, H. (2001). *Thermische Analyse und Gerätetechnik*. Bayern: NETZSCH-Geratebau GmbH.

Lee, S. S., Koo, J. H., Lee, S. S., Chai, S. G., & Lim, J. C. (2003). Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 46, 266–272, Doi: 10.1016/S0300-9440(02)00197-2.

Kısmet, Y. (2012). Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten (1nd ed) Germany: Universitätsverlag der TU Berlin.

Kismet, Y. (2015). Effects of Hydrolyzed electrostatic powder coating wastes on fluidity and density of polyolefins. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 33(3), 377-383.

Kismet, Y. (2016). Investigation of the changes in melt flow indexes (MFI) and densities of polyamide 6 (PA6) and polyoxymethylene (POM) related with hydrolyzed powder coating waste amount. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22, 241-245, Doi: 10.5505/pajes.2015.98. Ravve, A. (2000). *Principles of Polymer Chemistry* (2nd ed) New York: Springer.

Kaiser, W. (2011). *Polyolefine, Kunststoffchemie für Ingenieure* (3nd ed) Münih: Carl Hanser Verlag.

Eyerer, P., Elsner P., & Hirth, T., *Kunststoffe und ihre Eigenschaften* (6nd ed) Berlin: Springer-Verlag.

Luo, X., Li, J., Feng, J., Xie, S., & Lin, X. (2013). Evaluation of distillers grains as fillers for low density polyethylene: mechanical, reological and thermal characterization. *Composites Science and Technology*, 89 (13), 175-179.

Sergio, D. C., Isabel, M. J., & Pimentel, R. L. E. (2012). Evaluation of the Influence of Testing Parameters on the Melt Flow Index of Thermoplastics. Polymer Testing, 45 (31), 1026-1030.

Wilczynski, K. J., Lewandowski, A., & Wilczynski, K. (2016). Experimental Study of Melting of Polymer Blends in a Starve Fed Single Screw Extruder. *Polymer Engineering and Science*, 56 (12), 1349-1356.

Gaska, K., Xu, X., Gubanski, S., & Kadar, R. (2017). Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process. *Polymers*, 9 (11), Doi:10.3390/polym9010011.

## **BÖLÜM III**

### Dolgu Takviyeli Polietilen ve Polipropilenin Ekstrüzyon Sonrası Akışkanlıklarındaki Değişimlerin İncelenmesi

#### Yılmaz KISMET

#### GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiye yönelik olarak alternatif malzemeler geliştirilmektedir. Bu noktada özellikle farklı kompozit malzemeler geliştirilerek teknolojik ürünler üretilebilmektedir. Metal, seramik ve polimer esaslı olarak geliştirilen kompozit malzemeler iki ya da daha fazla malzemenin makro düzeyde bir araya gelmesiyle elde edilmekte olup nem ve ısıl dirençleri yüksek malzemelerdir (Eyerer, vd., 2005; Kaiser, 2011).

Kompozit malzemelerde matris malzeme olarak genellikle kolay bulunabilir, kolay işlenebilir ve düşük maliyetli olması nedeniyle polimerler tercih edilmektedir (Kaiser, 2011). Doğal ve sentetik olarak elde edilebilen polimerler fiziksel yapılarına

termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak üce ayrılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan polimerlerden olan termoplastikler amorf ve kristal/yarı kristal yapıda olmak üzere ikiye ayrılırlar. Isıtıldıklarında yumuşayarak viskoz hale gelen ve soğutulduklarında sekillendirilebilen, tekrar katılasan termoplastikler bu sayede defalarca eritmek ve işlemek mümkün olmaktadır. Ticari ve mühendislik termoplastikleri olarak iki gruba ayrılan termoplastiklerden ticari olarak en yaygın kullanıma sahip olanları poliolefinler grubunun iki üyesi olan polietilen (PE) ve polipropilen (PP)'dir (Stoeckhert ve Woebcken, 1998; Michaeli, 2006).

kullanılarak Polimerizasyon sentez vöntemi etilen monomerinden polietilen, propen monomerinden ise polipropilen elde edilmekte olup her iki termoplastik de basit ev aletlerinden otomobil parçalarının üretimine kadar birçok alanda sıklıkla 2000). Üretilecek kullanılmaktadır (Ravve. olan parcanin ivilestirilmesi istenilen özelliğine uygun olacak sekilde bu termoplastiklere çeşitli dolgular takviye edilerek kompozitler geliştirilmektedir. Genellikle organik ya da inorganik olarak farklı birçok dolgu maddesi kullanılmaktadır (Detlef, 2006). Polietilen (PE) ve polipropilen (PP) esaslı kompozitlerden özellikle ekstrüzyon ve plastik enjeksiyon ile kalıplama teknikleri kullanılarak birçok ürün elde edilmektedir (Micusik, vd., 2006; Osman, vd., 2004). Her iki üretim tekniğinde de kullanılan malzemelerin akışkanlıkları son derece önemlidir. Malzeme akışkanlığı sadece üretimin seri ve sorunsuz gerçekleşmesinin dışında elde edilen ürünün kalitesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Her ne kadar saf halde her iki termoplastiğin de akışkanlık değerleri üretim açısından uygun olsa da bu termoplastiklere dolgu takviye edildiğinde akışkanlık değerleri değişmektedir. Özellikle doğal dolgu ya da inorganik yapıda kalsiyum karbonat türü dolgu maddeleri takviyelendirilince akıskanlık değerleri olumsuz etkilenmekte ve üretimde sorun oluşarak parça kalitesi düşmektedir (Wilczynski, vd., 2016; Lee, vd., 2003; Gaska, vd., 2017). Bu noktada üretim aşamasına geçilmeden önce mutlaka elde edilen karışımların eriyik akış analizlerinin yapılması gerekmektedir. Eriyik akış indeksi ile karışımların hem kütlesel hem de hacimsel olarak akışkanlık değerleri belirlenmekte ve daha sonra ektrüzyonda homojen karışım elde edilmesi için gereken sıcaklık değerleri ön görülebilmektedir (Sergio, vd., 2012; Kısmet, 2015; Luo, 2013). Elde edilen bu akışkanlık değerlerine göre ekstrüzyon makinasının sıcaklık ve vida devir sayıları ayarlanarak karışımlar homojen hale getirilmektedir. Ekstrüzyon ile üretimde tel çekme, profil çekme gibi işlemler yapılabilmekte ve aynı zamanda farklı üretim prosesleri için gerekli karışımlar oluşturulabilmektedir. Bu şekilde oluşturulan karışımlarında akışkanlıklarının yeterli olması üretim açısından son derece önemlidir.

Bu çalışmada ekstrüzyon prosesinin sentetik boya atıkları takviye edilmiş hem polietilende hem de polipropilenin akışkanlıklarına olan etkisi incelendi. Ekstrüzyon öncesi oluşturulan mekanik karışımların akışkanlıkları ile ekstrüzyon sonrası elde edilen homojen karışımların akışkanlıkları arasındaki değişimler grafiklerle tartışıldı.

#### MATERYAL ve METOT Materyal

Deneylerde kullanılan termoplastikler PETKİM firması tarafından üretilen I22-19T ürün numaralı alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), I668 ürün kodlu yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve EH-102 ürün numaralı polipropilen (PP)'dir. Bu termoplastiklerde dolgu maddesi olarak ise sentetik tinerde çözülerek jel hale getirilen alçak yoğunluklu polietilen ile toz boya karışımlarıdır. Dolgu maddesi içerisinde kullanılan alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) matris malzeme olarak kullanılan ile aynı ürün kodludur. Dolgu maddesindeki toz boyalar ise termoset yapıda olan üç farklı sisteme ait boya atıklarıdır.

#### Dolgu Maddesinin Hazırlanması

Sentetik atıklar hibrit (epoksi/polyester), poliüretan ve epoksi sistemlerine ait toz boyalarının malzeme yüzeyine kaplama neticesinde oluşan atıklardır. Bu atıklar ve AYPE ile üç farklı dolgu maddesi hazırlanarak ağrılıkça farklı oranlarda termoplastiklere ilave edilerek karışımlar hazırlandı. Öncelikle AYPE sentetik tiner içerisinde yaklaşık olarak 150 °C'de 15 dakika bekletilerek jel haline getirildi. Daha sonra toz boyalar ayrı ayrı bu jel içerisine dökülerek mekanik olarak karıştırıldı. Bu şekilde üç farklı dolgu maddesi hazırlandı ve bu dolgu maddeleri bir gün süre ile oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Nemi alınan malzemeler öğütülerek yaklaşık olarak 400-600 mikron büyüklüğünde toz tanesi haline getirildi.

#### Ekstrüzyonda Homojen Karışım ve Eriyik Akış Analizi

Akış analizleri hem matris dolgu malzemelerinin mekanik karışımları hem de ekstrüzyonda elde edilen homojen karışımları için ayrı ayrı gerçekleştirildi. Mekanik karışımlara ait akış analizleri için matris malzeme olarak kullanılan AYPE, YYPE ve PP ile dolgu maddeleri ayrı ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında karıştırıldı. Her bir karışımın ağırlığı yaklaşık olarak 6 ila 8 g arasında değismektedir. Elde edilen karısımların eriyik akıs indeksleri DIN ISO 1133 normlarına uygun olacak şekilde Munzur Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Polimer Teknolojileri Sekil Laboratuvarında bulunan 1' de gösterilen "JPT EQUIPMANT" marka "XRL-400A" model cihaza kullanılarak tespit edildi (Knappe, vd., 2001; K1smet, 2012).

	,	, ,,	11
	AYPE	YYPE	PP
Sıcaklık °C	190	190	230
Ağırlık (kg)	2,16	2,16	2,16
Kesme Süresi	20	20	20

Tablo 1: Eriyik akış indeksi için uygulanan deney parametreleri

Tablo 1'de belirtildiği gibi AYPE ve YYPE için deney sıcaklığı 190 °C ve uygulama ağırlığı 2,16 kg olarak tatbik edilirken
PP için ise 230 °C ve 2,16 kg olarak uygulandı. Her üç termoplastik için kesme süresi 20s olarak sabitlendi ve deney esnasında her 20 saniyede bir MFI cihazının meme kısmından akan malzeme kesildi.

Deneyler için hazırlanan karışımlar istenilen deney sıcaklığına ulaşan MFI cihazının besleme ağzından cihazın ısıtma haznesine döküldü ve geri akışı engellemek için Şekil 1'de gösterildiği gibi üzerine bir piston yerleştirildi. Isı etkisiyle viskoz hale gelen malzeme cihazın alt kısmında bulunan memeden akmaya başladı. Bu esnada pistonun üzerine önce 325 g ağırlığındaki ön yükleme daha sonra da 1875 g ana yükleme ağırlıkları yerleştirildi ve viskoz hale gelen malzeme cihazın alt kısmında bulunan silindirik kesitten akmaya zorlandı. Şekil 1'de piston üzerinde belirtilen ölçüm aralığında (30mm) deney gerçekleştirildiği ve bu aralık esnasında alt kısımdaki memeden akan malzeme her 20 saniyede bir kesildi. Kesilerek malzeme kabına düşen parçaların ağırlıkları hassas bir terazi kullanılarak belirlendi ve ortalama ağırlıkları alınarak cihazda ilgili yere veri girişi yapıldı. Bu şekilde hem kütlesel hem de hacimsel olarak ilgli karışıma ait akışkanlık değerleri belirlendi.



Şekil 1: (MFI) Eriyik Akış İndex Cihazı

Yukarıda gerçekleştirilen deneyler aynı şekilde ekstrüyondan geçirilen ve daha sonra kırılarak granül hale getirilen karısımlar icinde standartlara sekilde aynı uygun olacak gerçekleştirildi. Ekstrüzyonda homojen karışım elde etmek için önce her bir termoplastik ile dolgu maddeleri ayrı ayrı mekanik olarak karıştırıldı. Bu karışımlar içerisindeki dolgu maddesinin miktarı yine yukarıdaki deneyde olduğu gibi ağırlıkça %10'dan başlayarak %50'ye kadar ayarlandı. Hazırlanan bu homojen karışımlar Munzur Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Polimer Teknolojileri Laboratuvarında bulunan ve Şekil 2'de gösterilen ekstrüzyon cihazına dökülerek homojen hale getirildi.



Şekil 2: Homojen karışım hazırlamada kullanılan Ekstrüzyon makinası

Ekstrüzyon cihazı üç bölge ısıtma ve bir bölge kalıp ısıtmasına sahip tek vida ekstrüderdir. Karışımlar için ekstrüzyon cihazında uygulanan sıcaklık değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

~								
	1. bölge	2. bölge	3. bölge	Kalıp	Vida			
	(°C)	(°C)	(°C)	bölgesi	devri			
				(°C)	(rpm)			
AYPE+dolgu	125-145	130-	135-	145-155	5-15			
maddesi		150	150					
YYPE+dolgu	130-150	130-	135-	145-160	5-15			
maddesi		150	150					
PP+dolgu	130-145	130-	140-	150-155	5-15			
maddesi		150	150					

Tablo 2: Ekstrüzyon makinasının çalışma sıcaklıkları ve vida devir sayıları

Tablo'da belirtilen değerler kullanılarak oluşturulan karışımlar ekstrüzyon cihazının silindirik kesite sahip kalıp kısmında 3 mm çapında tel şeklinde akmak ve bir su havuzuna daldırılarak soğutulmaktadır. Daha sonra bu malzemeler freze başlığına sahip bir kırıcıdan geçirilerek 2 ila 3 mm büyüklüğünde granüller haline getirildi ve MFI analizleri gerçekleştirildi.

#### SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Hem mekanik karışımlara hem de ekstrüzyonda homojen olarak elde edilen karışımlara ait kütlesel akış analiz sonuçları grafikler ile açıklanmıştır.



Şekil 3: AYPE ve takviye elemanlarının mekanik karışımlarına ait akış analizi.

Şekil 3'te alçak yoğunluklu polietilenin (AYPE) kütlesel akışkanlığının kullanılan takviye elamanlarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Her üç takviye elemanı ile AYPE'nin karışımları mekanik olarak gerçekleştirilmiştir. Artan dolgu miktarına bağlı olarak AYPE'nin akışkanlığında artış görülmektedir. Saf AYPE'nin kütlesel akış indeksi 16,2 g/10dak. iken bu değer ağırlıkça %30 hibrit ve poliüretan takviyeli karışımlarda 19 g/10dak üzerine çıkmıştır. Takviye elamnı olarak epoksi toz boya atığı içeren karışımlarda ise 18 g/10dak. değerinin üzerine çıktığı görülmektedir.



Şekil 4: AYPE ve takviye elemanlarının ekstrüzyon karışımlarına ait akış analizi.

Yukarıdaki grafikte ekstrüzyonda homojen karıştırılarak elde edilen AYPE ve toz boya atıklarına ait kütlesel akış analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre saf AYPE'nin 16,2 g/10dak. olan kütlesel akış değeri özellikle hibrit toz boya atığı kullanılarak hazırlanan takviye elemanının etkisi ile artış göstermiştir. Bu artış ağırlıkça %30 dolgu içeren karışımlarda 17,3 g/10dak. değerine ulaşmıştır. Poliüretan toz boya atığı içeren takviye elemanı ile AYPE'nin akışkanlığı ağırlıkça %20 dolgu içeren karışım oranına kadar her ne kadar biraz artış gösterse de daha sonra azalarak saf AYPE'nin akışkanlığına yakın değerlerde kalmıştır. Epoksi toz boya atığı içeren takviye elemanı ile de akışkanlıkta bir miktar azalma meydana gelmiştir.



Şekil 5: YYPE ve takviye elemanlarının mekanik karışımlarına ait akış analizi.

Toz boya atığı içeren takviye elemanları ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) karışımlarına ait mekanik karışımların eriyik akış indeksleri (MFI) Şekil 5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre her üç takviye elemanının da YYPE'nin akışkanlığına olumlu etki ettiği görülmektedir. Saf YYPE'nin eriyik akış indeksi 4,32 g/10dak. iken bu değer ağırlıkça %50 takviye içeren karışımlarda sırasıyla 6,83 g/10dak. , 6,38 g/10dak. ve 5,91 g/10dak. olarak ölçülmüştür. Her üç takviye elemanı ile YYPE'nin akışkanlığında neredeyse %50 civarında bir artış gerçekleşmiştir.



Şekil 6: YYPE ve takviye elemanlarının ekstrüzyon karışımlarına ait akış analizi.

Ekstrüyonda elde edilen homojen karışımlara ait eriyik akış indeks sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında toz boya atığı ihtiva eden her iç takviye elamanı ile YYPE'nin akışkanlığında bir miktar artış meydana gelmiştir. Özellikle hibrit toz boya atığı içeren takviye elemanlarının karışımlarda kullanılması ile diğer takviye elemanlarına göre daha belirgin bir artış meydana gelmiş fakat bu artış mekanik karışımda gerçekleşen artışların neredeyse yarısı kadar olmuştur. Saf YYPE'nin 4,32 g/10dak. olan akış indeksi ağırlıkça %50 dolgu içeren karışımlarda 5,23 g/10dak. , 4,8 g/10dak. ve 4,31 g/10dak. olarak belirlenmiştir.



Şekil 7: PP ve takviye elemanlarının mekanik karışımlarına ait akış analizi.

Şekil 7'de takviye elamanı ve polipropilenin (PP) mekanik karışımlarına ait kütlesel akış indeksleri verilmiştir. Her üç toz boya atığı içeren takviye elemanı da PP'nin akışkanlığını arttırmıştır. Bu artış özellikle poliüretan ve hibrit toz boya atığı içeren takviye elamanları ve PP karısımlarında neredeyse %50 civarında gerçekleşmiştir. Saf PP'nin kütlesel akışkanlığı 7,86 g/10dak. iken bu değer ağırlıkça %50 poliüretan toz boya atığı ihtiva eden takviye karıstırılması ile g/10dak. değerine elamanı 13.38 kadar yükselmiştir. Ağırlıkça %50 hibrit ve epoksi toz boya atığı ihtiva eden takviye elamanı PP karışımlarının akış indeksleri ise sırasıyla 13,13 g/10dak. ve 11,6 g/10dak. olarak ölçülmüştür.



Şekil 8: PP ve takviye elemanlarının ekstrüzyon karışımlarına ait akış analizi.

Ekstrüzyonda homojen hale getirilen PP ve takviye elamanı karışımlarına ait eriyik akış indeks sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Mekanik karışım sonrası yapılan MFI analiz sonuçlarında olduğu kadar karışımların akışkanlıklarında önemli ölçüde iyileşmeler olmasa da epoksi toz boya içeren takviye elemanı dışındaki takviye elamanlarının kullanımı ile ufak artışlar gözlemlenmiştir. Özellikle ağırlıkça %30 hibrit sisteme ait toz boya atığı kullanılarak geliştirilen takviye elamanı ve PP karışımlarının akışkanlık indeksi 9,11 g/10dak. olarak ölçülmüşütür.

Yukarıdaki grafikler kullanılan matris malzeme özelinde kendi içerisinde karşılaştırıldığında ekstrüzyon öncesi hazırlanan mekanik karışımların kütlesel akış analizlerinin kullanılan her üç takviye elemanın karışım içerisinde artan oranları ile yükseldiği görülmektedir. Buna karşın ekstrüzyon sonrası elde edilen karışımların ise MFI sonuçlarında ise benzer şekilde sürekli bir atış olmadığı hatta matris olarak kullanılan AYPE karışımlarında toz boya çeşidine bağlı olarak azalmaların olduğu görülmektedir. Bunun nedeni takviye elemanı içerisinde yer alan toz boya atıklarının termoset karakterde olmalarıdır. Yani bir defa ısıl işlem gördükten sonra sertleşerek viskoz davranış göstermemeleridir denilebilir. Mekanik karışımlara ait akış analizinin gerçekleştirildiği deney sıcaklığı 190 °C olup bu sıcaklıkta toz boyalar düşük viskoz davranış göstermektedirler. Çünkü termoset karakterdeki toz boyaların fırınlanma sıcaklıkları 130 ila 220 °C arasında değişmektedir. Takviye elemanı içerisindeki toz boya atıklarının göstermiş oldukları bu viskoz davranış nedeniyle mekanik karışım sonrası gerceklestirilen akıs analizi ile akıskanlıklardaki artıslar açıklanabilir. Fakat diğer taraftan ekstrüzyonda ısıl işlem uygulanarak matris malzemeler ile karıştırılan takviye elemanlarının içerisindeki toz boyalar ısıl işlem nedeniyle viskoz davranış göstermekte ve akabinde sertlesmektedir. Bu nedenle ekstrüzvon sonrası elde edilen karışımların MFI analizleri yapılırken deneyin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda tekrar viskoz davranış göstermeleri beklenmemektedir. Bu durum ekstrüzyon sonrası elde edilen karışımların MFI analizlerindeki değişimi açıklamaktadır.

#### SONUÇ

Yapılan deneylerde toz boya atığı içeren takviye elamanları hazırlandı ve bu takviye elamanları ağırlıkça farklı oranlarda hem mekanik hem de ekstrüzyonda homojen olarak polietilen ve polipropilen ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışımların kütlesek akış indeksler çıkarıldı ve değişimler incelendi.

Her üç toz boya atığı kullanılarak geliştirilen takviye maddeleri hem polietilenin hem de polipropilenin akışkanlıkları üzerinde olumlu etkiler yarattığı tespit edildi. Özellikle mekanik olarak hazırlanan matris ve takviye elamanı karışımlarına ait akışkanlık değerlerinin ekstrüzyon sonrası elde edilen karışımların akışkanlıklarına göre daha olumlu etki ettiği ortaya konuldu. Kullanılan matris malzeme özelinde kendi içerisinde karşılaştırıldığında ekstrüzyon öncesi hazırlanan mekanik karışımların kütlesel akış analizlerinin kullanılan her üç takviye elemanın karışım içerisinde oranları ile yükseldiği artan görülmektedir. Buna karşın ekstrüzyon sonrası elde edilen karısımların ise MFI sonuclarında ise benzer sekilde sürekli bir atıs olmadığı hatta matris olarak kullanılan AYPE karışımlarında toz boya cesidine bağlı olarak bir miktar azalmaların olduğu görülmektedir. Bunun nedeni takviye elemanı içerisinde yer alan toz boya atıklarının termoset karakterde olmasıdır. Yani bir defa ısıl işlem gördükten sonra sertleşerek viskoz davranış özelliklerini kaybetmeleridir denilebilir. Mekanik karışımlara ait akış analizinin gerçekleştirildiği deney sıcaklığı 190 °C ve 230 °C olup bu sıcaklıkta toz boyalar düşük viskoz davranış göstermektedirler. Çünkü termoset karakterdeki toz boyaların fırınlanma sıcaklıkları 130 ila 240 °C arasında değişmektedir. Takviye elemanı içerisindeki toz boya atıklarının göstermiş oldukları bu viskoz davranış nedeniyle karısım gerçekleştirilen akıs mekanik sonrası analizi ile akışkanlıklardaki artışlar açıklanabilir. Fakat diğer taraftan ekstrüzyonda 1s1l işlem uygulanarak matris malzemeler ile karıstırılan takviye elemanlarının icerisindeki toz boyalar ısıl islem nedeniyle viskoz davranış göstermekte ve akabinde sertleşmektedir. Bu nedenle ekstrüzyon sonrası elde edilen karışımların MFI analizleri yapılırken deneyin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda tekrar davranış göstermeleri beklenmemektedir. Bu durum viskoz ekstrüzvon sonrası elde edilen karısımların MFI analizlerindeki değişimi açıklamaktadır.

#### Kaynakça

Eyerer, P., Elsner P., & Hirth, T. (2005). *Kunststoffe und ihre Eigenschaften* (6nd ed). Berlin: Springer-Verlag.

Kaiser, W. (2011). *Polyolefine, Kunststoffchemie für Ingenieure* (3nd ed). Münih: Carl Hanser Verlag

Stoeckhert, K., Woebcken, W. (1998). *Kunststoffen, Kunststoff-Lexikon* (9nd ed). Wien: Carl Hanser Verlag.

Michaeli W. (2006). Verarbeitungsverfahren für die Kunststoffe, Einführung in die Kunststoffverarbeitung (5nd ed). Wien: Hanser Verlag.

Ravve, A. (2000). *Principles of Polymer Chemistry* (2nd ed). New York: Springer.

Detlef, G. (2006). *Füllstoffe* (2nd ed). Hannover: Vincentz Network GmbH KG

Micusik M., Omastova M., Nogellova Z., Fedorko P., Olejinkova K., Trchova M., Chodak I. (2006). Effect of crosslinking on the properties of composites based on LDPE and conducting organic filler. *European Polymer Jaurnal*, 42(10), 2379-2388.

Osman M.A., Atallah A., Suter U.W. (2004). Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites. *Polymer*, 45(4), 1177-1183.

Wilczynski, K. J., Lewandowski, A., & Wilczynski, K. (2016). Experimental Study of Melting of Polymer Blends in a Starve Fed Single Screw Extruder. *Polymer Engineering and Science*, 56 (12), 1349-1356.

Lee, S. S., Koo, J. H., Lee, S. S., Chai, S. G., & Lim, J. C. (2003). Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 46, 266–272, Doi: 10.1016/S0300-9440(02)00197-2.

Gaska, K., Xu, X., Gubanski, S., & Kadar, R. (2017). Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process. *Polymers*, 9 (11), Doi:10.3390/polym9010011.

Sergio, D. C., Isabel, M. J., & Pimentel, R. L. E. (2012). Evaluation of the Influence of Testing Parameters on the Melt Flow Index of Thermoplastics. Polymer Testing, 45 (31), 1026-1030.

Kismet, Y. (2015). Effects of Hydrolyzed electrostatic powder coating wastes on fluidity and density of polyolefins. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 33(3), 377-383.

Luo, X., Li, J., Feng, J., Xie, S., & Lin, X. (2013). Evaluation of distillers grains as fillers for low density polyethylene: mechanical, reological and thermal characterization. *Composites Science and Technology*, 89 (13), 175-179.

Knappe, S., Opfermann, J., Mohler, H., & Walter, H. (2001). *Thermische Analyse und Gerätetechnik*. Bayern: NETZSCH-Geratebau GmbH.

Kısmet, Y. (2012). Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten (1nd ed) Germany: Universitätsverlag der TU Berlin.

# **BÖLÜM IV**

#### Bakır ve Bakır Alaşımlarına Genel Bakış

# Berkay GEÇGEL<sup>1</sup> Engin KOCAMAN<sup>2</sup>

#### Bakırın Tarihi

Bakır, geçmişi tam olarak bilinmemekle birlikte yaklaşık 10000 yıl öncesine dayanan bir tarihi olduğu tahmin edilmektedir. Bakır insanoğlu tarafından kullanılan en eski metaldir. Tarihte Sümerliler, Roma İmparatorluğu, Mısır, Yunan, Hindistan, İspanya, İran ve Çin gibi birçok uygarlık tarafından hem dekoratif hem de çeşitli el aletlerinin yapımında kullanıldığı bilinmektedir. Bakır adının antik çağda Yunanistan'a bakır tedarikinin gerçekleştirildiği Kıbrıs adasından geldiği düşünülmektedir. Roma ve Akdeniz'de bulunan diğer ülkeler önceleri bakıra 'Kıbrıs Cevheri' (aes cyprium) olarak tanımlamış zaman içerisinde Cuprum adı verilmiştir. Bakır

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanoteknoloji Mühendisliği, Zonguldak, Türkiye

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye

kelimesinin kökenini de buradan gelmektedir. Bakır alaşımının kullanımı neredeyse insanlık tarihi kadar eskidir. Bakırın tarihte ilk kullanımına ait emarelere Anadolu'da rastlanmaktadır. Anadolu'da M.Ö. 8000-7000'li yıllara dayandığı tespit edilmiştir. İran'da M.Ö. döneme ait bakır biblolar bulunmustur. Yine Orta Doğu'nun farklı bölgelerinde bakırın kullanımı 7-8. yüzyıla yıllara dayanırken Sahure'de bulunan Ölüm Tapınağı'nda MÖ 2500'lü yıllara ait olduğu tahmin edilen 400 m uzunluğunda bir bakır borunun su iletiminde kullanıldığı tahmin edilmektedir (Davis, 2001; Stevens & Weed, 1908). Bakır yumuşak bir metal olduğu için silah ve ağır işlerde kullanıma uygun bir metal değildi. Bu sebeple daha çok dekoratif amaçlı kullanılmıştır (Hill, 1996). Bakırın dövülerek sertleştirilebildiğini Anadolu'da yaşayan insanlar tarafından M.Ö. yaklaşık 7000'de keşfedilmiştir ve tarihte ilk Çayönü tepesinde dövülerek sertleştirilen bakır metallere rastlanmıştır. Yine bilinen ilk bakır izabesi Çayönü tepesi ve Ergani bölgesinde bulunmuştur (M.Ö. 6500-4000) (Ehsani & Yazıcı, 2016). Bakırın dövülerek sertleştirilmesi bakır metalini sertleştirirken aynı zamanda kırılganlığını artırmaktadır. Bu sebeple bakırın bu şekilde teknik olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bakırın alasımlandırılması ile bakıra göre oldukça sert olan bronz adında bir metalin keşfine neden olmuştur. Bölgesel olarak tarihi farklılık göstermekle birlikte bronzun keşfi Bronz Çağı'nın başlamasına neden oldu. Anadolu'da Bronz (Tunç) Çağı'nın M.Ö. 3700-3300 yılları arasında başladığı tahmin edilmektedir. Kalay ile alaşımlı bakırın ilk kez dökümü de muhtemelen MÖ 2500 civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bronzun keşfinden sonra bir bakır-çinko alaşımı olan pirinç M.Ö. 300 yıllarında Romalılar tarafından Anadolu'da üretilmistir. Pirinc, Antik Yunan ve Roma döneminde kişisel takılar ve dekoratif metal kullanılmıştır. Bakır ve alasımlarından üretilen esvaların malzemelerin günümüze kadar çok iyi şartlarda taşınabilmesi bakırın ve alaşımlarının sahip olduğu iyi korozyon direncinden kaynaklanmaktadır. Bu durum eski tarihlerde kullanılan eşyaların günümüze kadar taşınmasına yardımcı olmuştur (Davis, 2001; Ehsani & Yazıcı, 2016; Stevens & Weed, 1908).

#### Bakırın Özellikleri ve Bakırın Eldesi

Saf halde kırmızımsı bir renge sahip olan bakıra çinko ilavesi sarımsı bir renk kazandırırken nikel ilavesi gümüş rengine dönüştürmektedir. Ergime sıcaklığı 1083 °C olan bakırın yoğunluğu 8.9 gr/cm<sup>3</sup>'tür. Yani demire göre yoğunluğu daha düşük fakat alüminyuma göre yoğunluğu yaklaşık 3 kat daha fazladır. Yüzey merkezli kübik (YMK) sahip, atom ağırlığı 63.54 ve atom numarası 29'dur (Kesici, 2006). Bakırın 1sı ve elektrik iletkenliği oldukça iyidir. Elektrik ve 1sı iletkenliği alüminyumdan 1.5 kat daha fazladır fakat gümüşten daha azdır. Bakır içerisine ilave edilen alaşım elementleri ile 1s1 ve elektrik iletimi zayıflamaktadır Bakır oldukça kararlı bir metal olup ancak sülfürik ve nitrik asitler gibi asitlerde çözünebilir. (Barberá, Farré & Lagarda, 2003; Ellingsen, Møller & Aaseth, 2015; Konen & Fintov, 2012). Tablo 1'de bakır metalinin özellikleri birçok uygulama için bakıra alternatif olabilecek metallerin saf halleri ile karşılaştırılmıştır. Verilerden de anlaşılacağı üzere bakır metali saf halde verilen metaller içerisinde en iyi özelliklere sahip metal değildir. Fakat malzeme yapı-performansözellik parametreleri dikkate alındığında oldukça rekabetçi bir metal olduğu anlaşılmaktadır (Ay, Çelik & Çelik, 2000; Berns, 2008; Kah, Vimalraj, Martikainen & Suoranta, 2015; Smith & Fickett, 1995).

		, ,			
Özellik	Birim	Cu	Al	Fe	Ag
Yoğunluk	(gr/cm <sup>3</sup> )	8.9	2.71	7,87	10.49
Ergime Sıcaklığı	(°C)	1083	660	1538	961
Sertlik	(HV)	105	58	150	25
Çekme	$(N/mm^2)$	200-250	50-70	450-600	140-170
Mukavemeti					
Elektriksel	(Ώ <sup>-1</sup> *	29*10 <sup>5</sup>	33.3*10 <sup>5</sup>	$0.031*10^{5}$	$2.8*10^{5}$
İletkenlik	cm <sup>-1</sup> )				
Termal iletkenlik	(W/mK)	390	226	80-85	430
Termal genleşme	$(/^{\circ}C.10^{6})$	17	24	12	18.9
kat.					

Tablo 1. Bakırın Bazı Özelliklerinin Alüminyum ve Demir ile Karşılaştırılması

Birleşik Devletler Jeoloji Kurumu'na göre yer kürede toplam 5600 mt bakır rezervi olduğu tahmin edilmektedir. Bu bakırlar geneli oksitli veya sülfürlü formda bulunmaktadır (Pietrzyk & Tora, 2018). Doğada en çok rastlanan bakır cevherleri sülfürlü halde kalkoprit (CuFeS<sub>2</sub>), kovellin (CuS), Kalkozin (Cu<sub>2</sub>S), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) ve oksitli formda krizokol (CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O), malahit (CuCo<sub>3</sub>.Cu(OH<sub>2</sub>)) formunda bulunmaktadır. Dünya'da bakır eldesinin yaklaşık %80'lik kısmının Cu-Fe-S esaslı cevherlerden elde edildiği bilinmektedir (Dimitrijević, Kostov, Tasić & Milosević, 2009). Bakırın birincil olarak üretimi yani cevherden eldesi bakır cevherinin pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerden geçirilmesi ile gerçekleştirilir (Chen & ark., 2019). Yöntemin seçimi genellikle bakır cevherindeki tenör miktarına bağlıdır. Yüksek tenör içeriğine sahip Cu-Fe-S esaslı cevherin sulu çözeltilerden eldesi zor olduğu için Dünya'da bakır üretiminin yaklaşık %80'lik kısmı pirometalurjik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Lu, Tikana, Herrmann, Ma & Jia, 2022).

Hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik yöntem kullanılarak bakır eldesine yer altından çıkarılan cevherin kırma, öğütme, eleme gibi ön işlemlerden geçirilmesi ile başlanır (S. K. Haldar, 2018). Pirometalurjik yöntem ergitmeye dayalı bir yöntemdir. Kırılıp öğütülen bakır cevheri çok düşük tenör içeriğinden dolayı pirometalurjik bir yöntem ile üretimi ekonomik değildir. Bu sebeple pirometalurjik yöntem ile bakır üretiminde öncelikle cevherin köpük flantasyonu adı verilen bir yöntem ile zenginleştirilmesi gerçekleştirilir. Köpük flantasyonunda bakır mineralleri havuz içerisinde bir yağ kullanılarak hidrofobik hale getirilir ve akabinde sisteme üflenen hava ile kabarcıklara tutunan bakır mineralinin yüzeye çıkması sağlanır. Bu sayede yüzeyde bakır içeriği yaklaşık %25-30 civarında olan bir konsantre elde edilir (Temur, 2003). Sonrasında kavurma işlemine tabi tutularak sülfürlü diğer istenmeyen empüritelerin oksitlenerek sistemden ve ucurulması gerçeklestirilir. Bu islem sonrası ergitme fırınına alınan bakır silika (SiO<sub>2</sub>) ve kok ilave edilerek ergitilir. Bu aşama sonunda yaklaşık %45-70 bakır içeren bir mat elde edilir. Sonrasında tekrar bir fırına alınarak mat bakır içerisine hava üflenir kükürt ve diğer empüriteler uçurularak %99 saflıkta blister bakır denilen ham bakıra dönüştürülür. Bakır son olarak elektrolizi prosesine alınır. Blister bakır anot olarak dökülür ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CuSO<sub>4</sub> içeren sulu çözelti içerisine yerleştirilir. Katot olarak ise ince bir bakır saç kullanılır. Elektroliz işleminin sonunda katot plaka yüzeyinde %99.999 saflıkta bakır biriktirilir (Beşe, 2017; Moskalyk & Alfantazi, 2003).

Hidrometalurjik yöntemde ekseriyetle oksitli veya hem oksitli hem de sülfür içeren cevherden bakır eldesi gerçekleştirilir. Bu yöntemde ilk olarak sülfürik asit içerisinde oksitli ve sülfürlü minerallerin liç edilmesi ile başlamaktadır. Liç işlemi sonunda bakır asit çözeltisi içerisinde çözünür. Sonrasında bu çözelti içerisine ilave edilen reaktif organikler (LIX, KELEX) ile bakır katyonlarının bu organik fazlara bağlanması sağlanır. Akabinde bakırca zengin hale gelen organik faz kuvvetli bir asit çözeltisi ile muamele ettirilerek bakırın sulu faza geçişi sağlanır. Elde edilen elektrolit çözeltisi içerisinde katodik indirgeme yapılarak %99.99 saflıkta bakır elde gerçekleştirilir (Beşe, 2017).

Bakırın pirometalurjik ve hidrometalurjik olarak birincil üretiminin yanında hurda bakırın elektrik ark fırın, üstten üflemeli döner fırın gibi bir fırın içerisine ergitilmesi esasına dayanan ikincil üretim yöntemleri de bulunmaktadır. Günümüzde bakırın birincil üretiminden ziyade ikincil üretimine olan ilgi daha fazladır. Bunun en büyük nedenlerinden biri birincil üretim ile elde edilen rafine bakırın ciddi çevresel etkilerinin, insan toksisitesi ve küresel ısınmaya olan etkisinin fazla olmasıdır. Bu faktörlerin dolaylı olarak getirdiği ekonomik sorunlarda birincil üretimi dezavantajlı hale getirmektedir. Öyle ki ikincil üretim ile elde edilen bakırın birincil bakıra göre %65 oranında daha düşük sera gazı salınımına neden olduğu ve çevresel etkilerinin 1/8'i kadar olduğu tespit edilmiştir. 2019 verilerine göre Dünya'da kullanılan bakırın %86.3'ü birincil üretim iken %13.7'lik kısmını ikincil bakır üretimi olusturmaktadır. Her ne kadar veriler birincil bakır üretiminin yüksek olduğunu gösterse de yakın gelecekte bu oranların ikincil bakır üretiminin lehine değişeceği öngörülmektedir (Chen & ark., 2019; Rivera, Guzmán, Jara & Lagos, 2021; J. Zhang, Tian, Chen, Geng & Wilson, 2022).

### Bakır ve Alaşımlarının Sınıflandırılması

Bakır ve alaşımlarının sınıflandırılması üretim yöntemi, alaşım bileşimi gibi çeşitli şekillerde yapılabilmektedir. Alaşım bileşimine göre yapılan sınıflandırma genel olarak en kabul gören sınıflandırmadır. Fakat alaşım bileşimleri arasında keskin farklar olmadığı için bazen bakır alaşımlarının bu sınıflandırma içerisinde konumlandırılmasını zorlaştırmaktadır. Öte yandan bakır alaşımları bakır, yüksek bakır alaşımları, nikel gümüş, özel alaşımlar, prinç alaşımları ve bronz alaşımları olarak ayrılmaktadır. Şekil 1'de bakırın genel sınıflandırılması şematik olarak verilmiştir.

## Bakır

Bakırın ve alaşımlarının sınıflandırılmasında en az %99.3 bakır içeriğe sahip metal bakır olarak sınıflandırılmaktadır. Bakır metali alaşımsız halde yumuşak bir malzemedir. Bu sebeple metalik olarak kullanımı kısıtlıdır. Fakat özellikle yüksek ısı ve elektrik iletimi istenen uygulamalarda tercih edilmektedir (Collini, 2012; Kutz, 2015). Bakır içerisine ilave edilen alaşım elementleri ile diğer bakır çeşitleri elde edilir.

### Yüksek Bakır Alaşımları

Yüksek bakır alaşımları, bakır metali içerisine eser miktarda yapılan alaşım elementi ilavesi ile elde edilir. Yüksek bakırlı alaşımlarda alaşım elementi miktarı %5'i geçmemektedir ve birkaç alaşım elementi bulunur (Koçak, 2022).Bilindiği üzere bakır içerisine ilave edilen alaşım elementi bakırın ısı ve elektrik iletkenliğini azaltmaktadır. Bu sebeple yüksek bakır alaşımları elektrik ve ısı iletimi istenen yerlerde tercih edilmektedir.



Şekil 1. Bakır ve Alaşımlarının Sınıflandırılması Nikel Gümüş (Cu-Zn-Ni) Alaşımları

Bu alaşımlar bakırın %27'ye kadar çinko ve %18'e kadar nikel içeren bir alaşım grubudur. Nikel gümüşlerin diğer belirgin özelliği korozyon dirençlerinin iyi olması, iyi aşınma direnci sahip olmaları şeklinde sıralanabilir. Endüstride belirtilen bu özelliklere yönelik uygulamalarda tercih edilmektedir. Ayrıca gümüşün ihtiva etmesi bakımında bu alaşımların biyomedikal araç ve gereçlerde kullanımı bulunmakta ve giderek artacağı öngörülmektedir.

## Özel Alaşımlar

Özel bakır alaşımları, bakırın standart alaşımlarından farklı olarak işlenebilirlik, korozyon direnci veya aşınma gibi belirgin bir özelliğini ön plana çıkartmak için tasarlanan alaşım grubudur. Bakırın çok sayıda alaşım elementi ile yaptığı alaşımlar bu grup içerisinde yer almaktadır. Aşağıda bakır özel alaşımlar sınıfına giren üyeleri verilmiştir;

- Bakır-Nikel-Krom alaşımı:
- Bakır-Berilyum alaşımı:

- Bakır-Silisyum alaşımı:
- Bakır-Çinko alaşımı:
- Bakır-Kobalt alaşımı:
- Bakır-Molibden alaşımı:
- Bakır-Magnezyum alaşımı:
- Bakır-Civa alaşımı:
- Bakır-Niyobyum alaşımı:
- Bakır-Vanadyum alaşımı:
- Bakır-Tungsten alaşımı:
- Bakır-Gümüş alaşımı:
- Bakır-Platinyum alaşımı:
- Bakır-Paladyum alaşımı:
- Bakır-Alüminyum-Silisyum alaşımı

Bakırın özel alaşımlar grubu adında da anlaşılacağı üzere özel uygulamalara yönelik geliştirilen alaşım grubudur. Örneğin bakır içerisine ilave edilen nikel korozyon ve aşınma direncini artırmaktadır, krom benzer şekilde bakırın dayanımı artırır. Bu sebeple Cu-Ni-Cr alaşımları yüksek dayanım gerektiren uygulamalar için geliştirilmiştir. Silisyumun ise bakırın korozyon direncini artırdığı bilinmektedir. Bu sebeple bakır-silisyum alaşımları yüksek korozyon istenen yerlerde tercih edilmektedir. Bu alaşım gurubu için özel uygulamalar yönelik ısmarlama olarak gerçekleştirilen alaşım gurubudur. Bu durum alaşım gurubunun oldukça geniş bir kullanım alanı bulmasına neden olmaktadır.

### Pirinç Alaşımları (Cu-Zn)

Bakırın %40'a kadar çinko içeren alaşımlarına pirinç denilmektedir. Pirinçler sarı renklerinden dolayı daha çok dekoratif amaçlı kullanılmaktadır. Bununla birlikte iyi korozyon direncine sahip olan pirinçlerin otomotiv ve gemicilik sanayinde valf, bağlantı elemanı, vana, pervane, müzik aletleri, gibi birçok alanda kullanımı görmekteyiz. (Davis, 2001; Poirson, Dépincé & Petiot, 2007) Pirinç alaşımlarının başlıca avantajları Tablo 2'de verilmiştir (Yazan, 2014). Pirinç alaşımları döküme elverişli ve özellikle işlenebilirlik kabiliyetleri yüksek olan alaşımlardır. Geri dönüşümü mümkün olan pirinç alaşımlarının sızdırmazlık ve korozyon özellikleri sebebiyle vana ve rekor gibi yerlerde sıklıkla tercih edilmektedir (Kaya, 2018). Bununla birlikte en dikkat çekici özelliklerinden biri ise pirinç alaşımlarının kıvılcım çıkartmamalarıdır. Bu özellikleri pirinç ve alaşımlarını madencilik, alev sızdırmazlık istenen maden, patlayıcı ve yanıcı ortamlarda kullanımına imkan sağlamaktadır.

Üstün işlenme özelliği	İyi elektrik ve ısı iletkenliği		
Tekrar kullanılabilirlik	Kolay kaynak olabilme		
Kolay dövülebilirlik	Kıvılcım çıkarmama		
Değişik şekil ve ebatlarda temin kolaylığı	Aşınma dayanımı		
Özelliklerini 200°C'nin altında	Güneş ışığı ile renk değiştirmemesi		
Uygun maliyet	İyi mukavemet özellikleri		
İyi korozyon dayanımı			

Tablo 1. Prinç Alaşımının Başlıca Avantajları (Yazan, 2014)

> Alfa Pirinçler: Alfa pirinçler mikroyapısal özelliklerine göre sınıflandırılan bir pirinç grubudur. Alfa pirinclerin mikroyapısında α-fazı bulunmaktadır. Katılaşma şartlarına bağlı olarak eser miktarda  $\beta$  fazı da içerebilir (Borggren & Selleby, 2003). Alfa pirinç nispeten sünek bir yapıdadır ve oda sıcaklığında kolayca soğuk olarak işlenebilir. Sıcak döküm, kaynaklı imalat ve ekstrüzyon gibi yöntemler ile üretime uygundur. Ancak bu alaşımların üretim sürecinde gerilmeli korozyon çatlağı oluşabilmektedir. Bu durumun giderilmesi için gerilim giderme tavlaması yapılması önerilmektedir. Alfa pirinclerin deniz suyunda veya CO<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> iceren ortamlarda kullanılmaları durumunda çinkosuzlaşma oluşabilmektedir. Cinkosuzlasmanın engellenmesi için arsenik, kalay veya edilmesi önerilmektedir. antimon ilave Bu ilaveler çinkosuzlaşmayı önler ve su, asit, alkali gibi ortamlarda korozyon direncini iyileştirir (Francis, 2010; Zeren, 2019).

- Kızıl pirinçler: Kızıl pirinçler, % 90 Cu ve % 10 Zn oranında çinko içermektedir. Alfa pirinçlerin aksine çinkosuzlaşma riski kızıl pirinçlerde oldukça düşüktür. Süs eşyası, boya kutuları, perçin ve vida olarak kullanımı yaygındır. (Koçak, 2022; Yazan, 2014)
- Alfa-Beta Pirinçler: Bu pirinç çeşidi %54 ile %62 arasında bakır içeren alaşımlardır. Bu alaşımların mikroyapısında alfa ve beta fazları bir arada bulunmaktadır (Geçmen, 2015; Şentürk, 2007).
- Yüksek Mukavemetli Pirinçler: Yüksek mukavemetli pirinçler mekanik özellikleri ve korozyon dayanımını artırmak için, çeşitli alaşım elementlerin eklenmesiyle elde edilen pirinç alaşımlarıdır (Geçmen, 2015; Koçak, 2022; Yazan, 2014).

#### Bronz Alaşımları

Bronz, bakır içerisine kalay gibi çesitli alasım elementlerinin ilavesi ile elde edilmektedir. Bronz, bakırdan daha sert olmasında rağmen daha kolay ergimekte ve dökülebilirlik kabiliyeti oldukça yüksektir. Bronz, malzeme mühendisliği açısından kritik bir malzemedir ve oldukça spesifik alanlarda kullanımına rastlanmaktadır. Bu alanlara örnek olarak, kendinden kaymalı yataklar, hidrolik piston ve piston gömlekleri, vidalar, dişli parçaları gibi mekanik parçalar verilebilir. Ayrıca, elektrikli araçları kontak parçaları, düşük voltajlı elektrik makinaların rotor ve stator parçaları gibi elektrik-elektronik uvgulamalar icin de kullanılabilmektedir. Havacılık ve uzay sanayinde valf, rekor, yatak malzemesi olarak kullanılmaktadır (Kocaman, 2023). Gemi endüstrisinde ise yüksek korozyon direncine sahip olmalarından dolayı bircok parçada tercih edilmektedir. Ayrıca, nano teknolojide de bronzun önemi vardır. Örneğin, bronz nano partiküllerinin antibakteriyel özellikleri kullanılarak sağlık sektöründe kullanılabilmektedir (Oğuz, 1990; Taze, 2022; Top, 2020). Pirinç alaşımlarının olduğu gibi bronz içerisine ilave edilen alaşım elementleri ile farklı yapı ve özellikle bronz çeşitleri ortaya çıkmıştır. Bunlar;

- Fosfor Bronzları (Cu-Sn): Bu bronz çeşidi kalay bronzu olarak da bilinmektedir. %11'e kadar kalay ve %0.35'e kadar fosfor içermektedirler. Fosfor bronzları kalay bronzlarına fosfor eklenerek oluşturduğu için ticari olarak "fosfor bronzları" olarak adlandırılmaktadır. Fosfor, kalay bronzlarının dökümü sırasında deokside edici olarak katıldığı için kalay bronzlarının özellikleri artırmaktadır (F.Smith, 2001).
- Manganez Bronzları (Cu-Mn): Manganez bronzları %3'e kadar manganez içermektedir. Yine bu bronz çeşidinde manganezin yanında çinko, alüminyum ve demir de bulunmaktadır. Korozyon direnci oldukça yüksek olan bu bronz çeşidini özellikle gemi endüstrisinde, pnömatik ve hidrolijk parçalarda, valf, pompa ve dişli olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.
- Nikel Bronzları (Cu-Ni): Bakır nikel bronzları kupronikel olarak da bilinmektedir. Bu bronz çeşidinde %2 ila %30 aralığında nikel bulunabilmektedir. Bakır-nikel bronzları özellikle tuzlu sularda korozyon karşı dirençli bir alaşımdır ve elektronik sanayi, gemi ekipmanları, pompa ve valf olarak kullanımı yaygındır.
- Silikon Bronzları (Cu-Si): Silikon bronzları %6'ya kadar silisyum içerebilmektedir. Bu bronz çeşidinde manganez, kalay, demir ve çinko gibi diğer alaşım elementleri de bulunabilmektedir. Silikon bronz alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemeti sağlayan alaşımlardır ve geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmektedir. Silikon bronz alaşımlar, ayrıca yüksek korozyon direnci ile özellikle sualtı uygulamaları için uygun bir seçenektir (Gangwar, Bhat & Patnaik, 2017; Kulczyk & ark., 2012; M. Zhang, Zhang, Du, Zhang & Lei, 2021)

Alüminyum bronzları (Cu-Al): Alüminyum bronzları %6 ile %12 arasında alüminyum içeren Cu-Al alaşımlarıdır. Alüminyum bronzları içerisinde demir, nikel, manganez ve silisyum da bulunabilmektedir. Alüminyum bronzlar oldukça iyi mekanik özelliklere sahiptir. Mekanik özellikleri alaşımda bulunan alüminyum miktarına bağlıdır ve bu Alüminyum miktarının artması alaşımda sertliği artırır fakat sünekliliği azaltmaktadır (Konen & Fintov, 2012). Yine alüminyum bronzları içerisine mekanik özelliklerin geliştirilmesi için silisyum manganez ve nikel ilave edilebilmektedir (Demiral, 2005).

### Alüminyum Bronzları (Cu-Al)

Alüminyum bronzları, içlerinde % 4 ile % 12 arasında alüminyum, demir, mangan, nikel ve silisyum gibi ilave alaşım elementleri bulunan bakır alaşımlarıdır. Bu alaşımlar endüstriyel sekilde kullanılmaktadır. İçindeki yaygın alanda en katkı elemanlarına göre alüminyum bronzları farklı özellikler gösterirler. Örneğin, kalay bronzları yüksek dayanıklılık ve yüksek süneklilik gösterirken, mangan bronzları basınca dayanaklılık ve çok iyi mekanik özellikler göstermektedir. Bu alaşımların mekanik özellikleri kimyasal kompozisyonun kontrolü ve üretim metodu ile korunabilmektedir (Demiral, 2005). Alüminyuma %2 oranında ilave edilen silisyum bronzun korozyon direnci ve işlenebilirlik özelliklerini iyileştirmektedir. Bu bronz çeşidinde %8 alüminyuma kadar alfa ve %8-10 arasında alfa+beta fazından oluşan tek ve çift fazlı çeşitleri bulunabilmektedir (Metin, Ünal & Gören, 2022). Öte yandan tek fazlı alüminyum bronzların korozyon direnci daha yüksektir ve mukavemet özellikleri nedeniyle soğutma tüpleri, aşınmaya dayanıklı kazanlar, somun ve cıvatalarda kaplama olarak kullanılabilir (Dorin, Vahid & Lamb, 2018).

#### Genel değerlendirme

Bakır ve alaşımları tarihte medeniyetlerin gelişiminde büyük bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. Bakır ve bakır alaşımlarının tarihte bilinen en eski metal olduğu ve bakırın korozyon direnci sebebiyle bu duruma ait kanatları günümüze kadar taşıyabildiği görülmüştür. Öte bakır ve bakır alaşımları insanlık tarihi kadar eski olmasına rağmen günümüzde hala popülaritesini korumaktadır. Öyle ki bakırın modern dünyada çok çeşitli alanlarda kullanıldığını görmekteyiz (Davis, 2001; Feron, 2007). Bakır saf halde metalik olarak daha çok elektrik ve ısıl iletime yönelik yerlerde tercih edilmektedir. Bununla birlikte bakıra ilave edilen alasım elementleri gelistirilebilmektedir. ile özellikleri Nispeten ve pahali alternatiflerine göre voğunluğu bir miktar fazla olan bakırın yapıperformans-özellik kriterleri dikkate alındığında alternatiflerine göre avantajlı bir hale geçtiğini ve birçok alanda kendine kullanım alanı bulduğu görülmektedir. Tarihte daha çok dekoratif amaçlı kullanımı görülen bakır ve alaşımlarının günümüzde oldukça teknolojik alanlarda özellikle havacılık ve uzay sanayi, elektronik iletişim sistemleri, elektronik devreler, aktüatörler gibi uç örneklerinin olduğu görülmektedir. Özellikle alaşım elementleri ilavesi ile özellikleri önemli miktarda geliştirilebilen bakır ve alaşımlarının bulunduğu bu durum üzerine olan ilginin artmasına neden olmaktadır. Öte yandan bakır ve alaşımları üzerine gerçekleştirilen cesitli gelecek projeksiyonları da bu durumu öngörmektedir. Öyle ki bakır talebinin 2100 yılına kadar olan projeksiyonunda 3-21 katı kadar artacağı yapılan bir çalışma ile ortaya konulmuştur (Schipper & ark., 2018). Bu sebeple, henüz gelişimini ticari ve akademik olarak tamamlamadığını ve önümüzdeki sürecte de popüler olmaya devam edeceğini göstermektedir.

#### Kaynakça

Ay, İ., Çelik, S. & Çelik, İ. (2000). Comparison of Properities of Friction and Diffusion Welded Joints Made Between The Aluminium and Copper Bars. *Journal of Balikesir University Institute of Science and Technology*, 2(1), 88–102.

Barberá, R., Farré, R. & Lagarda, M. J. (2003). COPPER | Properties and Determination. B. B. T.-E. of F. S. and N. (Second E. Caballero (Ed.), (ss. 1634–1639). Oxford: Academic Press. doi:https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00297-2

Berns, H. (2008). Properties BT - Ferrous Materials: Steel and Cast Iron. H. Berns ve W. Theisen (Ed.), (ss. 77–121). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-540-71848-2\_4

Beşe, V. A. (2017). Bakır cüruflarından metallerin kazanılması. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2(1), 140–149.

Borggren, U. & Selleby, M. (2003). A thermodynamic database for special brass. *Journal of Phase Equilibria*, 24(2), 110–121. doi:10.1361/105497103770330721

Chen, J., Wang, Z., Wu, Y., Li, L., Li, B., Pan, D. ve Zuo, T. (2019). Environmental benefits of secondary copper from primary copper based on life cycle assessment in China. *Resources, Conservation and Recycling, 146, 35–44.* doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.020

Collini, L. (2012). *Copper alloys - early applications and current performance - enhancing processes*. InTech.

Davis, J. R. (2001). ASM Specialty Handbook ® Copper and Copper Alloys.

Demiral, M. (2005). *C95200 ve C95300 alüminyum* bronzlarının aşınma özelliklerinin incelenmesi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. Dimitrijević, M., Kostov, A., Tasić, V. & Milosević, N. (2009). Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. *Journal of Hazardous Materials*, *164*(2), 892–899. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.099

Dorin, T., Vahid, A. & Lamb, J. (2018). Aluminium Lithium Alloys. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy* içinde (ss. 387– 438). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-102063-0.00011-4

Ehsani, A. & Yazıcı, Y. E. (2016). Anadolu'da Bakır Madenciliği ve Kullanımının Kısa Tarihçesi. *MT Bilimsel*, 5(9), 43– 48.

Ellingsen, D. G., Møller, L. B. & Aaseth, J. (2015). Chapter 35 - Copper. G. F. Nordberg, B. A. Fowler & M. B. T.-H. on the T. of M. (Fourth E. Nordberg (Ed.), (ss. 765–786). San Diego: Academic Press. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00035-4

F.Smith, W. (2001). Mühendislik alaşımlarının yapı ve özellikleri 2 : Demir dışı alaşımlar.

Feron, D. (2007). Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater.

Francis, R. (Engineer). (2010). *The corrosion of copper and its alloys : a practical guide for engineers*. NACE International.

Gangwar, S., Bhat, I. K. & Patnaik, A. (2017). Tribological and Microstructure Examination of Environmental Waste (Marble Dust) Filled Silicon Bronze Alloy for Wear Resistant Applications. *Silicon*, *9*(2), 249–263. doi:10.1007/s12633-015-9401-9

Geçmen, İ. (2015). Alfa pirinç saçların sürtünme karıştırma kaynak özellikleri. Marmara Üniversitesi.

Haldar, S. K. (2018). Chapter 13 - Mineral Processing. S. K. B. T.-M. E. (Second E. Haldar (Ed.), (ss. 259–290). Elsevier. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814022-2.00013-7

Hill, D. (1996). A History of Engineering in Classical and Medieval Times (1. st.). New York NY: Routledge.

Kah, P., Vimalraj, C., Martikainen, J. & Suoranta, R. (2015). Factors influencing Al-Cu weld properties by intermetallic compound formation. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, *10*(1), 10. doi:10.1186/s40712-015-0037-8

Kaya, H. (2018). CuZn40Pb2'nin Elektriksel İletkenliği Üzerine Aşırı Plastik Deformasyonun Etkisi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *33*(3), 237–244. doi:https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.504730

Kesici, T. (2006). %70 Cu - %30 Zn pirinç alaşımlarında tav parametrelerinin derin çekilebilirliğe etkileri / The effect of the annealing parameters on deep drawing of the %70 Cu-%30 Zn brass alloys. Kırıkkale Üniversitesi.

Koçak, H. (2022). *Bakır alaşımları el kitabı* (5. Baskı.). İstanbul: Bolokur Yayıncılık.

Kocaman, E. (2023). Effect of Al5Ti1B and Al8B on the microstructure, wear and corrosion behavior of CuZn19Al6 bronze alloy. *Materials Today Communications*, *36*, 106551. doi:https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106551

Konen, R. & Fintov, S. (2012). Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures. *Copper Alloys - Early Applications and Current Performance - Enhancing Processes* içinde . InTech. doi:10.5772/39014

Kulczyk, M., Skiba, J., Przybysz, S., Pachla, W., Bazarnik, P. & Lewandowska, M. (2012). High strength silicon bronze (C65500) obtained by hydrostatic extrusion. *Archives of Metallurgy and Materials*, *57*(3), 859–862. doi:10.2478/v10172-012-0094-4

Kutz, M. (2015). *Mechanical Engineers' Handbook* (C. 1). Design. John Wiley & Sons, Inc.

Lu, T., Tikana, L., Herrmann, C., Ma, Y. & Jia, J. (2022). Environmental hotspot analysis of primary copper production in China and its future improvement potentials. *Journal of Cleaner Production*, 370, 133458. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133458

Metin, M., Ünal, M. & Gören, A. H. (2022). %3,5 NaCl Ortamında C95200 ve C95300 Alüminyum Bronzlarının Korozyon Davranışları. *Bilecik Seyh Edebali University Journal of Science*, 9(2), 939–966. doi:https://doi.org/10.35193/bseufbd.1134737

Moskalyk, R. R. & Alfantazi, A. M. (2003). Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering*, *16*(10), 893–919. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.002

Oğuz, B. (1990). *Demirdışı metaller kaynağı*. İstanbul: Oerlikon.

Pietrzyk, S. & Tora, B. (2018). Trends in global copper mining – a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 427(1), 12002. doi:10.1088/1757-899X/427/1/012002

Poirson, E., Dépincé, P. & Petiot, J.-F. (2007). User-centered design by genetic algorithms: Application to brass musical instrument optimization. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 20(4), 511–518. doi:https://doi.org/10.1016/j.engappai.2006.09.002

Rivera, N., Guzmán, J. I., Jara, J. J. & Lagos, G. (2021). Evaluation of econometric models of secondary refined copper supply. *Resources Policy*, 73, 102170. doi:https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102170

Schipper, B. W., Lin, H.-C., Meloni, M. A., Wansleeben, K., Heijungs, R. & Van der Voet, E. (2018). Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resources, Conservation* and *Recycling*, *132*, 28–36. doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.004 Şentürk, S. B. (2007). Pirinç alaşımlarının ekstrüzyonunda meydana gelen üretim hatalarının tespiti, nedenleri ve çözüm yolları. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Smith, D. & Fickett, F. R. (1995). Low-Temperature Properties of Silver. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, *100*(2), 120–171. doi:10.6028/jres.100.012

Stevens, H. J. & Weed, W. H. (1908). *The Copper Handbook*. Michigan, USA: Horace J. Stevens. https://books.google.com.tr/books?id=0nVHAQAAMAAJ adresinden erişildi.

Taze, H. (2022). Kokil kalıba döküm yöntemiyle üretilen bronz ve pirinç malzemelerin sıcak dövme ve ısıl işlem sonrası aşınma ve korozyon özelliklerinin incelenmesi. Karabük üniversitesi.

Temur, H. (2003). Sülfürlü ve Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi. Atatürk Üniversitesi.

Top, M. N. (2020). Seçici lazer ergitme tekniği ile üretilmiş bronz parçaların mikroyapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi. Marmara Üniversitesi.

Yazan, A. (2014). Pirinç alaşımlarının çinkosuzlaşma korozyonuna aluminyum, nikel ve kalay alaşım elementlerinin etkileri. İstanbul Teknik Üviversitesi.

Zeren, B. (2019). Soğuk çekilmiş alfa-beta pirincinde gerilim giderme tavlamasının kalıntı gerilim etkisinin incelenmesi. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi.

Zhang, J., Tian, X., Chen, W., Geng, Y. & Wilson, J. (2022). Measuring environmental impacts from primary and secondary copper production under the upgraded technologies in key Chinese enterprises. *Environmental Impact Assessment Review*, 96, 106855. doi:https://doi.org/10.1016/j.eiar.2022.106855

Zhang, M., Zhang, Y., Du, M., Zhang, S. & Lei, L. (2021). Experimental Characterization and Microstructural Evaluation of Silicon Bronze-Alloy Steel Bimetallic Structures by Additive Manufacturing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 52(10), 4664–4674. doi:10.1007/s11661-021-06418-y

# BÖLÜM V

#### Fotokatalitik Kaplamalar

# Oğuzhan AVCIATA<sup>1</sup> Cemalettin YAMAN<sup>2</sup>

#### Nano TiO2 ve Fotokatalitik Etkisi

TiO<sub>2</sub>, tetragonal yapıda rutil, tetragonal yapıda anataz ve ortorombik yapıda brookit fazı olmak üzere birbirinden farklı 3 kristal sisteme sahip yarı-iletken bir malzemedir (Fujishima, 2000; Kominami, 2000). Bu yapılardan anataz ve rutil fotokatalitik özellik göstermektedir (Kavan, 1996).

Fotokatalizör, herhangi bir katının, ışık etkisi ile aktif hale geçerek reaksiyon sağlaması ve tüm reaksiyon süresince tükenmemesidir.

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Dr. Öğr. Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., oavciata@yildiz.edu.tr

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Prof. Dr., Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., yaman@yildiz.edu.tr

İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken özellikler: Kararlı olmalı, görünür ışık veya UV ışığıyla aktivite gösterebilmeli, yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalı, düşük tane boyutu, yüksek yüzey alanına sahip olmalı ve toksik olmamalıdır.

TiO<sub>2</sub>, bitkilerdeki klorofilin fotosentez özellik göstermesi gibi, fotokatalitik özellik gösterir (Saadoun, 2000; Zhang, 1998). Şekil 1'de görüldüğü gibi bitkilerdeki klorofil, güneş ışığı ile etkileşerek su ile karbon dioksiti oksijene ve glukoza dönüştürürken, TiO<sub>2</sub> de, güneş ışığından absorpladığı UV ışıması veya evlerde kullanılan fluoresan lambasındaki ışıkla etkileşerek herhangi bir organik maddeyi karbon dioksite ve suya dönüştürür (Kim, 2005).



Şekil 1. TiO<sub>2</sub> in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez. etkisi (Tang, 2016)

Işıklı bir ortamda, TiO<sub>2</sub> in değerlik bandındaki elektron uyarılır. Bu aşırı enerji yüklü elektron, TiO<sub>2</sub> in iletkenlik bandına geçerek negatif elektron (e<sup>-</sup>) ve pozitif boşluk (h<sup>+</sup>) çiftini oluşturur (Şekil 2). Bu aşama, bir yarı iletken özelliktir ve burada foto uyarılma söz konusudur. Valans (Değerlik) bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı bant aralığı olarak bilinir ve bir foto uyarılma için gerekli olan ışığın dalga boyu 388 nm.dir.



Şekil 2. Fotokatalizlenme mekanizması (Rakshit, 2018)

TiO<sub>2</sub> in pozitif boşluğu (h<sup>+</sup>), su molekülü ile etkileşerek suyu hidrojen gazına ve hidroksil radikaline parçalar. Negatif elektron da (e<sup>-</sup>) oksijen molekülü ile etkileşerek süper oksit anyonu oluşturur. Bu çevrim, ortamda ışığın var olması halinde devam eder (Tennakone, 1996; Howe, 1998; Serpone, 2000; Parmon, 1997; Pichat, 2001; Bahnemann, 2000; Malato, 2002).



Şekil 3. Fotokatalitik nano TiO2 in uygulama alanları

 $TiO_2$  in yarı iletken olması, fotokatalitik özellik gösterebilmesi nedeni ile sadece organik maddeleri  $CO_2$  ve  $H_2O$  ya dönüştürmekle kalmaz, Şekil 3'te de görüldüğü gibi: Bakteri hücrelerini yok ederek sterilize etme etkisi (anti bakteriyel özellik) gösterir.

Tütün kokusu, benzin kokusu gibi buharlaşan organik bileşikleri parçalayarak koku giderme etkisi gösterir.

NO<sub>x</sub>, sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir.

Yağlı eksoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO<sub>2</sub> in anti statik, süper oksidan ve hidrofilik olması nedeni ile hava şartlarının yardımı ile kendi kendini temizleyebilme etkisi gösterir. Bu özellik, yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin camlarının temiz kalabilmesini, araçların yolda giderken görüş açısını ve mesafesini olumsuz yönde etkileyen kirli camın temizlenebilmesini, aynalarının temiz kalabilmesini sağlar.

UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir ve bakteri oluşumunu engeller. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir (Machida, 2005; Sunada, 1998; Goswami, 1997; Kikuchi, 1997; Hur, 2002, Wang, 1997, 1998; Sakai, 1998, 2001; Watanabe, 1999, 2000; Miyauchi, 2000, Lee, 2000; Sun, 2001; Fujishima, 2000).



Şekil 4. Fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> in hava temizleyici özelliğinin kullanılabileceği farklı ortamlar

Şekil 4, fotokatalitik nano  $TiO_2$  nin kullanılabileceği ve uygulanabileceği yerleri göstermektedir. Neredeyse hemen her yerde kullanım ve uygulama imkanı bulan nano  $TiO_2$  gelecekte de çok çevresel açıdan önemli bir yere sahip olacağı bilinmektedir.

# Kaplama

# Sol-Jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri

Sol-jel prosesinde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine boya sektöründe yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme, döndürme, akıtma, serigrafik baskı vb. kaplama teknikleriyle ince film şeklinde kaplanabilir.

# Daldırma Yöntemiyle Kaplama (Dip Coating)

Daldırma yöntemiyle kaplama, homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemidir. Düz camın sol-jel çözeltisine daldırıp ardından geri çekilmesiyle cam yüzeyinde ince kaplamalar oluşturulması deneysel ve teorik olarak 40 yıl önce Schroeder tarafından incelenmiştir. Schroeder, optik kaplama kalınlığını (nd) eğim açısı, kaplama çözeltisinin derişimi (eşdeğer oksit içeriği) ve çekiş hızına bağlı olarak incelemiştir. Schroeder, geometrik kalınlık (d) ve çekiş hızı (v) arasında (1.1) bağıntısını bulmuş ve bu bağıntıyı teorik olarak açıklamaya çalışmıştır.

 $d = \text{ const. } v^{2/3}$  (1.1)

Schroeder'den sonra çeşitli araştırmacılar denklemde bulunan üssel değeri dikkate alarak daldırma tekniğini çalışmışlardır. Bu araştırmacılardan örneğin Yoldaş ve O'Koeffe üssel değerinin ½ değerini aldığını bulmuşlardır. Başka inceleme çalışmalarında ise, üssel değerin SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> alkoksit çözeltilerinde kullanılan çözücüye bağlı olarak 1/10 değerlerine kadar indiğini ispatlamışlardır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler buharlaşma yüzey gerilimleri ve kurutma aşamasıdır (Strawbridge and James, 1986).
Daldırma esnasında alt malzemeye tutunan sıvı film alt malzeme ile birlikte kaplama çözeltisinden dışarıya çekilir ve sıvının bir kısmı kaplama çözeltisine geri akar. Aynı zamanda bu çekiş esnasında çözücü buharlaşır ve ortaya çıkan etkiler bir dengeye ulaşarak kaplama çekişi boyunca sabit kalınlığa ulaşır. Kaplama prosesi, kaplama çözeltisinin cam yüzeyinde kondense jel oluşturması ile başlar. Kaplanmış camlar daha sonra uygun ısıl işlemler uygulanır. Isıl işlem sırasında cam ile kaplama arasındaki tepkimeler devam eder (Şekil 5).



Şekil 5. Daldırma yöntemi ve basamakları (Sakka, 2005) Bu yöntemin avantajları:

- Bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- İyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,

• Çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi (dış mekan kullanımı),

• Kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,

• Farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Daldırma yönteminin avantajların yanında geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Uhlmann, 1984; Bach ve Krause, 1997). Daldırma yönteminde kaynama noktası düşük ve dolayısıyla hızlı kuruyan çözücüler (etanol, izopropanol, v.b.) tercih edilir. Ayrıca, kaplama kompoziyonunda kullanılan çözücünün cam yüzeyini iyi ıslatabilme özelliği taşıması kaplamanın daha homojen olmasını sağlar (Francis, 1996). Şekil 6'da kaplama basamaklarının açıklamaları yer almaktadır.



Şekil 6. Kaplama basamakları (Sakka, 2005)

#### 2.1 Fotokatalitik Sentez

Bu çalışmada, 316L paslanmaz çelik tel kafesler, daldırma yöntemi ile hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş anataz formdaki fotokatalitik nano boyutlu TiO<sub>2</sub> tozları ile kaplanmıştır.

Kaplanacak tozun belirlenmesi amacıyla sentez bölümünde yapılan XRD, SEM, BET ve TEM karakterizasyonlarından yararlanılmıştır. Buna göre kaplama prosesinde, en iyi kaplama ve fotokatalitik performans sergileyebilecek olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan HT-3 tozu kullanılmıştır.



Şekil 7. Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD analiz sonuçları

Şekil 7, sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların XRD analiz neticelerini göstermektedir. Şekilden en şiddetli pikler, (101) düzleminde 25.281; (200) düzleminde 48.050; (004) düzleminde 37.801; (105) düzleminde 53,891; (211) düzleminde 55.061; (204) düzleminde 62.690 açıları ile ICDD tarafından oluşturulan JCPDS standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarası uyumluluk göstermektedir.

Buna göre, sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenenen tüm tozların anataz yapısında olduğu açıkça görülmektedir.

Ayrıca XRD pik genişliklerinin artması kristal ve tane boyutlarının küçük olduğunun göstergesidir. Pik genişledikçe kristal ve tane boyutu küçülmektedir ki, bu durum sentezlenen anataz formdaki  $TiO_2$  in fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

Tablo 1. Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen fa	ırklı
kompozisyonlardaki TiO2 tozların kristal boyut değer	leri

Kompozisyon Adı	Kompozisyon Oranı	Kristal Boyut (nm.)
Ticari TiO <sub>2</sub>	Merck	60.86 nm.
SJ-1	H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.15	32.71 nm.
SJ-2	H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.30	39.42 nm.
SJ-3	H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.15	27.21 nm.
SJ-4	H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.30	30.34 nm.
HT-1	H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.15	16.67 nm.
HT-2	H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.30	19.24 nm.
HT-3	H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.15	10.18 nm.
HT-4	H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.30	14.45 nm.

Tablo 1'de sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki tozların kristal boyut değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tüm tozların ticari TiO<sub>2</sub> nin hesaplanan 60.86 nm. kristal boyutundan daha düşük değerde olduğu görülmektedir. Buradan, sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların 27.21-39.42 nm. aralığında, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların 10.18-19.24 nm. aralığında olduğu görülmektedir. Sentezlenen TiO<sub>2</sub> tozları içerisinde kristal boyutu en küçük olan kompozisyon, 10.18 nm. kristal boyut değeri ile hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozudur.

Kompozisyondaki su oranı arttıkça ve asit oranı azaldıkça kristal boyutun küçüldüğü görülmektedir (Avcıata, 2007).

Kristal boyut küçüldükçe anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozunun fotokatalitik aktivitesi artmaktadır (Avcıata, 2008).

#### Yüzey Alanı (BET) Analizleri

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu anataz yapıdaki  $TiO_2$  tozlarının 1 gramının homojen bir şekilde m<sup>2</sup> olarak yayılabildiği yüzey alanının teorik olarak hesaplanması amacıyla Quantachrome Instruments marka Autosorp-1 MP/Kr cihazı kullanılmıştır.

Tablo 2. Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO<sub>2</sub> tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri

Kompozisyon Adı	Kompozisyon Oranı	Yüzey Alanı (BET) Analizi (m²/gr.)
Ticari TiO <sub>2</sub>	Merck	6.50 m²/gr.
SJ-1	HCl/Alk.=0.15 H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5	67.21 m <sup>2</sup> /gr.
SJ-2	HCl/Alk.=0.30 H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5	53.64 m²/gr.
SJ-3	HCl/Alk.=0.15 H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0	101.77 m <sup>2</sup> /gr.
SJ-4	HCl/Alk.=0.30 H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0	88.85 m²/gr.
HT-1	HCl/Alk.=0.15 H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5	135.42 m <sup>2</sup> /gr.
HT-2	HCl/Alk.=0.30 H <sub>2</sub> O/Alk.=1.5	125.66 m <sup>2</sup> /gr.
HT-3	HCl/Alk.=0.15 H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0	188.50 m <sup>2</sup> /gr.
HT-4	HCl/Alk.=0.30 H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0	157.55 m <sup>2</sup> /gr.

Tablo 2'de sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO<sub>2</sub> tozlarının Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre ortalama özgül yüzey alanı analiz değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tüm tozların ticari TiO<sub>2</sub> nin yüzey alanı değeri olan 6.50 m<sup>2</sup>/gr. dan daha büyük değerde olduğu görülmektedir. Buradan, sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların yüzey alanlarının 53.64-101.77 m<sup>2</sup>/gr. aralığında, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların yüzey alanlarının 125.66-188.50 m<sup>2</sup>/gr. aralığında olduğu görülmektedir. Sentezlenen TiO<sub>2</sub> tozları içerisinde yüzey alanı en büyük değerde olan kompozisyon, 188.50 m<sup>2</sup>/gr. değeri ile hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozudur.

Kompozisyondaki su oranı arttıkça ve asit oranı azaldıkça yüzey alanının büyüdüğü görülmektedir (Avcıata, 2007).

Yüzey alan değeri büyüdükçe, çok az miktarda bir toz ile geniş yüzeye sahip alanların homojen bir şekilde kaplanabilirliği açıkça görülmektedir. Bu sonuç, ince film kaplamalar için imkan sağlamaktadır. Ayrıca, anataz formdaki nano TiO<sub>2</sub> nin 388 nm. dalga boyuna sahip UV ışığı altında fotokatalitik aktivasyon gösterebilmesi için gerekli olan 3.2 eV luk uyarılma enerji seviyesinin sağlanabileceğinin bir işareti olarak değerlendirilebilir.

#### **SEM Analizleri**

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozlarının x55000 e kadar büyütmelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol marka JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.



Şekil 8. HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görünütüsü

Şekil 8 ve Şekil 9'da hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 87.4-92.1 nm. aralığında olduğu görülmektedir.



#### Şekil 9. HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görünütüsü

SEM görüntülerinden daha küçük boyutta tanelerin olduğu görülmekte fakat analizlerin gerçekleştiği cihazın kullanım sınırlarının zorlanmasına rağmen görüntü büyütme sınırı olan x55000 değerinin üstüne çıkılamaması nedeni ile bu nanometrik partiküllerin (tane) boyutları hassas bir şekilde tam olarak ölçülememiş, bu nedenle daha hassas tane boyutu ölçümü için TEM analizine gereksinim duyulmuştur.



Şekil 10. HT-3 tozunun TEM görüntüsü

Şekil 10'da hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozun (HT-3) TEM görüntüsü yer almaktadır.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların tane boyutları 50-100 nm. arasında iken, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların tane boyutları 15-50 nm. arasındadır. Sentezlenen tozlar içinden HT-3 tozu en iyi tane boyutu dağılımını göstermektedir.

Buradan, XRD, SEM, BET ve TEM analizleri incelendiğinde, çalışmanın bir sonraki aşamaları olan kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamaları için hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozunun en iyi performansı sergileyeceği kanısına varılmıştır. Morfolojik olarak incelendiğinde partiküllerin homojen olarak dağıldığı, küresel şekle sahip oldukları da görülmektedir.

SEM den elde edilen görüntüler incelendiğinde ticari TiO<sub>2</sub> nin tane boyutunun sol-jel hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlara göre daha iri taneli olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte topaklaşmaların da olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin havadaki nem ve nano boyutlu taneler arası çekim kuvvetinin yüksek olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu sorun ultrasonik banyo ortamında giderilmiştir.

Anataz formdaki HT-3 tozunun diğer sentezlenen tozlara göre kıyası yapıldığında, SEM görüntüsünden ölçülemeyecek kadar homojen küresel mikroyapılı nano tanelere sahip olduğu görülmektedir. HT-3 tozunun tanelerinin oldukça nanometrik boyutta olması, bu tozun gerek kaplama gerekse fotokatalitik uygulamalar için yüksek performans sergileyeceğini işaret etmektedir.

#### **EDS** Analizleri

Sentezlenen nano boyutlu tozların bölgesel elementel analizi için Jeol JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu ile entegre çalışan Oxford Instruments marka EDS cihazı kullanılmıştır.



Şekil 11. Sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozlarının EDS analiz sonucu

Gerek sol-jel, gerekse hidrotermal yöntem ile sentezlenen anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozların EDS cihazında yapılan analizlerinde elementel olarak yüksek şiddette Ti ve O pikleri elde edilmiştir (Şekil 11).



Şekil 12. Sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozlarının geri saçılımlı elektron görüntüsü

Şekil 12'de sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozlarının SEM cihazından elde edilen geri saçılımlı elektronların meydana getirdiği görüntüsü yer almaktadır. Elde edilen görüntünün her yerinde kontrastın aynı olması sentezlenen tozların tek fazdan meydana geldiğini ifade etmektedir.

# Fotokatalitik Kaplama Prosesi

Tablo 3. Kaplama prosesinde kullanılan malzemeler ve cihazlar
Dereceli Cam mezür (IsoLab)
Cam beher (IsoLab)
Mikropipet (Brand)
Vida kapaklı cam beher (Ilmabor)
Çoklu manyetik karıştırıcı (RT 15, IKA)
Manyetik PTFE balık (VitLab)
Cam büret (IsoLab)
Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Technologies)
Kaplama havuzu (Delrin)
316L Paslanmaz çelik tel kafes (NCE Dış Tic.)
Düz cam (Şişecam)
Etüv (Hereaus)

# Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin ve Düz Camların Temin Edilmesi

Kaplama prosesi için NCE Dış Ticaret Ltd. Şti. den temin edilen 0.64 mm. x 1.04 mm. açıklığına sahip 2.0 mm. kalınlığında ve dairesel boyutlarındaki 316L paslanmaz çelik tel kafesler ve 6.0 cm. x 2.5 cm. ebatlı 1 mm. kalınlığa sahip düz camlar kullanılmıştır.

# Kaplanacak Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Hazırlanması

Temin edilen paslanmaz çelik tel kafesler akışkan sirkülasyonlu akvaryum sistemi içine sığacak şekilde 9.5 cm. çapında dairesel olarak kesilmiştir (Şekil 13).

# Paslanmaz Çelik Tel Kafes Yüzeylerinin ve Düz Camların Temizlenmesi

316L paslanmaz çelik tel kafeslerin ve düz camların yüzeyleri ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bir kaplama oluşturulabilmesi için yüzeyin çok temiz olması gerekmektedir. Bunun için öncelikli olarak tel kafesler ve camlar ayrı beherler içinde ultrasonik ortamda endüstriyel uygulamalarda kullanılan triklor etilen çözeltisinde yağı alınarak temizlenmiştir.

Kaplamanın ve kaplama kalitesinin en iyi şekilde olabilmesi için, paslanmaz çelik tel kafesler ve camlar ayrı beherler içine yerleştirildi ve ultrasonik banyoda sırası ile 15 dak. laboratuar deterjanı, 15 dak. 1N sodyum hidroksit ve 15 dak. aseton ile iyice temizlendi. Temizlenen tel kafesler ve camlar son bir kez aseton ortamından geçirilerek 30 dak. süresince 110 °C lik etüvde kurutuldu. Daldırma yöntemi ile kaplanmaya hazır hale gelen teller ve camlar, toz ve nemden etkilenmemesi amacıyla cam petri kaplarında muhafaza edildi (Şekil 13).



Şekil 13. Paslanmaz çelik tel kafeslerin hazırlanması ve temizlenmesi

#### Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Etanol içerisine ilave edilen tetraetilortosilikat, 10 dak. karıştırılarak çözüldükten sonra sırası ile HCl asit ve deiyonize su ilave edilerek 10'ar dak. karıştırılmaları sağlandı. Daha önceden ultrasonik banyoda etanol içerisinde 1 saat süresince iyice disperse edilmiş olan 1 gr. HT-3 tozu içeren nano boyutlu anataz formundaki TiO<sub>2</sub> çözeltisi, bu karışıma ilave edildi ve 10 dak. karışması sağlandı. En son olarak, etilen glikol monobutil eterin tüm karışıma ilave edilerek çok iyi disperse edilmiş homojen bir kaplama çözeltisi eldesi için 2 gün boyunca karışmaları sağlandı (Şekil 14). Etanol, HCl asit, deiyonize suyun, etilen glikol monobutil eterin tetraetilortosilikata mol oranları sırası ile 10, 0.05, 6 ve 0.05 olarak belirlenmiştir. Tablo 4 kaplama prosesinde kullanılan kimyasalları ve miktarlarını göstermektedir.

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Saflık	Temin Edinilen Firma	Kaplama Çözeltisi (ml.)
Tetraetilortosilikat	$(Si(OC_2H_5)_4)$	%99	Merck	100 ml.
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	% <mark>99</mark>	Merck	263.13 ml.
Hidroklorik asit	HCl	%37	Merck	0.69 ml.
Saf su	H <sub>2</sub> O	%100	Millipore saf su cihazı	48.73 ml.
Etilen glikol monobutil eter	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	%99	Merck	2.96 ml.
Titanyum dioksit	TiO <sub>2</sub>	%100	Sentez (HT-3)	1 gr.

Tablo 4. Kaplama prosesinde kullanılan kimyasallar ve miktarları



Şekil 14. Kaplama çözeltisi

# Daldırma Yöntemiyle Paslanmaz Çelik Tel Kafes ve Cam Yüzeylerin Kaplanması

Bu çalışmada fotokatalitik uygulamalar için 316L paslanmaz çelik tel kafeslerin üzeri ve cam yüzeyler kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan daldırarak kaplama (Dip-coating) yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 15 kaplama cihazını göstermektedir.

Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Dip Master 201) içerisinde askıda tutulan çelik tel kafesler ve camlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp üç saniye süresince tutulduktan sonra 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) hızla geri çekilerek kaplanmıştır (Şekil 16 ve Şekil 17). Bu cihazda en yüksek çekme hızı 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) ve en düşük çekme hızı 1 inç/dak (2.54 cm/dak) dır.

Hazırlanan kaplama çözeltisi içerisindeki nano  $TiO_2$  gruplarının çelik tel kafes ve cam yüzeylerinde ince bir film halinde kaplandıktan sonra kuruması için beklenildi. Bu kaplama işlemi beş kez tekrarlanmıştır.



Şekil 15. Chemat Dip Master 201 daldırarak kaplama cihazı



Şekil 16. Paslanmaz çelik tel kafeslerin daldırma yöntemiyle kaplanması --88--



Şekil 17. Fotokatalitik nano boyutlu TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış paslanmaz çelik tel kafes

#### Kaplamaların Isıl işlemleri

Fotokatalitik uygulamalar için anataz formdaki nano boyutlu TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış paslanmaz tel kafesler ve camlar 150 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat tutularak kaplamaların yüzeylere kimyasal olarak yapışması sağlanmıştır.

Elde edilen kaplamalar karakterizasyon ve fotokatalitik uygulamalar için hava ve nem almayan özel bir kapta saklandı.

#### Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamaların karakterizasyonunda birçok teknik kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ile yüzey morfolojileri, topoğrafyaları ve kalınlık ölçümleri incelenmiştir.

# Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin ve Düz Camların SEM Analizleri

Daldırma yöntemi ile fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> ile kaplanan paslanmaz çelik tel kafeslerin ve camların SEM JEOL LV 5910 cihazında 20 kV taki çeşitli büyütmelerdeki görüntüleri alınmış ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.. Ayrıca kaplama kalınlıkları ve EDS analizleri yapılmıştır.



Şekil 18. Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki SEM görüntüsü



Şekil 19. Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü

Şekil 18, 316L paslanmaz çelik tel kafesin x250 büyütmedeki görünütüsüdür. Şekilden kaplama öncesi tel kafesin kalınlığının 294  $\mu$ m. olduğu görülmektedir. Şekil 19, daldırma yöntemi ile nano TiO<sub>2</sub> içeren kaplama çözeltisi ile kaplanmış 316L paslanmaz çelik tel kafesi göstermektedir. Kaplama sonrası tel kafes kalınlığının 300  $\mu$ m olduğu görülmektedir. Buradan, daldırma yöntemi ile paslanmaz çelik tel kafes yüzeyine 3  $\mu$ m. kalınlığında anataz formda fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> tozunun kaplandığı görülmektedir. Ayrıca kaplama öncesi zedelenmiş yapının kaplanma sonrası kaplama malzemesinin örtücülüğü nedeni ile ortadan kalktığı görülmektedir.



Şekil 20. Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki SEM görüntüsü



Şekil 21. Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü

Şekil 20'de tel kafesin x5000 büyütmede kaplama öncesi görüntüsü ve Şekil 21'de tel kafesin x5000 büyütmede kaplama sonrası görüntüleri yer almaktadır. Yüzeyin homojen bir şekilde nano TiO<sub>2</sub> taneleri ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 22'de tel kafesin kaplama öncesi EDS analizi ve Şekil 23'te tel kafesin kaplama sonrası EDS analizi yer almaktadır. Kaplama sonrası çelik kafesi oluşturan temel elementlerin yanında yüksek şiddette Ti ve O elementlerine de rastlanılmaktadır. Buradan, tel kafes yüzeylerine anataz formda fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> nin kaplandığı görülmektedir.



Şekil 22. Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki EDS analizi



Şekil 23. Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki EDS analizi



Şekil 24. Nano TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış cam malzemenin SEM görüntüsü



Şekil 25. Nano TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış cam malzemenin geri saçılımlı SEM görüntüsü

Şekil 24 düz camın x10000 büyütmedeki fotokatalitik nano  $TiO_2$  ile kaplanmış kesit görünütüsüdür. Şekil 25 geri saçılımlı elektronlardan elde edilen kesit görüntüsüdür. Düz cam yüzeylerine 3.30 µm. kalınlığında kaplama yapılmış olduğu görülmektedir. Ayrıca geri saçılımlı elektronlardan elde edilen görüntüden kaplama malzemesinin kontrastının camın kontrastından farklı olduğu görülmektedir.

#### Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin AFM Analizleri

Sentezlenen ve kaplanan nano boyutlu tozların kaplama topoğrafyasını görüntülemek amacı ile Digital Instruments marka Nanoscope AFM cihazı kullanılmıştır.



 Clear Execute Undo

 Flatten

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

 Image: Clear Execute Undo

<tr

Şekil 26. Kaplanan paslanmaz çelik tellerin AFM görüntüsü

Şekil 27. Kaplanan paslanmaz çelik tellerin AFM görüntüsü

Şekil 26 ve Şekil 27 paslanmaz çelik tellerdeki kaplamaların AFM görüntülerini göstermektedir. Buna göre tek kat kaplamada kaplama seviyesinde yükseklik en çok 36.1 nm. iken üç kat kaplamada bu değer 20.2 nm. ye gerilemiştir. Kaplama tekrarlandıkça yüzey homojen hale gelmekte ve kaplama yüzeyindeki yükseklik farkları azalmaktadır. Ayrıca kaplamayı meydana getiren nano TiO<sub>2</sub> tanelerinin de görüntüleri görülmektedir. Yüzeyin homojen bir şekilde nanometrik düzeyde kaplandığı görülmektedir.

# Fotokatalitik Uygulama

Nano boyutlu anataz formundaki TiO<sub>2</sub> ile kaplanan paslanmaz çelik teller, 150 °C'de 60 dak. süresince etüvde kürleştirildikten sonra 5 lt. kullanım suyunda sırası ile farklı ortamlarda 5 mg. metilen mavisinin ve 5 mg. alizarin boyasının çözündüğü sirkülasyonlu bir akvaryum ortamına yerleştirildi ve akvaryum pompası ile sirküle ettirilerek 16W'lık UV lambası altında fotokatalitik özellikleri incelendi.

# UV Spektroskopisi ile Tekstil Boyar Maddelerinin Parçalanmasının İncelenmesi

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde boyamalarda çok önemli bir yeri olan ve çok kullanılan alizarin ve metilen mavisi kompleks boyar maddeleri seçilmiştir. Kot boyamada önemli bir uygulaması olan metilen mavisi bileşiğinden 5 mg. madde tartılarak 5 lt. su içinde çözüldü. Yine aynı şekilde 5 lt. su içinde 5 mg. alizarin bileşiği çözülerek 1 ppm lik iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 16 W lık UV ışın lambası altında Şekil 28 ve Sekil 29'da gösterilen sistemde cam akvaryumlar içinde sirküle ettirildi. Her 15 dakika aralıklarla alınan örnekler UV-Visible (Agilent Technologies spektroskopi cihazında UV/VIS Spectrometer) 5 cm boyundaki kuvars küvetler kullanılarak cözelti hazırlamada kullanılan su ile baseline yapıldıktan sonra UV ışın altındaki parçalanmayı izlemek üzere absorbans ölçüm değerleri okundu.

Şekil 28 ve Şekil 29, sırası ile alizarin boyasının UV ışığı altında fotkatalitik TiO<sub>2</sub> katalizörlüğünde parçalanma öncesi ve sonrası görüntülerini, Şekil 30 ve Şekil 31 sırası ile metilen mavisinin parçalanma öncesi ve sonrası görüntülerini göstermektedir.

Şekil 30'daki grafikte 8 saatlik sürenin sonunda alizarin tekstil boyar maddesinin tamamen parçalandığı karakteristik piklerin yok olmasından anlaşılmaktadır. Grafikten de anlaşıldığı gibi alizarin boyar maddesi %100 parçalanmıştır.

Şekil 33'teki grafikte de, yine 8 saatlik bir uygulamadan sonra metilen mavi çözeltisinin absorbans değerlerinin düştüğü ve ilk ölçülen değerlere göre büyük bir farklılık göstererek, metilen mavisinin parçalanmaya başladığı görülmüş oldu. Grafikten, metilen mavisinin yaklaşık % 90 nın parçalandığı görülmektedir.

Parçalanması çok zor olan ve büyük bir çevre kirliliğine neden olan bu maddelerin sentezlenen nano boyutlu TiO<sub>2</sub> tozlarının UV ışığı etkisi altında fotokatalitik özellik göstererek parçalanmaları başarı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 28. Alizarin tekstil boyası için fotokatalitik uygulama



Şekil 29. Alizarin boyar maddesinde fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi

Şekil 28 ve 29 parçalanma öncesi ve sonrası çözeltilerin renklerindeki değişimi göstermektedir.



Şekil 30. Alizarin tekstil boyar maddesinin fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> ile etkileşerek parçalanmasının UV ile gözlemlenmesi

Şekil 30 alizarin tekstil boyar maddesinin zamana bağlı olarak parçalanmasını göstermektedir. İlk başta yüksek pikler veren boyar maddenin UV ışığı altında fotakatalitik etkinin meydana gelmesi sonucu piklerin sıfırlandığı yani parçalanmanın %100 olduğu görülmektedir.



Şekil 31. Metilen mavi tekstil boyası için fotokatalitik uygulama



Şekil 32. Metilen mavi boyar maddesinde fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi

Şekil 31 ve Şekil 32 parçalanma öncesi ve sonrası çözeltilerin renklerindeki değişimi göstermektedir.





Şekil 33 metilen mavi tekstil boyar maddesinin zamana bağlı olarak parçalanmasını göstermektedir. İlk başta yüksek pikler veren boyar maddenin UV ışığı altında fotakatalitik etkinin meydana gelmesi sonucu piklerin azaldığı görülmektedir.

Yapılan çalışmalar özetlenecek olursa, kaplamalar için 0.64 mm. x 1.04 mm. açıklığına sahip 2 mm. kalınlığında ve 9.5 cm. çaplı dairesel boyutlardaki 316L paslanmaz çelik tel kafesler ve 6.5 cm. x 2.5 cm. ebatlı 1 mm. kalınlığındaki düz camlar kullanılmıştır.

316L paslanmaz çelik kafes teller ve camlar sol-jel prosesi ile daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.

Kaplama yöntemi olarak paslanmaz çelik tel kafesler kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan Daldırarak Kaplama (Dip-coating) yöntemi kullanılmıştır. Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Dip Master 201) içerisinde askıda tutulan çelik tel kafesler ve camlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp üç saniye süresince tutulduktan sonra 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) hızla geri çekilerek kaplanmıştır (Şekil 16 ve Şekil 17). Bu cihazda en yüksek çekme hızı 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) ve en düşük çekme hızı 1 inç/dak (2.54 cm/dak) dır. Kaplama prosesinde, XRD, SEM, BET ve TEM karakterizasyonlarından yararlanılarak en iyi kaplama ve fotokatalitik performans sergileyebilecek olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan HT-3 tozu kullanılmıştır.

Sol-jel prosesiyle hazırlanan kaplama çözeltisinin içerisindeki nano-TiO<sub>2</sub> grupları çelik tel kafes yüzeyinde ayarlı zaman periyotlarında ince bir film halinde kaplanıp kurutuldu. Bu işlem beş kez tekrarlanarak elde edilen nano-TiO<sub>2</sub> kaplanmış paslanmaz tel kafesler 150 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat süre tutularak kurutuldu, kaplama kürleştirilerek kimyasal olarak yüzeye yapışması sağlanmıştır.

Kaplanan malzemelerin SEM analizleri yapılmış, morfolojik yapıları ve kaplama kalınlıkları incelenmiştir. Buradan, daldırma yöntemi ile paslanmaz çelik tel kafes ve cam yüzeylerine ortalama 3 µm. kalınlığında anataz formda fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> tozlarının kaplandığı belirlenmiştir. Ayrıca EDS analizleri yapılmış, kaplama sonrası yüzeylerde TiO<sub>2</sub> nin olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 18-25).

Kaplanan paslanmaz çelik tel kafeslerin AFM analizleri yapılmış, kaplama topoğrafyası incelenmiştir (Şekil 26-Şekil 27). Buna göre tek kat kaplamada kaplama seviyesinde yükseklik en çok 36.1 nm. iken üç kat kaplamada bu değer 20.2 nm. ye gerilemiştir. Kaplama tekrarlandıkça yüzeyin homojen hale geldiği ve kaplama yüzeyindeki yükseklik farklarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca kaplamayı meydana getiren nano  $TiO_2$  tanelerinin yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı görülmektedir.

Uygulama için alizarin ve metilen mavisi kompleks tekstil boyar maddeleri seçilmiştir. Alizarin ve Metilen mavisi bileşiklerinden ayrı ayrı 1 ppm lik bir çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltiler 16 W UV ışın lambası altında Şekil 28 ve Şekil 31'dte gösterilen sistemde cam akvaryum içinde sirküle ettirilmiştir. Her 15 dakika aralıklarla alınan örnekler UV-Visible spektroskopi cihazında (Agilent Technologies, UV-vis Spectrometer) 5 cm boyundaki kuvars küvetler kullanılarak çözelti hazırlamada kullanılan su ile baseline yapıldıktan sonra UV ışın altındaki parçalanmayı izlemek üzere absorbans ölçüm değerleri okunmuştur.

Alizarin tekstil boyar madde içeren çözeltinin 8 saatlik sürenin sonunda tamamen parçalandığı karakteristik piklerin yok olmasından görülmektedir. Buradaki parçalanmanın %100 oranına yakın olduğu görülmektedir (Şekil 30).

Metilen mavisi tekstil boyar madde içeren çözeltinin 8 saatlik sürenin sonunda absorbans değerlerinin düştüğü ve ilk ölçülen değerlere göre büyük bir farklılık gösterdiği, metilen mavisinin parçalanmaya başladığı görülmüş oldu. Buradan, metilen mavisinin yaklaşık % 90 nın parçalandığı görülmüştür (Şekil 33).

Parçalanması çok zor olan ve büyük bir çevre kirliliğine neden olan bu maddelerin parçalanması çok önemlidir ve bu çalışmada bu parçalanmalar başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen HT-3 tozunun fotokatalitik özellikleri, paslanmaz çelik tel kafeslerin yüzeyi daldırma yöntemi ile kaplanarak sirkülasyonlu bir akvaryum ortamında 1 ppm lik alizarin ve metilen mavi tekstil boyar madde çözeltilerinin UV ışık altında parçalanabilirliği araştırılmış, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizi sonucunda, çevre kirliliğine neden olan alizarin ve metilen mavi tekstil boyar madde çözeltilerinin sentezlenen fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> tozların etkisiyle UV ışık altında başarı ile parçalandığı, konsantrasyonlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

#### KAYNAKÇA

Avcıata, O., Şahin, F., Avcıata, U., (2007), "Nano TiO<sub>2</sub> Sentezi ve Fotokatalitik Özellikleri", 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Türkiye.

Avciata, O., Sahin, F., Yaman, C., Avciata, U., (2008), "Synthesis, Application and Characterization of Nano TiO<sub>2</sub>", 2nd International Congress on Ceramics, Verona, Italy.

Bach, H.ve Krause D., (1997), Thin Films on Glass, Springer, Germany.

Bahnemann, D.W., (2000), Res. Chem. Intermed., 26, 207.

Francis, L.F., (1996), Sol-Gel Methods for Oxide Coatnigs, Intermetallic and Ceramic Coatings, Marcel Dekker

Fujishima, A., Rao, T.N., (2000), J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1.

Goswami, D.Y., Trivedi D.M., ve Block, S.S., (1997), "Photocatalytic Disinfection of Indoor Air", J. Sol. Energy 119, pp. 92–96.

Howe, R.F., (1998), Dev. Chem. Eng. Miner. Process, 6, 55, 1998

Hur, J.S., ve Koh, Y., (2002), "Bactericidal Activity and Water Purification of Immobilized TiO<sub>2</sub> Photocatalyst in Bean Sprout Cultivation", Biotechnol. Lett. 24, pp. 23–25.

JCPDS, (1978), Joint Committee on Powder Diffraction Standards for Anatase, PDF Card Number 21-1272, USA.

Kavan, L., Gratzel, M., Gilbert, S.E., Klemenz, C., Scheel, H.J., (1996), "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", J. Am. Chem.Soc., 118, (28), pp. 6716-23.

Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto K., ve Fujishima, A., (1997), "Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO<sub>2</sub>

Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible For The Effect", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 106, pp. 51–56.

Kim, H., Lee, S., Han, Y., Park, (2005), J., "Preparation of Dip-Coated  $TiO_2$  on Ceramic Foam Pellets", J. Mater. Sci. Lett., vol. 41, issue 18, pp. 6150-6153.

Kominami, H., Kohno, M., Kera, Y., (2000), "Synthesis Brookite Type Titanium Oxide Nano Crystals Inorganic Media, J. Mater. Chem., 10, 1151-56.

Lee, H.Y., Park, Y.H., ve Ko, K.H., (2000), "Correlation Between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO<sub>2</sub> Films", Langmuir 16, pp. 7289–7293.

Machida, M., Norimoto, K. ve Kimura, T, (2005), "Antibacterial Activity of Photocatalytic  $TiO_2$  Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitaryware", J. Am. Ceram. Soc., 88, 95-100.

Malato, S.B., (2002), J., Appl. Catal.: B, 37, 1.

Miyauchi, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., ve Watanabe, T., (2000), "Photoinduced Surface Reactions on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity", Chem. Mater. 12, pp. 3–5.

Parmon, V.N., (1997), Catal. Today, 39, 137.

Pichat, P., (2001), J. Phys. IV: Proc. 11, 141.

Rakshit, A., Meenakshi, S., Surbhi, B., Suresh, A., (2018), Chapter 6-Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, 2018, pp.135-175.

Saadoun, L.A., (2000), J.A., Mater. Res. Bull., 35,193.

Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), "Highly Hydrophilic Surfaces of Cathodically Polarized Amorphous TiO<sub>2</sub> Electrodes", J. Electrochem. Soc. 148, pp. 3023–3026.

Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., (1998), "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surfaces", Langmuir 14, pp. 5918–5920.

Sakka, S. (2005), Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing Characterization and Applications, Kluwer Academic Publishing.

Serpone, N., Salinaro, A. ve Emeline, A., (2000), J. Photochem. Photobiol A: Chem., 130, 83.

Strawbridge and James P.F., (1986) "The Factors Affecting the Thickness of Sol-Gel Derived Silica Coatings Prepared by Dipping", Journal of Non-Crystalline Solids, 86, 381-393.

Sun, R.D. , Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and  $TiO_2$  Thin Films", J. Phys. Chem. B 105, pp. 1984–1990.

Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., ve Fujishima, A., (1998), "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts", Environ. Sci. Technol. 32, pp. 726–728.

Tang G. Lee. Converting Volatile Organic Compounds to CO2 and

Water. American Journal of Chemical Engineering. Vol. 4, No. 2,

2016, pp. 62-67. doi: 10.17648/j.ajche.20160402.16

Tang G. Lee., (2016), Converting Volatile Organic Compounds to  $CO_2$  and Water. American Journal of Chemical Engineering. Vol. 4, No. 2, 2016, pp. 62-67. doi: 10.17648/j.ajche.20160402.16

Tennakone, T. ve Kottegoda, I.R.M., (1996), J. Photochem Photobiol: A Chem, 93, 79.

Uhlmann D.R. (1984), Glass: Science and Technology, Academic Press Inc.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T., (1997), "Light-Induced Amphiphilic Surfaces", Nature 388, pp. 431–432.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T, (1998), "Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces", Adv. Mater. 10, pp. 135–138.

Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (2000), "Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass", J. Sol–Gel Sci. Technol. 19, pp. 71–76.

Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (1999), "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass", Thin Solid Films 351, pp. 260–263.

Zhang, Z.B. ve Wang, C.C., (1998), J. Phys. Chem. B., 102, 10871

# **BÖLÜM VI**

# Katı Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve Katalitik Proseslerin Karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Kullanımı

# Ceyda BİLGİÇ<sup>1</sup> Şafak BİLGİÇ<sup>2</sup>

#### Giriş

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, orta-IR radyasyonun emilmesi sonucunda moleküler titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişi ölçer (Larkin, 2011). Orta-IR, moleküler titreşimlerin tespit edildiği 200-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısına sahip kızılötesi radyasyonu ifade eder (Niemantsverdriet, 2007). Moleküler titreşimlerden kaynaklanan soğurma bantları, belirli bir molekül için parmak izi

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Doç. Dr., Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, Orcid No: 0000-0002-9572-3863

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dr.Öğr.Üyesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, Orcid No: 0000-0002-9336-7762
olabilir. Ayrıca, ilgilenilen malzemenin yapısal bilgileri, incelenen sistemdeki belirli bir fonksiyonel grubun veya belirli bir bağ türünün adsorpsiyon bantlarını tanımlayarak IR spektroskopisinden çıkarılabilir.

FTIR spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 1'de bulunabilir. İnterferometrenin içinde, ışık kaynağından gelen enerji değişimi numuneden geçerken algılanır. IR kaynağından gelen IR radyasyonu önce ışın ayırıcıya gider. Işın bölücü, gelen ışına 45° açıyla yerleştirilir. Orijinal ışın, ışın ayırıcıdan geçerken, biri sabit aynaya doğru 90° yönlendirilmiş ve diğeri hareketli aynaya doğru yönlendirilmiş olmak üzere iki ışına bölünür. Her iki ışın da her bir ayna tarafından yansıtılır ve ışın ayırıcıya geri gelir. Sabit bir ayna, ışın ayırıcı ile ayna arasında sabit bir mesafe bıraktığından, ışının yol uzunluğu her zaman sabittir. Ancak, hareketli aynadan yansıyan ışın için yol uzunluğu değişmeye devam eder. Yani, iki ışın ayırıcıda tekrar buluştuğunda, bir yol uzunluğu farkı olacaktır ve bu, hareketli aynanın tutulduğu andaki konumuna bağlı olarak değişir, bu girişim desenine interferogram adı verilir. Bu interferogram, ışın ayırıcı tarafından yönlendirilen numune hücresine doğru ilerler ve numunenin içinden islem ilgilenilen geçer. Bu sırasında, interferogramın numunedeki moleküler titreşim frekanslarıyla eşleşen frekansları emilir ve dedektör iletilen interferogramı alır. İletilen bu interferogram, ilgili maddenin konsantrasyon bilgisini içerir.

Dedektörde, absorbans bilgisini içeren interferogram zamana karşı şiddet (bir zaman alanı spektrumu) formatındadır. Numuneye dışından gelen katkıları hariç tutabilmek amacıyla background çekilerek çıkarılması gerekir. Background spektrumunun elde edilmesi, numunenin spektrumunun alınmadan önce, dedektörde spektrum alınarak yapılabilir. Background çıkarılmış interferogram hâlâ bir zaman alanı spektrumudur. Matematiksel bir işlem olan Fourier Dönüşümünün bu deseni, bize daha tanıdık gelen frekansa karşı şiddet (intensity) grafiğine (frekans alanı spektrumu) dönüştürebilir (Pavia & ark., 2014).



Şekil 1. FTIR sisteminin şematik gösterimi (Vimalan, 2021).

## Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR) Analizi

Kızılötesi ölçümler genellikle bir FTIR spektrometresi ile iletim veya dağınık yansıma modlarında (DRIFTS) gerçeklestirilir. Spektrumlar normalde 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ve yüzlerce taramadan olusan bir birikimle alınır. İletim modunda kendinden destekli bir katman olarak veya DRIFTS reaktöründe kücük bir hücreye yerleştirilen az miktarda (yaklaşık 20-30 mg) bir katalizör numunesi, kuru He akışı altında (örneğin, 20 ml dak<sup>-1</sup>) adsorbe edilen suyun uzaklaştırılması için yerinde (hücre içinde (in situ)) işleme tabi tutulur. Numune daha sonra He akısı altında soğutulur ve kendinden destekli yonga levhadaki katalizör numunesindeki hidroksil grupları hakkında bilgi edinmek için spektrumlar oda sıcaklığında alınır. Asitlik/bazlık karakterizasyonu için, CO, N2, amonyak, aminler veya piridin/CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, benzoik asit gibi bazik/asidik prob bileşikleri daha sonra prob gazı akısı gönderilerek veva He akısını bir sıvı prob sisesinden kabarcıklar halinde geçirerek numune ile temas ettirilir. Numune, fiziksel olarak adsorbe edilen prob bileşiği ile doyurulduktan sonra, serbest prob molekülleri, numuneden yaklaşık 473 K'de He temizlenerek uzaklaştırılır.

Bir asit/baz katı için onunla ilişkili üç özellik; asit-baz tipi (Brønsted veya Lewis), asit-baz bölge yoğunluğu ve bölgelerin gücüdür. Bölge yoğunluğu ve gücü çoğu zaman TPD ve mikrokalorimetri deneylerinden belirlenir (vide supra). Bir asit-baz bölgesinin doğası genellikle prob bazik/asit molekülü adsorpsiyonu üzerine FTIR ile belirlenir. Piridin adsorpsiyon analizinin yanı sıra, Fourier transform infrared (FTIR) tekniği de yaklaşık 3600-3750 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup>'deki hidroksil grupları hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir, yani Brønsted H<sup>+</sup> veya bazik OH<sup>-</sup> bölgeleri için.

Aşağıdaki denklemler Brønsted yoğunluğu ve Lewis bölgesi yoğunluğunun nasıl belirlendiğini göstermektedir. Brønsted asit bölgesinin molar bütünleşmiş absorpsiyon şiddeti ( $A_B$ ) (örneğin, piridin adsorpsiyonu için 1540 cm<sup>-1</sup>'de) ve Lewis asit bölgesinin molar bütünleşmiş absorpsiyon şiddeti ( $A_L$ ) (örneğin, piridin adsorpsiyonu için 1450 cm<sup>-1</sup>'de) aşağıdaki gibi ifade edilir (McFarland & Metiu, 2013).

 $A_B = Alan_B / C_B$ 

 $A_L = Alan_L / C_L$ 

 $C_B$  ve  $C_L$  sırasıyla Brønsted ve Lewis bölgesi yoğunluklarıdır; Alan<sub>B</sub> ve Alan<sub>L</sub> sırasıyla Brønsted bölgeleri ve Lewis bölgeleri altındaki pik alanıdır. Asit katalizinde önemli bir parametre olan toplam asit bölgesi yoğunluğu  $C_T = C_B + C_L$  olarak da tanımlanabilir.

Aynı yaklaşım baziklik karakterizasyonu için de geçerlidir. Bu durumda, zayıf bir asit olarak CO<sub>2</sub> sıklıkla bir prob molekülü olarak kullanılır. Bununla birlikte, IR ile tanımlanan farklı karbonat formları vardır, bu da böyle bir probun özellikle termal yöntemlerde alan dedektörü olarak kullanılmasını zorlaştırır. Asetilenler, CO, N<sub>2</sub>, pirol ve döteryumlanmış kloroform gibi başka prob molekülleri de önerilmiştir (Knözinger & Huber, 1998; Hadjiivanov & Vayssilov, 2002). Örnek olarak, alkali metal değişimli FAU zeolite için, prob olarak CO veya asetilen kullanılabilir.

Thibault-Starzyk ve ark., (1998), asetonitrilin zeolitlerde yüksek sıcaklıklarda protonlanabildiğini ve protonlama sıcaklığının n-hekzan kraking reaksiyonundaki katalitik aktivite ile iyi korelasyon gösterdiğini ortaya koymuşlardır (Thibault-Starzyk & ark., 1998) Literatürde FTIR tekniği ile karakterize edilen asidik veya bazik özellikler ile katalitik özellikler arasında ilişki kuran başka birçok örnek bulunabilir ve örneğin bunlardan bazıları referanslarda verilmiştir (Babou & ark., 1995; Lavalley, 1996; Diallo-Garcia & ark., 2011; Diallo-Garcia & ark., 2014).

## Katalitik Araştırmalarda FTIR Uygulamaları

IR spektroskopisi katalizör karakterizasyonu için düzenli olarak kullanılan bir teknik olduğundan, çeşitli deneysel teknikler üzerine derlemeler ve incelemeler çok sayıdadır. Transmisyonabsorpsiyon, difüze yansıma, ATR, speküler yansıma ve fotoakustik spektroskopi en sık kullanılan teknikler arasındadır (Lercher & ark., 1996). Tüm bu tekniklerle elde edilen temel bilgiler eşdeğerdir ve numune partikül boyutu ve numunenin moleküler sönme katsayısı gibi yerel mevcudiyet ve deneysel gereklilikler kişisel seçimlere bağlıdır. Deneylerin büyük çoğunluğu şu anda transmissionabsorption and the diffuse reflectance (difuze yansıma) modunda gerceklestirilmektedir. IR, heterojen katalizörlerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynar ve bu nedenle çok sayıda yayın bu konuyu ele almaktadır (Lavalley, 1996; Abu-Zied, 2000; Kovacheva ve ark, 1999; Leclercq & ark., 1998; Levinbuk & ark., 1998; Li & Coville, 1999; Li & ark., 1997; Li & Oshihara 1999; Li & Armor 1999; Liang & ark., 1998; Lima & ark., 1998; Lischke & ark., 1998; Loaiza-Gil & ark., 1999; Lopez & ark., 2000; Lopez-Salinas & ark., 2000; Lugstein & ark., 1999; Luukkanen & ark., 1999; Malyala & ark., 2000; Miller & Lakshmi, 2000; Myllyoja & Pakkanen, 2000; Narayana & ark., 1998; Narayanan & Krishna 1998; Tripp & Combes, 1998; Török & ark., 1997; Trombetta & ark., 2000; Viswanath & Wilson, 2000; White & Tripp, 2000; Yadav &

Bokade, 1996; Yadav & Kirthivasan, 1997; Yang & ark., 1996; Yen & Chou, 1999; Zaki & ark., 2000; Zama vd., 2000; Zheng vd., 1995; Paulis vd., 1999; Schekler-Nahama vd., 1998; Wildberger vd., 1998; Yang vd., 1998; Zhang & Smirniotis, 1998; Veefkind vd., 2000; Fally & ark., 2000; Poels & Brands, 2000; Wang & Tsai, 2000; Arsenova et al., 1998; Arsenova et al., 2000, Hannus, 1999; Baburek & Novakova, 1999; Trombetta et al., 2000; Trombetta et al., 1999; Anunziata et al., 1997; Auroux & Datka, 1997; Campelo et al, 2000; Canizares vd., 2000; Concepcion vd., 1997; Dapaah vd., 1999; Dejoz vd., 1999; Flego vd., 1998; Flego vd., 1995; Fu vd., 1995; Ghorpade vd., 1998; Li vd., 1997; Lopez vd., 1995; Mostad & ark., 1996; Paweewan vd., 1998; Paweewan vd., 1999; Rodriguez vd., 1999; Sohn vd., 1995; Tran vd., 1998; Xie ve Kaliaguine, 1997; Damyanova ve Fierro, 1996, Hashimoto vd., 1996; Segawa ve Shimura, 2000).

Bu yayınlar; reaksiyon bileşenlerinin spektral özelliklerini, katalizör öncüllerini, sıcaklık islemine bağlı yüzey değisikliklerini içeren spektroskopik uygulamalarıdır. Seçilen prob molekülünün türü, problanan katının elde edilen özelliklerini etkileyeceğinden ve dolayısıyla türetilen yapı-aktivite ilişkisini de etkileyeceğinden, uygun prob molekülünün seçimi çok önemlidir (Lercher vd., 1996). Bilimsel literatürde, en sık kullanılanların yanı sıra çok spesifik veya daha az sıklıkla kullanılan moleküller de dahil olmak üzere farklı moleküllerinin uygulamaları prob bulunabilir. Katalitik araştırmalardaki uygulamalara örnek olarak literatürden alıntılar su sekildedir: etilaminler (Veefkind vd., 2000), piridin (Anunziata vd., 1997; Auroux & Datka, 1997; Campelo & ark., 2000; Canizares vd., 2000; Concepcion vd., 1997; Dapaah vd., 1999; Dejoz vd., 1999; Flego vd., 1998; Flego vd., 1995; Fu vd., 1995; Ghorpade vd., 1998; Li vd., 1997; Lopez & ark., 1995; Mostad vd., 1996; Paweewan vd., 1998; Paweewan vd., 1999; Rodriguez vd., 1999; Sohn vd., 1995; Tran vd., 1998; Xie & Kaliaguine, 1997; Damyanova & Fierro, 1996, Hashimoto & ark., 1996; Segawa & Shimura, 2000; de Carvalho vd., 2000; Anderson vd., 2000; Ramírez vd., 2000; Bulanin vd., 1998; Binet vd., 1999; Pophal vd., 1998; Bentrup vd., 2000; Pârvulescu & ark., 1999; Berndt et al., 1996; Busca, et al., 2000; Jarecka & Datka, 1999; Navarro et al., 1996; Sarbak, 1997) pirol (Binet et al., 1999), 2,4,6-tri-tert-butilpiridin (Heinichen and Hölderich, 1999), asetonitril (Baburek & Novakova, 1999; Trombetta et al. 2000; Bulanin et al., 1998; Binet et al., 1999; Bentrup et al., 2000), CD<sub>3</sub>CN (tamamen döterlenmis asetonitril) (Parvulescu et al., 1999; Ivanov et al, 1999; Coq vd., 2000; Vorobeva t-bütilsiyanür (Sarbak, 1997), trimetilasetonitril vd., 2000), (pivalonitril, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCN) (Trombetta vd., 2000; Trombetta vd., 1999), amonyak (Zhang & Smirniotis, 1998; Yang & ark., 1998; Wildberger vd., 1998; Schekler-Nahama vd., 1998; Yamauchi vd., 1995; Watson & Ozkan 2000; Salker & Weisweiler 2000; Reiche vd., 2000; Nagai vd., 2000; Müller & ark., 2000; Long & Yang, 1999; Lietti vd., 1999; Kuehne vd., 1998; Jung & Grange, 2000; Isaev & Fripiat, 1999; Heitmann vd., 1999; Amores vd., 1997; Fogash vd., 1995; Economidis & ark., 1999; Segawa vd., 2000; Berndt vd., 1996; Busca vd., 2000; Jarecka vd., 1999; Spielbauer vd., 1996), karbon monoksit (Damyanova ve Fierro, 1996; Ramírez vd., 2000; Bulanin vd., 1998; Binet vd., 1999; Coq vd., 2000; Vorob'eva vd., 2000; Martra, 2000; Baldanza vd., 2000; Navarro vd., 1996; Guglielminotti vd., 2000; Schay vd., 1998; Trunschke vd., 2000; Neyman & ark., 1995), karbondioksit (Bulanin vd., 1998; Binet vd.,1999; Labalme vd., 1995; Bando vd., 1998; Martra, 2000), azot oksit (Navarro vd., 1996; Guglielminotti vd., 2000; Schay vd., 1998; Trunschke & ark., 2000; Neyman vd., 1995; Benitez vd., 1996; Hadjiivanov vd., 2000; Eguchi vd., 1998; Hashimoto vd., 1997; Henriques vd., 1998; Huang vd., 2000; Parvulescu vd., 1998; Pawelec vd., 1998; Ramırez & ark., 2000; Shimokawabe vd., 1998; Efthimiadis vd., 1999), metanol (Fally vd., 2000; Poels ve Brands, 2000), etanol (Baldanza vd., 2000), sikloheksanol (Wang ve Tsai, 2000), dibenzenler (Arsenova vd., 1998Arsenova vd., 2000), kloroform (Hannus, 1999), ağır su (D<sub>2</sub>O) (Hashimoto vd., 1996), dimetileter (Binet vd., 1999), benzaldehit (Bentrup vd., 2000; Martra, 2000), eten (Yoda & ark., 2000), propen (Pophal vd., 1998;

Yoda vd., 2000; Efthimiadis vd., 1999), bütenler (Yoda vd., 2000), nitrojen (Neyman vd., 1995) ve nitrojen dioksit (Raj vd., 1998).

adsorpsiyonu ile sülfatlanmıs zirkonyum Amonyak üzerindeki asit bölgelerinin seçici azalmasının karakterizasyonu çalışılmıştır (Fogash vd., 1995). IR spektroskopik çalışmalar, güçlü asit bölgelerinin Brønsted ve muhtemelen Lewis asit merkezleri olduğunu, orta güçteki asit bölgelerinin ise esas olarak Brønsted asit bölgeleri olduğunu göstermektedir. Sülfatlanmış zirkonyumun amonyak ile asit bölgelerinin seçici azalmasının sonuçları, orta bölgelerinin 423 kuvvetteki Brønsted asit K'de n-bütan izomerizasyonu için aktif olduğunu gösterirken, daha güçlü asit bölgelerinin olası bir rolünü göz ardı etmemektedir.

Uzun bir süre önce, bu şekilde elde edilen sonuclara dayanarak, Eischens ve arkadaşları (1956) IR tekniğinin adsorpsiyon ve kataliz çalışmalarında son derece önemli olacağını öngörmüşlerdir (Eischens vd., 1956). Parry (1963) asitdik katılar üzerinde piridin adsorpsiyonu için hücre içinde IR çalışmaları uygulamıştır (Parry, 1963).

FTIR spektroskopisi, pirol, furan ve tiyofenin H- ve H-ZSM-5 zeolitleriyle etkileşiminin ilk adımının, zeolitin Brønsted asit bölgelerini ve heterosiklik molekülün  $\pi$ -elektron sistemini içeren hidrojen bağı türlerinin oluşumu olduğunu göstermektedir (Spoto vd., 1999).

Aseton kondenzasyon reaksiyonunda daha önce değerlendirilen üç katalizör (alümina ve HY, USY zeolitleri) üzerinde suyun kimyasal olarak absorbe eden etkisi incelenmiştir). Bu reaksiyondaki aktif bölgeler ya alümina yüzeyinde ya da zeolitlerde çerçeve olmayan alümina yüzeyinde bulunan Lewis asit bölgeleridir. Bu bölgeler su tarafından azaltılır ve reaksiyon hızı Lewis bölgelerinin kaybı oranında azalır.

Mn(CO)<sub>5</sub> Br'nin zeolit Y ve A yüzeylerindeki termal reaktivite davranışı araştırılmıştır (Panov ve Fripiat, 1999). Para-, meta- ve orto- dietilbenzenin gaz fazından H-ZSM-5 üzerine

sorpsiyonu yerinde IR ile incelenmiştir (Huang vd., 2000). Amonyak ve metilamin ortak adsorpsiyonu üzerine KL zeolitindeki benzenin konumu üzerine IR çalışması yapılmıştır (Su vd., 2000). Amonyak ve metilaminin sadece azot atomları üzerindeki yalnız çift aracılığıyla K<sup>+</sup> iyonlarıyla değil, aynı zamanda 723 K'de ön işlemden sonra KL zeolitinde bulunan kalıntı silanollerle de etkileşime girebildiği gösterilmiştir. KL zeolitinin metilamin ile etkileşiminin amonyak ile olandan çok daha güçlü olduğu ve zeolitin kafes parametresinin değiştirilerek zeolit çerçevesinin deformasyonunu gösterecek olduğu bulunmuştur. kadar güçlü Metilamin adsorpsiyonunun neden olduğu çerçevedeki bu deformasyon, KL'nin 12R pencerelerinde benzenin konumu için faydalı bir etki sağlar. Deformasyon, KL zeolitinin başlangıçta benzen için adsorpsiyon bölgesi olmayan 12R pencerelerini, benzenin bu bölgelere verlesmesi icin elverişli hale getirmektedir. Bu, yapısal uyumluluğun benzenin 12R pencerelerindeki konumunda en önemli anahtar faktör olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bazı zeolitlerde, 12R pencerelerinin hem yapısal hem de kimyasal özelliklerinin, bulunduğu yere bir adsorbatın eklenmesiyle benzenin uyumlaştırılabileceğini göstermektedir.

Marturano ve ark. (2000), Fe-ZSM-5 zeolitlerinin hazırlanma prosedürünü incelemek için FTIR kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar, demir zeolitlerin sulu çözeltide geleneksel iyon değişimi ile kolayca hazırlanamayacağını göstermiştir. Ayrıca, bu yöntemin etkinliği kullanılan ana ZSM-5 kaynağına bağlı görünmemektedir. FeCl<sub>3</sub>'nin süblimasyonu ile hazırlanan iki farklı Fe-ZSM-5 örneğindeki demirin durumu araştırılmıştır (Marturano vd., 2000). IR, binükleer Fe komplekslerinin zeolitin iyon değişim pozisyonlarında yer aldığını ve bir veya iki kafes yükünü telafi ettiğini göstermiştir.

Nitrometanın ayrışması sırasında Co-ZSM-5 üzerinde biriken türleri yerinde gözlemlemek için FTIR kullanılmıştır (Satsuma vd., 1999). 553 K'de 60 dakika sonra deaktivasyon başlar. Buna 2150 ve 2300 cm<sup>-1</sup> arasında NCO türlerine bağlı bantların oluşumu ve 1662 cm<sup>-1</sup>'de çok güçlü bir bandın ani gelişimi eşlik eder. İkinci bant, zeolit kanallarını bloke ederek deaktivasyona neden olan triazin bileşiği, melamin ve/veya türevlerine atanabilir. En olası kimya, nitrometanın izosiyanik aside (HNCO) ilk dehidrasyonudur ve bu da HNCO'nun hidrolizi ile elde edilen amonyak ile reaksiyona girerek melamin oluşturur. HNCO'nun küresel trimeri olan siyanürik asit, süreçte bir ara ürün olabilir (Satsuma vd., 1999).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZSM-5 üzerinde dağılmış Co<sup>2+</sup> iyonları üzerinde CO ve NO adsorpsiyonu IR spektroskopisi ile incelenmiştir. ZSM-5 zeolitinde değiştirilen Co<sup>2+</sup> iyonlarının, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya SiO<sub>2</sub> üzerinde dağılmış Co<sup>2+</sup> iyonlarından daha yüksek bir koordinatif doymamışlık ile karakterize edildiği bulunmuştur. Sonuç olarak, CO ortam sıcaklığında bile Co-ZSM-5 üzerinde karboniller oluştururken, Co/SiO<sub>2</sub> ve Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örnekleri üzerindeki Co<sup>2+</sup>-CO kompleksleri yalnızca düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Yüzey dinitrosil kompleksleri, destek ne olursa olsun desteklenen Co üzerinde NO adsorpsiyonundan sonra oluşur. Bununla birlikte, Co-ZSM-5 üzerindeki Co<sup>2+</sup>(NO)<sub>2</sub> türleri 623 K'ye kadar kararlıdır, ancak Co destekli silika veya alümina üzerinde oluşan nitroziller ortam sıcaklığında tahliye ile kolayca yok edilir (Huang vd., 2000).

Yoo ve arkadaşları (2000), kimyasal buhar biriktirme yoluyla hazırlanan Ti-ZSM-5'in özelliklerini karakterize etmişlerdir. FTIR sonuçlarına dayanarak Ti'nin zeolit yüzeyine tetrahedral koordinasyonla (965 cm<sup>-1</sup>) dahil olduğu sonucuna varılmıştır (Yoo vd., 2000).

Dimerik bakır asetat ve kloroasetat kompleksleri (sırasıyla CuAc ve CuClAc), esnek ligand sentezi yöntemiyle zeolit-Y içinde kapsüllenmiştir (Chavan vd., 2000). Spektroskopik teknikler ve termal analiz, zeolit-Y'nin süper kafeslerinde asetato-köprülü dimerik bakır(II) komplekslerinin oluşumu için ikna edici kanıtlar sağlamaktadır. FT-IR spektrumlarındaki v<sub>as</sub> (COO-) ve v<sub>s</sub> (COO-) bantları arasındaki ayrım ( $\Delta v$ ), kapsülleme üzerine CuAc için 182 ila 213 cm<sup>-1</sup> ve CuClAc için 185 ila 205 cm<sup>-1</sup> arasında değişir ve köprü

karboksilato grupları için syn-syn koordinasyon moduna karşılık gelir.

SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar oranları 33 ve 53 olan bakır iyonu ile değiştirilmiş zeolitler ZSM-5, NO'nun doğrudan ayrıştırılması için aktivite testlerine tabi tutulmuştur (Ganemi vd., 1998). Reaksiyonu, yüzey ve gaz fazı bileşimlerini takip etmek için in situ IR ölçümleri kullanılmıştır. IR çalışmaları ayrıca gaz fazında hızlı NO2 oluşumu ile aşırı oksijen içinde yapılmıştır. Yüksek SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ile eş zamanlı olarak düşük asit bölgesi konsantrasyonu ile birlikte zeolitte yüksek düzeyde aşırı bakır değişimi NO dönüşümünü artırır. Işığın sönme sıcaklığının altında 1631 cm<sup>-1</sup> 'de bir titreşim bandı gözlenir ve Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup> dimerlerine bağlı köprülü bir nitrato grubu olarak yorumlanır. Bu bant ışığın sönme sıcaklığının üzerinde kaybolur ancak bu sıcaklığın altındaki şiddet katalitik aktivite ile ilişkilidir. Yapılan yorum, bu köprü bağlı nitrat gruplarının NO dönüşümü için aktif bölgelerde hareket ettiği ve geçici bir reaksiyon ara ürünü olan aynı  $Cu^{2+}-O-Cu^{2+}$ dimerlerine 'un  $N_2O_3$ da bir köprü konfigürasyonunda bağlandığıdır. Tanımlanamayan koordinasyona ve 1598/1575 cm<sup>-1</sup>'de titresim bantlarına sahip ikinci bir nitrato grubu izole bakır iyonlarını araştırmaktadır. 2130 cm<sup>-1</sup>'deki üçüncü bir IR bandı zeolite bağlı NO<sup>2+</sup> iyonlarının önceki gözlemlerini doğrulamaktadır. Bu türlerin zeolit üzerindeki deprotonlanmış ve negatif yüklü bölgelere koordine olduğu ve NO<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için bu bölgelerin Cu<sup>2+</sup> iyon değişimi ile bloke edildiği sonucuna varılmıştır. 2130 cm<sup>-1</sup> türlerinin doğrudan NO ayrışmaşında bir rolü yok gibi görünmektedir ancak adsorpsiyon bölgeleri zeolitin kararlılığı için çok önemlidir ve kafes içindeki iyon hareketliliği ile yakından ilişkilidir (Ganemi vd., 1998).

Farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarına sahip çeşitli Cr değişimli ZSM-5 zeolitleri hazırlanmış ve nemli hava akımında gaz halindeki trikloretilenin (TCE, Cl<sub>2</sub>C=CHCl) ortam adsorpsiyonu ve ardından oksidatif yıkımı (523-673 K) için incelenmiştir (Chintawar ve Greene, 1997). ZSM-5 yapısında TCE molekülleri için fizisorpsiyon bölgeleri hakkında bilgi edinmek amacıyla, ortam koşullarında TPD ve in situ FTIR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, çalışılan hemen hemen tüm zeolitlerde TCE'nin terminal silanol (SiOH) ve AlOH grupları ile etkileşime girdiğini ortaya koymuştur.

Zeolitlerde (Y, ZSM-5, modernit) farklı oksidasyon durumlarındaki katyonların IR tespiti ve ayrımı gerçekleştirilmiştir. Etilenin seçici dimerizasyonunda kullanılan katalizörler (Y zeolit içinde kapsüllenmiş Pt organometalik kompleks) FTIR ile karakterize edilmiştir (Zavoianu vd., 2000). 1-bütenin zeolit Hfernerit ile etkileşimi, izobüten ve yüksek sıcaklık kokuna öncülük eden türleri yerinde izole etmek amacıyla artan sıcaklıklarda (300 ila 670 K arasında) incelenmiştir (Paze vd., 1999). Taze katalizör üzerinde bütenin izobütene dönüsümünün bimoleküler dallı C8 zincirleri gözlemlendiği için mekanizması, düsük doğrulanmıştır. 300 K'de, etkileşimin ana ürünleri büten izomerleri 2-cis- ve 2-trans-bütendir. 300-393 K arasındaki sıcaklıklarda monoenik alilik karbokatyonların varlığı gözlenirken, 473-573 K sıcaklıklarda nötral ve karbokatyonik arasındaki polienler mevcuttur. >623 K sıcaklıklarda, polienil doymamıs zincirler küreselleşerek mono ve polisiklik aromatikler oluşturur.

H-ZSM-5 zeolitinin 100-773 K sıcaklık aralığında n-bütan, izo-bütan, n-heptan, 1-büten, cis-2-büten, trans-2-büten, izo-büten, benzen ve toluen ile etkileşimi araştırılmıştır (Trombetta vd., 2000). Düşük sıcaklık deneyleri, hem H-ZSM-5'in iç köprü OH'si hem de dış terminal OH ile tüm adsorbatların hidrojen bağlı türlerinin karakterize edilmesine izin vermiştir. H-bağları görünüşe göre alkanların C-C  $\sigma$ -tipi orbitallerini ve alkenlerin ve aromatiklerin C=C  $\pi$ -tipi orbitallerini içermektedir. Benzen ve toluenin iç OH ile etkileşiminde kısmi bir sterik engel için kanıt sağlanmıştır.

2-metilpropenin (izo-büten) zeolitler (ZSM-5 ve faujasit (Y zeoliti)), silika-alümina ve silika üzerindeki adsorpsiyonu ve reaksiyonu oda sıcaklığının altında incelenmiştir. Silika üzerinde, silanol gruplarına adsorbe olan izobüten molekülleri vakumda 230 K'nin altında basitçe desorbe olurken, asit katalizörler üzerinde asidik OH gruplarına  $\pi$ -bağlı izobüten ( $\pi$ -kompleksi) dimer alkoksi (2,4,4-trimetilpentoksi) gruplarına reaksiyona girmiştir. Reaksiyon ürünü olan dimer alkoksi gruplarının yapısının zeolitlerin gözenek boyutu tarafından sınırlandırıldığı bulunmuştur. 2,4,4-trimetil-2pentoksi türleri silika-alümina ve Y zeolit üzerinde mordenit üzerindekilere benzer şekilde tanımlanırken, izo-büten reaksiyonu ZSM-5'in gözeneklerindeki asidik OH grupları üzerinde 2,4,4trimetil-1-pentoksi türleri ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle, zeolitlerin gözenek boyutunun reaksiyon ürünü üzerindeki alan kısıtlaması düşük sıcaklık IR çalışmasıyla doğrudan gözlemlenmiştir (Kondo vd., 1999).

Weyrich ve Holderich (1997), Ce ve zeolit destekli paladyum -limonenin dehidrojenasyonunu katalizörleri üzerinde calısmıslardır. Piridin adsorpsiyonu, iyon değisimi ve katalizör değişimini incelemek takiben asitlik aktivasyonunu icin kullanılmıştır. Saf zeolit Na-ZSM-5, 1545 cm<sup>-1</sup> civarındaki eksik piridin absorpsiyon bandından da anlaşılacağı üzere herhangi bir Brønsted asitliği sergilememiştir. Sadece birkaç Lewis asit bölgesi gözlemlenmiştir (1445 cm<sup>-1</sup>) (Weyrich & Holderich (1997). Ce'nin zeolite katılmasıyla (katalizör Ce/Na-ZSM-5), Lewis asitliği 1445 cm<sup>-1</sup> civarındaki absorpsiyon bandının artmasıyla kanıtlandığı gibi güçlü bir şekilde artar. Yaklaşık 1545 cm<sup>-1</sup>'deki küçük absorpsiyon bandından da görüldüğü üzere sadece düşük bir Brønsted asitliği oluşmuştur. Pd'nin eklenmesi (katalizör Pd/Na-ZSM-5), 1545 cm<sup>-1</sup> civarındaki absorpsiyon bandının yükselmesinden de anlaşılacağı üzere Brønsted bölgelerinin oluşmasına yol açar. Pd değişimi üzerine saf Na-ZSM-5 ile karşılaştırıldığında Lewis asitliğinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ce- ve Pd-değişimli Lewis hem katalizörler hem de Brønsted asit bölgeleri sergilemektedir. Pd iceren Na-ZSM-5 ile Ce ve Pd iceren Na-ZSM-5'in Brønsted absorpsiyon bantlarının karşılaştırılması asit gücünde büyük farklılıklar göstermemektedir. O2 veya O3 kullanılarak koklaştırılmış HY zeolit rejenerasyonunun FTIR calismasi yapılmıştır (Mariey vd., 1996). Oksijen rejenerasyonunun 770 K veya üzerinde gerceklestiği, ozonun ise 450 K veya altında etkili olduğu bulunmuştur.

İzomerik doymamış C4 nitrillerin kuvvetli bazik Na/NaY üzerinde ve 623 K'de nötr NaY ve asidik CaY katalizörleri üzerinde karşılaştırılması için bir çalışma yapılmıştır (Beres vd., 1996). Adsorbe edilen moleküllerin FT-IR çalışmaları, anyonik ara maddelerin olası katılımını ortaya çıkarmıştır.

Kowalak ve diğerleri (1996), trifloroetanol (TFE) ile modifive edilmis SmY zeolitinin katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Adsorbe edilen piridinin spektrumu, ana SmY'deki Lewis bölgelerinin katkısının neredeyse ihmal edilebilir olduğunu Florlama, göstermektedir. protonik bölgelerinin asit konsantrasyonunda gözle görülür bir azalmaya ve Lewis asit merkezlerinin katkısında bir artışa neden olur (Kowalak vd., 1996).

NO ve NO'nun<sub>2</sub> Pd-H-ZSM-5 ile etkileşiminin yanı sıra NO'nun CH<sub>4</sub> tarafından indirgenmesinin araştırılması kütle spektrometresi ve yerinde IR kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Lobree vd., 1999). Reaksiyon öncesinde Pd-H-ZSM-5 içindeki Pd'nin çoğu Pd<sup>2+</sup> katyonları olarak bulunur. O<sub>2</sub> yokluğunda CH<sub>4</sub> tarafından NO indirgenmesi 610 K üzerinde Pd<sup>2+</sup> katyonlarının aşamalı olarak indirgenmesine ve küçük Pd partiküllerinin oluşmasına neden olur. NO ve CH<sub>4</sub> beslemesine O<sub>2</sub> eklendiğinde Pd<sup>2+</sup> katyonlarının indirgenmesi önemli ölçüde bastırılır. Yerinde IR, adsorbe edilen başlıca türler olarak NO+ ve NO'nun varlığını ortaya koymaktadır. NO<sup>+</sup> 773 K'ye kadar olan sıcaklıklarda CH<sub>4</sub> ile reaksiyona girmez. Adsorbe edilen NO 650 K'nin üzerinde CH<sub>4</sub> ile reaksiyona girer ve CN türleri ara ürün olarak gözlenir. Son tür hem NO, O<sub>2</sub>, hem de muhtemelen NO<sub>2</sub> ile reaksiyona girer.

Hadjiivanov ve diğerleri (1999) Fe-ZSM-5 üzerinde propan ile NOx'in indirgenmesi üzerinde suyun etkisini incelemişlerdir. NO'nun Fe-ZSM-5 üzerine adsorpsiyonu Fe<sup>n+</sup>-NO (n = 2 veya 3) türlerinin (1880 cm<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (NO)<sub>2</sub> komplekslerinin (1920 ve 1835 cm<sup>-1</sup>) ve NO<sup>+</sup> (2133 cm<sup>-1</sup>) oluşumuna yol açar. Su, NO<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> (NO)<sub>2</sub> oluşumunu güçlü bir şekilde ve Fe<sup>n+</sup>-NO oluşumunu daha hafif bir şekilde bastırır. NO'ya oksijen eklenmesi nitrozilleri yüzey nitratlarına dönüştürür (1620 ve 1575 cm<sup>-1</sup>) ve bu süreç sudan neredeyse hiç etkilenmez. Nitratlar yaklaşık 573 K'ye kadar termal olarak kararlıdır, ancak 473 K'de propan ile kolayca etkileşime girerek 1700-1300 cm<sup>-1</sup> bölgesinde bantlar gösteren bir yüzey C-H-N-O birikintisi oluşturur. Su bu süreci engellemez. C-H-N-O birikintisi nispeten inerttir (ortam sıcaklığında NO veya NO<sup>+</sup>O<sub>2</sub> ile etkileşime girmez) ancak 523 K'den daha yüksek sıcaklıklarda NCO- türlerine ayrışır (2215 (Fe-NCO) ve 2256 cm<sup>-1</sup> (Al-NCO) bantları). Ancak su varlığında sadece Fe-NCO türleri oluşur. Ortam sıcaklığında NCO- türleri NO ve O2'ye karşı inerttir, ancak NO + O2 karışımı ile kolayca reaksiyona girer. Fe-ZSM-5 üzerinde azot oksitlerin seçici katalitik indirgenmesinin mekanizması ve suyun süreç üzerindeki etkisi de tartışılmıştır (Hadjiivanov vd., 1999).

bağlanmış nitrit-nitratlar, katyon Güclü değiştirilmiş zeolitler üzerinde oksijen fazlalığı altında hidrokarbonlar tarafından NOx seçici indirgeme reaksiyonunda ara ürünler olarak çalışılmıştır. Kuvvetli bağlı nitratların, Cu- ve Co- içeren zeolitler tarafından katalizlenen oksijen fazlalığı altında propan ile NOx secici indirgemesinin hız sınırlayıcı aşamasına katılımı kesin olarak belirlenmiş ve reaksiyon mekanizması için bir şema önerilmiştir 1998). (Sadykov vd., NOx indirgemesi için Cu-ZSM-5 katalizörlerinde bulunan bakır türleri tanımlanmıştır (Millar vd., 1999). CO adsorpsiyonunun FTIR spektroskopisi, CuO türlerinin zeolit yüzeyinde mevcut olduğunu göstermiştir (2143 cm<sup>-1</sup>).

## Sonuçlar

FTIR spektroskopisi geleneksel bir spektrumdur ve birkaç önemli avantajı vardır, gerekli örnek miktarı nispeten azdır. FTIR yöntemi, kullanımı kolay örnekleme teknikleriyle hızlı ve hassas bir tekniktir. Fourier dönüşümünü elde etmek için zaten bir bilgisayar kullanıldığından, sinyal-gürültü oranını iyileştirmek için birçok tarama yapmak kolaydır (gürültü, tarama sayısının karekökü olarak artar, oysa sinyal doğrusal olarak artar). Enstrümantasyon işlemi basittir. Spektrumların yorumlanması özellikle zor değildir ve kolayca öğrenilebilir, ışık saçılması veya floresan etkileri yoktur, kinetik ve zaman çözümlü çalışmalar mümkündür. Katalizörlerin asit/baz özelliklerini kontrol edebilme yeteneği, yüzey yapısının katı katalizörleri ve katalitik süreçleri nasıl etkilediğini araştırmaya büyük ilgi uyandırmıştır. Çok çeşitli katıların asit/baz özellikleri (tip, kuvvet, sayı) çeşitli prob molekülleri ile FTIR ile incelenmiştir: amonyak, piridin, CD<sub>3</sub>CN, CO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, benzaldehit ve nitrobenzen bunlardan bazılarıdır. Bu yayındaki kapsamlı FTIR bilgileri, çok çeşitli katıların asit/baz özellikleri için uygun bir kimyasal indeks verecek ve basit bir FTIR deneyi ile katılar üzerindeki Lewis/Brønsted asit bölgelerini ve bazik bölgeleri karakterize etmek için kullanılabilecek ve yeni katalizörlerin tasarlanması için güçlü bir araç sağlayacaktır.

## KAYNAKÇA

Abu-Zied, B. M. (2000). Structural and catalytic activity studies of silver/chromia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *198*(1-2), 139-153.

Amores, J. G., Escribano, V. S., Ramis, G. & Busca, G. (1997). An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, *13*(1), 45-58.

Anderson, J. A., Fergusson, C., Rodríguez-Ramos, I. & Guerrero-Ruiz, A. (2000). Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in silica-zirconia aerogels. *Journal of Catalysis*, *192*(2), 344-354.

Anunziata, O. A., Pierella, L. B. & Marino, R. G. (1997). Expanded regional rate analysis: A novel method to determine regional formation rates in catalyzed reactions. *Applied Catalysis A: General*, *165*(1-2), 35-49.

Arsenova, N., Bludau, H., Haag, W. O. & Karge, H. G. (1998). In situ IR spectroscopic study of the adsorption behaviour of ethylbenzene and diethylbenzenes related to ethylbenzene disproportionation over HY zeolite. *Microporous and mesoporous materials*, 23(1-2), 1-10.

Arsenova-Härtel, N., Bludau, H., Schumacher, R., Haag, W. O., Karge, H. G., Brunner, E. & Wild, U. (2000). Catalytic and sorption studies related to the para selectivity in the ethylbenzene disproportionation over H-ZSM-5 catalysts. *Journal of Catalysis*, *191*(2), 326-331.

Auroux, A. & Datka, J. (1997). Microcalorimetric and IR spectroscopic studies of pyrindine sorption in NaH-mordenites. *Applied Catalysis A: General*, *165*(1-2), 473-479.

Babou, F., Coudurier, G. & Vedrine, J. C. (1995). Acidic properties of sulfated zirconia: an infrared spectroscopic study. *Journal of Catalysis*, *152*(2), 341-349.

Baburek, E. & Novakova, J. (1999). Isomerization of nbutane over acid zeolites-Role of Broensted and Lewis acid sites. *Applied Catalysis A: General*, 185(1), 123-130.

Baldanza, M. A. S., De Mello, L. F., Vannice, A., Noronha, F. B. & Schmal, M. (2000). Adsorptive and catalytic properties of alumina-supported Pd–Mo Catalysts. *Journal of Catalysis*, *192*(1), 64-76.

Bando, K. K., Soga, K., Kunimori, K. & Arakawa, H. (1998). Effect of Li additive on CO2 hydrogenation reactivity of zeolite supported Rh catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *175*(1-2), 67-81.

Benitez, A., Ramirez, J., Fierro, J. L. G. & Agudo, A. L. (1996). Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/Al2O3 catalysts for HDS of thiophene and HDN of pyridine. *Applied Catalysis A: General*, *144*(1-2), 343-364.

Bentrup, U., Martin, A. & Lücke, B. (2000). Infrared characterization of the surface intermediates in the oxidation of toluene on vanadyl pyrophosphate catalysts. *Topics in Catalysis*, *11*(1), 139-145.

Beres, A., Kónya, Z., Hannus, I., Molnár, Á. & Kiricsi, I. (1996). Interconversion of unsaturated C4 nitriles under basic conditions II. Catalytic and FTIR study over basic zeolites. *Applied Catalysis A: General*, *146*(2), 331-338.

Berndt, H., Lietz, G., Lücke, B. & Völter, J. (1996). Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics I. Acidity and activity. *Applied Catalysis A: General*, *146*(2), 351-363.

Binet, C., Daturi, M. & Lavalley, J. C. (1999). IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catalysis Today*, *50*(2), 207-225.

Bulanin, K. M., Lavalley, J. C., Lamotte, J., Mariey, L., Tsyganenko, N. M. & Tsyganenko, A. A. (1998). Infrared study of ozone adsorption on CeO2. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(35), 6809-6816.

Busca, G. & Lorenzelli, V. (1982). Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*, 7(1), 89-126.

Busca, G., Martra, G. & Zecchina, A. (2000). Characterisation by vibrational and electronic spectroscopies. *Catalysis today*, *56*(4), 361-370.

Campelo, J. M., Lafont, F., Marinas, J. M. & Ojeda, M. (2000). Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates. *Applied Catalysis A: General*, *192*(1), 85-96.

Canizares, P., Carrero, A. & Sánchez, P. (2000). Isomerization of n-butene over ferrierite zeolite modified by silicon tetrachloride treatment. *Applied Catalysis A: General*, *190*(1-2), 93-105.

Chavan, S., Srinivas, D. & Ratnasamy, P. (2000). Structure and catalytic properties of dimeric copper (II) acetato complexes encapsulated in zeolite-Y. *Journal of Catalysis*, *192*(2), 286-295.

Chintawar, P. S. & Greene, H. L. (1997). Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, *14*(1-2), 37-47.

Concepcion, P., Nieto, J. L., Mifsud, A. & Pérez-Pariente, J. (1997). Synthesis, characterization and catalytic properties of microporous MgVAPO-5. *Applied Catalysis A: General*, *151*(2), 373-392.

Coq, B., Tichit, D. & Ribet, S. (2000). Co/Ni/Mg/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the hydrogenation of nitriles: hydrogenation of acetonitrile. *Journal of Catalysis*, *189*(1), 117-128.

Damyanova, S. & Fierro, J. L. G. (1996). Surface properties of titania-supported 12-molybdophosphoric acid hydrodesulphurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 144(1-2), 59-77.

Dapaah, J. K. A., Uemichi, Y., Ayame, A., Matsuhashi, H. & Sugioka, M. (1999). Activity enhancement of mesoporous silica (FSM-16) by modification with iron (II) sulphate for the isomerization of 1-butene. *Applied Catalysis A: General*, 187(1), 107-113.

de Carvalho, M. C. N. A., Passos, F. B. & Schmal, M. (2000). The behavior of Cu/ZSM-5 in the oxide and reduced form in the presence of NO and methanol. *Applied Catalysis A: General*, *193*(1-2), 265-276.

Dejoz, A., Nieto, J. L., Marquez, F. & Vazquez, M. I. (1999). The role of molybdenum in Mo-doped V–Mg–O catalysts during the oxidative dehydrogenation of n-butane. *Applied Catalysis A: General*, *180*(1-2), 83-94.

Diallo-Garcia, S., Laurencin, D., Krafft, J. M., Casale, S., Smith, M. E., Lauron-Pernot, H. & Costentin, G. (2011). Influence of magnesium substitution on the basic properties of hydroxyapatites. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(49), 24317-24327.

Diallo-Garcia, S., Osman, M. B., Krafft, J. M., Casale, S., Thomas, C., Kubo, J. & Costentin, G. (2014). Identification of surface basic sites and acid–base pairs of hydroxyapatite. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(24), 12744-12757.

Economidis, N. V., Peña, D. A. & Smirniotis, P. G. (1999). Comparison of TiO2-based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: effect of aging the vanadium precursor solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 123-134.

Efthimiadis, E. A., Christoforou, S. C., Nikolopoulos, A. A. & Vasalos, I. A. (1999). Selective catalytic reduction of NO with C3H6 over Rh/alumina in the presence and absence of SO2 in the feed. *Applied Catalysis B: Environmental*, 22(2), 91-106.

Eguchi, K., Kondo, T., Hayashi, T. & Arai, H. (1998). Sorption of nitrogen oxides on MnOy–ZrO2 and Pt-ZrO2– Al2O3. *Applied Catalysis B: Environmental*, *16*(1), 69-77.

Eischens, R. P., Francis, S. A. & Pliskin, W. A. (1956). The Effect of Surface Coverage on the Spectra of Chemisorbed CO. *The Journal of Physical Chemistry*, *60*(2), 194-201.

Fally, F., Perrichon, V., Vidal, H., Kaspar, J., Blanco, G., Pintado, J. M. & Lavalley, J. C. (2000). Modification of the oxygen storage capacity of CeO2–ZrO2 mixed oxides after redox cycling aging. *Catalysis Today*, *59*(3-4), 373-386.

Flego, C., Galasso, L., Millini, R. & Kiricsi, I. (1998). The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite. *Applied Catalysis A: General*, *168*(2), 323-331.

Flego, C., Kiricsi, I., Parker Jr, W. O. & Clerici, M. G. (1995). Spectroscopic studies of LaHY-FAU catalyst deactivation in the alkylation of isobutane with 1-butene. *Applied Catalysis A: General*, *124*(1), 107-119.

Fogash, K. B., Yaluris, G., Gonzalez, M. R., Ouraipryvan, P., Ward, D. A., Ko, E. I. & Dumesic, J. A. (1995). Characterization and selective poisoning of acid sites on sulfated zirconia. *Catalysis letters*, *32*(3), 241-251.

Fu, Z., Yin, D., Yang, Y. & Guo, X. (1995). Characterization of modified ZSM-5 catalysts for propane aromatization prepared by a solid state reaction. *Applied Catalysis A: General*, *124*(1), 59-71.

Ganemi, B., Björnbom, E. & Paul, J. (1998). Conversion and in situ FTIR studies of direct NO decomposition over Cu-ZSM5. *Applied Catalysis B: Environmental*, *17*(4), 293-311.

Ghorpade, S. P., Darshane, V. S. & Dixit, S. G. (1998). Liquid-phase Friedel-Crafts alkylation using CuCr2– xFexO4 spinel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *166*(1), 135-142.

Guglielminotti, E., Boccuzzi, F., Manzoli, M., Pinna, F. & Scarpa, M. (2000). Ru/ZrO2 Catalysts: I. O2, CO, and NO Adsorption and Reactivity. *Journal of Catalysis*, *192*(1), 149-157.

Hadjiivanov, K., Knözinger, H., Tsyntsarski, B. & Dimitrov, L. (1999). Effect of water on the reduction of NOx with propane on Fe-ZSM-5. An FTIR mechanistic study. *Catalysis letters*, *62*(1), 35-40.

Hadjiivanov, K., Concepción, P. & Knözinger, H. (2000). Analysis of oxidation states of vanadium in vanadia–titania catalysts by the IR spectra of adsorbed NO. *Topics in Catalysis*, *11*(1), 123-130.

Hadjiivanov, K. I. & Vayssilov, G. N. (2002). Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, <u>Advances in Catalysis</u>, 47, 307-511.

Hannus, I. (1999). Adsorption and transformation of halogenated hydrocarbons over zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 189(2), 263-276.

Hashimoto, K., Hanada, Y., Minami, Y. & Kera, Y. (1996). Conversion of methanol to dimethyl ether and formaldehyde over alumina intercalated in a montmorillonite. *Applied Catalysis A: General*, 141(1-2), 57-69.

Hashimoto, K., Fukuhara, K., Fujiwara, Y., Kominami, H., Mishima, H. & Kera, Y. (1997). Selective reduction of NOx with ammonia over a titania highly dispersed on mordenite. *Applied Catalysis A: General*, *165*(1-2), 451-459.

Heinichen, H. K. & Hölderich, W. F. (1999). Acylation of 2methoxynaphthalene in the presence of modified zeolite HBEA. *Journal of Catalysis*, *185*(2), 408-414.

Heitmann, G. P., Dahlhoff, G. & Hölderich, W. F. (1999). Catalytically active sites for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\varepsilon$ -caprolactam. *Journal of Catalysis*, 186(1), 12-19.

Henriques, C., Ribeiro, M. F., Abreu, C., Murphy, D. M., Poignant, F., Saussey, J. & Lavalley, J. C. (1998). An FT-IR study of NO adsorption over Cu-exchanged MFI catalysts: Effect of Si/Al ratio, copper loading and catalyst pre-treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, *16*(1), 79-95.

Huang, S. J., Walters, A. B. & Vannice, M. A. (2000). Adsorption and decomposition of NO on lanthanum oxide. *Journal* of *Catalysis*, 192(1), 29-47.

Huang, Y., Poissant, R. R. & Qiu, P. (2000). Study of the Reactivity of Mn (CO)  $_5$ Br on the Surface of Zeolites by Fourier Transform Raman and Infrared spectroscopy. *Langmuir*, *16*(3), 889-893.

Ivanov, A. V., Graham, G. W. & Shelef, M. (1999). Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO2/Al2O3 ratios: a combined FTIR and gravimetric study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(4), 243-258.

Isaev, Y., & Fripiat, J. J. (1999). A Lewis acid site-activated reaction in zeolites: Thiophene acylation by butyryl chloride. *Journal of Catalysis*, *182*(1), 257-263.

Jarecka, T. & Datka, J. (1999). Acid and catalytic properties of new thermostable sulfocationic exchangers supported on aluminosilicates. *Applied Catalysis A: General*, 184(2), 203-209.

Jung, S. M. & Grange, P. (2000). Characterization and reactivity of pure TiO2–SO42– SCR catalyst: influence of SO42– content. *Catalysis Today*, *59*(3-4), 305-312.

Kondo, J. N., Ishikawa, H., Yoda, E., Wakabayashi, F. & Domen, K. (1999). Structure of Dimerized Alkoxy Species of 2-Methylpropene on Zeolites and Silica– Alumina Studied by FT-IR. *The Journal of Physical Chemistry B*, *103*(40), 8538-8543.

Kovacheva, P., Arishtirova, K. & Davidova, N. (1999). Oxidative methylation of toluene with methane catalyzed by cesium modified molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, *178*(1), 111-115.

Knözinger, H. & Huber, S. (1998). IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. *Journal of the chemical society, faraday transactions*, 94(15), 2047-2059.

Kuehne, M. A., Babitz, S. M., Kung, H. H. & Miller, J. T. (1998). Effect of framework Al content on HY acidity and cracking activity. *Applied Catalysis A: General*, *166*(2), 293-299.

Labalme, V., Benhamou, N., Guilhaume, N., Garbowski, E. & Primet, M. (1995). Modifications of Pt/alumina combustion catalysts by barium addition I. Properties of fresh catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *133*(2), 351-366.

Larkin, P. (2011). IR and Raman spectra-structure correlations: Characteristic group frequencies. *Infrared and Raman spectroscopy*, 73-115.

Lavalley, J. C. (1996). Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, 27(3-4), 377-401.

Leclercq, E., Rives, A., Payen, E. & Hubaut, R. (1998). Xray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy studies for the mechanism of the enantioselective hydrogenation of methyl acetoacetate over mixed nickel–cerium oxides. *Applied Catalysis A: General*, 168(2), 279-288. Lercher, J. A., Gründling, C. & Eder-Mirth, G. (1996). Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, 27(3-4), 353-376.

Levinbuk, M. I., Pavlov, M. L., Kustov, L. M., Fraissard, J. P., Vasina, T. V., Kazakov, A. V. & Smorodinskaya, Y. Y. (1998). Physicochemical and catalytic properties of a new type of assynthesized aluminium-deficient Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, *172*(1), 177-191.

Li, J. & Coville, N. J. (1999). The effect of boron on the catalyst reducibility and activity of Co/TiO2 Fischer–Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *181*(1), 201-208.

Li, J., Zhang, W., Gao, L., Gu, P., Sha, K. & Wan, H. (1997). Methanol synthesis on Cu—Zn—Al and Cu—Zn—Al—Mn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *165*(1-2), 411-417.

Li, W., Oshihara, K. & Ueda, W. (1999). Catalytic performance for propane selective oxidation and surface properties of 12-molybdophosphoric acid treated with pyridine. *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 357-363.

Li, Y. & Armor, J. N. (1999). Ammoxidation of ethane to acetonitrile. IV: substantial differences between Y and dealuminated Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, *183*(1), 107-120.

Li, Y. G., Xie, W. H. & Yong, S. (1997). The acidity and catalytic behavior of Mg-ZSM-5 prepared via a solid-state reaction. *Applied Catalysis A: General*, *150*(2), 231-242.

Liang, Q., Chen, K., Hou, W. & Yan, Q. (1998). CO hydrogenation over nanometer spinel-type Co/Mn complex oxides prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, *166*(1), 191-199.

Lietti, L., Nova, I., Ramis, G., Dall'Acqua, L., Busca, G., Giamello, E. & Bregani, F. (1999). Characterization and reactivity of V2O5–MoO3/TiO2 de-NOx SCR catalysts. *Journal of catalysis*, *187*(2), 419-435.

Lima, A. A. G., Nele, M., Moreno, E. L. & Andrade, H. M. C. (1998). Composition effects on the activity of Cu–ZnO–Al2O3 based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach. *Applied Catalysis A: General*, *171*(1), 31-43.

Lischke, G., Parlitz, B., Lohse, U., Schreier, E. & Fricke, R. (1998). Acidity and catalytic properties of MeAPO-5 molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, *166*(2), 351-361.

Loaiza-Gil, A., Fontal, B., Rueda, F., Mendialdua, J. & Casanova, R. (1999). On carbonaceous deposit formation in carbon monoxide hydrogenation on a natural iron catalyst. *Applied Catalysis A: General*, *177*(2), 193-203.

Lobree, L. J., Aylor, A. W., Reimer, J. A. & Bell, A. T. (1999). NO Reduction by CH4in the Presence of O2over Pd-H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, *181*(2), 189-204.

Long, R. Q. & Yang, R. T. (1999). Acid-and base-treated Fe3+-TiO2-pillared clays for selective catalytic reduction of NO by NH3. *Catalysis letters*, *59*(1), 39-44.

Lopez, T., Navarrete, J., Gomez, R., Novaro, O., Figueras, F. & Armendariz, H. (1995). Preparation of sol-gel sulfated ZrO2SiO2 and characterization of its surface acidity. *Applied Catalysis A: General*, *125*(2), 217-232.

Lopez, T., Bosch, P., Tzompantzi, F., Gomez, R., Navarrete, J., Lopez-Salinas, E. & Llanos, M. E. (2000). Effect of sulfation methods on TiO2–SiO2 sol–gel catalyst acidity. *Applied Catalysis A: General*, *197*(1), 107-117.

Lopez-Salinas, E., Hernandez-Cortez, J. G., Schifter, I., Torres-Garcia, E., Navarrete, J., Gutierrez-Carrillo, A. & Bersani, D. (2000). Thermal stability of 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, *193*(1-2), 215-225.

Lugstein, A., Jentys, A. & Vinek, H. (1999). Hydroisomerization and cracking of n-octane and C8 isomers on Nicontaining zeolites. *Applied Catalysis A: General*, *176*(1), 119-128. Luukkanen, S., Homanen, P., Haukka, M., Pakkanen, T. A., Deronzier, A., Chardon-Noblat, S. & Ziessel, R. (1999). Chemically modified ruthenium mono (bipyridine) carbonyl complexes in water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, *185*(1), 157-164.

Malyala, R. V., Rode, C. V., Arai, M., Hegde, S. G. & Chaudhari, R. V. (2000). Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni–Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. *Applied Catalysis A: General*, *193*(1-2), 71-86.

Mariey, L., Lamotte, J., Chevreau, T. & Lavalley, J. C. (1996). FT-IR study of coked HY zeolite regeneration using oxygen or ozone. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 59(2), 241-246.

Martra, G. (2000). Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour. *Applied Catalysis A: General*, 200(1-2), 275-285.

Marturano, P., Kogelbauer, A. & Prins, R. (2000). Preparation of Overexchanged Fe–ZSM-5 Zeolites Using the Ferrous Oxalate Method: Why Does It Fail? *Journal of Catalysis*, 190(2), 460-468.

Marturano, P., Drozdová, L., Kogelbauer, A. & Prins, R. (2000). Fe/ZSM-5 prepared by sublimation of FeCl3: the structure of the Fe species as determined by IR, 27AI MAS NMR, and EXAFS spectroscopy. *Journal of Catalysis*, *192*(1), 236-247.

McFarland, E. W. & Metiu, H. (2013). Catalysis by doped oxides. *Chemical reviews*, *113*(6), 4391-4427.

Millar, G. J., Canning, A., Rose, G., Wood, B., Trewartha, L. & Mackinnon, I. D. (1999). Identification of copper species present in Cu-ZSM-5 catalysts for NOx reduction. *Journal of Catalysis*, *183*(2), 169-181.

Miller, J. M. & Lakshmi, L. J. (2000). V2O5 catalysts supported on Al2O3–SiO2 mixed oxide: 51V, 1H MAS solid-state

NMR, DRIFTS and methanol oxidation studies. *Applied Catalysis A: General*, *190*(1-2), 197-206.

Mostad, H. B., Stöcker, M., Karlsson, A. & Rørvik, T. (1996). Comparison of the iso-structural H-SAPO-37 and H-faujasite as catalysts for the isobutane/2-butene alkylation. *Applied Catalysis A: General*, *144*(1-2), 305-317.

Müller, C. A., Schneider, M., Mallat, T. & Baiker, A. (2000). Titania–silica epoxidation catalysts modified by polar organic functional groups. *Journal of Catalysis*, *189*(1), 221-232.

Myllyoja, S. & Pakkanen, T. A. (2000). Controlled deposition of chromium hexacarbonyl on silica surfaces in a fluidised bed reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *156*(1-2), 195-203.

Nagai, M., Goto, Y., Irisawa, A. & Omi, S. (2000). Catalytic activity and surface properties of nitrided molybdena–alumina for carbazole hydrodenitrogenation. *Journal of catalysis*, *191*(1), 128-137.

Narayana, K. V., Venugopal, A., Rao, K. R., Masthan, S. K., Rao, V. V. & Rao, P. K. (1998). Ammoxidation of 3-picoline over V2O5/TiO2 (anatase) system. II. Characterisation of the catalysts by DTA, SEM, FTIR, ESR and oxygen and ammonia chemisorption. *Applied Catalysis A: General*, *167*(1), 11-22.

Narayanan, S. & Krishna, K. (1998). Hydrotalcite-supported palladium catalysts: Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, *174*(1-2), 221-229.

Navarro, R., Pawelec, B., Fierro, J. L. G. & Vasudevan, P. T. (1996). Dibenzothiophene hydrodesulfurization on silica-aluminasupported transition metal sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *148*(1), 23-40. Neyman, K. M., Strodel, P., Ruzankin, S. P., Schlensog, N., Knözinger, H. & Rösch, N. (1995). N2 and CO molecules as probes of zeolite acidity: An infrared spectroscopy and density functional investigation. *Catalysis letters*, *31*(2), 273-285.

Niemantsverdriet, J.W. (2007). Spectroscopy in Catalysis: An Introduction. 3 rd completely revised and enlarged ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Panov, A. G. & Fripiat, J. J. (1999). Poisoning of aldol condensation reaction with  $H_2O$  on acid catalysts. *Catalysis letters*, 57(1), 25-32.

Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5), 371-379.

Pârvulescu, V., Coman, S., Grange, P. & Pârvulescu, V. I. (1999). Preparation and characterization of sulfated zirconia catalysts obtained via various procedures. *Applied Catalysis A: General*, *176*(1), 27-43.

Parvulescu, V. I., Oelker, P., Grange, P. & Delmon, B. (1998). NO decomposition over bicomponent Cu-Sm-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, *16*(1), 1-17.

Paweewan, B., Barrie, P. J. & Gladden, L. F. (1998). Coking during ethene conversion on ultrastable zeolite Y. *Applied Catalysis A: General*, *167*(2), 353-362.

Paweewan, B., Barrie, P. J. & Gladden, L. F. (1999). Coking and deactivation during n-hexane cracking in ultrastable zeolite Y. *Applied Catalysis A: General*, *185*(2), 259-268.

Pawelec, B., Navarro, R., Fierro, J. L. G. & Vasudevan, P. T. (1998). Studies of molybdenum sulfide catalyst ex ammonium tetrathiomolybdate: Effect of pretreatment on hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, *168*(2), 205-217.

Paulis, M., Martin, M., Soria, D. B., Diaz, A., Odriozola, J. A. & Montes, M. (1999). Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, *180*(1-2), 411-420.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. A. (2014). *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning. 5th ed., Brooks/Cole, California, pp. 1-689.

Paze, C., Sazak, B., Zecchina, A. & Dwyer, J. (1999). FTIR and UV– vis spectroscopic study of interaction of 1-butene on H– ferrierite zeolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, *103*(45), 9978-9986.

Paze, C., Turnes Palomino, G. & Zecchina, A. (1999). CF3SO3H and CF3SO3H/CD3CN adducts in silicalite channels as model systems for H-ZSM-5 Brønsted acidity evaluation. *Catalysis letters*, *60*(3), 139-143.

Poels, E. K. & Brands, D. S. (2000). Modification of Cu/ZnO/SiO2 catalysts by high temperature reduction. *Applied Catalysis A: General*, 191(1-2), 83-96.

Pophal, C., Yogo, T., Yamada, K. & Segawa, K. (1998). Selective catalytic reduction of nitrous oxide over Fe-MFI in the presence of propene as reductant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(2), 177-186.

Raj, A., Le, T. H. N., Kaliaguine, S. & Auroux, A. (1998). Involvement of nitrate species in the SCR of NO by NH3 at ambient conditions over TS-1 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15(3-4), 259-267.

Ramírez, S., Viniegra, M., Domínguez, J. M., Schacht, P. & De Ménorval, L. C. (2000). n-heptane reforming over Pt supported on beta zeolite exchanged with Cs and Li cations. *Catalysis letters*, *66*(1), 25-32.

Ramírez, J., Contreras, R., Castillo, P., Klimova, T., Zárate, R. & Luna, R. (2000). Characterization and catalytic activity of

CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 69-78.

Reiche, M. A., Hug, P. & Baiker, A. (2000). Effect of grafting sequence on the behavior of titania-supported v V2O5-WO3 catalysts in the selective reduction of NO by NH3. *Journal of Catalysis*, *192*(2), 400-411.

Rodriguez, L. M., Alcaraz, J., Hernandez, M., Dufaux, M., Taarit, Y. B. & Vrinat, M. (1999). Fluorinated alumina: characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation. *Applied Catalysis A: General*, *189*(1), 53-61.

Sadykov, V. A., Beloshapkin, S. A., Paukshtis, E. A., Alikina, G. M., Kochubei, I., Degtyarev, S. P. & Rozovskii, A. Y. (1998). Hydrocarbon specificity in the selective catalytic reduction of NOx over Cu-ZSM-5 and Co-ZSM-5 catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 64(1), 185-191.

Salker, A. V. & Weisweiler, W. (2000). Catalytic behaviour of metal based ZSM-5 catalysts for NOx reduction with NH3 in dry and humid conditions. *Applied Catalysis A: General*, 203(2), 221-229.

Sarbak, Z. (1997). Acidity, cumene conversion and thiophene hydrodesulfurization over alumina and surface modified aluminas. *Applied Catalysis A: general*, *159*(1-2), 147-157.

Satsuma, A., Cowan, A. D., Cant, N. W. & Trimm, D. L. (1999). FTIR Studies of the Origin of Deactivation during the Decomposition of Nitromethane on Co-ZSM5. *Journal of Catalysis*, *181*(1), 165-169.

Schay, Z., Knözinger, H., Guczi, L. & Pál-Borbely, G. (1998). On the mechanism of NO decomposition on Cu-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *18*(3-4), 263-271.

Schekler-Nahama, F., Clause, O., Commereuc, D. & Saussey, J. (1998). Evidences for the presence of aluminium

perrhenate at the surface of Re2O7/Al2O3 metathesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 167(2), 247-256.

Segawa, K. & Shimura, T. (2000). Effect of dealumination of mordenite by acid leaching for selective synthesis of ethylenediamine from ethanolamine. *Applied Catalysis A: General*, 194, 309-317.

Shimokawabe, M., Tadokoro, K. I., Sasaki, S. & Takezawa, N. (1998). Temperature programmed desorption and infrared spectroscopic studies of nitrogen monoxide adsorbed on ion-exchanged copper mordenite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *166*(1), 215-223.

S. Kowalak, M. Łaniecki, M. Pawłowska, K.J. Balkus Jr., A. Khanmamedova, in: A. Andreev, L. Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, I. Mitov (Eds.), Heterogeneous Catalysis, Proceedings of the Eighth International Symposium, Varna, October 5–9, 1996, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1996, pp. 793–798.

Sohn, J. R., Kim, H. W., Park, M. Y., Park, E. H., Kim, J. T. & Park, S. E. (1995). Highly active catalyst of NiO—ZrO2 modified with H2SO4 for ethylene dimerization. *Applied Catalysis A: General*, *128*(1), 127-141.

Spielbauer, D., Mekhemer, G. A., Zaki, M. I. & Knözinger, H. (1996). Acidity of sulfated zirconia as studied by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and NH3 as probe molecules. *Catalysis letters*, 40(1), 71-79.

Spoto, G., Geobaldo, F., Bordiga, S., Lamberti, C., Scarano, D. & Zecchina, A. (1999). Heterocycles oligomerization in acidic zeolites: a UV-visible and IR study. *Topics in Catalysis*, 8(3), 279-292.

Su, B. L., Norberg, V. & Hansenne, C. (2000). Infrared spectroscopic study on the location of benzene in KL zeolite upon

coadsorption of ammonia and methylamine. *Langmuir*, *16*(3), 1132-1140.

Thibault-Starzyk, F., Travert, A., Saussey, J. & Lavalley, J. C. (1998). Correlation between activity and acidity on zeolites: a high temperature infrared study of adsorbed acetonitrile. *Topics in Catalysis*, *6*(1), 111-118.

Török, B., Molnár, Á., Balogh, N., Kiricsi, I., Pálinkó, I. & Horváth, L. (1997). Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H4 [SiMo12O40] in electrophilic reactions. *Applied Catalysis A: General*, *158*(1-2), L17-L25.

Tran, M. T., Gnep, N. S., Szabo, G. & Guisnet, M. (1998). Influence of the calcination temperature on the acidic and catalytic properties of sulphated zirconia. *Applied Catalysis A: General*, *171*(2), 207-217.

Tripp, C. P. & Combes, J. R. (1998). Chemical modification of metal oxide surfaces in supercritical CO2: The interaction of supercritical CO2 with the adsorbed water layer and the surface hydroxyl groups of a silica surface. *Langmuir*, *14*(26), 7348-7352.

Trombetta, M., Busca, G., Lenarda, M., Storaro, L. & Pavan, M. (1999). An investigation of the surface acidity of mesoporous Alcontaining MCM-41 and of the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption. *Applied Catalysis A: General*, *182*(2), 225-235.

Trombetta, M., Armaroli, T., Alejandre, A. G., Solis, J. R. & Busca, G. (2000). An FT-IR study of the internal and external surfaces of HZSM5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 192(1), 125-136.

Trombetta, M., Busca, G., Lenarda, M., Storaro, L., Ganzerla, R., Piovesan, L., Lopez, A.J., Alcantara-Rodriguez, M. & Rodriguez-Castellon, E. (2000). Solid acid catalysts from clays: Evaluation of surface acidity of mono-and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH3-TPD and catalytic tests. *Applied Catalysis A: General*, 193(1-2), 55-69.

Trombetta, M., Alejandre, A. G., Solis, J. R. & Busca, G. (2000). An FT-IR study of the reactivity of hydrocarbons on the acid sites of HZSM5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, *198*(1-2), 81-93.

Trunschke, A., Hoang, D. L., Radnik, J. & Lieske, H. (2000). Influence of lanthana on the nature of surface chromium species in La2O3-modified CrOx/ZrO2 catalysts. *Journal of Catalysis*, *191*(2), 456-466.

Veefkind, V. A., Smidt, M. L. & Lercher, J. A. (2000). On the role of strength and location of Brønsted acid sites for ethylamine synthesis on mordenite catalysts. *Applied catalysis A: general*, *194*, 319-332.

Vimalan, M. (2021). Fourier Transform Infrared Spectroscopy analysis of siddha drug "Vediyuppu Seyaneer". *Journal of Traditional and Integrative Medicine*, 4(2), 498-502.

Viswanath, R. P. & Wilson, P. (2000). Characterisation of ceria supported chromia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201(1), 23-35.

Vorob'eva, M. P., Greish, A. A., Ivanov, A. V. & Kustov, L. M. (2000). Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes. *Applied Catalysis A: General*, *199*(2), 257-261.

Wang, F. L. & Tsai, T. F. (2000). Promotion effect of Pt on Cr/MgO catalyst in the reaction of cyclohexanol and methanol to 2, 6-dimethylphenol. *Applied Catalysis A: General*, *201*(1), 91-99.

Watson, R. B. & Ozkan, U. S. (2000). K/Mo catalysts supported over sol-gel silica-titania mixed oxides in the oxidative dehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis*, *191*(1), 12-29.

Weyrich, P. A. & Hölderich, W. F. (1997). Dehydrogenation of  $\alpha$ -limonene over Ce promoted, zeolite supported Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *158*(1-2), 145-162.

Wildberger, M. D., Mallat, T., Göbel, U. & Baiker, A. (1998). Oxidation of butane and butadiene to furan over vanadia–silica mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, *168*(1), 69-80.

White, L. D. & Tripp, C. P. (2000). A low-frequency infrared study of the reaction of methoxymethylsilanes with silica. *Journal of colloid and interface science*, 224(2), 417-424.

Xie, J. & Kaliaguine, S. (1997). Zeolite ball milling as a means of enhancing the selectivity for base catalyzed reactions. *Applied Catalysis A: General*, *148*(2), 415-423.

Yadav, G. D. & Bokade, V. V. (1996). Novelties of heteropoly acid supported on clay: etherification of phenethyl alcohol with alkanols. *Applied Catalysis A: General*, 147(2), 299-323.

Yadav, G. D. & Kirthivasan, N. (1997). Synthesis of bisphenol-A: comparison of efficacy of ion exchange resin catalysts vis-à-vis heteropolyacid supported on clay and kinetic modelling. *Applied Catalysis A: General*, 154(1-2), 29-53.

Yamauchi, S., Mori, T. & Yamamura, H. (1995). Selective reduction of nitrogen oxide with propene on protonated  $\beta$ -alumina catalyst: Design of active site for catalytic reaction. *Applied Catalysis A: General*, 132(1), 21-27.

Yang, M. G., Nakamura, I. & Fujimoto, K. (1996). M-xylene transformation over Ni/SA12O3-USY hybrid catalysts effects of hydrogen spillover. *Applied Catalysis A: General*, 144(1-2), 221-235.

Yang, R. T., Li, W. B. & Chen, N. (1998). Reversible chemisorption of nitric oxide in the presence of oxygen on titania and titania modified with surface sulfate. *Applied Catalysis A: General*, *169*(2), 215-225.

Yen, P. W. & Chou, T. C. (1999). Formation of palladium metal active sites on styrene–divinylbenzene copolymer catalyst by alcohol reduction at room temperature. *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 217-223.

Yoda, E., Kondo, J. N., Wakabayashi, F. & Domen, K. (2000). Shape selective adsorption of olefins on Brønsted acidic OH (OD) groups on ferrierite studied by FT-IR. *Applied Catalysis A: General*, 194, 275-283.

Yoo, J. W., Lee, C. W., Chang, J. S., Park, S. E. & Ko, J. (2000). Characterization and catalytic properties of Ti-ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition. *Catalysis letters*, *66*(3), 169-173.

Zaki, M. I., Hasan, M. A. & Pasupulety, L. (2000). Influence of CuOx additives on CO oxidation activity and related surface and bulk behaviours of Mn2O3, Cr2O3 and WO3 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *198*(1-2), 247-259.

Zama, K., Imada, Y., Fukuoka, A. & Ichikawa, M. (2000). Propene metathesis reaction on di-and trinuclear molybdenum complexes grafted on mesoporous FSM-16 and silica: Structural characterization and their catalytic performances. *Applied Catalysis A: General*, *194*, 285-296.

Zavoianu, R., Angelescu, E., Nenu, C. & Nastase, N. (2000). in: L. Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov (Eds.), Heterogeneous Catalysis, Proceedings of the Ninth International Symposium, Selective Dimerization of Ethylene on Pt Organometallic Complex Encapsulated In Y Zeolite, Varna, 23–27 September 2000, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Science, Sofia, 2000, pp. 447– 452.

Zhang, W. & Smirniotis, P. G. (1998). Dealuminated zeolitebased composite catalysts for reforming of an industrial naphthenerich feedstock. *Applied Catalysis A: General*, *168*(1), 113-130. Zheng, J., Dong, J. L., Xu, Q. H., Liu, Y. & Yan, A. Z. (1995). Comparison between  $\beta$  and L zeolites supported platinum for n-hexane aromatization. *Applied Catalysis A: General*, *126*(1), 141-152.
