

Ti6Al4V Surface Modification by Hydroxyapatite Powder Mixed Electrical Discharge Machining for Medical Applications

Tıbbi Uygulamalar için Hidroksiapatit Toz Katkılı Elektro Erozyon İşleme ile Ti6Al4V Yüzey Modifikasyonu

Tahsin Tecelli ÖPÖZ¹ , Hamidullah YAŞAR² , Mark Francis MURPHY³ , Nihal EKMEKÇİ² ,
Bülent EKMEKÇİ² 

¹Liverpool John Moores University, General Engineering Research Institute, L3 3AF, Liverpool, UK.

²Bulent Ecevit University, Department of Mechanical Engineering, 67100, Zonguldak, Turkey.

³Liverpool John Moores University, School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, L3 3AF, Liverpool, UK.

Abstract

Titanium surface modification by the Hydroxyapatite (HA) mixed Electrical Discharge Machining (EDM) is an alternative and promising technique to enhance the biocompatibility and to promote the biological performance in bone, which is dependent on surface properties, such as surface roughness, chemistry, and wettability. HA powder is used for the first time with electrical discharge machining to improve osteoblastic cell activity on the developed surfaces for Ti6Al4V. Different HA concentrations in deionized water were tested as an experimental variable during EDM. Abrasive polishing and electrical discharge machined control surfaces without powder addition also analyzed to compare the results. The surface characteristics of analyzed samples were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffractometry (XRD), white light interferometry, and contact angle measurements. The wettability tests suggest that the hydroxyapatite powder mixed EDM'ed surfaces shows highly hydrophilic characteristics compared the other surfaces, abrasive polished and EDM'ed without powder addition in the dielectric. The results from the MTT assay revealed that those surfaces modified using HA powder addition in distilled water dielectric liquid promoted the most significant cell attachment/growth. The results indicate that HA powder mixed EDM offers a promising method for the surface modification of biomaterials such as titanium alloys.

Keywords: Ti6Al4V, Surface modification, Hydroxyapatite, Powder mixed electrical discharge machining, Osteoblast, Cell attachment and growth.

Öz

Hidroksiapatit (HA) katkılı Elektro Erozyon İşleme (EEİ) ile Titanyum yüzey modifikasyonu, yüzey pürüzlülüğü, yüzey kimyası, ıslatılabilirlik gibi yüzey özelliklerine bağlı olan kemikte biyolojik performans ve uyumluluğun artırılması için alternatif ve gelecek vaat eden bir tekniktir. HA tozu katkılı elektro erozyon ile işlenen Ti6Al4V yüzeyler, osteoblastik hücre aktivitesini geliştirmek için ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Deiyonize sudaki farklı HA konsantrasyonları EEİ sırasında deneysel bir değişken olarak test edildi. Zımparalanmış ve toz ilavesi olmadan elektro erozyon ile işlenmiş kontrol yüzeyleri, karşılaştırma amaçlı kullanılmıştır. Analiz edilen numunelerin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), X-Işını Difraktometrisi (XRD), beyaz ışık interferometrisi ve temas açısı ölçümleri ile değerlendirildi. Islatılabilirlik testleri, hidroksiapatit toz katkılı EEİ'nin yüzeylerinin diğer yüzeylere kıyasla daha yüksek hidrofilik özellik sergilediğini göstermektedir. MTT testinden elde edilen sonuçlar, HA tozu katkılı damıtılmış su kullanılarak modifiye edilmiş yüzeylerin önemli derecede hücre bağlanma ve büyümesini desteklediğini göstermiştir. Sonuçlar, HA tozu katkılı EEİ'nin, titanyum alaşımları gibi biyomalzemelerin yüzey modifikasyonu için umut verici bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, Yüzey modifikasyonu, Hidroksiapatit, Toz katkılı elektro erozyon ile işleme, Osteoblastik, Hücre bağlanması ve büyümesi.

I. INTRODUCTION

Recently, the importance of biomaterials has been increasing in parallel with the developments of medicine and engineering. These materials used for the repair of injuries, inflammations, tumors, gangrene, implants and could be metals, ceramics, polymers, and composites. The most commonly used metals for such applications are Ti and Ti alloys, as well as stainless steel. Metals for biomedical applications are usually coated to prevent corrosion and metallic ion release that have possible toxic effects to biological being. Working on various coating methods, facilitate surface coating or obtain functional surfaces to inhibit such side effects of metals have become the focus of researchers. Nowadays Electrical Discharge Machining (EDM) is considered a challenging alternative for obtaining functional surfaces for medical applications. Especially the properties of the surface and subsurface layers obtained in the EDM method are worth investigating in this regard.

In general, the topmost layer on the EDM'ed surface is the resolidified structure generated due to the thermal actions of the sequentially applied sparks. The heat affected structures in solid state lay underneath the resolidified layer that is followed by the base material. The creation of the nano structural resolidified layer is vital for the development of biocompatibility. Formation of γ phase and κ carbide in recast layer observed when Fe-Al-Mn work material EDM'ed in kerosene dielectric liquid. Therefore, the formation of the nanostructure oxide layer in EDM could improve the work material biocompatibility [1]. Besides, nano ($\delta + \gamma$) hydrides are also essential for the formation of nano structural oxide layers. $\alpha \rightarrow (\alpha + \delta) \rightarrow (\delta + \gamma) \rightarrow \gamma$ conversion occurs in resolidified layer throughout the EDM. Moreover, short duration pulses provide nano porous TiO_2 on EDM'ed titanium surface [2]. Yang et al., [3] and Lee et al., [4] have observed nanoscale pores in anatase TiO_2 surface when EDM of Ti-6Al-4V work material when using water as the dielectric liquid. Also, better biocompatible surfaces were obtained when using high pulse current and duration during EDM [5]. Fabrication of biocompatible microdevices is also possible by micro EDM with the desired surface roughness values recommended for biological applications [6]. Corrosion resistance is also a key factor for dental implant application. Comparison of EDM'ed and conventionally finished (grounded and polished) surfaces revealed a reduction in corrosion resistance of Co-Cr and grade II cpTi alloys [7].

Obtaining functional surfaces with the aid of powder additives in dielectric liquid also compelled researchers interest. In this way, TiC and nickel enriched resolidified layers formed on the surface with the proper selection of powder

additives [8]. 150 μm thick TiC layer with a hardness of 1600 HV on carbon steel is possible when using Ti powder additives in EDM [9]. Using reduced discharge energy improve the hardness of the resolidified layer up to 2000 HV [10]. A titanium layer formed onto tungsten carbide work material when using Ti powder mixed EDM. The hardness of the layer reached up to 1750 HV with fewer occasions of cracking on the surface [11]. Similarly, tungsten powder mixed EDM produced a tungsten-rich and hard-resolidified layer on steel [12]. SiC powder mixed EDM'ed Ti-6Al-4V surfaces also indicate material migration from the suspended dielectric liquid. [13]. Al powder provides the least surfaces roughness, the best surface topography, and material removal rate, followed by SiC, Gr, Cr and Fe in sequence in powder mixed EDM [14]. The obtained recast layer can be considered as a kind of coating with excellent mechanical properties when tool steel is machined molybdenum powder mixed EDM [15]. Similarly, a continuous strengthened TiC and TiSi_2 is formed on Ti-6Al-4V when using SiC abrasive-mixed EDM with magnetic stirring [16].

The literature survey above reveals the possibility of powder mixed EDM as an alternative technique for obtaining functional implant surfaces. Surface treatment of Ti-6Al-4V alloy by EDM for orthopedics applications provided better substrates for the adhesion, growth, and viability of MG-63 cells than the alloy plasma-sprayed with TiO_2 [17]. High current, pulse duration, and powder concentration in Powder Mixed EDM increase the recast layer thickness and provide a Ti modified hydrophilic surface without surface cracks [18]. Bioceramic oxides and carbide phases (TiC, SiC, and NbC) on the Powder Mixed EDM'ed β -Ti surface provide excellent adhesion to the substrate with improved hardness. Besides this, acceptable corrosion resistance is obtained for dental implants [19]. The fatigue endurance limit of 280 MPa is possible which is very suitable for orthopedic applications [20]. Similarly, according to the multi-objective optimization results, parameter sequence consisting of 13 A peak current, 5 μs pulse duration, 8% duty factor and 8 g/l powder concentration is the most suitable choice to enhance the biocompatibility of β -Ti alloy [21]. Surface crack density on the machined surface decrease considerably on EDM'ed Ti-35Nb-7Ta-5Zr β -titanium alloy when using 4 g/l Si powder concentration in the dielectric liquid. The pore size of 200–500 nm in the interconnected surface is obtainable in the parameter sequence consisting of 15A pulse current, longer pulse interval and 8 g / l Si powder concentration [22]. Therefore, powder mixed EDM provides higher bone/implant interface strengths, nanoporous surface, suitable adhesion and growth of osteoblast-like cell (MG-63) [23].

Hydroxyapatite (HA) is one of the hardest molecules, and its crystal structure is similar to that of the human skeletal system so that it can be used instead of bone. Similar to the structure of the bone, the ratio of calcium to phosphorus (Ca / P) is around 1.67. The studies on the use of HA for medical applications in powder mixed EDM were first carried out in 2013[24]. In their study, they performed HA precipitation on Ti alloy when using HA additives in the dielectric liquid. They showed that the most suitable parameters are high pulse current and low pulse on duration. In their continuing work, they have indicated that secondary sparks have made deposition more effectively [25]. Recent work on this subject has shown an improved corrosion resistance for β -phase Ti implant by HA mixed EDM. Higher corrosion resistance and improved hardness, as well as 18–20 μm , recast layer containing biocompatible phases with excellent adhesion to the base surface could be achieved [26]. Similarly, orthopedic-implant materials based on titanium and titanium–tantalum alloys are EDM’ed using HA powder additives [27]. In another study, a biocompatible and nanoporous hard layer is formed on metallic glass surface when using HA as a powder additive in hydrocarbon-based dielectric liquid [28].

The main attractive point of the process is the ability to provide extreme heat and pressure cycles in microscale that could not be achieved by other known techniques. Therefore, the idea of adding the powder in a dielectric liquid and modifying the machined surfaces for specific needs promising an innovative and practical alternative technique. Nowadays, among the specific needs, the possibility of generation of biocompatible surfaces with the use of the process became an attractive alternative to the known surface modification techniques such as

plasma spray, shot peening, abrasive blasting, aqueous spray, and pulsed laser deposition. The studies are in the initial state, and preceding studies are needed to understand the bioactivity of HA powder mixed EDM. Therefore, the surface characteristics and biocompatibility of Ti6Al4V surfaces modified HA powder mixed EDM are analyzed in the study.

II. EXPERIMENTAL SETUP AND PROCEDURE

2.1 Test Samples Preparation

Ti-6Al-4V ELI (Grade 5 ELI) materials were used in this study. The samples with 8 mm length were cut from 10 mm diameter titanium rod. Samples were machined by using AJANEDM CNC983 brand die sink type EDM(Figure 1). Pure titanium was used as the tool electrode during EDM. Deionised water was used as a dielectric fluid. Hydroxyapatite (HA) powder was added to the water to obtain varying concentrations (0, 5, 10, and 15 g/L). Other EDM process parameters kept constant for all experiments. The machining condition was selected from the previous experimentation as 12 μs pulse on duration and 22 A pulse current [25]. As a control, two Ti samples were wet-abraded with # 600 to #1200 SiC abrasive paper followed by polishing with 1 μm polishing cloth. One of the control surfaces was polished by keeping the orientation of the sample constant during polishing (direct polish) as shown in Figure 2(a), the other one was polished with random orientation (random polish) as shown in Figure 2(b). After machining, the samples were cleaned in acetone for 5 min., ethanol for 5 min., and pure water for 15 min., using an ultrasonic cleaner and the samples were dried in the air after each cleaning processes.

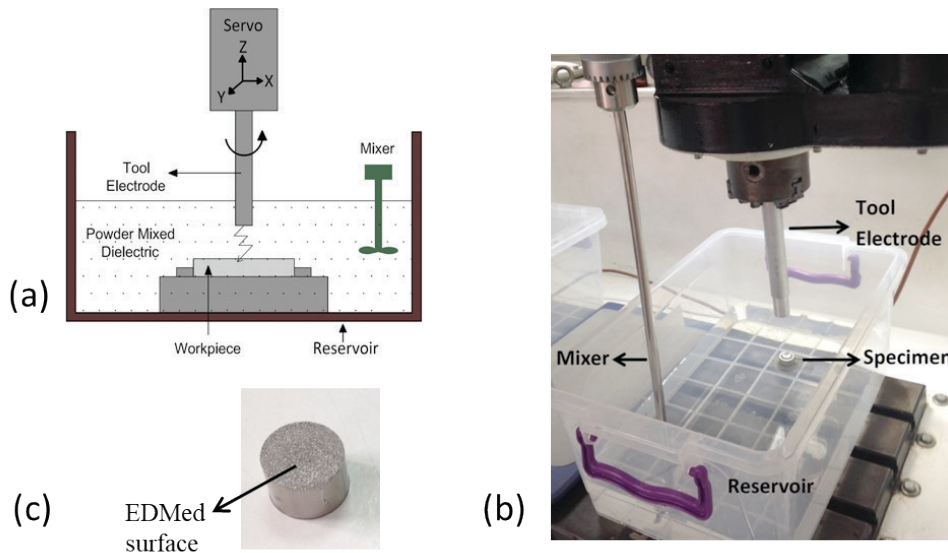


Figure 1. Experimental setup (a) schematic drawing, (b) reservoir view and (c) an EDMed sample.

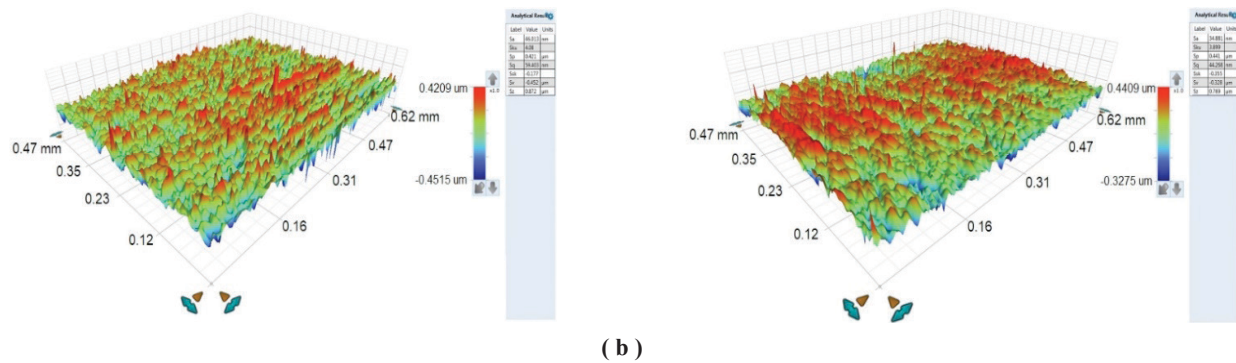


Figure 2. Control surfaces (a) directly polished ($S_a=61.5$ nm) and (b) randomly polished ($S_a=34.8$ nm). S_a is an areal surface roughness parameter measured using Bruker white light interferometer.

2.2 Surface Analysis

The surface morphologies and surface elemental composition of the EDMed samples were examined by using scanning electron microscopy (SEM, FEI Inspect S.) coupled with energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS). Phase composition of the EDMed surfaces were examined by using X-ray diffractometer (XRD, RigakuMiniFlex) with settings (Cu, 30kV, 15mA). The samples were scanned at an incident angle over a 2θ range of 30° to 90° . Bruker Contour GT-K 3D optical microscope (white light interferometer) with Vision 64 software was used for surface topography and surface roughness analysis. Average of three surface roughness measurement was taken to evaluate the results.

2.3 Sessile-Drop Contact Angle Measurement

The water contact angle of the samples was measured using a KSV CAM101 contact angle goniometer. Contact angle measurement conducted for 30 s time duration (20 f/s) for a single drop. Each drops volume during contact angle measurement was $1.5 \mu\text{L}$. Mean value of the contact angle was obtained at 10 s when the water droplet got mostly stable form.

2.4 Cell Culture

The cells described in this work are human bone Fibroblast cells, MG-63 (ECACC 86051601), which were purchased from Public Health of England. All cell culture work was carried out under aseptic conditions in a grade II laminar flow cabinet (EBSCO). Cells were maintained at 37°C in a humidified 5 % $\text{CO}_2/95$ % air atmosphere in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM) (Sigma Aldrich, D6429) supplemented with 10 % foetal bovine serum (Sigma-Aldrich, 0804) and 1 % penicillin-streptomycin.

2.5 Cell Attachment and Growth

To determine if the cells (MG-63) preferred a particular machined surface, they were seeded onto the surfaces at a density of 10,000 cells per well and left to incubate for 24hrs (37°C , 5% $\text{CO}_2/95\%$ humidity). After 24hrs, an MTT assay was carried out to determine relative cell growth on all surfaces through absorbance. Briefly, MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) was added to the cells (0.5mg/ml) and the cells left to incubate for 2 hours (37°C , 5% $\text{CO}_2/95\%$ humidity). Next, 10% (v/v) DMSO was added to the cells which were left to incubate for 10 minute at room temperature. After 10 minutes the medium was transferred to a 96-well plate and the absorbance read at 570nm in a plate reader. The MTT assay relates the metabolic activity of the cells. In this assay MTT (yellow) is reduced to formazan (purple) and amount of colour change is indirectly related to cell number.

III. RESULTS

3.1 Analysis of Surface Topography and Roughness

Figure 3 shows the SEM and 3D white light interferometer images of EDM'ed and PMEDM'ed surfaces of the Ti-6Al4V work material. As observed, HA PMEDM'ed surfaces characterized by distinct features and morphologies compared to the EDMed surface in deionized water without powder addition. The EDM'ed surfaces (Figure 3(a) and Figure 4(a)) display formation of smooth molten materials with very shallow craters, which resulted in lower average surface roughness (S_a) on the corresponding surface (Figure 5). With the HA powder addition to the dielectric liquid, complex porous microstructures composed of overlapped micro pits and decomposed HA powders embedded into the molten material, which could provide reliable anchorage for the particles and elements attached to the PMEDM'ed surfaces. More and deeper micro-craters were formed when HA

concentration increased from 5 to 15 g/L, which led to high surface roughness, S_a (mean areal surface roughness) and S_z (maximum height from valley to peak) as shown in Figure 5 and Figure 6, respectively, compared to polished and EDM'ed surfaces. The EDM'ed surfaces consisted of some microcracks (Figure4(a)) when treated with only deionized water. However, negligible or crack-free surfaces with porous structure were formed with HA PMEDM process (Figure 4(b-d)). Bruker 3D micrographs (Figure 3) also display micro roughness differentiation between different machining conditions. High concentration of HA led to increased micro roughness in micro-craters

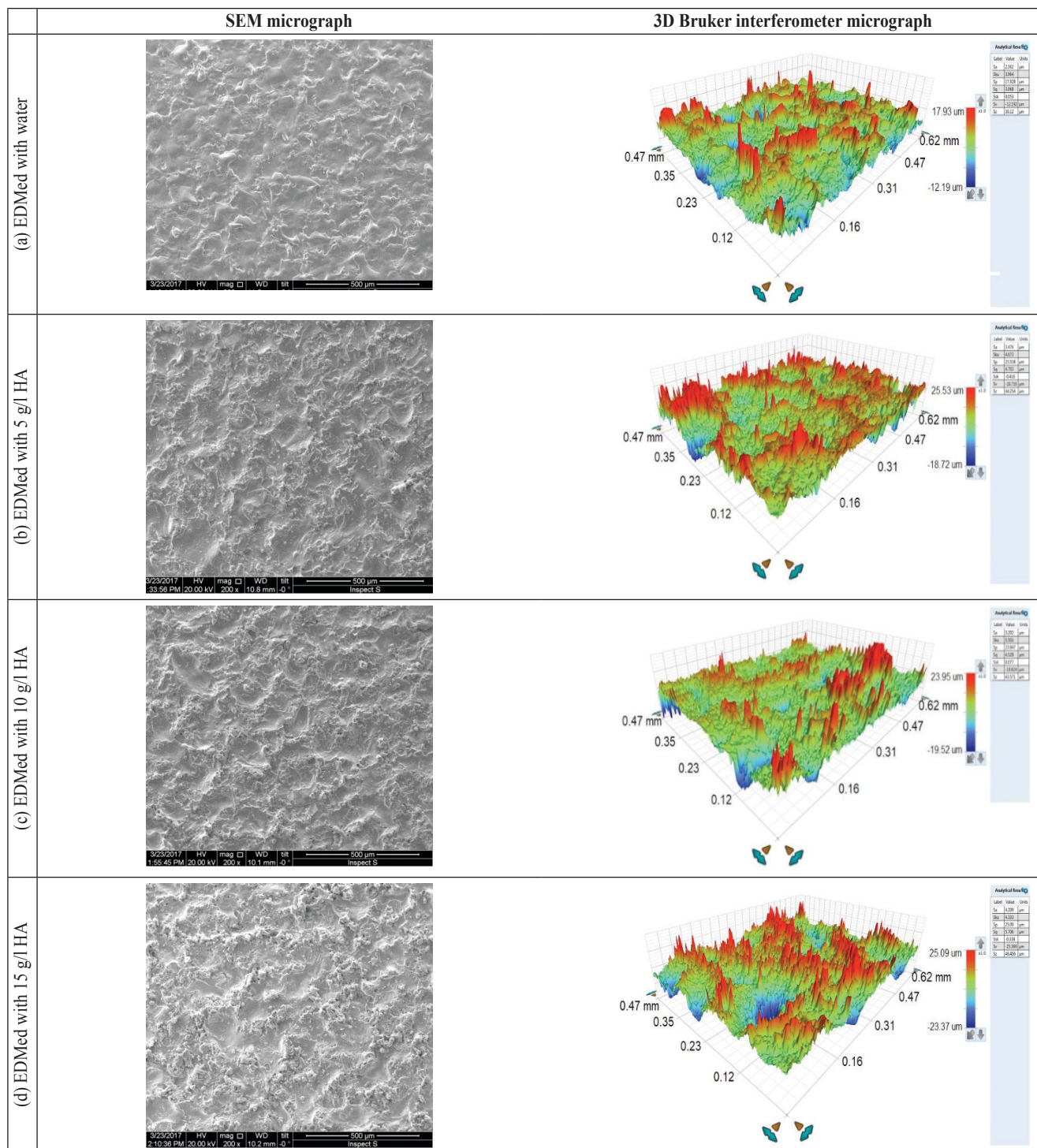
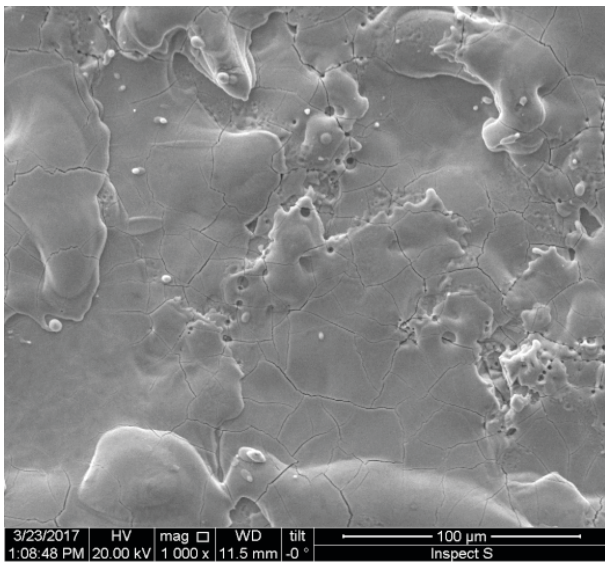


Figure 3. SEM and Bruker interferometer micrographs

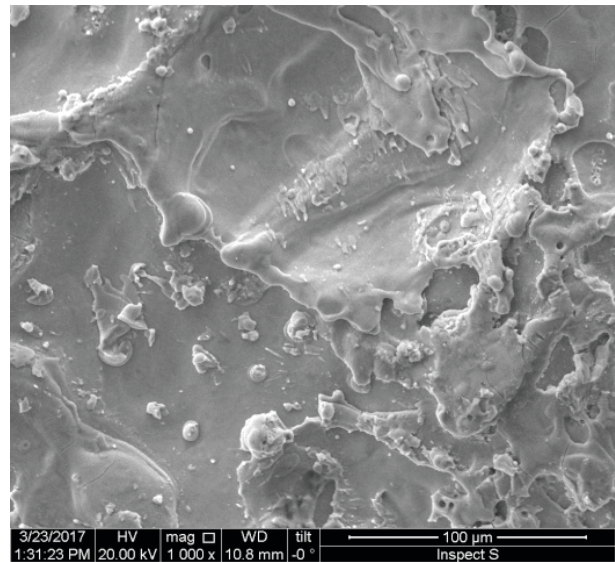
3.2 Analysis of Surface Composition by EDS/XRD

Element and phase composition of EDM’ed and PMEDM’ed surfaces were investigated using EDS and XRD analysis. Figure 7 shows an SEM image of the PMEDM’ed surface with 10 g/L HA concentration. Associated EDS plot confirmed the presence of Ti, V, Al, and Ca elements. The Ca elements are existing due to the chemical decomposition of the HA powder under a high thermal source of energy during sparking. Figure 8 shows the XRD patterns of the polished, EDM’ed and PMEDM’ed surfaces of Ti6Al4V samples. The phases are shown on the same graph to make a proper comparison. The polished Ti6Al4V sample contains more α -Ti

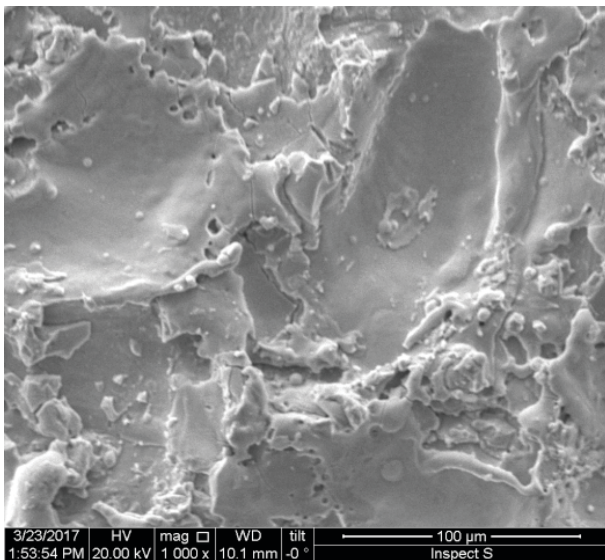
phases where the β -Ti peak is observed before the maximum α -Ti at 40° . Samples which are machined in the water dielectric and HA mixed dielectric contain TiO phase where O diffused from water dielectric liquid during machining that improves surface biocompatibility and bone cells osseointegration characteristics. It is known that these bioceramics oxide layers have high corrosion resistance characteristics and commonly used as coating materials for biological application [19]. HA penetrating the surface during PMEDM are observed approximately at 36° [18]. So, the presence of the HA-rich layer is confirmed that is crucial for medical applications.



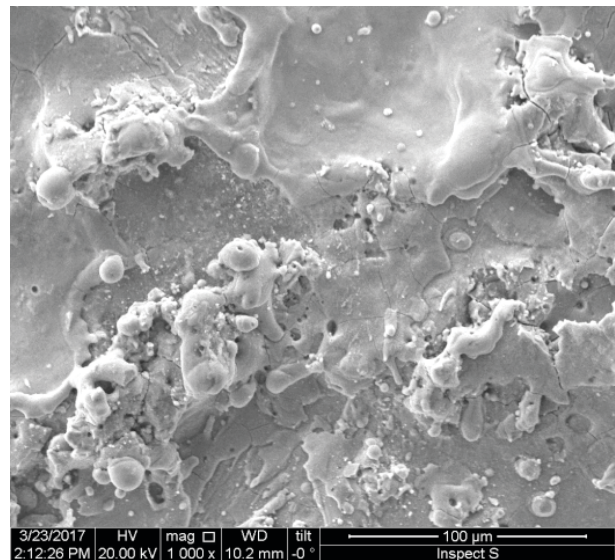
(a) EDMed with water



(b) EDMed with 5 g/l HA



(c) EDMed with 10 g/l HA



(d) EDMed with 15 g/l HA

Figure 4. SEM micrograph with 1000x magnification.

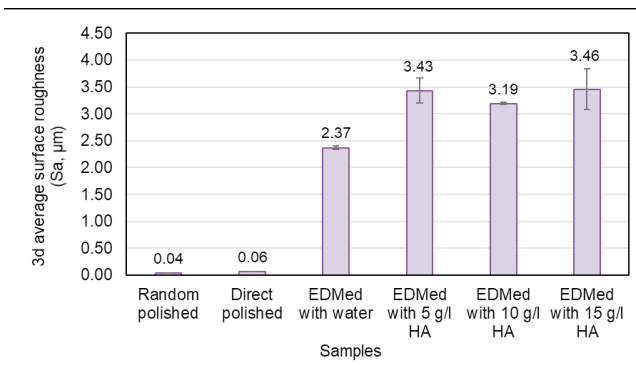


Figure 5. Average surface roughness (Sa) against samples treated by polishing and EDM and PMEDM.

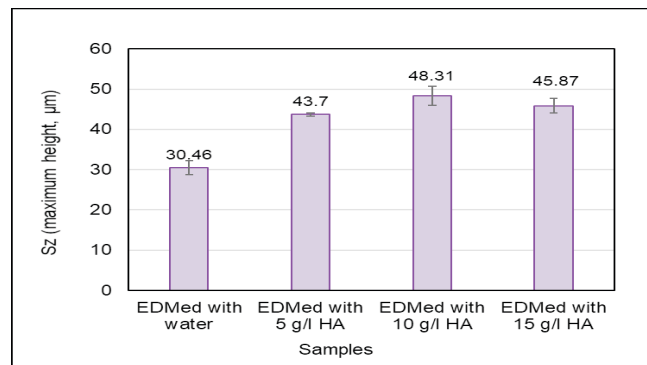


Figure 6. Sz measurement on EDM'ed and PMEDM'ed surfaces

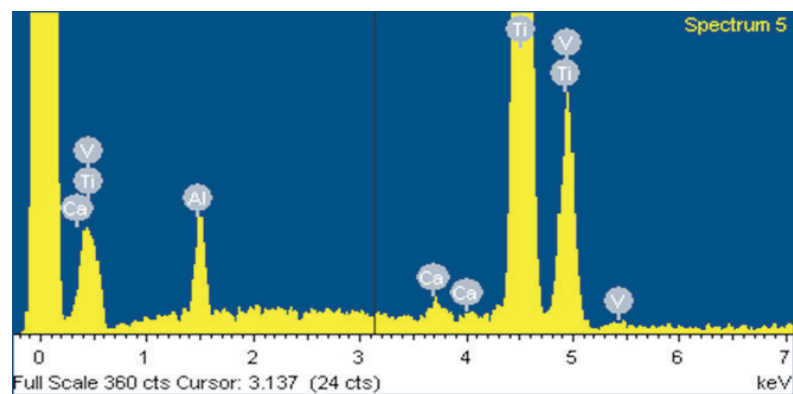
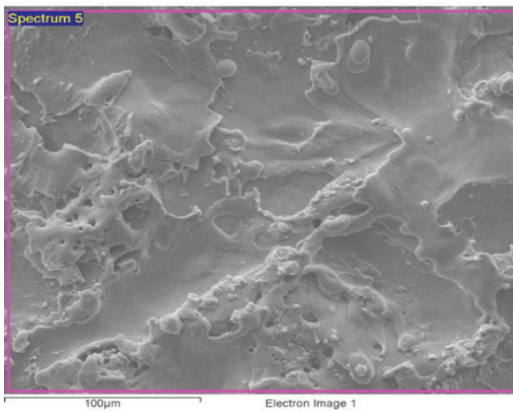


Figure 7. (a) SEM micrograph, (b) EDS analysis for samples EDM'ed with 10 g/l HA

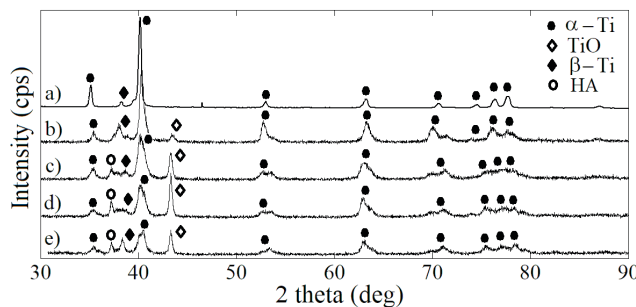
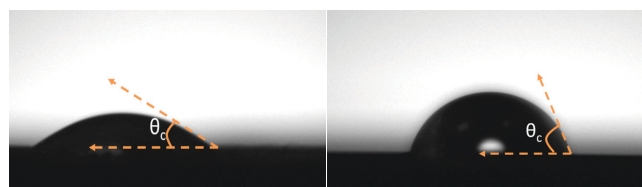


Figure 8. XRD analysis of the sample surfaces. (a) Polished sample. (b) EDM'ed sample in water dielectric. (c) PMEDM'ed sample in 5 g/l HA (d) PMEDM'ed sample in 10 g/l HA (e) PMEDM'ed sample in 5 g/l HA

3.3 Surface Wettability

The PMEDM was found to promote surface hydrophilicity due to high surface energy. Surface wettability was measured by using contact angle measurement technique. Figure 9 shows water drops on (a) the PMEDM'ed with 5 g/L HA and

(b) polished surface, in which the contact angles measured from the drop shapes. The PMEDM'ed surfaces resulted in lower contact angles compared to EDM'ed and polished surfaces as shown in Figure 10. However, optimal HA concentration must be sought to give the most beneficial surfaces with super hydrophilicity characteristic, which requires further research on it. Thus, the lower the contact angle, the higher surface hydrophilicity. Surface hydrophilicity increases the adsorption of cell adhesion, which in turn contribute to promoting enhanced cell response, such as osteoblastic cell attachment and proliferation compared with hydrophobic Ti surfaces [29].



(a) EDM'ed with 5 g/l HA (Contact angle (θ_c)=33.7°) (b) Random polished (Contact angle (θ_c)=77.3°)

Figure 9. Contact angle measurement for wettability test.

3.4 Cell Attachment and Growth

24 hours after the cells were seeded on to the surfaces, MTT assay was performed to determine the effect of EDM'ed and HA PMEDM'ed surfaces on cell adhesion and growth. Figure 11 shows adhesion/growth of the cells to PMEDM'ed with 10 and 15 g/L HA concentration give the best cell absorbance compared to that of the EDM'ed and polished surfaces. Higher the value of absorbance reflects that the given surfaces promoted cells attachment and growth. However, the polished surfaces give better cells absorbance compared to the EDM'ed and PMEDM'ed with 5 g/L HA surfaces. These findings suggest that the HA PMEDM will be a promising alternative technique to modify the Ti alloys to promote the cells bioactivity and surface biocompatibility. Higher absorbance values with higher HA concentration could be attributed to surface porosity, rough microstructure, Ca elements and oxide phases (TiO) constituents created during the PMEDM.

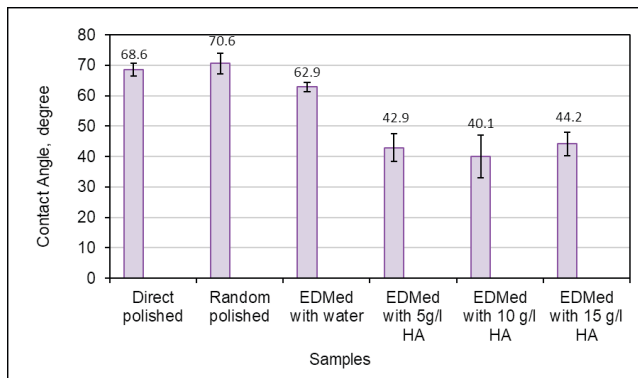


Figure 10. Contact angle measurement for different surfaces.

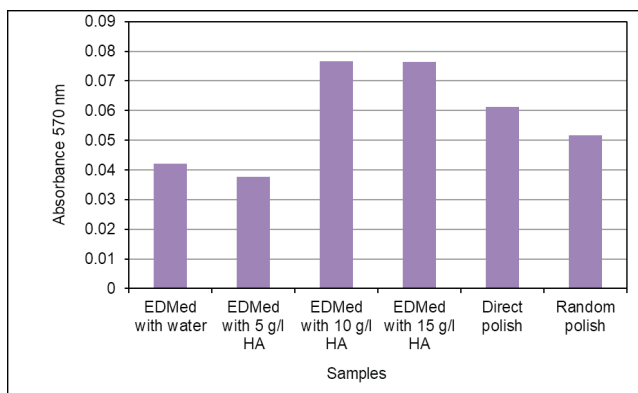


Figure 11. Surfaces were seeded with cells and left for 24hrs. An MTT assay was carried out to determine relative attachment/growth across all surfaces.

IV. DISCUSSION AND CONCLUSION

The Ti6Al4V work material, often employed as an implant material in dental and orthopedic applications, was treated by the HA mixed EDM to investigate its surface formation characteristics and *in vitro* osteoblast-like MG-63 cells response to the generated surfaces. The HA mixed EDM'ed surfaces exhibit higher surface roughness compared to the control surfaces treated by abrasive polishing and EDM with deionized water. HA concentration in the dielectric fluid is one of the influential factors to obtain surfaces which can promote cellular activity and biocompatibility. Surface wettability, indicated by the water contact angle measurement, is also affected by the addition of HA powder. Highly hydrophilic surfaces with contact angles around 40° were created by the HA mixed EDM compared to the polished surface with contact angle around 70° and EDM'ed surface with contact angle around 62° . The hydrophilic surfaces promote cellular activity, which was observed in this work as well. The MTT assays demonstrate that better cell attachment and growth are observed and the surfaces treated by the HA (10g/L and 15 g/L concentration) mixed EDM compared to all other surfaces. It is crucial to mention that the alteration on the surfaces with powder mixed EDM is partially due to alteration of the discharge mechanism, which resulted in several secondary discharges leading to particle migration and deposition. This discharge alteration phenomenon was detailed in the authors' previous paper [25]. It can be concluded that the HA mixed EDM with high HA concentration provides very efficient and rich surfaces for enhanced biocompatibility and improved cellular response. Factors affecting these improvements could be attributed to the formation of the HA-enriched layer composed of HA crystals and other elements (Ca), oxide phases (such as TiO and TiO₂), higher micro surface roughness, and hydrophilic surface characteristics. Further work could be needed to find optimal conditions including HA concentration to obtain better biocompatible surfaces, and further, *in vitro*, biological tests could be performed to investigate the cell adhesion, proliferation and differentiation on the HA mixed EDM'ed surfaces.

REFERENCES

- [1] Chen, S. L., Lin, M. H., Chen, C. C., and Ou, K. L., (2008). Effect of electro-discharging on formation of biocompatible layer on implant surface. *Journal of Alloys and Compounds*, 456 (1–2), 413–418.
- [2] Peng, P.-W., Ou, K.-L., Lin, H.-C., Pan, Y.-N., and Wang, C.-H., (2010). Effect of electrical-discharging on formation of nanoporous biocompatible layer on titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, 492 (1–2), 625–630.

- [3] Yang, T. Sen, Huang, M. S., Wang, M. S., Lin, M. H., Tsai, M. Y., and Wang Wang, P. Y., (2013). Effect of electrical discharging on formation of nanoporous biocompatible layer on Ti-6Al-4V alloys. *Implant Dentistry*, 22(4), 374–379.
- [4] Lee, W. F., Yang, T. Sen, Wu, Y. C., and Peng, P. W., (2013), “Nanoporous biocompatible layer on Ti-6Al-4V alloys enhanced osteoblast-like cell response. *Journal of Experimental and Clinical Medicine*, 5(3), 92–96.
- [5] Lee, B. E. J., Ho, S., Mestres, G., Karlsson Ott, M., Koshy, P., and Grandfield, K., (2016). Dual-topography electrical discharge machining of titanium to improve biocompatibility”, *Surface and Coatings Technology*. 296, 149–156.
- [6] Murali, M., and Yeo, S. H., (2004). Rapid biocompatible micro device fabrication by micro electro-discharge machining. *Biomedical Microdevices*, 6(1), 41–45.
- [7] Ntasi, A., Mueller, W. D., Eliades, G., and Zinelis, S., (2010). The effect of Electro Discharge Machining (EDM) on the corrosion resistance of dental alloys. *Dental Materials*, 26(12), 237–245.
- [8] Uno, Y., Okada, A., and Cetin, S., (2001). Surface Modification of EDMed Surface with Powder Mixed Fluid. 2nd International Conference on Design and Production of Dies and Molds.
- [9] Furutani, K., Saneto, A., Takezawa, H., Mohri, N., and Miyake, H., (2001). Accretion of titanium carbide by electrical discharge machining with powder suspended in working fluid. *Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 25, 138–144.
- [10] Furutani, K., Sato, H., and Suzuki, M., (2009). Influence of electrical conditions on performance of electrical discharge machining with powder suspended in working oil for titanium carbide deposition process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 40(11–12), 1093–1101.
- [11] Janmanee, P., and Muttamara, A., (2012). Surface modification of tungsten carbide by electrical discharge coating (EDC) using a titanium powder suspension. *Applied Surface Science*, 258(19), 7255–7265.
- [12] Kumar, S., and Batra, U., (2012). Surface modification of die steel materials by EDM method using tungsten powder-mixed dielectric. *Journal of Manufacturing Processes*, 14(1), 35–40.
- [13] Yaşar, H., and Ekmekci, B., (2013). Ti-6Al-4V Surfaces in SiC Powder Mixed Electrical Discharge Machining. *Advanced Materials Research*, 856, 226–230.
- [14] Jabbaripour, B., Sadeghi, M. H., Shabgard, M. R., and Faraji, H., (2013). Investigating surface roughness, material removal rate and corrosion resistance in PMEDM of γ -TiAl intermetallic. *Journal of Manufacturing Processes*, 15(1), 56–68.
- [15] Amorim, F. L., Dalcin, V. A., Soares, P., and Mendes, L. A., (2017). Surface modification of tool steel by electrical discharge machining with molybdenum powder mixed in dielectric fluid. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 91(1–4), 341–350.
- [16] Li, L., Zhao, L., Li, Z. Y., Feng, L., and Bai, X., (2017). Surface characteristics of Ti-6Al-4V by SiC abrasive-mixed EDM with magnetic stirring. *Materials and Manufacturing Processes*, 32(1), 83–86.
- [17] Harcuba, P., Bačáková, L., Stráský, J., Bačáková, M., Novotná, K., and Janeček, M., (2012). Surface treatment by electric discharge machining of Ti-6Al-4V alloy for potential application in orthopedics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 7, 96–105.
- [18] Chen, S. L., Lin, M. H., Huang, G. X., and Wang, C. C., (2014). Research of the recast layer on implant surface modified by micro-current electrical discharge machining using deionized water mixed with titanium powder as dielectric solvent. *Applied Surface Science*, 311, 47–53.
- [19] Prakash, C., Kansal, H. K., Pabla, B. S., and Puri, S., (2015). Processing and Characterization of Novel Biomimetic Nanoporous Bioceramic Surface on β -Ti Implant by Powder Mixed Electric Discharge Machining. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(9), 3622–3633.
- [20] Prakash, C., Kansal, H. K., Pabla, B. S., and Puri, S., (2016). Powder Mixed Electric Discharge Machining: An Innovative Surface Modification Technique to Enhance Fatigue Performance and Bioactivity of β -Ti Implant for Orthopedics Application. *Journal of Computing and Information Science in Engineering*, 16(4), 41006.
- [21] Prakash, C., Kansal, H. K., Pabla, B. S., and Puri, S., (2016). Multi-objective optimization of powder mixed electric discharge machining parameters for fabrication of biocompatible layer on β -Ti alloy using NSGA-II coupled with Taguchi based response surface methodology. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 30(9), 4195–4204.
- [22] Prakash, C., Kansal, H. K., Pabla, B. S., and Puri, S., (2017). Experimental investigations in powder mixed electric discharge machining of Ti-35Nb-7Ta-5Zr β -titanium alloy. *Materials and Manufacturing Processes*, 32(3), 274–285.
- [23] Prakash, C., Kansal, H. K., Pabla, B. S., and Puri, S., (2017). On the Influence of Nanoporous Layer Fabricated by PMEDM on β -Ti Implant: Biological and Computational Evaluation of Bone-Implant Interface. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 2298–2307.
- [24] Ekmekci, N., Ekmekci, B., (2013). Hydroxyapatite Deposition onto Ti-6Al-4V Surface in Powder Mixed Electrical Discharge Machining. *2nd International Conference on Material Science and Engineering Technology*, London, The United Kingdom.
- [25] Ekmekci, N. and Ekmekci, B., (2016). Electrical discharge machining of Ti6Al4V in hydroxyapatite powder mixed dielectric liquid. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(13), 1663-1670.
- [26] Prakash, C., and Uddin, M. S., (2017). Surface modification of β -phase Ti implant by hydroxyapatite mixed electric discharge machining to enhance the corrosion resistance and

- in-vitro bioactivity. *Surface and Coatings Technology Part A*, 326, 134–145.
- [27] Ou, S. F., and Wang, C. Y., (2017). Effects of bioceramic particles in dielectric of powder-mixed electrical discharge machining on machining and surface characteristics of titanium alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 245, 70–79.
- [28] Aliyu, A. A., Abdul-rani, A. M., Ginta, T. L., Prakash, C., Axinte, E., and Fua-nizan, R., (2017). Investigation of nanoporosities fabricated on metallic glass surface by hydroxyapatite mixed EDM for orthopedic application. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Science Special Issue on Medical Device and Technology*, 523–528.
- [29] Otsuka, F., Kataoka, Y. and Miyazaki, T., (2012). Enhanced osteoblast response to electrical discharge machining surface. *Dental Materials Journal*, 31(2), 309-315.

Effect of Machining on Workpiece Surface Characteristics in Electric Discharge Drilling (EDD)

Elektro Erozyon ile Delik Delmede İşlemenin İşparçası Yüzey Karakteristiklerine Etkisi

Oğuz ERDEM¹ , Can ÇOĞUN² , İbrahim USLAN³ 

¹ *Kırşehir Ahi Evran University, Department of Mechanical Engineering, 40100, Kırşehir, Turkey*

² *Çankaya University, Department of Mechatronics Engineering, 06790, Ankara, Turkey*

³ *Gazi University, Department of Mechanical Engineering, 06560, Ankara, Turkey*

Abstract

In electric discharge drilling (EDD), rapid local heating and cooling of the workpiece surface by means of electric discharges results in surface layers (recast, heat affected and base material). In this study, the main workpiece surface texture measures, namely the recast layer thickness (RLT) and average surface roughness (R_a) characteristics were investigated for varying machining parameters (discharge current and pulse on time). The conducted experiments revealed the strong dependence of surface characteristics on machining parameters.

Keywords: Electric discharge drilling, Recast layer thickness, Average surface roughness, Ti6Al4V, Inconel 718, AISI4140

Öz

Elektro erozyon ile delik delmede (EEDD), işparçası yüzeyinin elektriksel boşalmalar yoluyla hızlı bir şekilde bölgesel olarak ısıtılması ve soğutulması, yüzey katmanlarına (tekrardan katılmış, ısı etkilenmiş ve ana malzeme) neden olur. Bu çalışmada, ana işparçası yüzey dokusu, yani tekrardan katılmış katman kalınlığı (RLT) ve ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) özellikleri, farklı işleme parametreleri için (boşalım akımı ve vurum süresi) araştırılmıştır. Yapılan deneyler, yüzey özelliklerinin işleme parametrelerine kuvvetle bağlılığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Elektro erozyon ile delik delme, Tekrardan katılmış katman kalınlığı, Ortalama yüzey pürüzlülüğü, Ti6Al4V, Inconel 718, AISI4140

I. INTRODUCTION

In today's technology, electric discharge machining (EDM) is one of the non-traditional manufacturing methods used in production of hard to machine materials and difficult geometries [1, 2]. EDM is based on the principle of very small volume material erosion from the workpiece surface by means of electrical discharges between the conductive electrode and the workpiece immersed into dielectric liquid. The electrode (tool) is prepared according to the cavity to be formed in the workpiece [3]. The electric discharge drilling (EDD) is generally used for drilling starting holes for wire-EDM applications and turbine blade cooling holes. A continuously rotating hollow metal electrode flushed by a dielectric fluid removes material by electric discharges [4-6].

Recently, it has become highly difficult to machine new engineering materials with traditional manufacturing methods that have been greatly improved in thermal, chemical and mechanical properties like Ti6Al4V (Ti64) and Inconel 718 (In718) alloys widely used in automotive, aviation and aerospace applications owing to their low density and high strength properties [4, 7-9].

In EDM, material removal from the workpiece is accomplished by melting and evaporation phenomena. A solidified region (recast layer) is formed on the workpiece and electrode surfaces due to rapid cooling of molten materials. As a result, changes in terms of chemical composition and hardness are observed at these regions. Besides, there is a thermally affected

multi-layered zone beneath these surfaces. Recast layer of workpiece has very high hardness and brittle nature. Furthermore, the recast layer, where residual stresses are observed, contains micro-fractures and micro-craters [10, 11]. Another mechanism effective on characteristics of the recast layer is the carbon accumulation which increases the hardness of the workpiece surface [12, 13].

In EDM, the recast layer properties vary depend on various parameters like discharge current (I_d), pulse on time (t_{on}), pulse off time (t_{off}), type and characteristics of the dielectric liquid, addition of powder into dielectric liquid, application mode of the dielectric to the machining medium, electrode material and its' manufacturing method, physical properties of the workpiece [13]. In Cogun et al. study [12], B_4C powder added copper and pure copper electrodes, produced by powder metallurgy, were used as the electrodes whereas SAE1040 steel were used as workpiece. They reported increasing workpiece recast layer thickness (RLT) with increasing I_d and t_{on} . The RLT was measured as $3.4 \pm 1.5 \mu\text{m}$ for pure copper powder electrode at $I_d=3 \text{ A}$ and $t_{on}=25 \mu\text{s}$ whereas $9.0 \pm 2.1 \mu\text{m}$ at $I_d=6 \text{ A}$ and $t_{on}=50 \mu\text{s}$ settings. It has been reported that the recast layer, defined as 'Zone A', contains perlitic lamellae (ferrite and cementite).

In Haşçalık et al. study [14], Ti64 workpieces were EDMed with electrolytic copper electrodes in kerosene dielectric. Experiments were carried out for depth of 5 mm with the machining parameters of level 1 ($I_d=3 \text{ A}$, $t_{on}=25 \mu\text{s}$) and level 2 ($I_d=12 \text{ A}$, $t_{on}=50 \mu\text{s}$). The RLT of Ti64 machined at Level 1 was found as $7 \mu\text{m}$ whereas it is about $12 \mu\text{m}$ for Level 2 settings. In Zhang et al. study [15], the recast layer formed in water-in-oil (W/O) dielectric were examined by comparing them with those of formed in kerosene and de-ionized water. The recast layer formed in W/O yielded larger RLT and SR values than that of the other dielectrics.

Some attempts have been made to establish mathematical relationships between the EDM machining parameters and the recast layer characteristics. Ramasawmy et al. study [16] presented the effect of the EDM machining parameters (I_d and t_{on}) on average white layer thickness (AWLT) by empirical equations in terms of 3D surface texture amplitude and spatial surface texture parameters (Sds). They have reported the better prediction of AWLT in use of Sds. They revealed that the I_d had a dominant effect on dimension of the craters than the t_{on} and dimensions of the molten workpiece pool, and eventually the AWLT, can be described by the magnitude of the surface tension.

In Li et al. study [3], white layer thickness (WLT) was modelled and analyzed in terms of different machining parameters ($I_d=3\text{-}6\text{-}9 \text{ A}$, $t_{on}=32\text{-}64\text{-}96 \mu\text{s}$ and $t_{off}=64\text{-}96\text{-}128 \mu\text{s}$) by

using the response surface methodology (RSM) and analysis of variance (ANOVA) in die-sinking EDM. They stated that the predicted values agreed well with the experimental findings. They reported that the lower $I_d=3 \text{ A}$ (the most important factor affecting WLT) and $t_{on}=32 \mu\text{s}$ and longer $t_{off}=128 \mu\text{s}$ minimized the WLT. In Banu et al. study [17], empirical models were developed for the estimation of material removal rate (MRR) and recast layer hardness in micro-EDM. Polarity, flushing, gap voltage, and tool electrode rotational speed were identified in the model. A 370-rpm rotational speed and at 80-V gap voltage were found as the optimum parameters for maximum MRR and minimum recast layer hardness.

The goal of this study is to experimentally investigate of the effects of machining parameters on RLT and surface roughness (SR) of EDD process for AISI4140 die steel, Ti64 and In718 alloy workpieces.

II. EXPERIMENTAL METHOD

A FURKAN EDM M25A die sinking machine was transformed to a EDD machine by making series of modifications. The pulse generator was an isopulse type with 3 kVA capacity and 80 V open circuit voltage. The experimental setup consists of; i) dielectric tank, ii) dielectric heating and temperature control and iii) electrode rotation systems (Figure 1). Self-made dielectric tank system was designed to provide homogenous distribution of added powders into the dielectric. Flush mixing of dielectric was provided by means of 20 mm diameter copper pipe placed at the bottom of the tank with evenly spaced holes (Figure 2). The powder added dielectric (PAD) was sucked from the bottom level of the tank by means of a gear pump. One of the two branches of the pump exit was directed to the copper pipe for PAD flush mixing whereas the other was directed to the ceramic piston pump (Figure 1) for pressurization of the dielectric to be sent to tube electrode center hole to flush the debris away from the machining gap. The dielectric heating was provided by electrical resistances and on-line temperature control was done by means of a thermocouple with $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ accuracy. The rotation of the tube electrode (max. speed=1000 rpm) was provided by an electric motor.

In the experiments, AISI4140 steel [2], Ti64 [3] and In718 [4] were used as workpiece materials (Table 1). Workpieces were ED drilled by single-hole rotating copper electrodes with 2 mm outer diameter. The drilling process was carried out for 20 mm depth at the ground interfaces of two overlapping workpiece surfaces by using a simple clamp (Figure 2). A ceramic guide was used to correctly align the rotating electrode at 1000 rpm speed. The halves of the drilled workpieces are shown in Figure 3. The separated halves facilitated

easy surface roughness measurements and microstructure inspections. Tap water dielectric (without any powder addition) was flushed at 140 bar through the center hole of the electrode. The machining settings used in the experiments are given in Table 2.

The average surface roughness (R_a) values of the machined holes were found by taking the arithmetic average of three measurements (at hole inlet, the middle and the exit sections) by using Surcorder SE1200 type portable surface roughness measurement device. Optical microscope (Olympus BX43F) and Jeol JSM-6360LV scanning electron microscope (SEM) were used to determine the RLT of the ED drilled samples after applying surface cleaning treatments (rough cleaning of the surface, sanding, etching and polishing).

Before the surface inspections, acid etching operations were performed to samples for better observation. AISI4140 specimens were acid etched by 2% nitric acid + 98% ethanol solution for 1 minute [18], Ti64 samples by 0.5 mol HCl + 0.5 mol H₂SO₄ solution for 60 minutes [19] and the In718 samples, by using 50% HCl + 50% methanol solution for 60 minutes [20]. After etching operations, all samples were washed with plenty of ethyl alcohol.

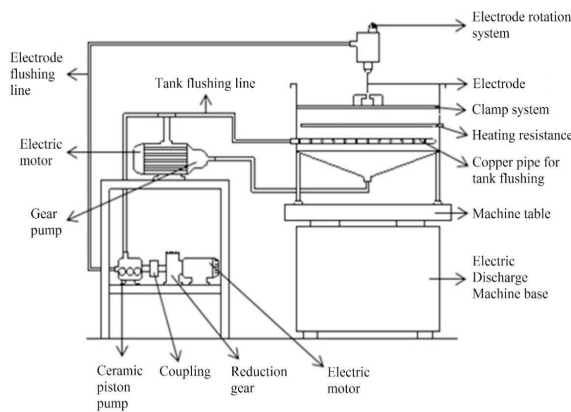


Figure 1. Schematic representation of the experimental setup

Table 1. The properties of workpieces

Properties – Unit	AISI4140	Ti64	In718
Density – (kg/m ³)	7700	4430	8190
Melting temperature – (K)	1684	1933	1617
Specific heat capacity – (J/kg.K)	473	526.3	435
Thermal conductivity – (W/m.K)	42.7	6.7	11.2
Electric conductivity – (ohm-cm)	222 x 10 ⁻⁹	1.78 x 10 ⁻⁴	1.21 x 10 ⁻⁴

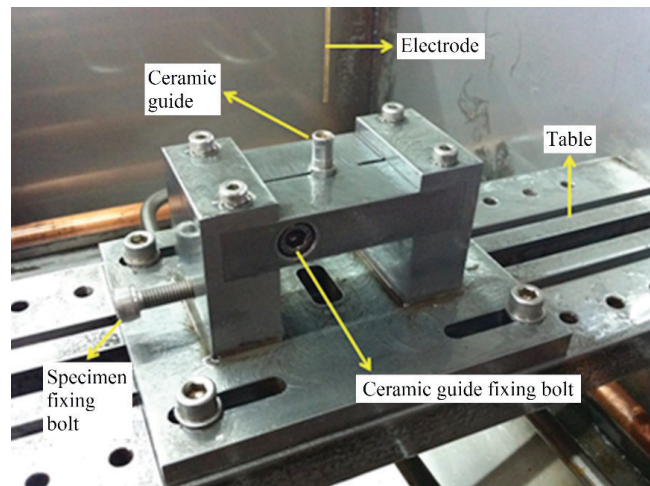


Figure 2. The clamp system (specimen mounting)

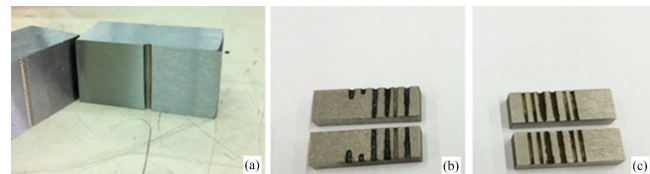


Figure 3. Drilled workpiece halves: a) AISI4140, b) Ti64, c) In718

Table 2. The machining settings used in the experiments

Machining code	Machining parameters		
	Discharge current –I (A)	Pulse on time – t_{on} (μs)	Pulse off time ⁽¹⁾ – t_{off} (μs)
MC1	3	25	50
MC2	8.2	35	16
MC3	12	35	26

¹ Duration between two successive pulses (pause time)

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

As seen from Figure 4b, the molten AISI4140 workpiece material has flowed around the hole wall. So, the determination of RLT accurately was in doubt since it was hard to differentiate recast layer. The same occurrences were also observed in the Ti64 (Figure 5b) and In718 workpieces. So, the flowed layer was removed from the hole walls by surface cleaning and etching processes and the RLT of the specimens were determined through the optical microscope images. The optical examinations clearly revealed the surface layers formed on the AISI4140 surface, namely, recast layer (zone A), heat affected zone (zone B) and base metal (zone C) (Figure 6).

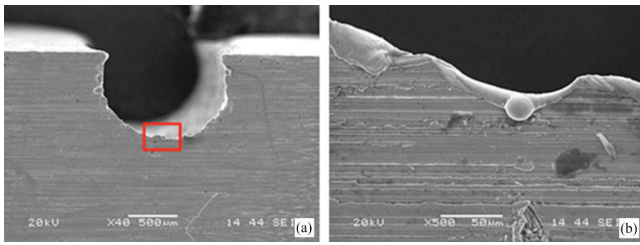


Figure 4. AISI4140: a) a drilled workpiece half, b) magnified view of selected region

In Figure 7-9, the heat affected zone under the recast layer of AISI4140, Ti64 and In718 workpieces for different machining settings are shown clearly.

For the tested settings, RLT values increased with increasing I_d and t_{on} (Table 3). The experimental RLT results obtained in this study are in agreement with the findings in [14], Cogun et al. [12] and Li et al. [3] studies. Figure 10 reveals the increasing R_a values with increasing I_d and t_{on} for the tested workpieces. The lowest R_a values were obtained at MC1 setting (low energy discharges) whereas the highest values were obtained at the MC3 setting (high energy discharges).

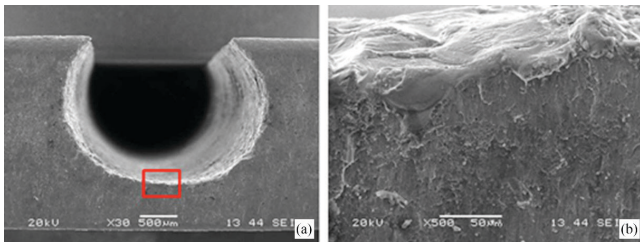


Figure 5. Ti64: a) a drilled workpiece half, b) magnified view of selected region

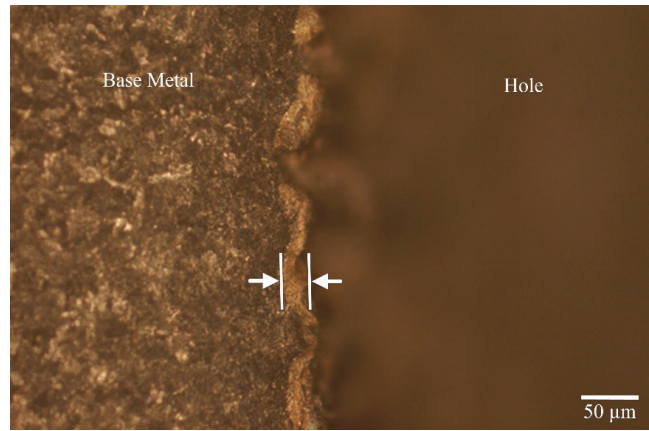


Figure 7. The recast layer seen on the drilled surface of AISI4140 with MC1 machining setting

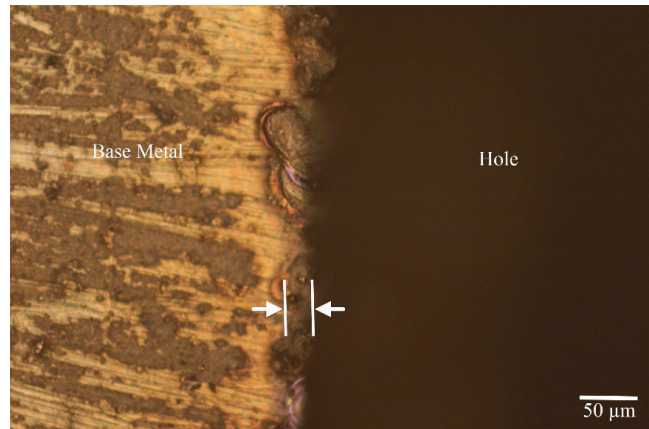


Figure 8. The recast layer on the surface of Ti64 at MC2 machining setting

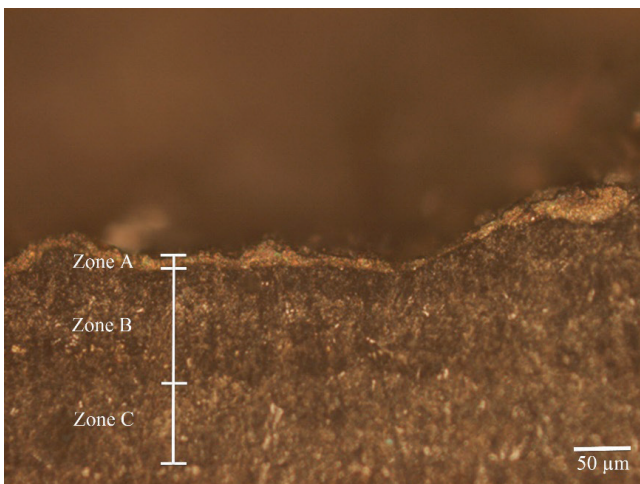


Figure 6. The layers of AISI4140: recast layer (zone A), heat affected zone (zone B), base metal (zone C)

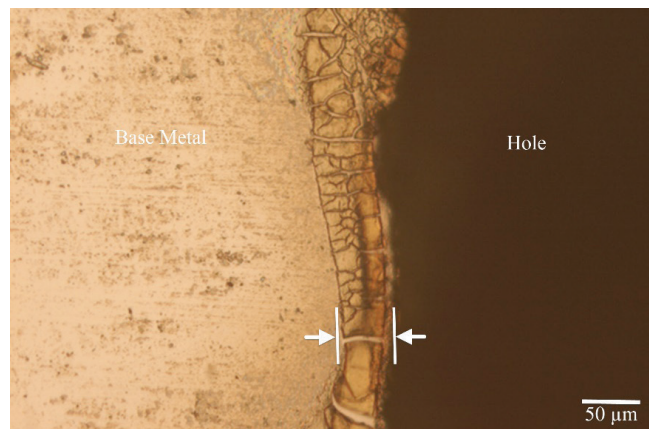
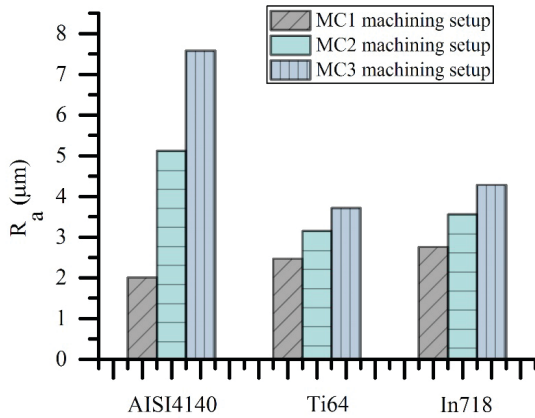


Figure 9. The recast layer on the surface of In718 at MC3 machining setting

Table 3. The RLT values at different machining settings

Workpiece – electrode	Machining settings	RLT (μm)
AISI4140 – Cu	$I_d=3\text{A}, t_{on}=25\mu\text{s}, t_{off}=50\mu\text{s}$	3.7 ± 1.3
	$I_d=8.2\text{A}, t_{on}=35\mu\text{s}, t_{off}=16\mu\text{s}$	4.6 ± 1.4
	$I_d=12\text{A}, t_{on}=35\mu\text{s}, t_{off}=26\mu\text{s}$	6.2 ± 1.3
Ti64 – Cu	$I_d=3\text{A}, t_{on}=25\mu\text{s}, t_{off}=50\mu\text{s}$	5.8 ± 1.5
	$I_d=8.2\text{A}, t_{on}=35\mu\text{s}, t_{off}=16\mu\text{s}$	7.3 ± 1.6
	$I_d=12\text{A}, t_{on}=35\mu\text{s}, t_{off}=26\mu\text{s}$	9.1 ± 2.0
In718 – Cu	$I_d=3\text{A}, t_{on}=25\mu\text{s}, t_{off}=50\mu\text{s}$	4.1 ± 1.6
	$I_d=8.2\text{A}, t_{on}=35\mu\text{s}, t_{off}=16\mu\text{s}$	5.4 ± 1.7
	$I_d=12\text{A}, t_{on}=35\mu\text{s}, t_{off}=26\mu\text{s}$	7.5 ± 1.2

**Figure 10.** The average surface roughness (R_a) of the drilled workpieces

IV. CONCLUSIONS

In this study, the relationships between the recast layer properties and the machining parameters in electrical discharge drilling (EDD) were investigated and the following conclusions were drawn:

For all tested workpiece materials, increasing discharge current and pulse on time increased the RLT values. The highest RLT values were observed in Ti64 workpieces for all experienced machining settings. This is attributed to low thermal conductivity of the material causing rapid local heating and excessive melting of the material.

The lowest average surface roughness (R_a) value was obtained in AISI4140 workpiece at MC1 machining settings (low energy discharges). The highest R_a values were observed for the highest energy pulses (i.e. MC3 settings). Increasing discharge current and pulse on time resulted in deterioration of the surface texture and higher R_a values. Ti64 and In718 alloys yielded resembling surface roughness characteristics for the same machining settings.

References

- [1] Gülcan, O., Usulan, İ., Usta, Y., & Çoğun, C. (2015). Elektro Erozyon ile İşlemede Cu-Cr T/M Elektrot Kullanımının İşleme Performansına Etkisi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(3), 381-394.
- [2] Klocke, F., Schneider, S., Ehle, L., Meyer, H., Hensgen, L., and Klink, A. (2016). Investigations on Surface Integrity of Heat Treated 42CrMo4 (AISI 4140) Processed by Sinking EDM. *Procedia CIRP*, 42(2), 580-585.
- [3] Li, J., Shi, S., & Zhao, S. (2013). Modeling and Analysis of Micro-hole in Die-sinking EDM Process through Response Surface Method based on the Central Composite Design. *International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition*, 6(6), 351-364.
- [4] Yılmaz, O., Bozdana, A. T., & Okka, M. A. (2014). An intelligent and automated system for electrical discharge drilling of aerospace alloys: Inconel 718 and Ti-6Al-4V. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 74(9), 1323-1336.
- [5] Bozdana, A. T., & Al-Karkhi, N. K. (2017). Comparative experimental investigation and gap flow simulation in electrical discharge drilling using new electrode geometry. *Mechanical Sciences*, 8(2), 289-298.
- [6] D'Urso, G., Maccarini, G., Quarto, M., Ravasio, C., & Caldara, M. (2016). Micro-electro discharge machining drilling of stainless steel with copper electrode: The influence of process parameters and electrode size. *Advances in Mechanical Engineering*, 8(12), 1-16.
- [7] Unses, E., & Cogun, C. (2015). Improvement of Electric Discharge Machining (EDM) Performance of Ti-6Al-4V Alloy with Added Graphite Powder to Dielectric. *Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering*, 61(6), 409-418.
- [8] Newton, T. R., Melkote, S. N., Watkins, T. R., Trejo, R. M., & Reister, L. (2009). Investigation of the effect of process parameters on the formation and characteristics of recast layer in wire-EDM of Inconel 718. *Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties*, 5(4), 208-215.
- [9] Chen, S. L., Lin, M. H., Huang, G. X., & Wang, C. C. (2014). Research of the recast layer on implant surface modified by micro-current electrical discharge machining using deionized water mixed with titanium powder as dielectric solvent. *Applied Surface Science*, 31(1), 47-53.
- [10] Shabgard, M. R., Seyedzavvar, M., & Oliaei, S. (2011). Influence of input parameters on characteristics of EDM process. *Strojniški vestnik – J. Mech. Eng.*, 57(9), 689-696.
- [11] Arooj, S., Shah, M., Sadiq, S., Jaffery, S. H. I., & Khushnood, S. (2014). Effect of Current in the EDM Machining of Aluminum 6061-T6 and its Effect on the Surface Morphology. *Arab. J. Sci. Eng.*, 39(2), 4187-4199.
- [12] Cogun, C., Esen, Z., Genc, A., Cogun F., & Akturk, N. (2016). Effect of powder metallurgy Cu-B₄C electrodes on workpiece surface characteristics and machining performance of electric discharge machining. *Proc. IMechE Part B: J. Engineering Manufacture*, 230(12), 2190-2203.

- [13] Amineh, S. K., Tehrani, A. F., & Mohammadi, A. (2013). Improving the surface quality in wire electrical discharge machined specimens by removing the recast layer using magnetic abrasive finishing method. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 66(3), 1793-1803.
- [14] Hasçalık, A., & Çaydaş, U. (2007). Electrical discharge machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V). *Applied Surface Science*, 5(3), 9007-9016.
- [15] Zhang, Y., Liu, Y., Ji, R., & Cai, B. (2011). Study of the recast layer of a surface machined by sinking electrical discharge machining using water-in-oil emulsion as dielectric. *Applied Surface Science*, 25(7), 5989-5997.
- [16] Ramasawmy, H., Blunt, L., & Rajurkar, K. P. (2005). Investigation of the relationship between the white layer thickness and 3D surface texture parameters in the die sinking EDM process. *Precision Engineering*, 29(3), 479-490.
- [17] Banu, A., Ali, M. Y., & Rahman, M. A. (2014). Micro-electro discharge machining of non-conductive zirconia ceramic: investigation of MRR and recast layer hardness. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 75(2), 257-267.
- [18] Ruellan, A., Kleber, X., Ville, F., Cavoret, J., & Liatard, B. (2001). Understanding white etching cracks in rolling element bearings: Formation mechanisms and influent tribochemical drivers. *The Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B, Journal of Engineering Manufacture*, 229(8), 886-901.
- [19] Nagaoka, A., Yokoyama, K., & Sakai, J. (2010). Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti superelastic alloys. *Corrosion Science*, 52(3), 1130-1138.
- [20] Ay, M., Hasçalık, A., & Çaydaş, U. (2012). Yüksek Toleranslı Plazma Arkı İle Kesme Parametrelerinin Araştırılması. 3. *Ulusal Talaşlı İmalat Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 04-05 Ekim. Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi.

The Effect of Processing on the Surface and Subsurface Characteristic of Plastic Injection Mold Steel

İşleme Yönteminin Plastik Enjeksiyon Kalıp Çeliğinin Yüzey ve Yüzey Altı Özelliği Üzerine Etkisi

Ömer Şaban KAMBER¹ , Emre TAŞCIOĞLU² 

¹ *Ihlas Ev Aletleri A.Ş., 34524, Istanbul, Turkey*

² *Marmara University, Department of Mechanical Engineering, 34722, Istanbul, Turkey*

Abstract

AISI P20 is prehardened mold steel that is commonly used to manufacture plastic injection molding. The surface characteristics of molds play crucial role to control plastic injected molds parts. Besides, the characteristic of molds is mainly influenced by machining process, the manufacturing process to produce molds. This study presents the extensive experimental work focusing on the machining processing conditions on the surface characteristics of Plastic Injection mold steels. The input parameters are cutting speeds, feed rates and cutting inserts' geometry (wiper and non-wiper). The measured output parameters are subsurface hardness of machined parts and phase transformation induced from cutting process. Experimental results show that wiper insert significantly helps to improve surface quality of components. Besides, microhardness measurement shows that thermal softening occurs resulting from machining of this alloy. However, cutting speed has limited effect on the thermal softening response of this work material. XRD data illustrates peak broadening and increased intensity with machined samples.

Keywords: AISI P20, Wiper, Microhardness, XRD

Öz

AISI P20, plastik enjeksiyon kalıbı üretiminde yaygın olarak kullanılan sertleştirilmiş kalıp çeliğidir. Kalıbın yüzey karakteristikleri, plastik enjeksiyon kalıp parçalarını kontrol etmede önemli rol oynar. İlaveten kalıbın özellikleri büyük ölçüde talaşlı imalat prosesi tarafından etkilenir. Bu çalışma plastik enjeksiyon kalıp çeliklerinin yüzey özellikleri üzerindeki işleme süreci koşullarına odaklanan kapsamlı deneysel çalışmayı sunmaktadır. Giriş parametreleri, kesme hızları, ilerleme oranları ve kesici uçların geometrisidir (silici uç ve normal uç). Ölçülen çıktı parametreleri, işlenmiş parçaların yüzey altı sertliği ve kesme işleminden kaynaklanan faz dönüşümüdür. Deneysel sonuçlar, silici ucun parçaların yüzey kalitesini artırmaya önemli ölçüde katkıda bulunduğu göstermektedir. Ayrıca mikrosertlik ölçümü, bu alaşımın işlenmesinden kaynaklanan ısı yumuşamanın gerçekleştiğini göstermektedir. XRD verileri işlenmiş numunelerde pik genişlemesi ve şiddet artışını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: AISI P20, Plastik enjeksiyon, Mikrosertlik, Silici uç

I. INTRODUCTION

AISI P20 steels are widely used in industries to manufacture die and mold that are used for the plastic injection molding. Plastic injection molds and dies should have some properties such as high durability, resistance to plastic deformation in use, etc. For forming processes of dies and molds, machining is the one of the significant and required processes main processes. For this reason, machinability for Impax Supreme Steel should be carefully investigated. In addition to machinability, the effects of machining on surface and subsurface quality of machined dies and molds should be carefully examined. In the literature, researchers investigated machinability of plastic injection mold.

Gupta et al. [1] investigated the machining of this die and mold steels. They conducted experiments to find optimum cutting conditions so that they reduce cutting power, and surface roughness. They also concluded that under cryogenic cooling conditions, optimum outputs can be obtained. Khan et al. [2] also investigated dies and mold steel, and found that under the minimum quantity lubrication, machinability of this material increases by reducing forces, and surface roughness. Optimization studies to increase machinability of this materials have been conducted in the open literature, and majority of these studies were able to find optimum conditions to control surface roughness, cutting forces including main cutting forces, tangential forces and feed forces [1, 3]. But this material is used in dies and molds, and more work is needed for the main output of workpiece so that reliability of dies and molds can be increased. Some previously presented literature reported the surface roughness that is important but not enough to see the quality of machined dies and molds. But just surface roughness is found to be not enough to characterize surface aspects of machined components [4, 5]. If surface integrity is not controlled appropriately, then some kind of problems might be seen during injection molding processes such as crack initiation, or failure of dies and molds. Because these components are dynamic components and during injection molding process, these components are subjected to stresses. But these stresses are not only mechanical stresses but also thermal stresses as temperature of dies and molds are changing during molding processes. Thus, just investigation of surface roughness might not be enough to get reliable molds and die after machining processes. Compare to optimizing the cutting process for this dies and molds steel, there are not enough studies mentioning about the surface integrity after machining process in the literature.

Limited number of studies has focused on the surface integrity of this material. Zeilmann et al. [6] investigated surface integrity characteristics of this material when it is milling. They reported that on the surface and subsurface the machining affected layer takes place after machining process. Under optic microscopy, they observed that plastic deformation occurs within this layer. Besides, they measured hardness of these material showed that it does not show big increases.

But in the meantime, surface integrity studies of this dies and molds steel is widely investigated for the nonconventional machining processing [6]. In these studies, generally focused points are surface and subsurface layer. During cutting process, researchers investigated if white layer takes place, and they measured the thickness of white layer. In addition, surface crack was the main point to investigate [7].

In addition, when the literature is carefully examined, it is observed that the wiper insert had a positive effect on the surface roughness[8, 9]. Wiper configuration has made it possible to employ higher feed rates in turning, at the same time keeping surface roughness as small as possible [10].

As literature review shows, there is not enough study showing surface integrity of this material after machining process. Thus, the effect of cutting speed, feed rate and cutting insert on surface integrity characteristics is investigated and presented in this study. These surface integrity characteristics are surface roughness, microhardness and phase transformation.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

In this study, AISI P20 work material with 20 mm diameter and 110 mm long were used. In each experiment, new work material was used. As-received hardness of work material was found as 270 Vickers hardness. Its ultimate tensile stress is 1020 MPa at 20 °C, it is 930 MPa at 200 °C; its yield stress is 900 MPa at 20 °C, it is 800 MPa at 200 °C. Thermal conductivity of work material is 28 W/m °C. In this study, two different cutting insert were used. One of them was CNMG 120408-WMX wiper carbide insert (Sandvik), another one was CNMG 120408-FF2 conventional carbide insert. Wiper insert has some advantages like generating much better surface [11], therefore it is considered to be useful for surface integrity.

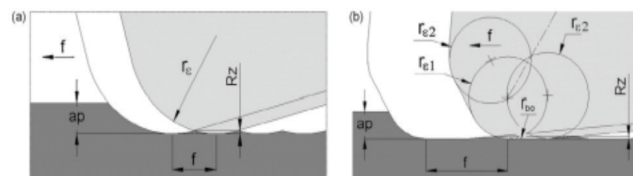


Figure 1. Demonstration of conventional insert (a) vs wiper insert (b)

In this study, three different cutting speeds (60,120, and 180 m/min) are used. In addition, three different feed rates (0.075 ; 0.15 ; 0.225 mm/rev) are used. Depth of cut was 0.8 mm. Dry cutting was employed during machining tests. The cutting conditions are depicted in Table 1.

Table 1. Cutting parameters

Insert	CNMG 120408-WMX Wiper CNMG 120408-FF2 Non-wiper
V (m/min)	60 ,120 , 180
f (mm/rev)	0,075 , 0,15 , 0,225
a_p (mm)	0.8
Cooling	Dry

After machining process, surface roughness for each samples were measured by using surface roughness measurement device. For surface roughness measurement, arithmetic average surface roughness (R_a) was considered. After surface roughness measurement, each workpiece were cut to prepare metallographic specimen. Precision blade was used to cut the specimen. After cutting the specimen, each specimen was mounted. For the molding process, cold mounting was preferred so that the possible effect of hot mounting on the microstructural characteristics of sample were avoided. After that polishing and grinding machine were used to grind and polish the specimen. After this process, the hardness of each specimen was measured by using vickers hardness measurement device. In addition to hardness, each specimen's phase was measured by using XRD analysis.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The surface roughness is very important for die and mold applications. After machining process, it is desired to have lower surface roughness so that the surface quality of machined parts can be improved [12, 13]. During plastic injection molding, having rough roughness on the surface of dies and mold can negatively affect the product quality. Thus, it is always desired to have surface roughness as low as possible. It also affects the fatigue life and failure of machined dies and molds components.

Fig. 2a shows the measured surface roughness of machined workpiece. In these tests, feed rates varied and wiper and non-wiper (conventional) inserts were used. Surface roughness is high when non-wiper is insert is used at all feed rates. The difference is small at low feed rate, but when we increase feed rate, the difference becomes bigger. The effect of feed rate on surface roughness is also presented in this result. When feed rate increases, both wiper and non-wiper insert increases surface roughness.

Fig. 2b shows the effects of feed rate and cutting insert geometry on surface roughness. In this figure, the measured results are obtained at higher cutting speed. At higher cutting, wiper insert increases the surface roughness and produce data that is close to conventional insert. But at the highest feed rate, wiper insert still produces the better surface. This shows that when cutting speed is changed, the effect of wiper insert on surface roughness shows variations. At the very high cutting speed, the surface roughness changes with feed rates is depicted. Similar data is obtained at very high cutting speed (180 m/min). At high cutting speed, and low feed rate, wiper insert does not help and conventional insert can be used. But at high cutting speed, and high feed rate, wiper insert reduces surface roughness, but non-wiper insert produces very high surface roughness. As shown in Fig. 2, the wiper geometry of the cutting tool reduced the surface roughness. The measured surface roughness at the

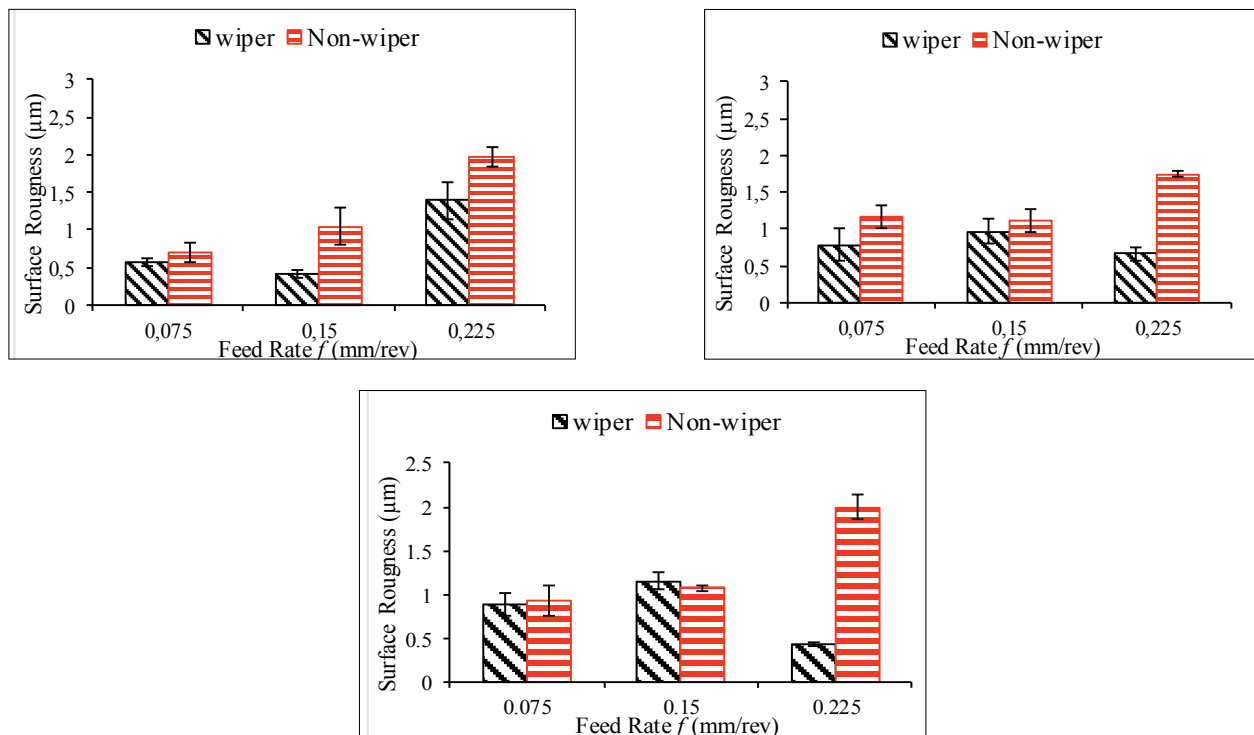


Figure 2. Surface roughness measurement at various feed rates and at various cutting speed a) 60 m/min, b) 120 m/min, c) 180 m/min.

highest feed rate is close to 2 μm that cannot be acceptable for die and molds application. For this reason, either selecting lower feed rate or higher feed rate with wiper insert can be possible. This shows the contribution of wiper insert to increase productivity and surface quality simultaneously.

The effects of cutting tool geometry and cutting speed on subsurface hardness of machined workpiece after machining process at 0.075 mm/rev feed rate is presented in Fig. 3. In this figure, two different cutting speeds are depicted. One is 60 m/min and another one is 180 m/min.

Microhardness measurement starts from 10 μm distance of depth below machined surface. It shows that machining process affects the microhardness at subsurface of machined parts. Fig. 3 shows that microhardness is low close to surface in all three conditions. For example, as received part's microhardness is 270 HV, but machined parts microhardness at the surface is changing between 245 to 254 HV. This shows that in these conditions, thermal softening takes place. This mechanism called thermal softening and happens due to heat generation [13] as temperature increases during cutting that results in thermal softening. The most soften conditions is non-wiper at 180 m/min among all four conditions. The second one is again non-wiper at 60 m/min cutting speed. Wiper insert reduces thermal softening. Another important result of this experimental study is that cutting speed does not affect the softening response of the surface and subsurface of machined parts. The effect of wiper is much clear as we consider the effect of cutting speed.

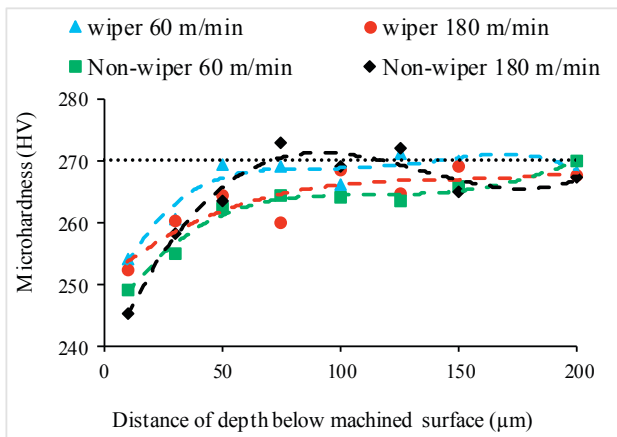


Figure 3. The effects of cutting speeds and cutting insert geometry on microhardness at 0.075 mm/rev

When the feed rate is increased from 0.075 mm/rev to 0.225 mm/rev, the measured micro hardness is presented at Fig. 4. Again, in these conditions thermal softening

occurs in all four conditions. At this feed rate, the difference between wiper and non-wiper insert is very clear. Wiper insert at small cutting speed generates highest microhardness. Its value is 264 HV close to as received material's hardness. At high cutting speed (180 m/min), wiper insert again helps to not reduce microhardness compare to conventional cutting insert.

Overall trend in hardness measurement is that thermal softening occur. This is because of cutting high temperature during machining process. But the point is with conventional cutting inserts, bigger thermal softening is observed in almost all measurement indicates that with conventional cutting insert, the cutting temperature is much higher. The effects of cutting speed on subsurface microhardness changes is not very clear, but as cutting speed increase, we can say that microhardness is getting reduces.

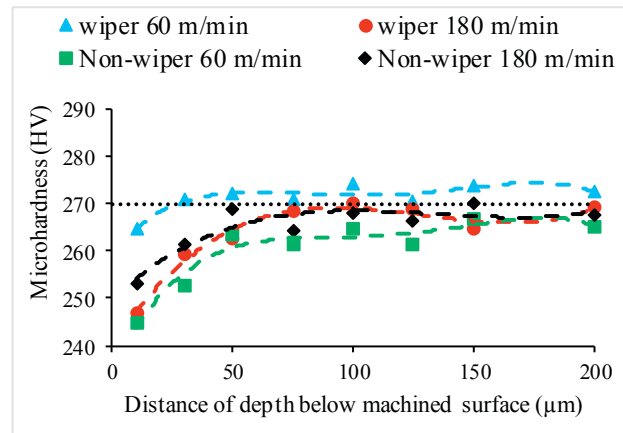


Figure 4. The effects of cutting speeds and cutting insert geometry on microhardness at 0.225 mm/rev

XRD analysis is an important measurement to understand if machining process is affecting crystal structure and phase transformation of machined samples. Phase transformation is an important parameter for surface integrity study. In this study the effects of feed rates and cutting insert geometries on XRD analysis is presented in Fig. 5. At main peak around 44.7 degree, clear phase is seen for as-received material. All machined samples have this phase but wider peaks are shown compare with as-received samples. Wider peaks mean peak broadening happens. According to Kaynak [14], peak broadening indicates increased dislocation density due to stress induced by cutting process. In this case, biggest broadening occurs with non-wiper insert at 0.225 mm/rev feed rate. Wiper insert at the same feed rate generated less broadening. Another result with this measurement is that at small feed rate, broadening is less than larger feed

rate. Another important data this figure shows the relative intensity. Relative intensity is smaller at small feed rate. This result shows machining process affects crystal structure of machined specimen. In literature, peak broadening also reported for different steels [15].

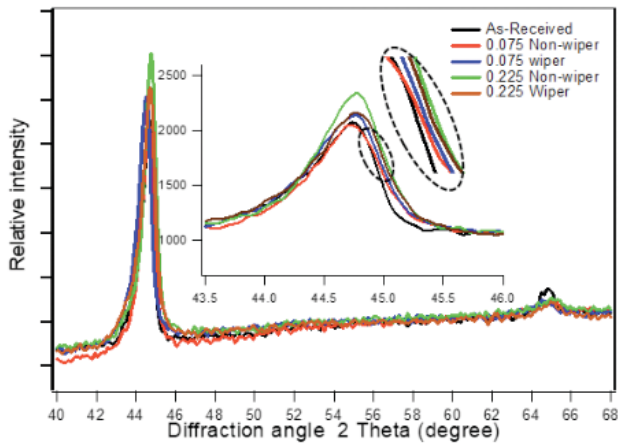


Figure 5. XRD measurement at 60 m/min cutting speed

At higher cutting speed, XRD analysis for different insert geometry and feed rates is depicted at Fig. 6. Similar results with small cutting speed are obtained. Peak broadening and increased intensity with machining process is depicted. Again higher feed rates increased relative intensity, as shown in Fig. 6. At 65 degree diffraction angle, peak broadening at all machining is observed. But intensity at this angle is smaller at machined.

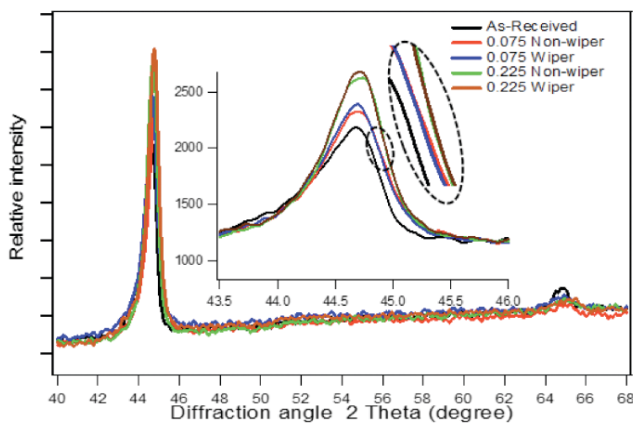


Figure 6. XRD measurement at 180 m/min cutting speed

IV. CONCLUSIONS

In this study the effects of wiper and non-wiper (conventional) inserts, feed rates and cutting speed on machining and surface integrity of dies and mold steel is investigated.

The following conclusion can be drawn from this work:

- Wiper insert helps to generate better surface quality in all cases. Compare to wiper insert, conventional insert does not help much to make surface quality better.
- Wiper insert causes less thermal softening compare with conventional insert. But in all conditions, thermal softening took place.
- Cutting speed does not make considerable influence on the microhardness variation on the surface and subsurface of machined parts.
- XRD analysis shows that peak broadening and increased relative intensity takes place with machined samples. Much bigger broadening with wiper inserts is observed. But not clear phase transformation occurs after machining process.

REFERENCES

- [1] Gupta, A., H. Singh, and A. Aggarwal (2011). *Taguchi-fuzzy multi output optimization (MOO) in high speed CNC turning of AISI P-20 tool steel*. Expert Systems with Applications, 38(6): p. 6822-6828.
- [2] Khan, M., M. Mithu, and N.R. Dhar (2009). *Effects of minimum quantity lubrication on turning AISI 9310 alloy steel using vegetable oil-based cutting fluid*. Journal of materials processing Technology, 209(15-16): p. 5573-5583.
- [3] Qureshi, A. (2015). *Optimization of Cutting parameters for Surface roughness in CNC turning of P20 steel*.
- [4] Kaynak, Y., T. Lu, and I. Jawahir (2014). *Cryogenic machining-induced surface integrity: a review and comparison with dry, MQL, and flood-cooled machining*. Machining Science and Technology, 18(2): p. 149-198.
- [5] Kaynak, Y., et al. (2018). *A comparison of flood cooling, minimum quantity lubrication and high pressure coolant on machining and surface integrity of titanium Ti-5553 alloy*. Journal of Manufacturing Processes, 34: p. 503-512.
- [6] Zeilmann, R.P., et al. (2008). *Analysis of the surface integrity in milling of AISI P20 steel*, SAE Technical Paper.
- [7] Dewangan, S., C. Biswas, and S. Gangopadhyay (2014). *Influence of different tool electrode materials on EDMed surface integrity of AISI P20 tool steel*. Materials and Manufacturing Processes, 29(11-12): p. 1387-1394.
- [8] Zhang, P., Z. Liu, and Y. Guo (2017). *Machinability for dry turning of laser cladded parts with conventional vs. wiper insert*. Journal of Manufacturing Processes, 28: p. 494-499.

- [9] Zhang, P. and Z. Liu (2016). *Modeling and prediction for 3D surface topography in finish turning with conventional and wiper inserts*. Measurement, 94: p. 37-45.
- [10] Khan, S.A., et al., (2018). *Experimental investigations on wiper inserts' edge preparation, workpiece hardness and operating parameters in hard turning of AISI D2 steel*. Journal of Manufacturing Processes, 34: p. 187-196.
- [11] Grzesik, W. and S. Brol, (2009) *Wavelet and fractal approach to surface roughness characterization after finish turning of different workpiece materials*. Journal of materials processing technology, 209(5): p. 2522-2531.
- [12] Kaynak, Y., et al., (2015). *Progressive tool-wear in machining of room-temperature Austenitic NiTi Alloys: The influence of cooling/lubricating, melting, and heat treatment conditions*. Journal of Materials Processing Technology, 215: p. 95-104.
- [13] Kaynak, Y., H. Karaca, and I. Jawahir, (2015). *Cutting speed dependent microstructure and transformation behavior of NiTi alloy in dry and cryogenic machining*. Journal of Materials Engineering and Performance, 24(1): p. 452-460.
- [14] Kaynak, Y., (2014). *Machining and phase transformation response of room-temperature austenitic NiTi shape memory alloy*. Journal of materials engineering and performance, 23(9): p. 3354-3360.
- [15] Ramesh, A., et al., (2005). *Analysis of white layers formed in hard turning of AISI 52100 steel*. Materials Science and Engineering: A, 390(1-2): p. 88-97.

AA7075 Yaşlandırılmasında Farklı Ön Gerinmelerin Mekanik Özelliklere Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of Effects of Different Pre-straining on Mechanical Properties of AA7075 Aging

Süleyman KILIÇ¹ , İlyas KACAR² , Fahrettin ÖZTÜRK^{3,4} , Mevlüt ŞAHİN⁵ , Oğuz ERDEM¹ 

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

²Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü

³Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

⁴TUSAS – Türk Havacılık ve Uzay Sanayii AŞ

⁵Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu

Öz

Bu çalışmada havacılık sanayinde yaygın kullanıma sahip 7075 alüminyum alaşımının yaşlandırılmasında farklı ön gerinmelerin alaşımın mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmadaki temel amaç farklı oranlarda ön şekillendirilmiş yapısal parçaların boya fırınlanması esnasındaki mekanik ve mikroyapı özelliklerinin değişiminin belirlenmesidir. Boya fırınlama işlemlerinde genellikle 120-200 °C sıcaklıkları kullanılmaktadır. Bu kapsamda çalışmamızda yaşlandırma sıcaklıkları 120, 160 ve 200 °C olarak seçilmiştir. Numunelere farklı ön gerinmeler uygulanarak ön gerinmenin yaşlandırmadaki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda ön gerinmenin artmasıyla, 200 °C yaşlandırma sıcaklığında akma mukavemeti ve geri esneme düşerken, altındaki yaşlandırma sıcaklıklarında artmaktadır. Bunun sebebi ise mikroyapıdaki MgZn₂ katı çökeltilerinin hacimsel miktarıdır.

Anahtar Kelimeler: Ön gerinme, MgZn₂ katı çökeltileri, AA 7075, mekanik özellikler, XRD, boya fırınlama.

Abstract

In this study, effects of different pre-straining on mechanical properties of AA7075 aging are investigated. The alloy has been widely used in aerospace industry. The purpose of this study is to determine changes in mechanical and microstructural properties of different level pre-deformed structural parts during the paint baking process. The paint baking process is generally performed between 120 and 200 °C. In this concept, aging temperatures of 120, 160 and 200 °C are selected. Different pre-straining is applied on samples to investigate the effects of pre-straining on the aging in detail. Although yield strength and springback are decreased at 200 °C aging with increasing the pre-straining, they are increased below aging temperatures of 200 °C. The reason is that the increase in volume of MgZn₂ solid precipitates in the microstructure.

Keywords: Pre-straining, MgZn₂ precipitates, AA 7075, mechanical properties, XRD, paint baking.

I. GİRİŞ

7XXX serisi alüminyum alaşımları sahip oldukları mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle havacılık ve uzay sanayinde yoğunlukla tercih edilmektedir [1]. Al-Zn-Mg-Cu alaşımı olarak ta bilinen 7XXX seri alüminyum alaşımlarında ikincil faz olarak η (MgZn₂), T (Al₂Mg₃Zn₃), S (Al₂CuMg) fazları bulunmaktadır [2-6]. Bu alaşım serisinde faz dönüşümleri;

- Aşırı doymamış katı solüsyon → GP bölgeleri → η' → η

olarak veya

- Aşırı doymamış katı çözelti → GP bölgeleri → T' → T

olarak gerçekleşmektedir [1]. η' fazı yarı dengeli bir faz, η fazı ise dengeli olmayan faz olarak tanımlanmaktadır [7]. Yüksek sıcaklıklarda yaşlandırma işleminde yüksek Zn:Mg oranlarında hegzagonal η' fazı oluşurken, düşük Zn:Mg oranlarında T ($Al_2Mg_3Zn_3$) fazı oluşabilmektedir.

7XXX seri alüminyum alaşımları yüksek yaşlandırılabilir kabiliyeti göstermektedirler [8, 9]. Yaşlandırma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişen yapay yaşlandırma işleminde, malzemenin kullanılacağı yerde, en uygun yaşlandırma parametrelerini tespit edebilmek için pekçok çalışma yapılmıştır [10-14]. Çalışmalardaki temel husus içyapıdaki fazların farklı yaşlandırma sıcaklık ve sürelerinde değişiklik göstermesidir [15]. 7075 serisi alüminyum alaşımında içyapı Al ve $MgZn_2$ fazlarından oluşmaktadır [16, 17]. Yapay yaşlandırma işleminde ilk olarak GP bölge içerisinde çekirdeklenmelerin başlaması için 107-120 °C yaşlandırma sıcaklıkları olması gerekmektedir. İkinci aşama ise 160-170 °C'de $MgZn_2$ çökeltilerinin oluşmaya başlamasıdır. Bu çökelti parçacıklarının oluşumu T6 temperine göre mukavemetin yaklaşık %15 düşmesine neden olmaktadır [18]. Yaşlandırma süresi arttıkça, çökeltiler büyüyerek dislokasyon hareketlerini engellemeye başlayarak mukavemetin artışına sebep olurlar. Ancak çökelti boyutunun kritik bir değeri aşması halinde ise artık taneler aşırı kabalaştığı için dislokasyon hareketleri kolaylaşmakta ve mukavemetin düşmesine neden olmaktadır. η' fazı mukavemeti artırırken [12, 19-21], η fazı ise düşürmektedir [20, 22, 23]. Yaşlandırma sıcaklığının artması ise akma mukavemetini düşüren bir etkiye sahiptir [24].

7075-T6 alüminyum alaşımında farklı çözeltiye alma sıcaklıkları (420, 450, 480, 510, 530 °C) ve farklı yaşlandırma sıcaklıklarında (107, 121, 165 °C) yapay yaşlandırma uygulanmış ve mukavemet değerleriyle sertlik değerleri arasında bir uyum olduğu gösterilmiştir [25]. Farklı sıcaklıklarda çözeltiye alma işlemleri uygulanıp yapay yaşlandırma uygulanan malzemede $MgZn_2$ fazı belirlenmiştir [26]. Dolayısıyla yaşlandırmadaki etken parametrelerden biriside numunelerin soğuma hızıdır. Çünkü hızlı soğutma yapılırsa, Mg ve Zn atomlarının çözünmeleri için yeterli zaman olmadığından $MgZn_2$ fazı oluşmamaktadır [4, 26]. Yapılan bir araştırmada 150°C yaşlandırma sıcaklığında sonra $MgZn_2$ fazlarının görülmeye başlandığı ve sıcaklık yükseldikçe fazların oranlarının arttığı gösterilmiştir. Ancak 150 °C'den sonra önemli oranda mukavemet kaybı olmuştur. Sebebi ise GP, η' ve η faz dönüşümleridir [23]. 190 °C'nin üstünde η' fazı azalmaya başlamaktadır [12]. 145, 165 ve 185 °C sıcaklıklarında η' fazı çoğunlukla olmak üzere yapıda η fazı da mevcuttur [27]

Bilindiği üzere otomotiv endüstrisinde malzemeler şekillendirildikten sonra 170-200 °C sıcaklıklar arasında boya fırınlama işlemine tabi tutulmaktadır [28]. Bu nedenle bu sıcaklık değerleri otomotiv sacları için her zaman dikkat çekici olmaktadır. GP-I fazının fırınlama sertleşmesine katkıda bulunduğu görülmektedir [29]. 6111 seri alüminyum alaşımlarında %2 ve %5 ön gerinme uygulanan numunelere 150 ve 170 °C sıcaklıklarda 20 ve 30 dakika boyunca fırınlama yapıldığında yüksek ön gerinme halinde daha yüksek akma mukavemeti elde edildiği görülmektedir.

Bunun nedeni ise ön gerinmenin artması halinde pekleşmenin de artmasından dolayıdır [30]. 7075 alüminyum alaşımına %8 ön gerinme uygulanıp 140 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde yaşlandırma işlemi yapıldığında ön gerinmenin çökeltme sertleşmesinde önemli bir katkısı olduğu görülmektedir [31]. Mg-Zn-Y alaşımı, %3-5 ön gerinme işlemiyle 150 °C yaşlandırma sıcaklığında farklı sürelerde yaşlandırmaya tabi tutulmuş ve ön gerinmenin artmasıyla mukavemet ve sertlik değerleri de artmıştır [32]. Malzemelerin içyapı özelliklerinin incelenmesinde X ışını kırınımı (XRD) pik profili analizi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) incelemelerinin güçlü bir alternatifidir [33]. Bütün malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri içyapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden Rietveld analizinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Bu yöntem bir eğri uydurma yöntemi olup, eğri altındaki alanların pik değerlerin ölçülmesi gerektiğinde başvuru alanıdır. İleriki bölümlerde kullanım şekli anlatılacaktır.

Bu çalışmada, AA 7075 sac numunelerine farklı ön gerinmelerle şekillendirilmiş numunelere farklı yaşlandırma sıcaklıkları uygulayarak mekanik özelliklerinin değişimi incelenmiştir. 30 dakika süresince farklı yaşlandırma sıcaklıklarında, farklı ön gerinmelerin mekanik özelliklere etkileri tespit edilmiştir.

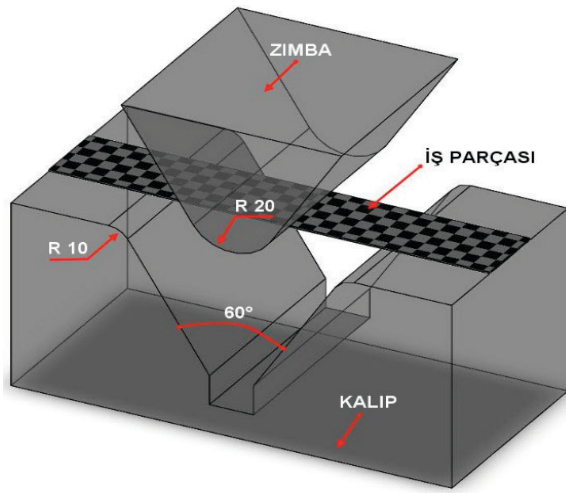
II. MALZEME VE YÖNTEM

2 mm kalınlığında 7075-T6 malzemesine, %2, 4 ve 6 ön gerinmeler uygulanmıştır. Ön gerinme (ön deformasyon), şekil değiştirme kontrollü olarak yapılan bir çekme deney cihazında gerçekleştirilmiştir. Müteakip başlıklarda çekme deneyine ilişkin bilgiler detaylıca verilmiştir. Daha sonra ön gerinme uygulanmayan ve uygulanan numuneler 500 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle çözeltiye alınmıştır. Süre bitiminde en fazla 10 saniye içerisinde oda sıcaklığındaki suda soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından numunelere 30 dakika boyunca 120, 160 ve 200 °C sıcaklıklarında yapay yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Yapay yaşlandırması tamamlanmış olan numunelere 25 mm/dak deformasyon hızında çekme ve eğme deneyleri yapılmıştır. Mikroyapı incelemesi için XRD ve optik mikroskop kullanılmıştır. Kullanılan malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. 7075 alüminyum alaşımının kimyasal bileşimi

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ti+Zr
0,07	0,12	1,5	0,02	2,6	0,18	5,8	0,05	0,08

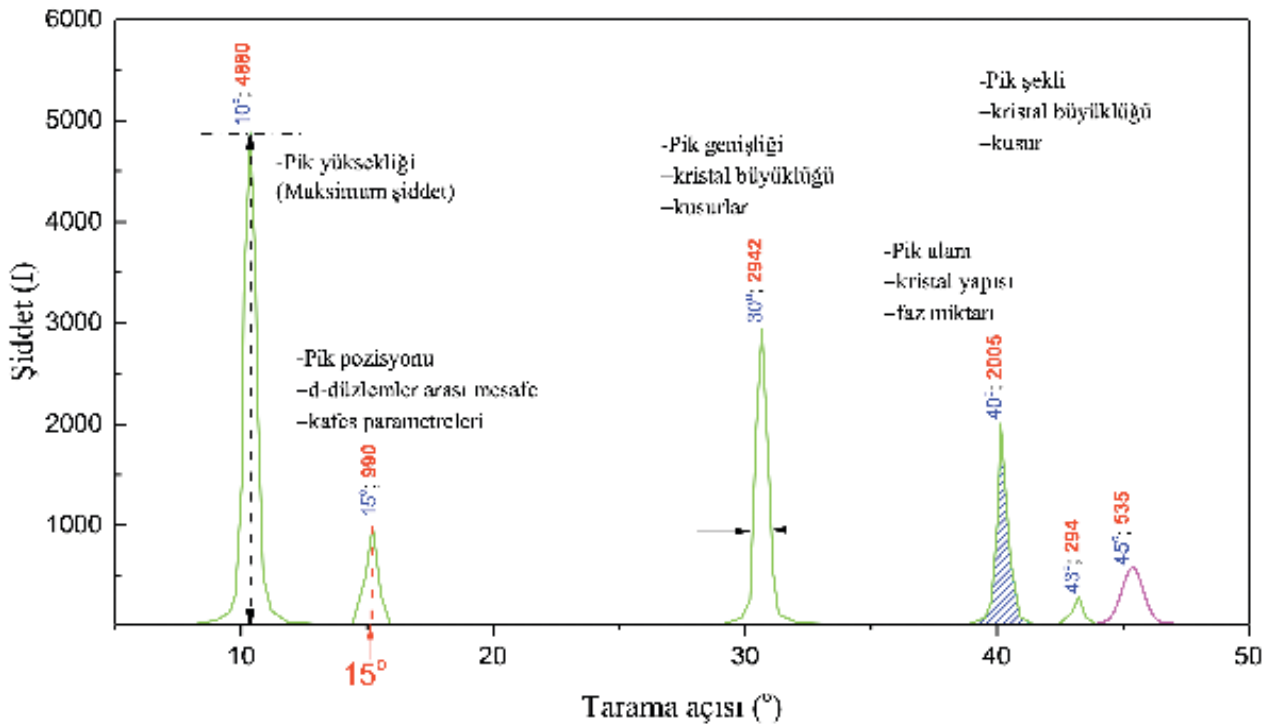
Deney numuneleri ASTM-E8 standardına göre hadde yönünde su jetiyle kesilerek hazırlanmıştır. Geri esneme deneyinde 60° V kalıp kullanılmıştır (Şekil 1). Çekme ve eğme deneyleri Shimadzu Autograph 100kN çekme cihazında üçer tekrarlı olarak yapılmıştır. Numunelerde meydana gelen uzamalar video tipi ekstansometre ile, geri esneme miktarı ise görüntü işleme teknikleri kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 1. 60° V kalıpta eğme deney düzeneği

Malzemelerin özellikleri, kimyasal bileşimlerine ve iç yapıyı oluşturan fazlara göre değişiklik göstermektedir. Fazlar, malzemelerin sünek veya kırılğan olması gibi birçok özelliğe belirleyici olmaktadır. Malzemelerde yer alan fazları kolaylıkla belirleyebilmek için XRD yöntemi tercih edilmektedir. X ışınları, malzemelerin atomik ve moleküler

yapısının incelenmesinde ve sınıflandırılmasında yaygın olarak tercih edilmektedir. Son zamanlarda Rietveld yöntemiyle malzemelere ait birçok bilgi XRD grafiklerinden elde edilmektedir [34-39]. Rietveld yönteminin temeli ise bir takım matematiksel modeller kullanarak eğri uydurma prensibine dayanmaktadır. Her ne kadar, grafiklere bakıldığında noktalarlar arası çizgilere aldanarak, mevcut bir eğrinin varlığından bahsetmek kolay gibi gözükse de esasen grafiğin sadece noktalar kümesi olduğunu unutmamak gerekir. Böylesi noktalardan oluşan kümenin en uygun fonksiyon ile modellenerek istenen işlemlerin (altta kalan alan, uzunluk, yarı genişlik, ortalama değer vs...) yapılabilmesi mümkün olacaktır. Rietveld yöntemi de eğri uydurmak ve bu eğriyle ilgili geometrik işlemleri yaparak, böylesi işlemleri mümkün kılmaktadır. Rietveld yöntemi kullanarak analiz yapan ücretsiz lisansa sahip bazı programlar şunlardır; MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [40], Profex (Rietveld Refinement) [41] ve FullProf Suite (Structure Profile Refinement) [42]. Bu çalışmada MAUD ve Profex programlarından faydalanılmıştır. Şekil 2’de ideal bir XRD grafiği verilmiştir. Kafes parametreleri, kristal yapı, faz oranları, kristal yapı kusurları, kalıntı gerilmeler ve düzlemler arası mesafe vb. bilgiler bu grafikten rahatlıkla elde edilebilmektedir.



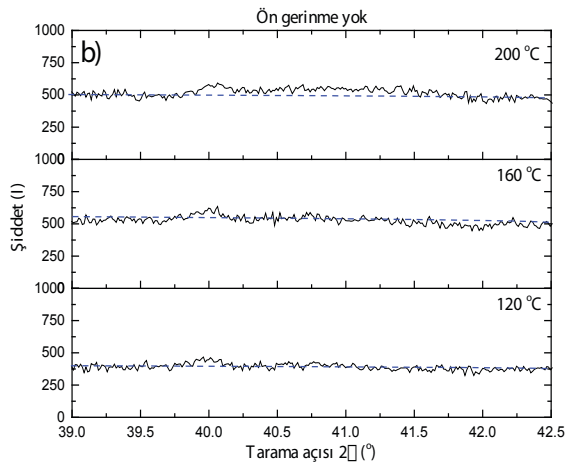
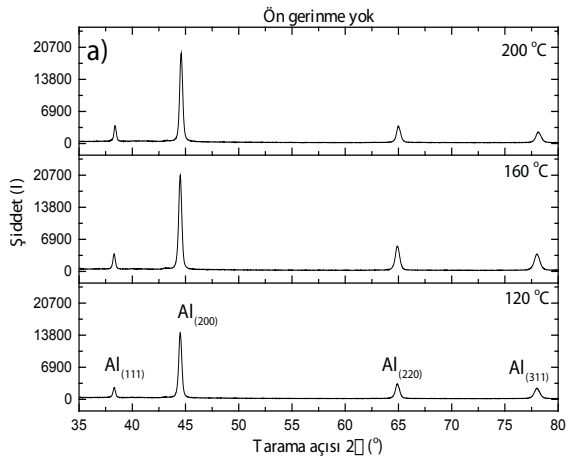
Şekil 2. İdeal bir XRD grafiği ve piklerden bilgilerin elde edilmesi [43]

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

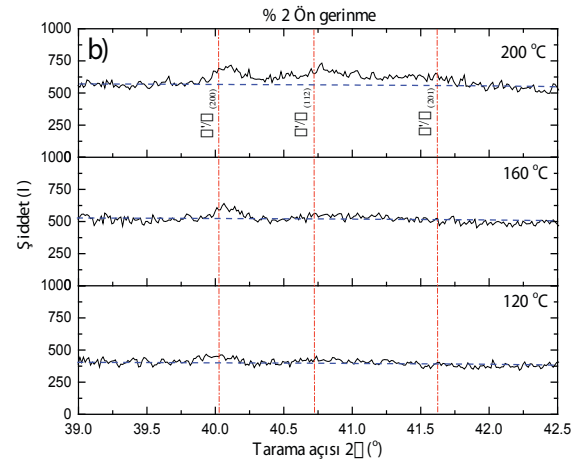
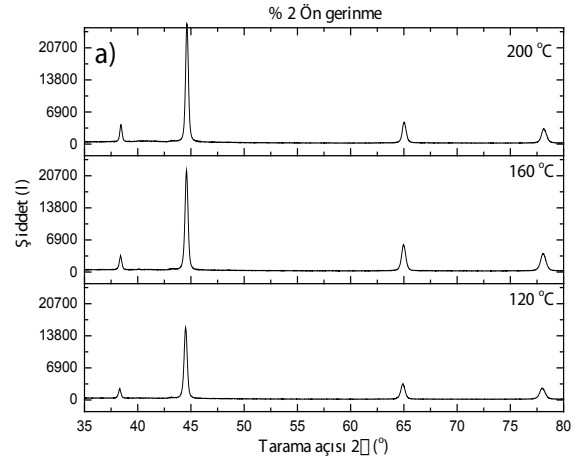
3.1 XRD Analizleri

Şekil 3’de PANalytical marka XRD cihazı ile 35 dereceden 80 dereceye kadar 0,05 derece/dk hızla tarama yapılarak elde edilen XRD grafiği verilmiştir. XRD analizinde Cu K α ışınımı yapan bakır anotlu XRD tüpü kullanılmıştır. Yapılan Rietveld analizine göre yapı Al ve MgZn₂ fazlarından oluşmaktadır. Burada piklerin altında kalan alan fazların oranlarını vermektedir. Piklerin sağa veya sola doğru kaymaları ise oluşan iç gerilmeleri ifade etmektedir.

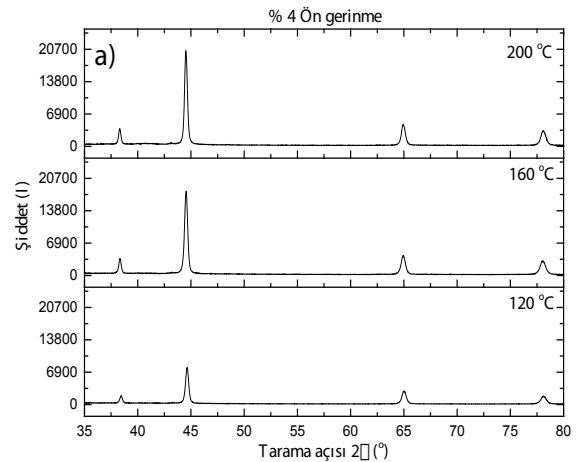
Yaşlandırma sürelerinin artmasıyla beraber yapıda MgZn₂ oluşumu artmaktadır [23, 27]. 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında 30 dakika süresi MgZn₂ fazlarının oluşması için yeterli olmamışken, MgZn₂ fazı 200 °C sıcaklıkta oluşmaya başlamıştır. Aynı zamanda ön gerinmenin artmasıyla MgZn₂ fazının hacim oranı arttığı görülmektedir (Şekil 3-6). Faz hacmindeki artış, piklerin altlarında kalan alanların büyümesiyle anlaşılmaktadır. Alan ne kadar büyük ise, fazın miktarı da o kadar fazladır.

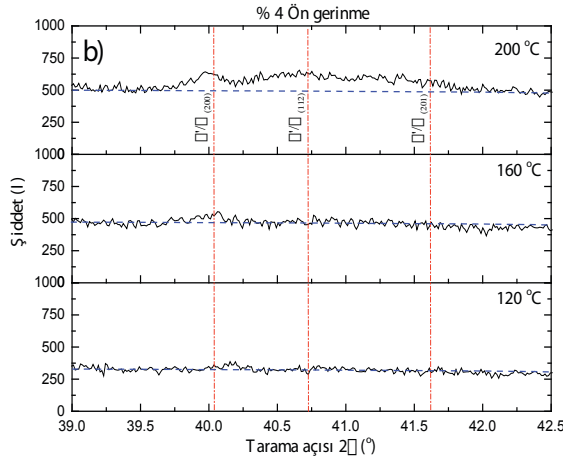


Şekil 3. a) 7075 alüminyum alaşımın farklı sıcaklıklarda 30 dakika yaşlandırma işlemi (Ön gerinme yok), b) yakınlaştırılmış görüntü

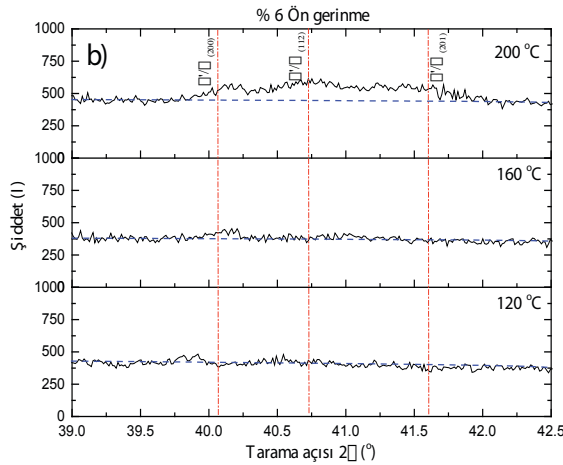
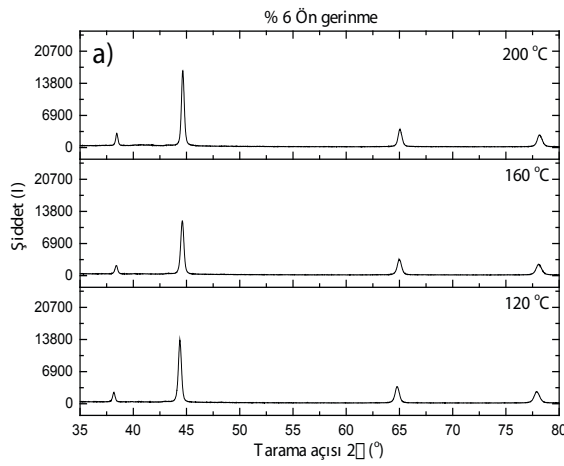


Şekil 4. a) 7075 alüminyum alaşımın farklı sıcaklıklarda 30 dakika yaşlandırma işlemi (%2 ön gerinme), b) yakınlaştırılmış görüntü



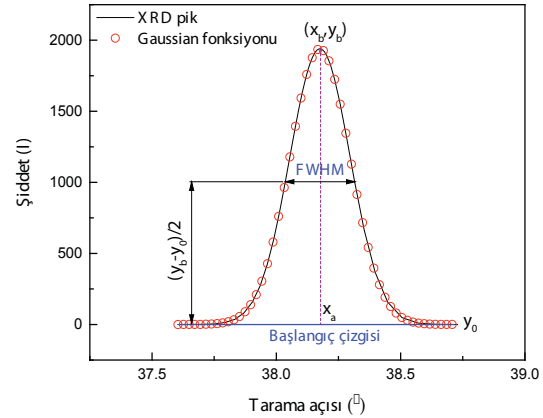


Şekil 5. a) 7075 alüminyum alaşımın farklı sıcaklıklarda 30 dakika yaşlandırma işlemi (%4 ön gerinme), b) yakınlaştırılmış görüntü



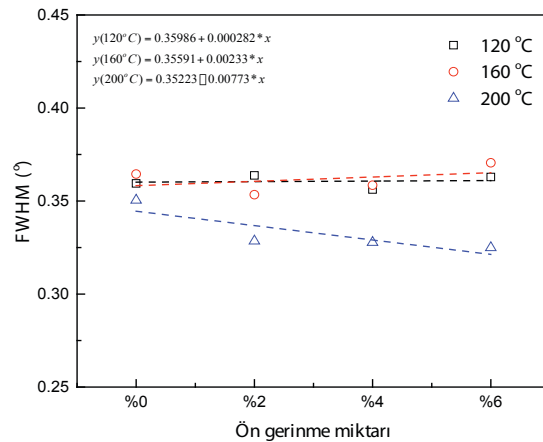
Şekil 6. a) 7075 alüminyum alaşımın farklı sıcaklıklarda 30 dakika yaşlandırma işlemi (%6 ön gerinme), b) yakınlaştırılmış görüntü

XRD grafiklerinden malzemelere ait birçok özellik elde edilmektedir. Malzeme deformasyona maruz kaldığında iç yapısı ve dolayısıyla da XRD grafiği değişmektedir. Örneğin malzemeye bir ön gerinme uygulandığı zaman XRD pikleri sağa veya sola doğru kaymaktadır. Bu *kayma* malzemede iç gerilmelerin oluştuğunu ifade etmektedir. Grafikteki piklerden maksimum yükseklikte olanının, *genişliği* de malzemenin mukavemetiyle ilişkilidir. XRD pikleriyle ön gerinmelerin etkisi araştırıldığında, pik genişliğinin artmasıyla mukavemet, toplam uzama ve sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir [44]. Ayrıca FWHM (Full width at half maximum – bir maksimum pikin yüksekliğinin yarı değerindeki genişliğinin tam değeri) değeri büyük olunca sertlik yüksek çıkmaktadır [45]. XRD grafiklerinin incelemesinde genellikle Rietveld analizi kullanılmaktadır. Rietveld yönteminde ise Gauss, Gaussian, lorentz, Voigt vb... denklemler ile eğri uydurma yapılmaktadır [43]. Bu eğri uydurma sonucu pik genişliğinin hesaplanmasını Şekil 7 göstermektedir.



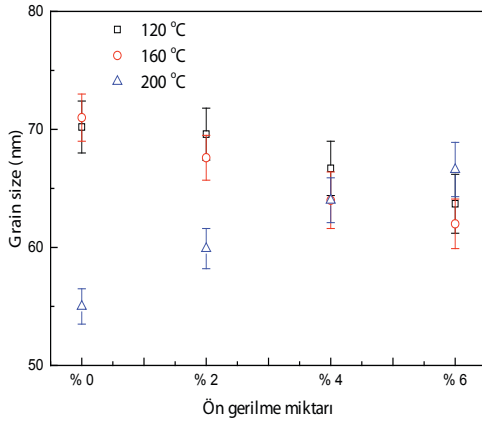
Şekil 7. Rietveld analiziyle pik genişliği bulma (FWHM)

Şekil 8 incelendiğinde, pik genişliğinin değişimi görülebilir. Ön gerinmenin artmasıyla beraber 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında pik genişlikleri artmaktadır. 200 °C yaşlandırma sıcaklığında ise pik genişlikleri azalmaktadır.



Şekil 8. Sıcaklık ve ön gerinmeye göre pik genişliğinin değişimi

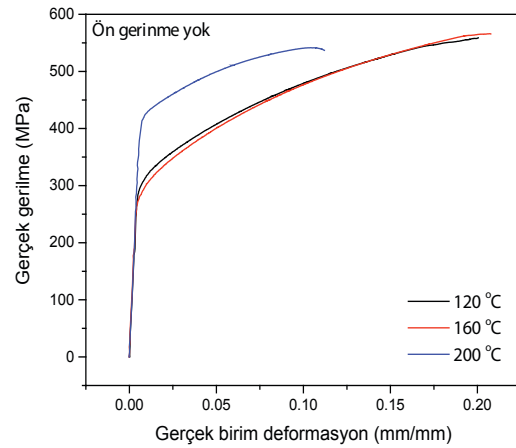
Ön gerinme oranına göre tane büyüklüğünün değişimi de Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil üzerindeki noktalar Profex programı yardımıyla XRD grafiğinden elde edilmiştir. Bunun temeli ise Scherrer denkleminde dayanmaktadır [46]. Literatürde birçok çalışmada XRD ve TEM yardımıyla elde edilen değerler karşılaştırılarak kullanılmaktadır [47-50]. 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklığında ön gerinme ile taneler ufak kalırken, 200 °C yaşlandırma sıcaklığında ön gerinme ile taneler kabalaşmaktadır.



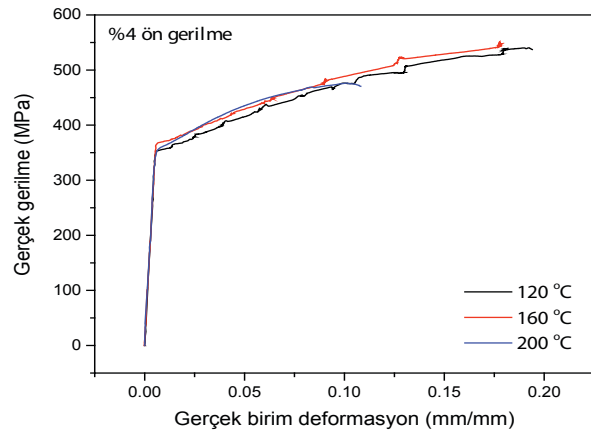
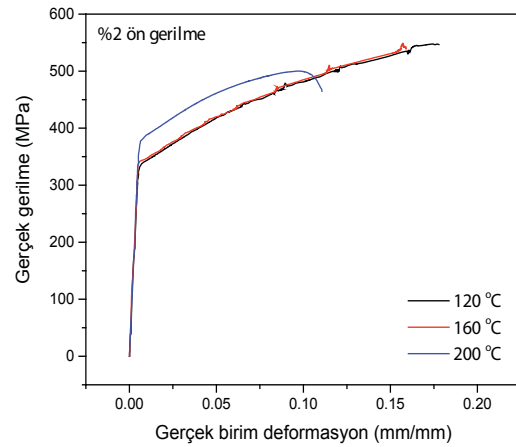
Şekil 9. Tane büyüklüğünün ön gerinmeye göre değişimi

3.2 Çekme Deneyleri

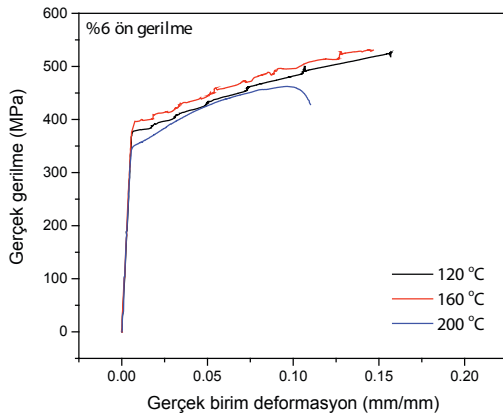
Farklı ön gerinmeler uygulanmış numunelerin, 30 dakika yaşlandırma süresinde farklı sıcaklıklarda yaşlandırma işlemi uygulanmasına müteakip, elde edilen yaşlandırılmış numunelere, 25 mm/dak deformasyon hızında çekme deneyleri uygulanmış ve sonuçları Şekil 10-13' de verilmiştir. Ön gerinme uygulanmayan numunelerde 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında sonuçlar hemen hemen aynıdır. 200 °C yaşlandırma sıcaklığında ise mukavemet artmış, birim deformasyon değeri düşmüştür. Farklı ön gerinme uygulanan numunelerin tamamında ise 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında Portevin Le Chatelier etkisi görülürken 200 °C yaşlandırma sıcaklığında ise bu etki ortadan kalkmaktadır. Çünkü bu sıcaklıklarda artık dislokasyon hareketleri bir kararlı duruma ulaşmaktadırlar. Portevin Le Chatelier etkisi olarak adlandırılan durum, plastik deformasyon eğrisinde sürekli bütün eğri boyunca dalgalanma olması halidir. Sebebi, dislokasyon hareketinin ilerleme-durdurulma-ilerleme şeklinde dinamik bir davranış halinde olmasıdır. Bu durum, artan sıcaklıklarda kendisini gösterir zira akma mukavemeti azalır. Böylece dislokasyonların serbest hareketi kolaylaşır. Dislokasyon tam ilerliyorken, yapı atomları bu dislokasyonun önüne geçmekte, hareketini kısıtlamakta ve nihayetinde de mukavemette bir artış meydana gelmektedir.



Şekil 10. Ön gerinme uygulanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki gerilme birim deformasyon eğrisi

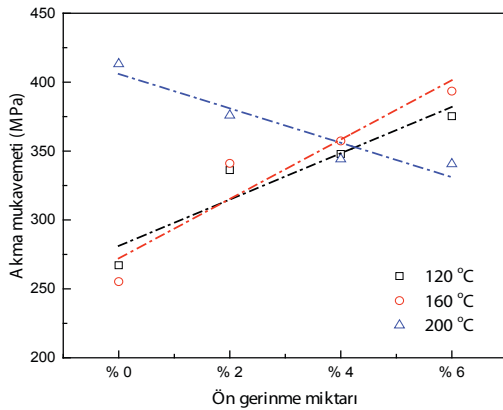


Şekil 12. %4 Ön gerinme uygulanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki gerilme birim deformasyon eğrisi

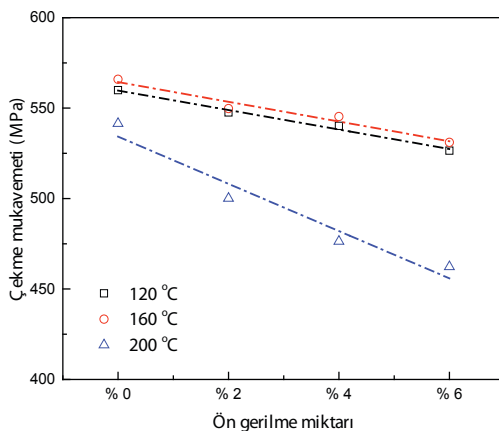


Şekil 13. %6 Ön gerilme uygulanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki gerilme birim deformasyon eğrisi

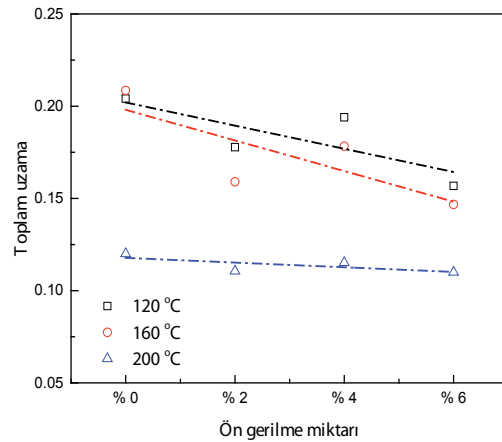
120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında ön gerilmenin artmasıyla akma mukavemeti artarken, çekme mukavemeti ve toplam uzama miktarı düşmektedir. 200 °C yaşlandırma sıcaklığında ise ön gerilmenin artmasıyla akma ve çekme mukavemeti düşerken, toplam uzama miktarında bir değişiklik meydana gelmemiştir (Şekil 14-16).



Şekil 14. Farklı sıcaklıklarda farklı ön gerilme miktarlarının akma mukavemetine etkisi



Şekil 15. Farklı sıcaklıklarda farklı ön gerilme miktarlarının çekme mukavemetine etkisi

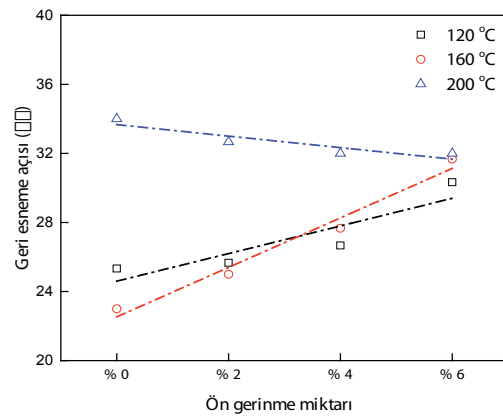


Şekil 16. Farklı sıcaklıklarda farklı ön gerilme miktarlarının toplam uzamaya etkisi

3.3 Geri Esneme Deneyleri

Geri esneme deneylerinde de çekme deneylerinde olduğu gibi 25 mm/dak deformasyon hızı kullanılmıştır. Zımba bükme işlemini için ilerleme yapmış ancak sac üzerinde herhangi bir ezme işlemi yapılmamıştır. Zımba, mesafe kontrollü olarak hareket ettirilmiştir. Bükme işlemi bittikten sonra otomatik olarak tekrar eski konumuna gelmektedir. 120 ve 160 °C'lerde yaşlandırılan numunelere uygulanan bükme neticesinde, ön gerilmenin artmasıyla beraber geri esneme miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ancak 200 °C'de yaşlandırılmış numuneler üzerine yapılan deneylerde geri esneme düşmektedir (Şekil 17). Literatürde de benzer şekilde artan yaşlandırma sıcaklığıyla geri esnemenin azaldığı belirtilmiştir [51].

Geri esneme miktarını etkileyen parametrelerden bir diğeri de akma mukavemetidir. Şekil 14'de görüldüğü gibi akma mukavemetinin artması geri esnemeyi artırmaktadır. Zira ön gerilme miktarı arttıkça, akma mukavemeti artmaktadır. Bu durum 200 °C ye kadar olan sıcaklıklarda geçerlidir. 200 °C den sonrasında ise tersi durum oluşmaktadır.



Şekil 17. Farklı yaşlandırma sıcaklık ve sürelerinin geri esnemeye etkisi

IV.SONUÇLAR

Bu çalışmada havacılık ve uzay sanayinde yoğunlukla tercih edilen 7075 serisi alüminyum alaşımında yaşlandırma işleminde ön gerinmenin mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Özellikle otomotiv sektöründe şekillendirilmiş parçalar boyama işleminden sonra 120-200 °C sıcaklıkları arasında farklı sürelerde (10-30 dk.) fırınlama işlemine tabi tutulmaktadır. Böylece yaşlandırılabilen bir malzeme kullanıldığı zaman, fırınlama işleminde hiçbir işlem yapmadan mukavemet değerlerinde bir artış olacaktır. Bu kapsamda bu çalışmada da yaşlandırma sıcaklığı olarak 120, 160 ve 200 °C olarak tercih edilmiştir. Yaşlandırma süresi ise 30 dakika seçilmiştir. Numunelere farklı ön gerinmeler uygulayarak, ön gerinmenin yaşlandırmadaki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında MgZn₂ çökeltisi yokken ön gerinme uygulanmasıyla da oluşmamıştır. 200 °C sıcaklığında ise 30 dakika yaşlandırma süresinde MgZn₂ çökeltisi oluşmaya başlamış ve ön gerinmenin artmasıyla beraber hacim olarak MgZn₂ fazında artış görülmüştür. MgZn₂ çökeltisinin oluşmasından sonra, sıcaklığa bağlı olarak yapıda yumuşama meydana gelmektedir. Ön gerinmenin artmasıyla 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında pekleşmenin etkisiyle akma mukavemeti artarken, 200 °C yaşlandırma sıcaklığında MgZn₂ çökeltisi nedeniyle akma mukavemeti düşmeye başlamıştır. Çekme mukavemeti de aynı şekilde bütün yaşlandırma sıcaklıklarında düşerken toplam uzama miktarı ise 200 °C yaşlandırma sıcaklığında neredeyse hiç değişmemiştir. Geri esneme sonuçlarına baktığımız zaman ise akma mukavemetiyle benzer özellikleri göstermektedir. 120 ve 160 °C yaşlandırma sıcaklıklarında Portevin-Le Chatelier etkisi görülmüş, 200 °C yaşlandırma sıcaklığında ise beklenildiği üzere bu etki ortadan kaybolmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nce desteklenmiştir. Proje Numarası: **MMF.A3.17.001**. (“This work was supported by the Ahi Evran University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: **MMF.A3.17.001**.”). Desteklerinden dolayı Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- [1] Vasudevan, A. K., ve Doherty, R. D. (1989). Aluminum Alloys—Contemporary Research and Applications: Contemporary Research and Applications (Vol. 31). England: Elsevier
- [2] Mondal, C., ve Mukhopadhyay, A. K. (2005). On the nature of T(Al₂Mg₃Zn₃) and S(Al₂CuMg) phases present in as-cast

- and annealed 7055 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 391(1), 367-376.
- [3] Lalpour, A., Soltanipour, A., ve Farmanesh, K. (2015, 11,12 November 2015). *Effect of Friction Stir Processing on the Microstructure and Superplasticity of 7075 Aluminum Alloy*. Paper presented at the 5th International Biennial Conference on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials (UFG-NSM15) Tehran, Iran.
- [4] Fan, X.-G., Jiang, D.-M., Meng, Q.-C., Zhang, B.-Y., ve Tao, W. (2006). Evolution of eutectic structures in Al-Zn-Mg-Cu alloys during heat treatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(3), 577-581.
- [5] Lim, S. T., Eun, I. S., ve Nam, S. W. (2003). Control of equilibrium phases (M, T, S) in the modified aluminum alloy 7175 for thick forging applications. *Materials Transactions*, 44(1), 181-187.
- [6] Binesh, B., ve Aghaie-Khafri, M. (2016). Phase evolution and mechanical behavior of the semi-solid SIMA processed 7075 aluminum alloy. *Metals*, 6(3), 42.
- [7] Ozyurek, D., Yilmaz, R., ve Kibar, E. (2012). The effects of retrogression parameters in RRA treatment on tensile strength of 7075 aluminium alloys. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27(1), 193-203.
- [8] Polmear, I. (1996). Recent developments in light alloys. *Materials Transactions, JIM*, 37(1), 12-31.
- [9] Hunsicker, H. (1976). Development of Al-Zn-Mg-CU alloys for aircraft. *Philosophical Transactions for the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 359-376.
- [10] Emani, S., Benedyk, J., Nash, P., ve Chen, D. (2009). Double aging and thermomechanical heat treatment of AA7075 aluminum alloy extrusions. *Journal of Materials Science*, 44(23), 6384-6391.
- [11] Karaaslan, A., Kaya, I., ve Atapek, H. (2007). Effect of aging temperature and of retrogression treatment time on the microstructure and mechanical properties of alloy AA 7075. *Metal Science and Heat Treatment*, 49(9), 443-447.
- [12] Park, J., ve Ardell, A. (1983). Microstructures of the commercial 7075 Al alloy in the T651 and T7 tempers. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 14(10), 1957-1965.
- [13] Tash, M. M., ve Alkahtani, S. (2015). Aging and Mechanical Behavior of Be-Treated 7075 Aluminum Alloys. *Aging*, 1, 7395.
- [14] Joshi, A., Shastry, C., ve Levy, M. (1981). Effect of heat treatment on solute concentration at grain boundaries in 7075 aluminum alloy. *Metallurgical Transactions A*, 12(6), 1081-1088.
- [15] Viana, F., Pinto, A. M. P., Santos, H. M. C., ve Lopes, A. B. (1999). Retrogression and re-ageing of 7075 aluminium alloy: microstructural characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 92–93, 54-59.

- [16] Pastor, A., ve Svoboda, H. G. (2013). Time-evolution of heat affected zone (HAZ) of friction stir welds of AA7075-T651. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 1(4), 58-64.
- [17] Oskouei, R. H., Barati, M. R., ve Ibrahim, R. N. (2016). Surface characterizations of fretting fatigue damage in aluminum alloy 7075-T6 clamped joints: the beneficial role of Ni-P coatings. *Materials*, 9(3), 141.
- [18] Fontana, M. G., ve Stactile, W. (1970). Corrosion Science and Technology. *Plenum Press, London*, 1, 149.
- [19] Park, J. K., ve Ardell, A. J. (1989). Correlation between microstructure and calorimetric behavior of aluminum alloy 7075 and Al • Zn • Mg alloys in various tempers. *Materials Science and Engineering: A*, 114(Supplement C), 197-203.
- [20] Chen, J., Zhen, L., Yang, S., Shao, W., ve Dai, S. (2009). Investigation of precipitation behavior and related hardening in AA 7055 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 500(1), 34-42.
- [21] Gülerüz, K., ve Kaçar, R. (2011). *Deformasyon Yaşlanması AA7075 Alüminyum Alaşımının Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. Paper presented at the 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11).
- [22] Porter, D. A., Easterling, K. E., ve Sherif, M. (2009). *Phase Transformations in Metals and Alloys*, (Revised Reprint). USA: CRC press
- [23] Panigrahi, S. K., ve Jayaganthan, R. (2011). Effect of Annealing on Thermal Stability, Precipitate Evolution, and Mechanical Properties of Cryorolled Al 7075 Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(10), 3208-3217.
- [24] Polmear, I., ve Couper, M. (1988). Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 19(4), 1027-1035.
- [25] Clark, R., Coughran, B., Traina, I., Hernandez, A., Scheck, T., Etuk, C., Peters, J., Lee, E. W., Ogren, J., ve Es-Said, O. S. (2005). On the correlation of mechanical and physical properties of 7075-T6 Al alloy. *Engineering Failure Analysis*, 12(4), 520-526.
- [26] Isadare, A. D., Aremo, B., Adeoye, M. O., Olawale, O. J., ve Shittu, M. D. (2013). Effect of heat treatment on some mechanical properties of 7075 aluminium alloy. *Materials Research*, 16(1), 190-194.
- [27] Mahathaninwong, N., Plookphol, T., Wannasin, J., ve Wisutmethangoon, S. (2012). T6 heat treatment of rheocasting 7075 Al alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 532(Supplement C), 91-99.
- [28] Kilic, S., Ozturk, F., Sigirtmac, T., ve Tekin, G. (2015). Effects of Pre-strain and Temperature on Bake Hardening of TWIP900CR Steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 22(4), 361-365.
- [29] Cao, L., Rometsch, P. A., ve Couper, M. J. (2013). Effect of pre-ageing and natural ageing on the paint bake response of alloy AA6181A. *Materials Science and Engineering: A*, 571(Supplement C), 77-82.
- [30] Li, S.-S., Chen, J.-S., Chen, J., Xia, C., ve Zeng, D. (2015). Influence of Pre-strain on the Mechanical Properties of A6111-T4P Sheet with Bake Hardening. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(6), 678-683.
- [31] Kaçar, R., ve Gülerüz, K. (2015). Effect of Quenching Rate and Pre-strain on the Strain Ageing Behaviors of 7075 Aluminum Alloys. *Materials Research*, 18, 328-333.
- [32] Rosalie, J. M., Somekawa, H., Singh, A., ve Mukai, T. (2013). Effect of precipitation on strength and ductility in a Mg-Zn-Y alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 550(Supplement C), 114-123.
- [33] Ungár, T. (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8), 777-781.
- [34] Moumeni, H., Alleg, S., Djebbari, C., Bentayeb, F. Z., ve Grenèche, J. M. (2004). Synthesis and characterisation of nanostructured FeCo alloys. *Journal of Materials Science*, 39(16), 5441-5443.
- [35] Mehdaoui, S., Benslim, N., Aissaoui, O., Benabdeslem, M., Bechiri, L., Otmani, A., Portier, X., ve Nouet, G. (2009). Study of the properties of CuInSe₂ materials prepared from nanoparticle powder. *Materials Characterization*, 60(5), 451-455.
- [36] Benslim, N., Mehdaoui, S., Aissaoui, O., Benabdeslem, M., Bouasla, A., Bechiri, L., Otmani, A., ve Portier, X. (2010). XRD and TEM characterizations of the mechanically alloyed CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 437-440.
- [37] Dini, G., Najafzadeh, A., Monir-Vaghefi, S., ve Ueji, R. (2010). Grain size effect on the martensite formation in a high-manganese TWIP steel by the Rietveld method. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(2), 181-186.
- [38] Karpikhin, A. E., Fedotov, A. Y., Komlev, V. S., Barinov, S. M., Sirotinkin, V. P., Gordeev, A. S., ve Shamrai, V. F. (2016). Structure of hydroxyapatite powders prepared through dicalcium phosphate dihydrate hydrolysis. *Inorganic Materials*, 52(2), 170-175.
- [39] Heiba, Z. K., Mohamed, M. B., ve Wahba, A. M. (2016). Effect of Mo substitution on structural and magnetic properties of Zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 347-351.
- [40] <http://maud.radiographema.eu/>. (January 2017).
- [41] <http://profex.doebelin.org/>. (January 2017).
- [42] <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>. (January 2017).
- [43] Kilic, S., ve Ozturk, F. (2016, 26-28 October). *Evaluation of Mathematical Models Performances in XRD Analysis for Determination of Volumetric Ratios of Phases*. Paper presented at the 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC), Adana, Turkey.
- [44] Bouras, M., Boumaiza, A., Ji, V., ve Rouag, N. (2012). XRD peak broadening characterization of deformed microstructures and heterogeneous behavior of carbon steel. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 61(Supplement C), 51-56.

- [45] Fu, P., Chu, R., Xu, Z., Ding, G., ve Jiang, C. (2018). Relation of hardness with FWHM and residual stress of GCr15 steel after shot peening. *Applied Surface Science*, 431(Supplement C), 165-169.
- [46] Scherrer, P. (1918). Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2, 96-100.
- [47] Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., ve Kumari, B. S. (2014). X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4(01), 21.
- [48] Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., ve Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1), 251-256.
- [49] Mote, V., Purushotham, Y., ve Dole, B. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 6.
- [50] Zhao, Y., ve Zhang, J. (2008). Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics. *Journal of applied Crystallography*, 41(6), 1095-1108.
- [51] Arabi Jeshvaghani, R., Emami, M., Shahverdi, H. R., ve Hadavi, S. M. M. (2011). Effects of time and temperature on the creep forming of 7075 aluminum alloy: Springback and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528(29-30), 8795-8799.

Uzay ve Havacılık Alaşımalarının Elektriksel Erozyonla Delinmesi İşleminde Yüzey Bütünlüğünün İncelenmesi

Investigation of Surface Integrity of Aerospace Alloys Drilled by Micro Electrical Discharge Machining

Tohid ABBASI¹, Merve EKİCİ¹, Oğuzhan YILMAZ¹

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

Öz

Elektro Erozyon ile İşleme (EEİ), iş parçasının ergitilmesi ve elektrot malzemesinin buharlaştırılmasına dayanan geleneksel olmayan işleme yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada, havacılık uzay endüstrisinde sıklıkla kullanılan Ti-6Al-4V ve Inconel 718 alaşımları, bakır ve pirinç elektrot malzemesi kullanılarak EEİ ile delinmiş ve deliklerin yüzey bütünlüğü incelenmiştir. Deliklerin giriş ve çıkış çapları ölçülmüş ve delik yüzeylerinde yeniden katılmış katman, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) kullanılarak incelenmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, işlem sırasında düşük elektrot çapları kullanıldığında daha yüksek delik çap büyümesi ile karşılaşmıştır. Bakır yerine pirinç elektrot kullanıldığında ise çap büyümesi azalmakta yeniden katılmış katman kalınlığı ise artmaktadır. Inconel 718 alaşımında elde edilen yüzeylere kıyasla hem bakır hem de pirinç elektrot ile delinmiş Ti-6Al-4V alaşımının işlenmiş yüzeylerinde daha yüksek oranda yüzey çatlakları ile karşılaşmıştır. Her iki elektrot tipi için Inconel 718 alaşımında elde edilen yüzey pürüzlülüğü Ti-6Al-4V alaşımına göre daha düşüktür. Ti-6Al-4V alaşımının EEİ işleminde bakır yerine pirinç elektrot kullanıldığında ise yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektro erozyon ile işleme, Ti-6Al-4V, Inconel 718, yüzey bütünlüğü

Abstract

Electrical discharge Machining (EDM) is one of the non-conventional machining process available, in which material removal takes place due to melting and vaporization of electrode materials. In present work, Ti-6Al-4V alloy and Inconel 718 alloy which are widely used in aerospace industry, were drilled with EDM where brass and copper were used as electrode materials. The objective of this study is to investigate the surface integrity of Ti-6Al-4V alloy and Inconel 718 alloy after EDM. For this purpose, inlet and outlet diameters of EDM-drilled holes and white layer thicknesses of drilled hole surfaces were measured and microstructure of hole surfaces was analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive (EDS) analysis. The experimental results are as follows: The smaller the diameter of electrode, the higher the overcut ratio. When brass electrode was used rather than copper electrode, over cut ratio decreased and white layer thickness increased. Independent of the electrode material, more intense micro cracks were seen on the Ti-6Al-4V alloy's hole surface as compared to Inconel 718 alloy. Independent of the electrode material, surface roughness of the Inconel 718 alloy is less than the Ti-6Al-4V alloy. Surface roughness increased on the Ti-6Al-4V alloy when brass electrode was used rather than copper electrode.

Keywords: Electrical discharge Machining, Ti-6Al-4V, Inconel 718, Surface Integrity

1.GİRİŞ

Ti-6Al-4V ve Inconel 718 alaşımları işlenmesi zor olarak değerlendirilen ve yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini korumaları nedeniyle uzay ve havacılık uygulamalarında kullanılan süper alaşımlardandır. Titanyum (Ti), çeliğe göre yaklaşık %56 daha düşük yoğunluğa sahip olmasına rağmen yüksek özgül dayanıma sahip bir elementtir. Titanyum ayrıca korozyona dayanımı ve biyo uyumluluğu yüksek bir malzeme olarak tanımlanır. Titanyum alaşımları arasında, Ti-6Al-4V yaygın olarak kullanılan alaşımdır ve iyi performans gösterir. Ti-6Al-4V alaşımı, içerisinde ana element olarak yer alan Alüminyum

ve Vanadyum sayesinde yüksek mukavemetli, düşük ağırlık oranı, düşük elastisite modülü, düşük ısıl iletkenlik ve mükemmel korozyon direncine sahip bir alfa-beta titanyum alaşımıdır. Nikel-krom-molibden esaslı bir alaşım olan Inconel 718, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruyabilen, yüksek korozyon direncine sahip ve kopma-kırılma direnci yüksek bir alaşım malzemesidir. Bu alaşımlardan üretilen parçalar otomotiv endüstrisinde, havacılık ve uzay sanayinde, elektrik santrali türbinlerinde ve gaz türbini motorlarında geniş bir alanda kullanılmaktadır [Soboyejo ve Srivatsan, 2007]. Inconel 718 ve Ti-6Al-4V, süper alaşımlar olarak nitelendirilmekte, yüksek mukavemetli olmaları ve sıcaklık ile aşınmaya karşı dirençleri nedeniyle işlenmesi zor malzemeler olarak kabul edilmektedir.

İlgili literatür çalışmalarında, Ekmekçi (2007) tarafından elektriksel erozyonla işlenmiş (EEİ) yüzeylerde dielektrik sıvı ve elektrot türünün beyaz katman kalınlığına etkisi, X-ışını kırınım metodu kullanılarak kalıntı östenit ve kalıntı gerilmeler açısından incelenmiştir. Deneyler, aynı çalışma koşullarında iki farklı tip elektrot (bakır ve grafit) ve dielektrik sıvı (gazyağı ve deiyonize su) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışma, dielektrik sıvı olarak gazyağı kullanıldığında elektrot tipinden bağımsız olarak iş parçası yüzeyinin karbonla doymuş olduğunu göstermektedir. Ghanem vd. (2003) ise çelik tiplerinin EEİ yöntemin yüzey bütünlüğüne olan etkisini araştırmışlardır. Deneyler iki sertleştirilebilir çelik ve iki sertleştirilemeyen çelik ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey bütünlüğü, pürüzlülük, mikro sertlik, kalıntı gerilme dağılımı ve yakın yüzey hasarı ile karakterize edilmiştir. Bu araştırmalarda, elde edilen yüzey profillerinin yüzeye yakın tabakalarda daha düzensiz, daha derin tabakalarda ise oldukça düzenli olduğu; ayrıca deneysel olarak elde edilen kalıntı gerilme değerlerinin hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Keskin vd. (2006) tarafından yapılan araştırmalarda, yüzey pürüzlülüğünü etkileyen parametreleri belirlemek için deneyler gerçekleştirilmiş ve çeliğin elektro deşarj ile işlenmesinde bakır elektrot kullanılmıştır. Güç, vuruş süresi ve kıvılcım süresi parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisini belirlemek için bir denklem elde edilmiştir. Maji ve Pratihar (2010); akım, vuruş süresi ve darbe boşluk oranını üç giriş parametresi, malzeme kaldırma oranı (MRR) ve yüzey pürüzlülüğünü ise (SR) ise çıkış parametresi olarak kullanılarak regresyon modelleme yapmışlardır. Her model için regresyon katsayısı belirlenmiştir. Maksimum MRR ve minimum SR'ı sağlamak için bir algoritma kullanılarak sorun çözülmüştür. Zhang vd. (2011) elektro erozyon ile işlemede, iş parçası yüzeyinde yeniden katılaşmış tabaka oluşumunu incelemişlerdir. Yeniden katılaşmış tabaka özellikleri, dielektrik sıvının türü ile büyük bir ilişkiye sahiptir. Bu araştırmada yağ içinde

su (W/O) emülsiyonu dielektrik olarak kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınım (XRD), enerji dağıtıcı spektrografi (EDS) ve mikro sertlik analizi yapılmıştır. W/O emülsiyonu ile gazyağı ve deiyonize suyu karşılaştırılmıştır. Araştırmalara göre W/O emülsiyonunda, gazyağı ve deiyonize suya göre ergiyip katılaşmış tabaka, daha yüksek, yüzey pürüzlülük, kalınlık ve mikro sertliğe sahiptir. Kanlayasiri ve Boonmung (2007), EEİ ile çelik kalıbı üretiminde işleme parametrelerinin DC53 çeliğin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Vuruş süresi, bekleme süresi, akım darbesi ve tel gerginliği incelenmiştir. Yüzey pürüzlülüğünü etkileyen parametreleri bulmak için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. ANOVA sonuçlarına göre, vuruş süresi ve akım darbesi DC53 çeliğin yüzey pürüzlülüğü üzerinde önemli etkisi vardır. Yüzey pürüzlülüğü bu iki değişken arttıkça artmıştır. Son olarak, çoklu regresyon yöntemi kullanılarak vuruş süresi ve akım darbesinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi bir matematiksel denklem ile ifade edilmiştir. Oğuzhan Yılmaz vd. (2009) uzay ve havacılık sanayisinde Ti-6Al-4V ve Inconel 718 malzeme ve 2 tür elektrot malzemesi (pirinç ve bakır) kullanarak elektriksel erozyon ile işleme ile ilgili incelemeler yapmışlardır. Pirinç elektrotta her iki iş parçası için için bakır elektroda göre daha yüksek işleme hızı değerleri görülmüştür. Elektrot Aşınma Oranları (EAO) karşılaştırıldığında ise pirinç elektrot bakır elektroda göre Inconel 718'de daha az ve Ti-6Al-4V'da yüksek EAO değerine sahiptir.

Bu çalışmada, uzay ve havacılık alaşımlarının elektriksel erozyonla işleme (EEİ) sonrasında oluşan yüzey bütünlüğü incelenmiştir. Çalışma kapsamında, EEİ yöntemi kullanılarak, Ti-6Al-4V ve Inconel 718 süper alaşım malzemelerinde delikler işlenerek delik yüzeylerinin yüzey bütünlükleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Okka (2011) tarafından yapılan tez çalışmasında gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen en uygun EEİ parametre seti (boşalım akımı, vuruş süresi, bekleme süresi ve kapasitans) kullanılarak delikler delinmiştir. İşlenen deliklerin formu, mikro yapısı, yüzey pürüzlükleri ve topografyası, yüzey çatlakları gibi yüzey bütünlüğü unsurları EEİ ile delik delme işlemlerinin yüzey üzerinde bıraktıkları etkilerin ortaya çıkarılması için incelenmiştir.

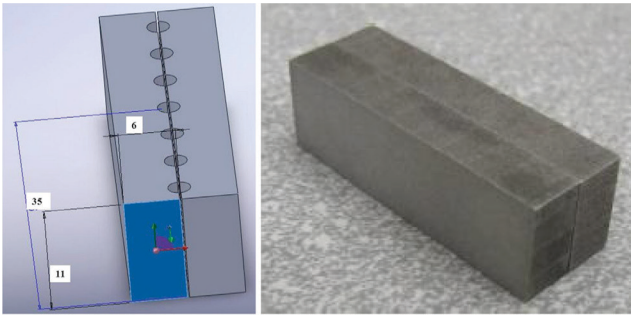
II.MATERYAL VE METOD

2. 1. Deney Numuneleri

Deneylerde iş parçası olarak Ti-6Al-4V ve Inconel 718 malzemesi kullanılmıştır. Deney numuneleri 6x11x35 mm ebatlarında hazırlanmıştır (Şekil 1). Bu çalışmada iki farklı elektrot malzemesi (pirinç ve bakır) silindirik formunda tek

delikli ve boyları 400 mm ve dış çapları 0.5mm, 1.5mm, 2mm, 2.5mm ve 3mm olarak kullanılmıştır.

Yapılan ön deneyler ve literatürde kullanılan değerler esas alınarak boşalım akımı 12.5A, dielektrik sıvı basıncı 100 bar, elektrot dönüş devir sayısı 100 dev/dak, vurum süresi 25 μ s ve bekleme süresi 12.5 μ s olarak belirlenmiştir. [Okka,2011]. Mikrosertlik değerleri, numunenin boyuna belli aralıklarla yapılan ölçümler ile tespit edilmiştir. Ti-6Al-4V ve Inconel 718 malzemenin kimyasal bileşimleri Tablo 1 ve 2 'de gösterilmektedir.



Şekil 1. 6x11x35 mm ebatlarındaki iş parçaları

Tablo 1. Ti-6Al-4V alaşımının kimyasal bileşimi [Okka, 2011]

	C	Al	V	O	Fe	Ti
(%)	0.012	6.07	4.2	0.149	0.03	Balans

Tablo 2. Inconel 718 alaşımının kimyasal bileşimi [Okka, 2011]

	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	C
Min	Balans	50	17	2.8	4.75	0.65	0.2	
Max		55	21	3.3	5.5	1.15	0.8	0.08

Deneylerde silindirik formunda tek delikli iki farklı elektrot malzemesi (pirinç ve bakır) kullanılmıştır. Bu elektrotlar elektriksel erozyon yönteminde hassas takım olarak kullanılmaktadır. Deneylerde kullanılacak elektrot malzemelerinin başlıca özellikleri Tablo 3'te verilmiştir. Deneyler, boyu 400 mm ve dış çapları 0.5mm, 1.5mm, 2mm, 2.5mm ve 3mm elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3. Elektro erozyonda kullanılan elektrotların özellikleri

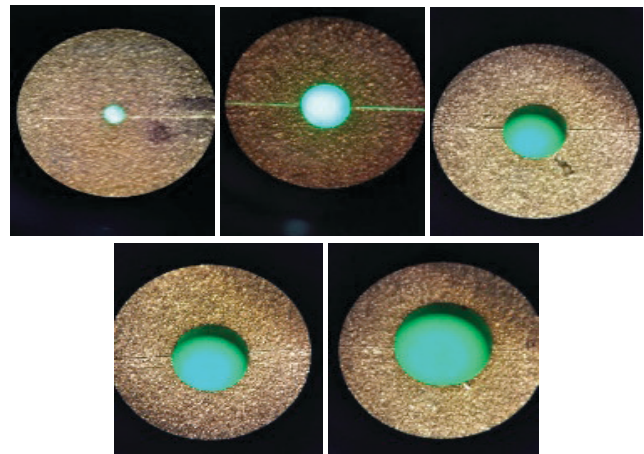
Elektrot malzemesi	Bakır	Pirinç
Erime noktası (°C)	1084	900-940
Elektriksel direnç (ohm-cm)	1.69	4.7
Isıl iletkenlik (W/m-°K)	391	159
Özgül ısı kapasitesi(J/g°C)	0.385	0.380

III.DENEYLER

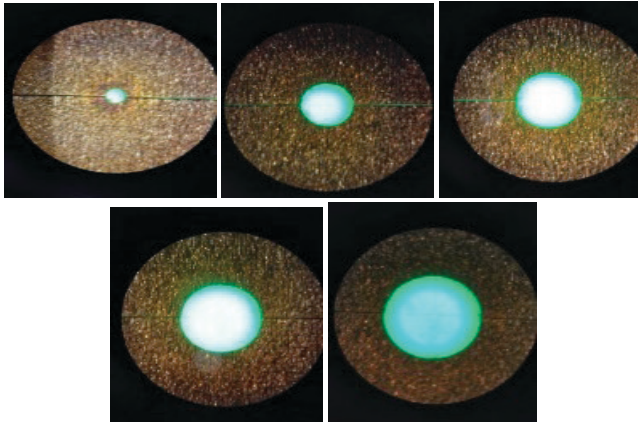
Deneyel çalışmalar sonucunda elde edilen deliklerin yüzey bütünlüğü analizleri kapsamında sırasıyla giriş ve çıkış çap ölçümleri, beyaz katman kalınlık ölçümleri, mikro yapı analizleri, SEM analizleri, EDS analizleri ve yüzey pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar üzerinden değerlendirilmelerde bulunulmuştur.

3.1 Delik Giriş ve Çıkış Çap Ölçümleri

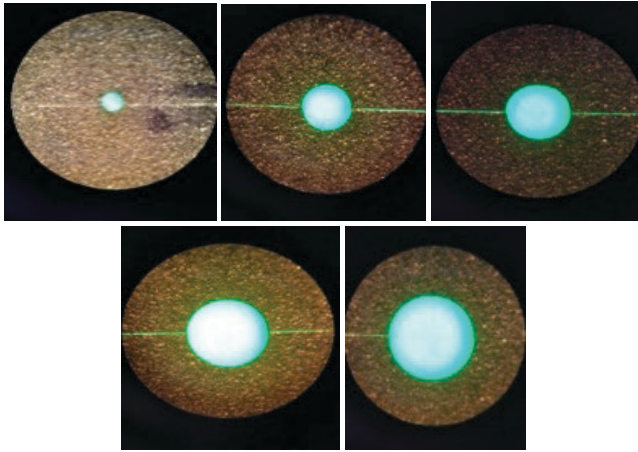
Silindirik tek delikli elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen EEİ ile delik delme işlemlerinde, iş parçasında oluşturulmak istenilen çap büyüklüğü önem arz etmektedir. Şekil 2 ve Şekil 3'te pirinç elektrot ile delinmiş deliklerin elektrotun iş parçasına giriş kısmından alınan mikroskop görüntüleri, Şekil 4 ve Şekil 5'te ise bakır elektrot ile alaşım malzemelelerinde delinen deliklerin giriş çapları gösterilmiştir. Giriş çap büyümesi genellikle elektrot çapının %10 fazlası şeklindedir. EEİ prensibinde, elektroda gelen doğru akım enerjisinin iş parçasına doğru deşarj olması beklenir. Bu esnada, elektrodun elektriksel iletkenliği, akımın geçişine karşı göstermiş olduğu direnç ve termal iletkenlik değerleri önem arz etmektedir. Dolayısıyla, küçük çaplı her iki elektrot malzemesi (Bakır ve Pirinç) için, ağırlık, hacim ve yüzey alanlarının küçük olmasından dolayı, akım geçişlerine karşı düşük direnç göstererek akımın büyük oranda deşarj enerjisine (büyük aralıklı kıvılcımlara) dönüştüğü söylenebilir. Sonuçta, küçük elektrot çaplarında daha fazla çap büyümesi ile karşılaşmıştır. Tablo 4, 5, 6 ve 7 'de verilen değerler dikkate alındığında, her çaptaki elektrot ile delinen deliklerde giriş ve çıkış delik çaplarında büyüme görülmektedir.



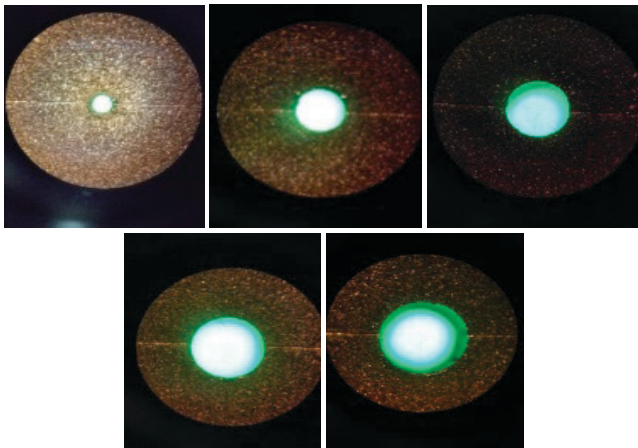
Şekil 2. Pirinç elektrot ile Inconel 718 iş parçalarında sırayla (0.5-1.5-2-2.5-3mm) deliklerinin giriş çap gösterimi



Şekil 3. Pirinç elektrot ile Ti-6Al-4V iş parçalarında sırayla (0.5-1.5-2-2.5-3mm) deliklerinin giriş çap gösterimi



Şekil 4. Bakır elektrot ile Inconel 718 iş parçalarında sırayla (0.5-1.5-2-2.5-3mm) deliklerinin giriş çap gösterimi



Şekil 5. Marmara fen bil. dergisi. Bakır elektrot ile Ti-6Al-4V iş parçalarında sırayla (0.5-1.5-2-2.5-3mm) deliklerinin giriş çap gösterimi

Tablo 4. Pirinç elektrot ile Inconel 718 iş parçası deliklerinin çap ölçümleri

Pirinç elektrot çapı (mm)	Delğin giriş çapı (mm)	Delğin çıkış çapı (mm)	% Delğin giriş çap büyümesi
0,5	0,64	0,60	28,0
1,5	1,64	1,60	9,3
2,0	2,18	2,10	9,0
2,5	2,63	2,58	5,2
3,0	3,14	3,05	4,7

Tablo 5. Pirinç elektrot ile Ti-6Al-4V iş parçası deliklerinin çap ölçümleri

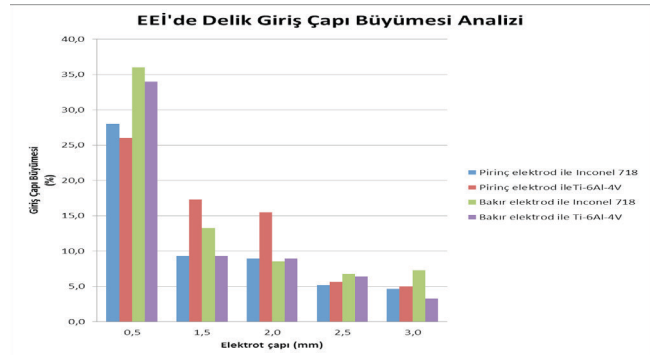
Pirinç elektrot çapı (mm)	Delğin giriş çapı (mm)	Delğin çıkış çapı (mm)	% Delğin giriş çap büyümesi
0,5	0,63	0,62	26,0
1,5	1,76	1,62	17,3
2,0	2,31	2,17	15,5
2,5	2,64	2,57	5,6
3,0	3,15	3,06	5,0

Tablo 6. Bakır elektrot ile Inconel 718 iş parçası deliklerinin çap ölçümleri

Pirinç elektrot çapı (mm)	Delğin giriş çapı (mm)	Delğin çıkış çapı (mm)	% Delğin giriş çap büyümesi
0,5	0,68	0,57	36,0
1,5	1,70	1,63	13,3
2,0	2,17	2,14	8,5
2,5	2,67	2,60	6,8
3,0	3,22	3,12	7,3

Tablo 7. Bakır elektrot ile Ti-6Al-4V iş parçası deliklerinin çap ölçümleri

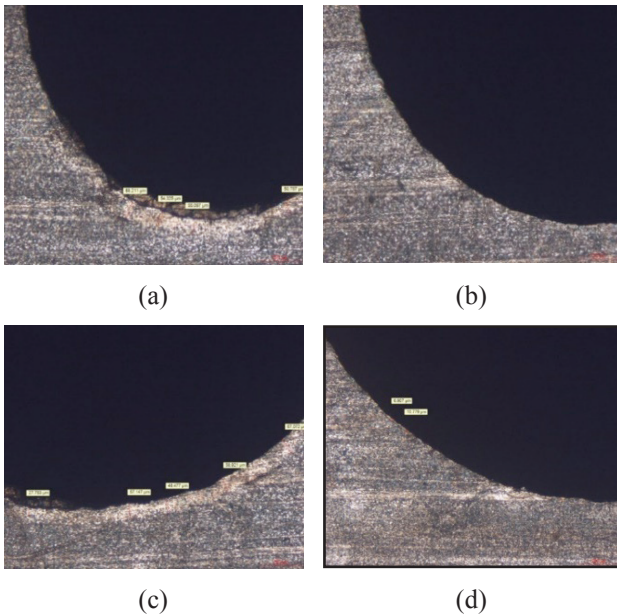
Pirinç elektrot çapı (mm)	Delğin giriş çapı (mm)	Delğin çıkış çapı (mm)	% Delğin giriş çap büyümesi
0,5	0,67	0,60	34,0
1,5	1,64	1,60	9,3
2,0	2,18	2,10	9,0
2,5	2,66	2,58	6,4
3,0	3,10	3,00	3,3



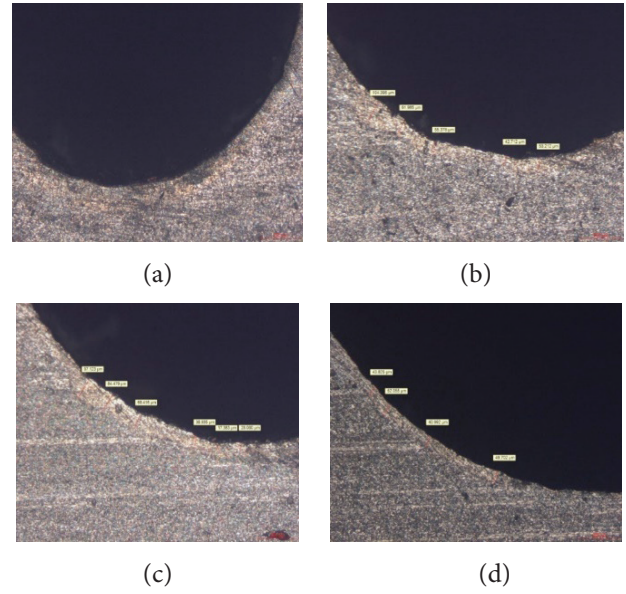
Şekil 6. Pirinç ve bakır ile delinen deliklerde yüzdelik çap büyümesi

3. 2. Mikroyapı ve Ortalama Ergimiş Katlaşmış Tabaka Kalınlığı İncelemeleri

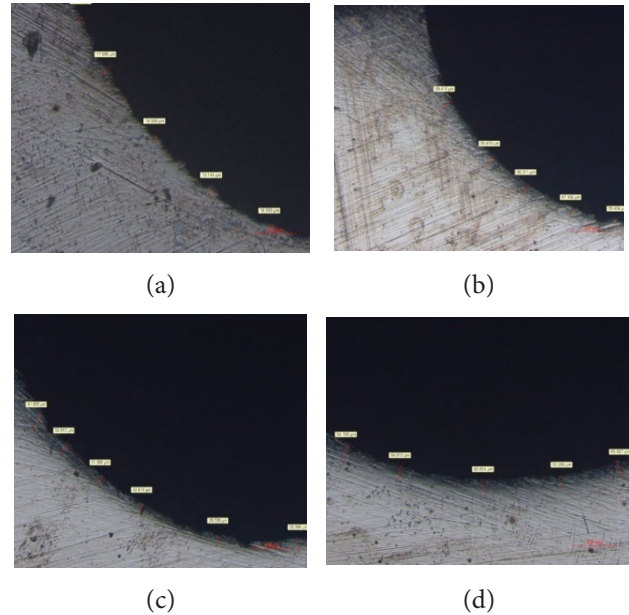
Mikroyapı ve yeniden katlaşmış tabaka incelemeleri için ilk aşamada tüm malzemelerin yüzeyleri, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 boyutlu zımpara kâğıtları ile mekanik olarak parlatılmıştır. Mekanik parlatma işlemlerinden sonra, numunelerin yüzeyleri kimyasal aşındırma işlemi ile dağlanmıştır. Dağlama işleminde, Ti-6Al-4V için 92 ml saf su, 6 ml nitrik asit, 2 ml Hidroflorik asit ve Inconel 718 için 45 gram Demir klorür, 9 gram Bakır amonyum klorür, 150 ml Hidroklorik asit ve 75 ml saf su kullanılmıştır. Dağlama işlemi her iki malzeme için yaklaşık olarak 20~25 saniye süre ile parça yüzeylerine uygulanmıştır ve sonrasında bu yüzeyler su ve alkol ile temizlenmiştir. Dağlama işleminden sonra, numuneler bir Leica DM 2500 M optik mikroskop kullanılarak 10x ve 20x büyütmede görüntülenmiştir. Pirinç ve bakır elektrotlar ile delinen deliklerden alınan görüntüler (Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10) üzerinde yapılan yeniden katlaşmış tabaka kalınlığı ölçümlerinde (Tablo 6), pirinç ve bakır elektrotların farklı tabaka kalınlıkları oluşturduğu gözlemlenmiştir. Benzer durum farklı iş parçası malzemeleri için de geçerlidir. Örneğin, yeniden katlaşmış tabaka kalınlığı pirinç elektrot ile Ti-6Al-4V işlemede 6.9 ila 66.2µm arasında olurken; bakır elektrot ile Ti-6Al-4V işlemede 4.9 ila 55.1 µm arasında değişmiştir. Ayrıca Pirinç elektrot ile Inconel 718 işlemede 16.5 ila 99.4 µm tabaka kalınlığı elde edilirken, bu değerlerin bakır elektrot ile Inconel 718 işleminde 3.9 ila 74.3 µm değerleri arasına düştüğü görülmüştür. Şekillerde görüldüğü gibi, en yüksek tabaka kalınlığı Inconel 718'de ve Ti-6Al-4V alaşımlarında pirinç elektrotla oluşmuştur.



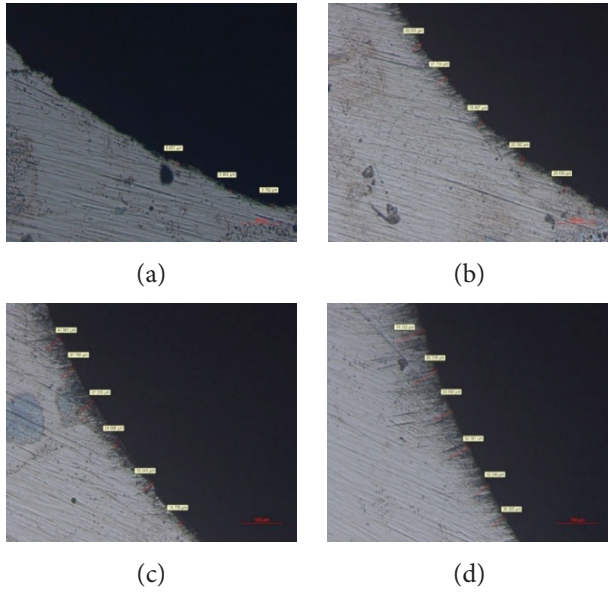
Şekil 7. Pirinç elektrot ile delinmiş Ti-6Al-4V malzemede oluşan beyaz katman (a) 1.5mm çap ile delme (b) 2mm çap ile delme (c) 2.5mm çap ile delme (d) 3mm çap ile delme



Şekil 8. Bakır elektrot ile delinmiş Ti-6Al-4V malzemede oluşan beyaz katman(a) 1.5 mm çap ile delme (b) 2mm çap ile delme (c) 2.5mm çap ile delme (d) 3mm çap ile delme



Şekil 9. Pirinç elektrot ile delinmiş Inconel 718 malzemede oluşan beyaz katman (a) 1.5mm çap ile delme (b) 2mm çap ile delme (c) 2.5mm çap ile delme (d) 3mm çap ile delme



Şekil 10. Bakır elektrot ile delinmiş Inconel 718 malzemede oluşan beyaz katman (a) 1.5 mm çap ile delme (b) 2mm çap ile delme (c) 2.5mm çap ile delme (d) 3mm çap ile delme

Tablo 6. EEİ sonrasında ölçülen ortalama yeniden katılmış tabaka kalınlıkları

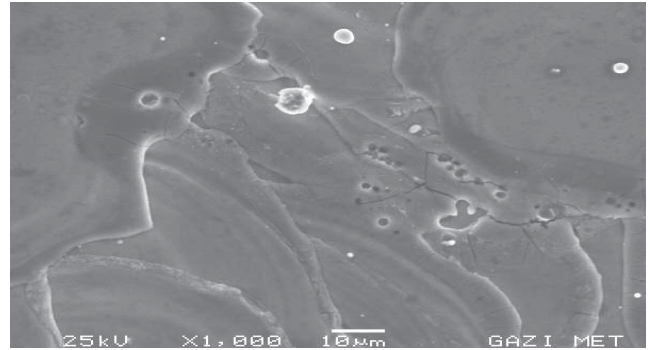
Deney	Ortalama beyaz tabaka kalınlığı (µm)	
	Bakır Elektrot	Prinç Elektrot
Inconel 718		
1.5	3.9-6.6	16.5-17.9
2	19.4-28.5	59.4-99.4
2.5	14.5-41.9	29.6-91.6
3	36.3-74.3	53.2-64.1
Ti-6Al-4V		
1.5		50.7-66.2
2	42.7-44.3	27.7-67
2.5	17.3-55.1	6.9-20
3	4.9-15	

Yüzeyde oluşan yeniden katılmış tabaka oldukça sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Yeniden katılmış tabakanın çok kalın olması çatlama, yüzey gerilmelerinin artmasına ve sonunda parçanın kısa sürede hasara uğramasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla, EEİ sonucunda yeniden katılmış tabaka kalınlığının ince olması istenmektedir. Yeniden katılmış tabaka kalınlığı, çalışma akımına bağlı olarak doğru bir eğimle artmaktadır.

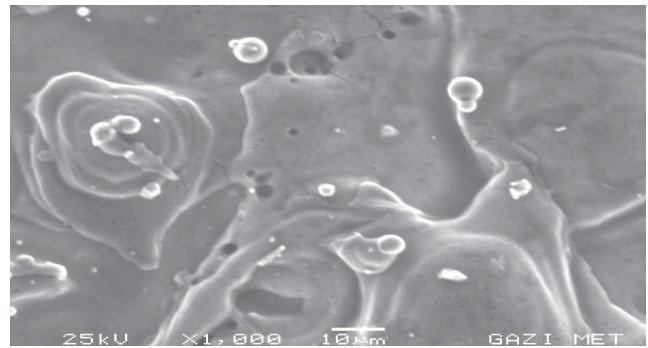
3. 3. Yüzey Yapısı

Deneysel çalışmalarla elde edilen deliklerin yüzey bütünlüğü analizlerinde, SEM görüntüleri, ısının yüzeylerde bıraktığı etkilerin gözlemlenmesi açısından önem arz

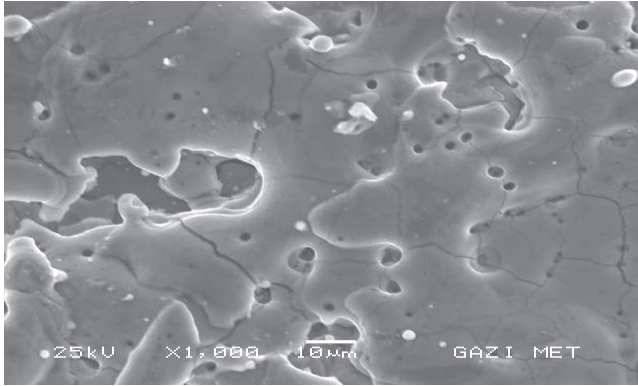
etmektedir. SEM görüntülerinde, EEİ işlemlerinde oluşan kıvrımların oluşturduğu kraterler, yüzey topografyaları, mikro çatlaklar, kalıntılar vb etkiler incelenebilmektedir. Yüzey; malzemeden kaldırılan ve sıvı basıncı ile ara bölgeden uzaklaştırılmayan küresel taneciklerden, eriyerek yüzeye damla şeklinde yapışan döküntülerden, çatlak, kalıntı ve farklı ebatlarda gelişmiş güzel dağılmış kraterlerden oluşmaktadır. Her bir kıvrımla iş parçasının yüzeyinde bir krater oluşurken, elektrot yüzeyinden de küçük bir miktar malzeme aşındırır. Dolayısıyla, elektro erozyon ile işlenmiş yüzeylerin yönsüz bir yüzey profiline sahip olduğu söylenebilir. Inconel 718'in ergime sıcaklığı 1363 °C ve Ti-6Al-4V alaşımının ergime sıcaklığı ise 1649 °C'dir. Şekil 11 ve Şekil 14 arasındaki SEM fotoğrafları incelendiğinde, düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan, işlenmiş Inconel 718 iş parça yüzeyinin daha kolay ergiyip buharlaştığı görülmüştür. Bunun ile birlikte Ti-6Al-4V alaşımının ısı iletkenliği (6.7 W/m²K) Inconel 718 alaşımına göre (11.4 W/m²K) daha düşüktür dolayısıyla Ti6Al4V alaşımındaki oluşan yüzey çatlakları daha yoğundur.



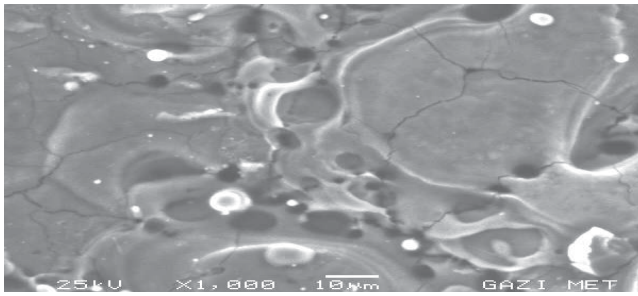
Şekil 11. Bakır elektrot (2mm çap) ile delinmiş Inconel 718'in SEM fotoğrafları (x1000)



Şekil 12. Pirinç elektrot (2mm çap) ile delinmiş Inconel 718'in SEM fotoğrafları (x1000)



Şekil 13. Bakır elektrot (2mm çap) ile delinmiş Ti-6Al-4V'nin SEM fotoğrafları (x1000)



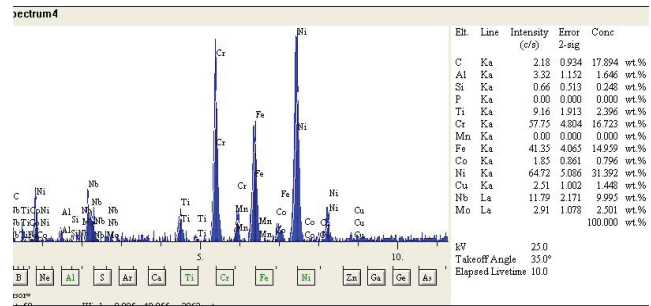
Şekil 14. Pirinç elektrot (2mm çap) ile delinmiş Ti-6Al-4V'nin SEM fotoğrafları (x1000)

SEM görüntüleri bakır yerine pirinç elektrot kullanıldığında hem Ti-6Al-4V ve hem de Inconel 718 iş parçaları üzerinde daha iyi yüzey bütünlüğünün elde edildiğini göstermiştir. Bunun nedeninin Pirincin ısı iletkenliğinin bakıra göre daha düşük olması olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, pirinç elektrot deşarj esnasında oluşan yoğun ısı enerjisini absorbe edemez ve bu enerji daha çok iş parçası tarafından absorbe edilir.

3. 4. EDS Sonuçları

Analiz sonuçlarına göre, işlenmiş yüzeylerin, ağırlıklı olarak iş parçası malzemesi ve bir miktar da elektrot malzemesinden oluştuğu görülmektedir. Şekil 15 'te farklı elektrotlarla işlenmiş yüzeylerden alınan EDS analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Yüksek sıcaklığın, bir miktar elektrot malzemesinin de iş parçası yüzeyine yapışmasına neden olduğu ortaya çıkmıştır. Analizi yapılan elementler Inconel 718'de Fe,Ni,Cr,Nb ve Ti-6Al-4V'da Al,V,Ti elementleridir. Grafikler incelendiğinde; Inconel 718 alaşımının delinmesinde bakır elektrot yerine pirinç elektrot kullanıldığında

elementel kayıp daha fazla olmaktadır. Ti-6Al-4V alaşımının delinmesinde pirinç elektrot yerine bakır elektrot kullanıldığında elementel kayıp daha fazla olmaktadır. EDS analiz sonuçlarına göre her iki elektrot malzemesi ile işlenmiş Ti-6Al-4V yüzeylerinde Al ve V oranında düşüş gözlenmiştir. Bu elementlerin ısı etkisi nedeniyle buharlaştığı ve dielektrik sıvı ile uzaklaştırıldığı söylenebilir. Ancak Inconel 718'de her iki elektrot malzemesi ile gerçekleştirilen elektro erozyon işleminden sonra Fe, Ni, Cr ve Nb elementlerinin oranlarında yükselme gözlenmiştir. Her ne kadar bu tür elementlerle ilgili bir katkı durumu olmasa da, ölçüm yapılan bölgelerdeki kalıntıların yoğunluğu bu sonucun oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 15. EDS analiz görüntüsü (x500)

3.5. Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları

Elektriksel erozyon işleminden sonra delinmiş yüzeylerin kalitesini değerlendirebilmek için yüzey pürüzlülüğü ölçümleri gereklidir. Bu çalışmada delinmiş deliklerin yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için Mitutoyo SJ 410 cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için kalem tipi temaslı yüzey pürüzlülüğü cihazı (prob) kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülük ölçümleri 1.5, 2.5 ve 3 mm çapındaki deliklerde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Bu çalışmada, iki farklı tip elektrot (Bakır ve Pirinç) kullanılarak iki farklı malzeme üzerinden (Ti-6Al-4V ve Inconel 718) imal edilmiş deliklerin yüzey pürüzlülükleri karşılaştırılmıştır. Tablo 7'deki sonuçlara göre Ti-6Al-4V iş parçasının üzerinde delinen deliklerin daha yüksek yüzey pürüzlülük değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum Ra, Rq ve Rz değerleri için de geçerlidir. Inconel 718 alaşımında elde edilen yüzey pürüzlülükleri göreceli olarak daha düşük çıkmıştır. Ayrıca, Ti-6Al-4V alaşımının EEİ işlemi esnasında elektrotla kimyasal reaksiyona girme eğilimi göstermesi ve işleme esnasında ergiyen malzemenin elektrotta yapışması kıvılcımların kararlı biçimde gelişmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, işlenen yüzeyin kalitesi bozulmakta ve yüzey pürüzlülük

değerleri artmaktadır. Ti-6Al-4V alaşımının delinmesinde piriñ elektrot kullanıldığında 1.5 ve 2.5 mm çaplardaki deliklerde daha kaba yüzey oluştuğu görülmüştür.

Tablo 7. Yüzey pürüzlülük ölçümleri

Elektrot çapı (mm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rz(µm)
Bakır ile delinmiş Ti-6Al-4V			
1.5	3.040	3.909	20.457
2.5	2.953	3.808	20.053
3	4.147	5.205	24.312
Bakır ile delinmiş Inconel 718			
1.5	2.067	2.699	15.266
2.5	1.950	2.543	13.882
3	2.040	2.702	18.297
Piriñ ile delinmiş Ti-6Al-4V			
1.5	3.634	4.528	22.284
2.5	3.484	4.371	20.840
3	3.831	4.813	24.519
Piriñ ile delinmiş Inconel 718			
1.5	2.609	3.215	15.276
2.5	2.065	2.693	3.215
3	3.205	4.041	15.276

IV.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında iki farklı metal alaşımı(Ti-6Al-4V ve Inconel 718) ve iki farklı elektrot malzemesi (Bakır ve Piriñ) kullanılmıştır. Deneyler sonucunda, EEİ ile delik delme işlemleri için yüzey bütünlüğü analizleri (mikroskop görüntüleri, beyaz katman kalınlık ölçümleri, SEM ve EDS analizleri, yüzey pürüzlülük ölçümleri) gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda aşağıdaki bulgular ortaya çıkmıştır:

- Piriñ elektrot kullanıldığında her iki alaşım malzemesinde de daha düşük giriş çapı büyüme oranına sahip delikler delinmektedir. Delik delmede piriñ elektrot kullanımının Inconel 718 ve Ti-6Al-4V alaşımalarında daha düşük giriş çapı büyüme oranına sahip deliklerin delinebilmesi beklenebilir.
- Beyaz katman kalınlığı, bakır elektrot kullanıldığında piriñ elektrot kullanımına göre daha incedir. Çok sert ve kırılğan olan bu katmanın ince olması istenen bir özelliktir. Bu nedenle, her iki alaşım için ince beyaz katman kalınlıklarının elde edilmesi için bakır elektrot tercih edilmelidir.
- SEM görüntülerine göre yüzey çatlakları en fazla işlenen Ti-6Al-4V alaşımında görülmüştür. Ti-6Al-4V malzemenin bakır elektrotla işlenmesi, piriñ elektrotla

işlemeye kıyasla daha yoğun çatlak oluşumuna neden olmaktadır.

- EEİ delik delme işleminde oluşan yüksek sıcaklığın, özellikle Ti-6Al-4V malzemesinde elementel oran değişimine neden olduğu görülmüştür.
- Yüzey pürüzlülük değerleri, Ti-6Al-4V alaşımında daha yüksektir. Ti-6Al-4V malzeme, bakır yerine piriñ elektrot kullanılarak delindiğinde yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] Soboyejo, W. O., & Srivatsan, T. S. (2006). *Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications*. CRC press.
- [2] Ekmekci, B. (2007). Residual stresses and white layer in electric discharge machining (EDM). *Applied Surface Science*, 253(23), 9234-9240.
- [3] Ghanem, F., Braham, C., & Sidhom, H. (2003). Influence of steel type on electrical discharge machined surface integrity. *Journal of Materials Processing Technology*, 142(1), 163-173.
- [4] Keskin, Y., Halkacı, H. S., & Kizil, M. (2006). An experimental study for determination of the effects of machining parameters on surface roughness in electrical discharge machining (EDM). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 28(11-12), 1118-1121.
- [5] Maji, K., & Pratihari, D. K. (2011). Modeling of electrical discharge machining process using conventional regression analysis and genetic algorithms. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(7), 1121-1127.
- [6] Zhang, Y., Liu, Y., Ji, R., & Cai, B. (2011). Study of the recast layer of a surface machined by sinking electrical discharge machining using water-in-oil emulsion as dielectric. *Applied Surface Science*, 257(14), 5989-5997.
- [7] Kanlayasiri, K., & Boonmung, S. (2007). Effects of wire-EDM machining variables on surface roughness of newly developed DC 53 die steel: Design of experiments and regression model. *Journal of Materials Processing Technology*, 192, 459-464.
- [8] Yılmaz, O., & Okka, M. A. (2010). Effect of single and multi-channel electrodes application on EDM fast hole drilling performance. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 51(1-4), 185-194.
- [9] Okka, A. M. (2011). An Experimental Investigation of Electrical Discharge Machining (EDM) Fast Hole Drilling of Aerospace Alloys. M.Sc. Thesis, University of Gaziantep.

Rüzgar Enerjisi ve Çevresel Potansiyelinin Keşan Örneği Üzerinden İncelenmesi

Analysis of Wind Energy and Environmental Potential: Keşan Case

Berrin KURŞUN¹ , Hilal ÖZTAŞ¹ , Hilal KUZGUN¹ 

¹ Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi., Kimya Mühendisliği Bölümü

Öz

Enerji ihtiyacının sürekli artması, yaygın kullanılan enerji kaynaklarının kısıtlı, tükenbilir ve çevreye zararlı olması alternatif enerji kaynaklarının kullanılmasını gerekli kılmıştır. Bu çalışmada amaç, rüzgar enerjisinin mesken elektrik enerjisi ihtiyacını karşılamakta ne kadar sürdürülebilir bir seçenek olduğunu incelemektir. İnceleme sonucunda, Edirne ili rüzgar türübini kurulumu için en uygun bölgelerden biri olarak belirlenmiştir. Edirne’de ekonomik olarak rüzgar enerji santrali (RES) kurulumu için uygun rüzgar hızı ve kapasite faktörü değerine sahip bölgelerinden olan Keşan ilçesi için 2018 yılı nüfusu ve nüfusun gerekli mesken elektrik ihtiyacı dikkate alındığında, 19 MW’lık bir RES yatırımının ilçenin mesken elektrik ihtiyacını karşılayacağı tespit edilmiştir. Yapılan projeksiyon çalışmaları sonucunda 2050 yılına kadar gerekli mesken elektrik ihtiyacının karşılanması için ise 165 MW’lık RES kurulması gerekmektedir. Ayrıca, çalışmamızda rüzgar enerjisinden elektrik eldesi sonucunda oluşan CO₂ salınımları ile Türkiye’de mevcut durumda elektrik üretimi sonucu CO₂ salınımları karşılaştırılmıştır. Elektrik ihtiyacının rüzgar enerjisiyle karşılanması durumunda, CO₂ salınımlarında %97,96 azalma sağlanacağı belirlenmiştir. Keşan özelinde rüzgar enerjisinin 2050 yılına kadar Keşan’daki elektrik ihtiyacını karşılama potansiyeline sahip olduğu belirlenmiş ve Türkiye’nin rüzgar enerji potansiyelini maksimum kapasitede kullanması ile ülkenin karbon salınımı azaltım hedeflerine ulaşılmasında büyük katkı sağlayabilecek düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: yenilenebilir enerji, rüzgar enerjisi ile elektrik üretimi, rüzgar türbinleri

ABSTRACT

Increasing energy demand, limitedness of fossil fuels and adverse effects of fossil fuels necessitates the utilization of alternative energy technologies. Here the aim is to assess the sustainability of wind power to meet the domestic electricity demand. In this study, areas feasible to implement wind turbines in Turkey are evaluated according to their wind energy potential. Edirne is found to be one of the most feasible areas to implement wind turbines strategically. When the population in Keşan (one of the most feasible areas in terms of wind speed and capacity factor in Edirne) and necessary electricity quantity are considered for the base year 2018, it is found that wind turbine with a total capacity of 19 MW can meet this demand. When projection till 2050 is performed, 165 MW capacity can meet necessary demand quantity. Additionally, CO₂ emissions via electricity generation with wind and current energy mix in Turkey have been compared. %97,96 CO₂ emission reduction is found with wind electricity generation. Also, there is enough wind energy potential in Keşan to meet energy demand till 2050 and if Turkey utilizes its wind capacity to the fullest, this can contribute significantly to satisfy Turkey’s CO₂ emission reduction targets.

Keywords: renewable energy, electricity generation via wind energy, wind turbines

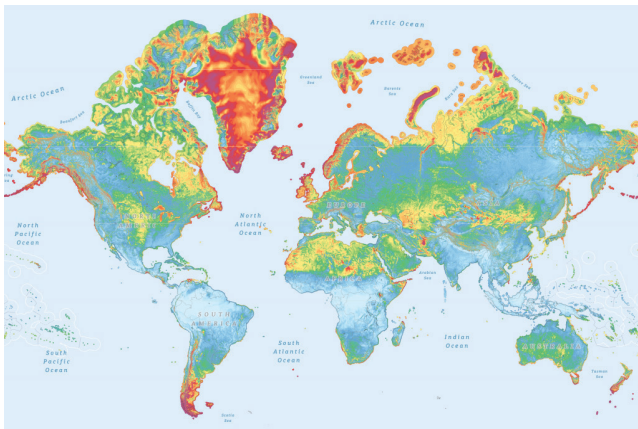
1.GİRİŞ

Enerji kalkınmanın ayrılmaz bir parçasıdır. Günümüzde enerji ihtiyacının karşılanmasında büyük oranda fosil yakıtlardan (%78) yararlanılmaktadır. Fosil kaynakların kullanımına bağlı sera gazı salınımları (%40 enerji üretimi kaynaklı), küresel ısınmanın başlıca nedenlerinden biridir [1]. Ayrıca, fosil yakıtların sebep olduğu hava kirliliği, asit yağmurları gibi çevresel problemlerin yanı sıra fosil yakıtların tükenir oluşu, fiyatlarındaki dalgalanmalar da alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının

kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir [1,2]. Türkiye elektrik üretimde büyük oranda ithal ettiği doğalgaz ve kömürü kullanmaktadır. Bu da, ülkemizin enerji güvenliği ve bağımsızlığı açısından olumsuzluklar yaratmaktadır. Bu sebeplerle, Türkiye enerji güvenliği açısından ve enerji üretimine bağlı çevresel problemlerini çözmek için yerel yenilenebilir enerji kaynaklarından daha büyük oranlarda yararlanmalıdır. Bu bağlamda, yüksek potansiyeli ile rüzgar enerjisi Türkiye için en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir [3, 4].

Yeryüzüne ulaşan güneş enerjisinin %1-2'lik kısmı rüzgar enerjisine dönüşmektedir. Farklı ısınan hava kütlelerinin düşük ve yüksek basınç bölgeleri oluşturması sonucunda, yüksek basınç bölgesinden düşük basınç bölgesine hava akımı rüzgarları oluşturur. Basınç merkezleri arasındaki basınç farkı ne kadar yüksekse rüzgar gücü o denli şiddetli olmaktadır [5]. Rüzgarın içerdiği kinetik enerji, rüzgar türbinleri ile önce mekanik enerjiye daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülür. Gelişim aşamaları içinde pek çok rüzgar türbin tipi olmasına karşın günümüzde elektrik üretimi için genellikle üç kanatlı, yatay eksenli, rüzgarı karşıdan alan (up-wind) rüzgar türbinleri yüksek verim özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir [6,7]

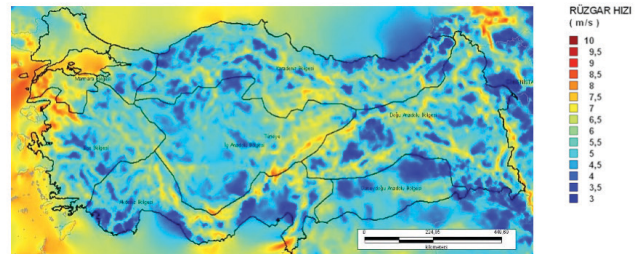
Dünya Bankası ve Danimarka Teknik Üniversitesi işbirliği ile oluşturulan küresel rüzgar potansiyeli atlası şekil 1'de görülmektedir. Buna göre, Dünya'da okyanus/deniz kıyısı ve yüksek bölgeler daha yüksek rüzgar enerjisi potansiyeline sahiptir [8]. Kurulu rüzgar gücü kapasitesi açısından Çin, Amerika Birleşik Devletleri, Almanya ve Hindistan öncü devletlerdir ve kurulu rüzgar gücü kapasitesinin %73'ü bu devletlerde bulunmaktadır [1].



Şekil 1: Küresel rüzgar enerjisi potansiyeli atlası [8].

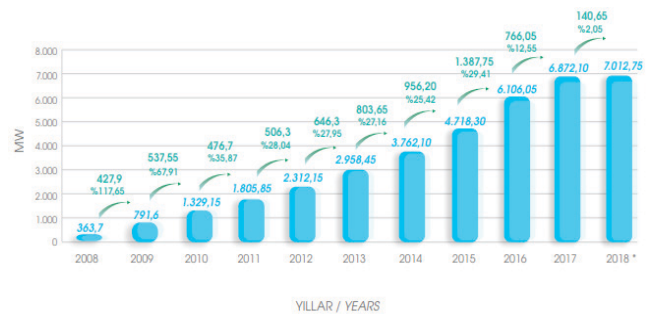
Rüzgâr enerji santrallerinin, ekonomik yatırımlar olabilmesi için 50 m'de 7 m/s üzeri rüzgar hızı, 0,35 ve üzeri

kapasite faktörü (rüzgardaki kinetik enerjinin ne oranda elektrik enerjisine çevrilebileceğini gösteren parametre) gereklidir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde Türkiye'de rüzgâr enerji potansiyelinin en iyi olduğu alanların kıyı şeritleri, yüksek bayırlar ve dağların tepe noktaları olduğu gözlemlenmiştir. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (YEGM) tarafından Türkiye'de 50 m yükseklikte ölçülen rüzgâr hızlarına göre illerin rüzgâr potansiyelleri belirlenmiştir. Rüzgâr potansiyeli yüksek olan iller; Balıkesir, Çanakkale, İzmir, Manisa, Samsun, Muğla ve Tekirdağ olarak tespit edilirken, ayrıca İstanbul, Bursa, Mersin, Edirne, Hatay, Kırklareli, Tokat, Aydın gibi illerin de oldukça iyi rüzgâr potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur [9].



Şekil 2: Türkiye'de rüzgar potansiyeli atlası [9].

Türkiye'de kurulu rüzgar gücü incelendiğinde hızlı bir artış gözlenmektedir. 2018 yılı temmuz ayı itibariyle kurulu güç 7000 MW'a yaklaşmış ve toplam elektrik tüketiminin yaklaşık %6,0'lık kısmını karşılar duruma gelmiştir. Bu halyle rüzgar enerjisi Türkiye'de kurulu kapasitesi en hızlı artan yenilenebilir enerji kaynağı olmuştur [10].



Şekil 3: Türkiye'de rüzgar enerjisi santralleri kurulu gücünün yıllara göre değişimi [10].

Literatürde rüzgar enerjisine yönelik çalışmalar; rüzgar türbinlerinin üretim ve kullanımlarına yönelik yaşam döngüsü analizlerine (YDA), teknik olarak rüzgar türbini kurulacak alanın seçiminde dikkat edilmesi gereken etmenlere ve rüzgar türbinlerinin çevresel etkilerine ve rüzgar enerjisinin

kullanılabilirliğini arttırmaya yönelik politika ve teşvik koşullarını araştırılmasına odaklanmıştır. Rüzgar türbinlerinin yaşam döngüsü üzerine yapılan çalışmalar, rüzgar türbinlerini çeşitli enerji üretim yöntemleri ile karşılaştırmaktadır [11]. Siddiqui ve Dinçer rüzgar türbinleri ile elektrik üretimini hidroelektrik ve nükleer elektrik üretimi ile karşılaştırmış. Rüzgardan elektrik üretiminin ötrifikasyon, asidifikasyon, fotokimyasal ozon oluşturma etki kategorilerinde diğer alternatiflere göre daha yüksek etki yaptığı ve bu etkilerin büyük oranda türbinlerin inşaatı (kurulumu) aşamasında meydana geldiğini bulmuşlardır. Rüzgar türbinlerinin sera gazı salınımları ise oldukça düşük (12 g CO₂ eş./kWh) bulunmuştur [11]. Diğer çalışmalar karasal [12] ve denizsel [13] rüzgar türbinlerinin yaşam döngüsünü araştırmıştır. Temel olarak, denizsel rüzgar türbinlerinin daha yüksek yaşam döngüsü etkisine sahip olması, kurulum aşamasında daha çok sabitleyici, yapıya ihtiyaç göstermesi sebebiyledir [12,13]. Ayrıca, kullanım ömrü biten rüzgar türbinlerinin bertarafı ve dönüştürülmesi de çevresel etkileri açısından önemlidir [11-14]. Bu bakımdan, rüzgar türbinlerinin ömür sonu işlemleri ve yenilenmeleri YDA ile incelenmiş ve türbinlerin ve elektrik aksamalarının yenilenmesinin çevresel etki kaynakları olduğu bulunmuştur. Ancak, bu etkiler yenden kurulumu göre düşük olduğundan ömrünün sonuna yaklaşan rüzgar tarlalarının yenilenmesi çevresel açıdan yararlı bulunmuştur [14]. Rüzgar enerjisinin kullanımının ve rüzgar türbinlerinin kurulumunun artması ile birlikte oluşabilecek çevresel sorunlar ve bunların ortadan kaldırılması yada azaltılması için alınabilecek önlemler de çalışılmıştır [2,15]. Rüzgar türbinlerinin teknolojik ve tasarımsal olarak ilerletilmesi ve Türkiye’de kullanılan rüzgar gücü potansiyelinin artırılması için gereken destek mekanizmaları da ayrıntılı olarak incelenmiştir [3,7].

Türkiye, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi ve Paris İklim Anlaşması çerçevesinde 2030 yılına kadar sera gazı salınımını normal işleyişe göre % 21 azaltma, yani 246 milyon ton CO₂ eşleniği sera gazı azaltımı taahhütünde bulunmuştur. Bunu, 2030 yılına kadar kurulu güneş gücünü 10 GW, rüzgar gücünü 16 GW’ta çıkararak ve hidroelektrik kapasitesinin hepsini kullanarak başaracağını, ayrıca elektrik iletim kayıplarını % 15’e düşüreceğini beyan etmiştir [16,17].

Bu bağlamda çalışmamız Türkiye’nin rüzgar enerjisi ile enerji ihtiyacını karşılamak ve sera gazı azaltımı taahhütlerini tutturmakta **bu enerjiden** nasıl yararlanabileceği noktasında katkı sağlamaktadır. Burada, ekonomik bir rüzgar

enerjisi yatırımı için 50 m’de 7 m/s rüzgar hızı, 0,35 ve üzeri kapasite faktörü gerekliliklerine dayanılarak ve Edirne için rüzgar türbini kurulabilir alanlar, kapasite faktörü, rüzgar hız dağılımı, trafo merkezleri ve enerji nakil hatları ve ilçe nüfusları göz önüne alındığında Keşan ilçesinin rüzgar türbinleri kurulumu için uygun bir alan olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmamızda temel olarak,

- Keşan ilçesine mesken elektrik ihtiyacı rüzgar gücü ile karşılanabilir mi?
- Diğer enerji kaynaklarının kullanımı sonucu açığa çıkan sera gazı salınımları, rüzgar enerjisi ile elektrik üretimi sonucunda ne kadar azaltılabilir?

sorularının yanıtları aranmıştır. Bu bağlamda, çalışmamız rüzgar enerjisinin sera gazı salınımını azaltma potansiyeli ve Türkiye hedeflerine katkısını da araştırmaktadır. Makalenin devamı olan bölüm 2’de kullanılan yöntem ve hesaplamalar için yapılan kabuller açıklanırken, bölüm 3’te çalışma bulguları sunulmaktadır. En son bölümde ise çalışmadan çıkarılan sonuçlar ve değerlendirmeler sunulmaktadır.

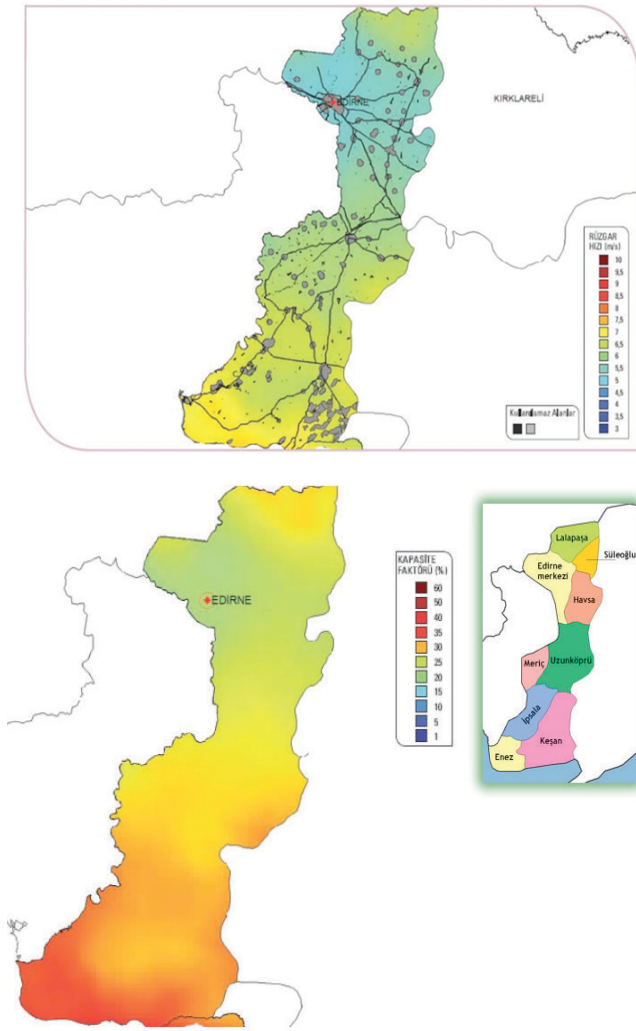
II.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Elektrik Kullanımı ve Kurulu Güç Projeksiyonları

Şekil 4 Edirne iline ait 50 m’de ölçülen rüzgar hızı ve kapasite faktörü dağılımlarını göstermektedir. Ekonomik bir rüzgar enerjisi yatırımı için 50 m’de 7 m/s rüzgar hızı, 0,35 ve üzeri kapasite faktörü değerleri aranmaktadır [5]. Bu parametreler ve tablo 1’de [18] verilen rüzgar hızı değerleri ışığında, Edirne ilinin rüzgar türbinleri kurulumu için uygun bir alan olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, Keşan ilçesi 0,35-0,45 arasında bir kapasite faktörüne sahip olduğundan, ilçe için ortalama 0,40 kapasite faktörü kabul edilerek [18] çalışmamızda mesken elektrik tüketiminin rüzgar enerjisi ile karşılanmasında incelenecek bölge olmasına karar verilmiştir.

Keşan ilçesinin incelenmesine karar verilmesiyle 2050 yılına kadar elektrik kullanım ve gerekli rüzgar gücü kurulumunun hesaplanabilmesi için TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) verilerine göre ilçe için tahmini nüfus artışı %0,93 [19] ve ortalama yıllık kişi başı mesken elektrik tüketim artışı %6,00 olarak belirlenmiştir [20]. Buna göre, gerekli mesken elektrik üretimi **Eşitlik 1** ‘e göre hesaplanmıştır. Burada n, 2018’den 2050’ye artan yılları göstermektedir.

$$\text{Elektrik Üretimi} = \text{Kişi Başı Tüketim} * (1 + 0,06)^n * \text{Nüfus} * (1 + 0,0093)^n \quad (1)$$



Şekil 4: Edirne için 50 m rüzgar hızı ve kapasite faktörü dağılımları [18].

Tablo 1: Edirne İline Kurulabilecek RES Güç Kapasitesi [18]

50 m'de Rüzgar Gücü (W/m ²)	50m'de Rüzgar Hızı (m/s)	Toplam Alan(km ²)	Toplam Kurulu Güç (MW)
300-400	6.8-7.5	578,24	2.891,20
400-500	7.5-8.1	115,78	578,88
500-600	8.1-8.6	0	0
600-800	8.6-9.5	0	0
>800	>9.5	0	0
		694,02	3.470,08

Enerji ihtiyacının karşılanması için gerekli rüzgar gücü kapasitesi **Eşitlik 2'**e göre hesaplanmıştır. Burada, kapasite faktörü rüzgardaki kinetik enerjinin ne oranda elektrik enerjisine dönüştürüldüğünü göstermektedir ve Keşan için 0,4 değeri alınmıştır [18].

$$\text{Kurulacak Rüzgar Gücü} = \text{Elektrik Üretimi} / (365 * 24 * \text{Kapasite Faktörü}) (2)$$

2.2 Sera Gazı Salımları

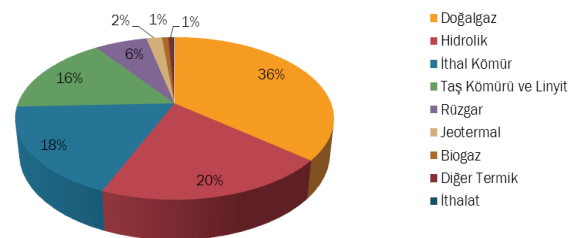
Tablo 2 çeşitli enerji kaynaklarından elektrik üretildiğinde salınan CO₂ aralıklarını ve bu üretim teknolojilerine ait ortalama salınım değerlerini göstermektedir. Buradaki ortalama salınım değerleri kullanarak ve şekil 5 de sunulan her kaynağın Türkiye elektrik kullanımına katkısı (% olarak) hesaba katılarak **Eşitlik 3'**e göre Türkiye elektrik sektörünün sera gazı salımları hesaplanmıştır. Eşitlik 3'te n elektrik üretiminde kullanılan farklı enerji kaynaklarını temsil etmektedir. Burada, mevcut kullanım oranları ve salınım değerleri ile Türkiye'de elektrik enerjisi üretimi sonucu kWh başına 489 g CO₂ salınımı yapıldığı bulunmuştur. Rüzgar için ise 10 g/kWh değeri kullanılarak iki durum arasındaki fark hesaplanmış ve rüzgar ile elektrik üretiminde ne kadar CO₂ salınımının engellenebileceği hesaplanmıştır.

$$\text{Sera Gazı Salınımı} = (\sum_{k=1}^n \text{Ortalama Sera Gazı Salınımı} * \text{Kullanım Yüzdesi}) / 100 (3)$$

Tablo 2: Enerji Kaynaklarına Göre Karbon Emisyon Değerleri [21-23]

Kaynak	Min.-Max. Sera Gazı Emisyonu (ton-CO ₂ /GWh)	Ortalama Sera Gazı Emisyonu (ton-CO ₂ /GWh)	Bir Konuta Düşen Emisyon (kg-CO ₂ -yıl)
Linyit	790 – 1.372	1.054	3.689
İthal Kömür	756 – 1.310	888	3.108
Taş kömürü	756 – 1.310	888	3.108
Fuel-oil	547 – 935	733	2.566
Doğalgaz	362 – 891	499	1.747
Nükleer	2 – 130	66	231
Jeotermal		38	133
Biyokütle	10 – 101	26	91
Hidroelektrik	2 – 237	26	91
Güneş	13 – 731	23	81
Rüzgar	6 – 124	10	35

2017 Yılı Elektrik Üretimine Kaynaklara Dağılımı (Birim Değer MWh)

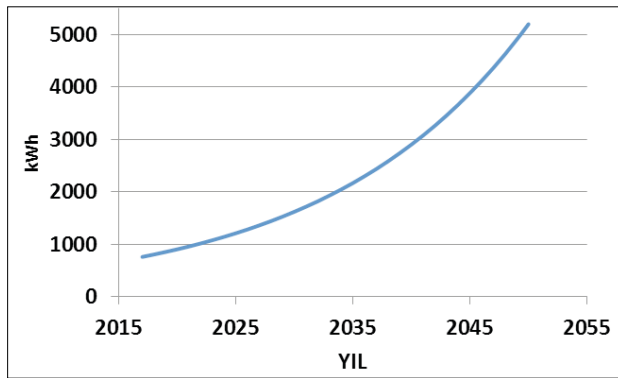


Şekil 5: 2017 Yılı Elektrik Üretimine Kaynaklara Dağılımı (Birim Değer MWh) [24].

III.BULGULAR VE TARTIŞMA

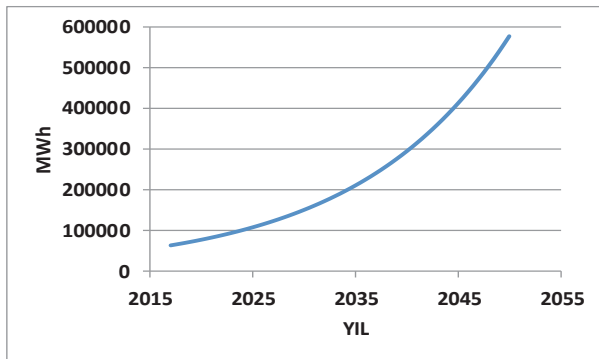
3.1 Elektrik Kullanımı ve Kurulu Güç

Şekil 6, 2018-2050 yılları arasında Keşan ilçesi için belirlenen kişi başı elektrik kullanım artışı göz önüne alınarak hesaplanan mesken elektrik kullanımındaki değişimi gösterilmektedir. Buna göre, Keşan ilçesinde 2018 yılında kişi başı mesken elektrik tüketimi 806 kWh iken 2050 yılında bu tüketimin 5200 kWh değerlerine yükseleceği hesaplanmıştır. Bu artışın, artan teknoloji ile birlikte artan kişisel elektronik eşyaların ve iklimlendirme cihazlarının kullanımına bağlı olduğu düşünülmektedir.



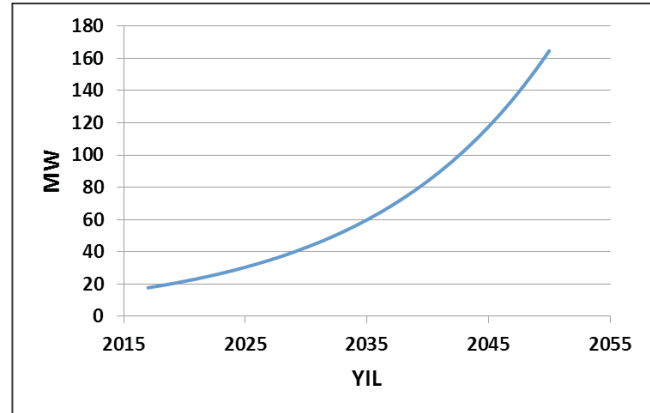
Şekil 6: Keşan ilçesi'nde 2050 yılına kadar kişi başına mesken elektrik kullanımının değişimi

Şekil 7'de 2018-2050 yılları arasında Keşan ilçesi için belirlenen nüfus artış hızı ve kişi başına elektrik kullanım artışı göz önüne alınarak hesaplanan toplam mesken elektrik kullanımındaki değişimi göstermektedir. 2018 toplam mesken elektrik tüketimi yaklaşık 62000 MWh iken 2050'de bu tüketimin 577000 MWh civarında olacağı hesaplanmıştır. Kişi başı elektrik kullanımına benzer şekilde bu artışa esas olarak artan yaşam standardına dayanan enerji kullanım artışının sebep olacağı düşünülmektedir.



Şekil 7: Keşan ilçesi'nde 2050 yılına kadar toplam mesken elektrik kullanımının değişimi

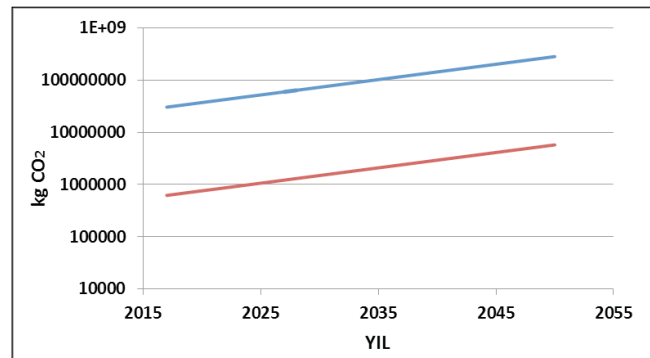
Şekil 8, Keşan'da 2050 yılına kadar mesken elektrik enerjisi ihtiyacını karşılayabilmek için gerekli rüzgar gücü kurulumunun değişimini göstermektedir. Buna göre, 2018 enerji ihtiyacı 3'er MW'lık yedi adet rüzgar gülü ile karşılanabilirken 2050 elektrik ihtiyacı için aynı kapasitede 55 adet rüzgar gülü kurulumu gerekmektedir. Keşan bölgesinde rüzgar türbini kurulabilecek alanlar ve mevcut kapasite (Tablo 1'den 3470 MW) incelendiğinde, rüzgar enerjisi ile 2050 yılına kadar bu ihtiyacın karşılanabileceği bulunmuştur.



Şekil 8: Keşan ilçesi'nde 2050 yılına kadar gerekli kurulu rüzgar gücünün değişimi

3.2 Rüzgar Gücüne Bağlı Sera Gazı Salınımı Azalması

Şekil 9 logaritmik olup Türkiye'de mevcut kaynaklarla elektrik üretimi sonucu oluşan CO₂ salınımı ile rüzgar enerjisinden faydalanılarak elektrik üretildiğinde oluşan CO₂ salınım değerlerini Keşan özelinde karşılaştırmaktadır. Buna göre, rüzgar ile elektrik üretimi Keşan'da enerji üretimine bağlı CO₂ salınımlarında %97,96'lık bir azalma sağlamaktadır. Ayrıca, 2018'de engellenebilecek CO₂ salınımı 30 bin ton iken hesaplamalarımıza göre bu sayı 2050'de 275 bin tona çıkacaktır.



Şekil 9: Keşan ilçesi'nde mevcut kaynaklar ve rüzgar ile elektrik üretimi ile CO₂ salınım değişimleri. Mavi: Mevcut kaynaklar; Kırmızı: Rüzgar

IV.SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Çalışmamızda öncelikli olarak, ekonomik rüzgar türbini yatırımı için gerekli olan rüzgar hızı ve kapasite faktörü parametreleri ile trafo merkezleri ve enerji nakil hatları ve ilçe nüfusları gözönüne alınarak Edirne ili Keşan ilçesinin rüzgar türbini kurulumu için uygun bir bölge olduğu sonucuna varılmıştır. Daha sonra, artan hayat standardı ile birlikte, ilçede yıllık %6'lık elektrik kullanım artışı ile 2018-2050 yılları arasında kişi başı mesken elektrik tüketiminin 806 kWh'ten 5200 kWh değerlerine yükseleceği bulunmuştur. Türkiye'nin sera gazı salınımı azaltım taahhütlerinde belirttiği gibi, Türkiye'de enerji kullanımı yılda %6-7 oranında artış göstermektedir. Yine Keşan için ortalama %0,93 nüfus artış hızı da göz önüne alındığında, ilçedeki toplam mesken elektrik tüketiminin 2018-2050 yılları arasında yaklaşık 62000 MWh'tan 577000 MWh'e çıkacağı bulunmuştur. İlçede mevcut durumda 3'er MW'lık yedi adet rüzgar türbini ile mesken elektrik enerjisi ihtiyacı ile karşılanabilirken 2050 yılında bu ihtiyacın karşılanabilmesi için 3'er MW'lık 55 adet rüzgar türbininin kurulumu gerekmektedir. Keşan bölgesinde rüzgar gülü kurulabilecek alanlar ve mevcut kapasite incelendiğinde, rüzgar enerjisi ile 2050 yılına kadar bu ihtiyacın karşılanabileceği görülmektedir.

Türkiye'de mevcut kaynaklarla elektrik üretimi yapılırken ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan (özellikle ithal doğalgaz ve kömür) yararlanılmakta ve 1 kWh elektrik enerjisi üretilirken 489 g CO₂ eşleniği sera gazı salınımı yapılmaktadır. Mevcut kaynaklarla elektrik üretimi sonucu oluşan CO₂ salınımı ile rüzgar enerjisinden faydalanılarak elektrik üretilirken oluşan CO₂ salınım değerlerini Keşan özelinde karşılaştırıldığında enerji üretimine bağlı CO₂ salınımlarında %97,96'lık bir azalma görülmüştür. Ayrıca, 2018'de engellenebilecek CO₂ salınımı 30 bin ton iken hesaplamalarımıza göre bu sayı 2050'de 275 bin tona kadar yükselmektedir. Bu farklılık seviyeleri tam kapasite ile kullanıldığında, rüzgar enerjisinin Türkiye'nin sera gazı salınımlarını azaltma hedeflerine önemli katkılar sağlayabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kumar Y., Ringenberg J., Deparu S.S., Devabhaktuni V.J., Lee J.W., Nikolaidis E., Andersen., Afjeh A. (2016). Wind energy: Trends and enabling technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53, 209-224.
- [2] Dai K., Bergot A., Liang C., Xiang W.N., Huang Z. (2015). Environmental issues associated with wind energy: A review. *Renewable Energy* 75, 911-921.
- [3] Kaplan Y. A. (2015). Overview of wind energy in the World and assessment of current wind policies in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43, 562-568.
- [4] Ilklic C. (2012). Wind energy and assessment of wind energy potential in Turkey.. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 1165-1173.
- [5] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar>. Şubat 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [6] Burton T., Jenkins N., Sharpe D., Bossanyi E. (2011) Wind Energy Handbook. West Sussex, United Kingdom. WILEY, Second Edition.
- [7] Manwell J.F., McGowan J.G., Rogers A.L. (2009). Wind Energy Explained: Theory, Design and Application. Sussex, United Kingdom. WILEY.
- [8] Global Wind Atlas. <http://www.vindenergi.dtu.dk/english/news/2017/11/mapping-the-worlds-wind-energy-potential?id=aa03a611-1b4c-44b0-b453-c4c2e6adf3b8>. Ekim 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [9] Türkiye Rüzgar Enerjisi Atlası. http://www.yegm.gov.tr/YEKrepa/REPA-duyuru_01.html. Şubat 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [10] Türkiye Rüzgar Enerjisi Birliği. Türkiye Rüzgar Enerjisi İstatistik Raporu Temmuz 2018. https://www.tureb.com.tr/files/tureb_sayfa/duyurular/2018/08/istatistik_raporu_temmuz_2018.pdf. Ağustos 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [11] Siddiqui O., Dincer I. (2017). Comparative assessment of the environmental impacts of nuclear, wind and hydro-electric power plants in Ontario: A life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 164, 848-860.
- [12] Xua L., Panga M., Zhanga L., Poganietz W.R., Marathe S.D. (2018) Life cycle assessment of onshore wind power systems in China. *Resources, Conservation & Recycling* 132, 361-368.
- [13] Huang Y.F., Gan X.J., Chiueh P.T. (2017). Life cycle assessment and net energy analysis of offshore wind power systems. *Renewable Energy* 102, 98-106.
- [14] Martineza E., Latore-Bielb J.I., Jimenez E., Sanza F., Blanco J. (2018). Life cycle assessment of a wind farm repowering process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 93, 260-271.
- [15] Abbasi T., Premalatha M., Abbasi T.A., Abbasi S.A. (2014). Wind energy: Increasing deployment, rising environmental concerns. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 270-288.
- [16] Küresel Karbon Atlası. <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>. Ekim 2018 tarihinde ulaşılmıştır.
- [17] Türkiye Cumhuriyeti Ulusal Katkı Taahhütü https://www4.unfccc.int/sites/submissions/INDC/Published%20Documents/Turkey/1/The_INDC_of_TURKEY_v.15.19.30.pdf. Ekim 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [18] Edirne İli Rüzgar Potansiyel Atlası. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. <http://www.eie.gov.tr/YEKrepa/EDIRNE-REPA.pdf>. Aralık 2017 tarihinde ulaşıldı.

- [19] Türkiye İstatistik Kurumu Temel İstatistikleri , Nüfus Projeksiyonları
<http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>. Nisan 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [20] Türkiye İstatistik Kurumu Temel İstatistikleri, Çevre ve Enerji
<http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>. Nisan 2018 tarihinde ulaşıldı.
- [21] Melikoglu M. (2013). Vision 2023: Feasibility analysis of Turkey's renewable energy projection. *Renewable Energy* 50, 570-575.
- [22] Comparison of lifecycle greenhouse gas emissions of various electricity generation sources, World nuclear association report, World nuclear association (WNA), London,UK. http://www.worldnuclear.org/uploadedFiles/org/WNA/Publications/Working_Group_Reports/comparison_of_lifecycle.pdf
- [23] Savacool B.K. (2008). Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power: A critical survey. *Energy Policy* 36, 2950 – 2963.
- [24] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Kaynaklarına Göre Elektrik Üretimi
<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik>. Nisan 2018 tarihinde ulaşıldı.

Pentanoik ve Bütanoik Asit Varlığında Kalsiyum Laktat Sulu Çözeltilerinin Metastabil Bölge Genişliğinin Yeni Yaklaşımlarla İncelenmesi

Analysis of Metastable Zone Width of Calcium Lactate Aqueous Solutions with New Approaches in the Presence of Pentanoic and Butanoic Acid

Berçem KIRAN-YILDIRIM¹ , Aybala GENÇASLAN¹ , Sibel TİTİZ-SARGUT¹ 

¹ Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin politermal yöntem kullanılarak belirlenen metastabil bölge genişliği üzerine soğutma hızının, Pentanoik ve Bütanoik asit varlığının etkisi self-consistent Nývlt-like eşitliği ve klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan yeni bir yaklaşım kullanılarak değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler sonucunda nükleasyon kinetik parametreleri olan görünür nükleasyon mertebesi, m , ve nükleasyon sabiti, K , ve safsızlık etkinlik faktörü, a_{eff} tespit edilmiştir. Saf ortamda ani nükleasyon mekanizması ile nükleli oluşumu söz konusu iken Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında nükleli oluşum mekanizmasının değiştiği ve nükleilerin progresif nükleasyon mekanizması ile oluştuğu ortaya konulmuştur. Katkı maddesi olarak seçilen Pentanoik ve Bütanoik asitin büyüme ünitelerinin büyüyen nükleiyeye entegrasyonunu destekledikleri ve Bütanoik asitin bu entegrasyonda daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metastabil bölge genişliği, nükleasyon, nükleasyon kinetiği, kalsiyum laktat pentahidrat, yağ asitleri

Abstract

The influence of cooling rate and the presence of pentanoic and butanoic acids on metastable zone width (MSZW) of calcium lactate aqueous solutions determined by polythermal method was evaluated by applying the self-consistent Nývlt-like equation and the novel equation of three-dimensional (3D) nucleation theory. As a result of the evaluations, nucleation kinetic parameters; the apparent nucleation order, m and nucleation constant, K and effectiveness parameter for the impurity, a_{eff} were determined. It has been revealed that the formation of nuclei changed in the presence of pentanoic and butanoic acids and Nuclei were formed by a progressive nucleation mechanism while the nuclei borned by instantenous nucleation mechanism. It has been revealed that while the nuclei are borned by instantenous nucleation mechanism in pure media, the mechanism of nuclei formation is changed in the presence of pentanoic and butanoic acids and nuclei are formed by a progressive nucleation mechanism. It was determined that pentanoic and butanoic acids selected as additives favoured the integration of growth units to growing nuclei and butanoic acid is more effective in this integration.

Anahtar Kelimeler: Metastable zone width, nucleation, nucleation kinetic, calcium lactate pentahydrate, fatty acids

I. GİRİŞ

Kalsiyum laktat, laktik asitin bir tuzu olup gıda sektöründe E327 kodlu katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gıda sanayinde kalsiyum laktat şekerli yiyeceklere diş çürümelerini engellemek amacıyla ilave edilmesinin yanında, taze doğranmış meyvelerin tazeliğini korumak ve raf ömrünü uzatmak amacıyla acı bir tad bırakan kalsiyum klorür yerine de kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır [1,2]. Kalsiyum laktatın diğer kalsiyum kaynaklarına göre tercih edilmesinin başta gelen sebepleri çözünlürlüğünün oldukça yüksek ve biyoyararlılığının fazla olmasıdır [3]. Kullanım alanlarının başında kalsiyum eksikliğinde ortaya çıkan, kemik kaybının (osteoporoz), zayıf kemiklerin oluşumunun (osteomalazi/rikets), paratiroid bezinin (hipoparatiroidizm) aktivitesinin azalmasının ve ortaya çıkan çeşitli kas hastalıklarının önlenmesinde veya tedavisinde ilaç olarak kullanılması gelmektedir. Yeterli kalsiyum alımı yapması gereken hamileler, postmenopozal kadınlar, fenitoin, fenobarbital veya prednizon gibi bazı ilaçları alan kişiler tarafından kalsiyum takviyesini sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Endüstriyel

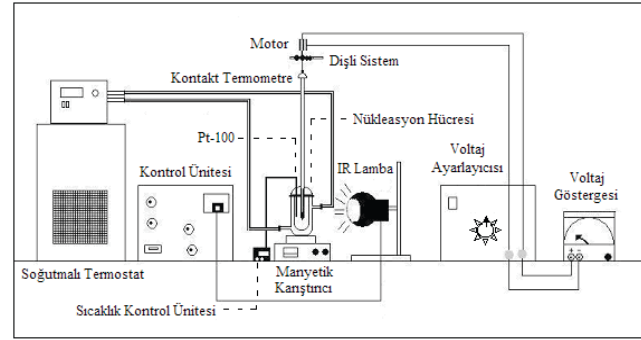
olarak üretilen kalsiyum laktatın ise yollarda buzlanmayı engellemede, çimento kurumasında hızlandırıcı olarak kullanıldığı farklı sektörler bulunmaktadır. Kalsiyum laktat ticari olarak değerli bir ürün olmasına rağmen; süt bileşimi, peynir üretim prosedürleri, peynir mikroflorası, paketleme ve olgunlaştırma sıcaklığı gibi çeşitli nedenlerin kompleks etkileşimi sonucu peynir yüzeyinde oluştuğu düşünülen kalsiyum laktat kristallerinin peynirin dış görünüşünde neden olduğu değişiklik tüketiciyi olumsuz olarak etkilemektedir [4]. Kalsiyum laktatın bu istenmeyen oluşumunun önüne geçilmesi ve diğer sektörlerde kullanılmak üzere üretilecek olan kalsiyum laktatın istenilen nitelikte olması için kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir. Kristalizasyon kinetiği, kristal bir ürünün saflığını ve tane boyut dağılımını doğrudan etkileyen mekanizmalar olan nükleasyon ve kristal büyüme hız kademelerinin belirlenmesi ile ortaya konulmaktadır. Bir kristalizasyon prosesinde her iki kademe için itici güç aşırı doymunluk olup, her çözelti metastabil bölge genişliği (MSZW) olarak tanımlanan maksimum aşırı doymunluk seviyesine sahiptir. Bu nedenle metastabil bölge genişliğinin bilinmesi kristalizasyon prosesinin kontrolü ve istenilen özelliklerde kristal ürün eldesi bakımından oldukça önemlidir. Sıcaklık, karıştırma hızı ve safsızlıkların varlığı gibi faktörlere bağlı olan MSZW üzerine safsızlıkların etkisi belirgin bir mekanizma ile açıklanamamakla birlikte literatürde safsızlık ve/veya katkı maddelerinin aşırı doymun çözeltinin stabilitesini etkilediği, kristallerin yüzey özelliklerini değiştirerek nükleasyon ve kristal büyüme hızlarını, kristallerin morfolojilerini değiştirebildiği belirtilmektedir [5]. Literatürde MSZW üzerine yapılan çalışmalar yaygın olarak Nyvlt tarafından önerilen politermal yöntemle yapılmış ve sonuçlar Eşitlik (1) kullanılarak değerlendirilmiştir. Ancak, bu eşitlikteki nükleasyon hız mertebesi, m , ve oldukça komplike birime sahip olan nükleasyon hız sabiti k_n parametrelerinin fiziksel önemleri ortaya tam olarak konulamamıştır. Ayrıca bu parametrelerin klasik 3D nükleasyon teorisi ile yeterli bağlantısı bulunmamaktadır. Yakın zamanda, Sangwal, metastabil bölge genişliği verilerine dayanarak nükleasyon kinetiğini açıklamak için, self-consistent Nyvlt-like eşitliği ve üç-boyutlu nükleasyon teorisinin yeni eşitliği olmak üzere iki yeni yaklaşım önermiştir [6,7].” Self-consistent Nyvlt-like eşitliği ile nükleasyon hız mertebesi ve nükleasyon sabiti parametresinin fiziksel önemleri ortaya konulabilirken, klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan yaklaşım ile de safsızlıkların etkisi ayrıntılı olarak açıklanabilmektedir.

Bu çalışmada, kalsiyum laktatın nükleasyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla politermal yöntemle belirlenen kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliği [8] self-consistent Nyvlt-like eşitliği ve klasik üç boyutlu

nükleasyon teorisine dayanan yeni yaklaşım kullanılarak değerlendirilmiştir. Soğutma hızının ve katkı maddelerinin MSZW üzerine etkilerinin incelendiği bu çalışmada katkı maddesi olarak birçok peynir bileşiminde bulunan ve özellikle süt yağının bileşen olarak kullanıldığı gıdalarda ürüne belirgin bir tat katan kısa zincirli yağ asitleri olan Pentanoik ve Bütanoik asitler kullanılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliğine farklı soğutma hızlarının (4,2 K/h, 9,6 K/h, 15,0 K/h, 30,0 K/h) ve Pentanoik ve Bütanoik asitlerin farklı konsantrasyonlarının (10, 25, 50 ve 100ppm) etkisi incelenmiştir. Politermal metot kullanılarak yapılan ölçümlerde Şekil 1’de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 1. Metastabil bölge genişliği ölçüm deney düzeneği

Kalsiyum laktat çözeltileri Merck firmasından temin edilen kalsiyum L-laktat pentahidrat kullanılarak 303 K’de ($30 \pm 0,1$ °C) doymun olacak şekilde hazırlanmış ve elde edilen çözelti 0,45 mm por çapına sahip filtreden süzölmüştür. Hazırlanan çözelti, aktif hacmi 80 mL olan nükleasyon hücresine konulmuş ve lineer soğutma hızında soğutulmuştur. Lineer soğutma hızı kontakt termometre ile birlikte çalışan bir motor, bir dişli, bir soğutmalı termostat ve bir IR-Lambanın kullanımı ile sağlanmıştır. Nükleasyon hücresinin iç sıcaklığı, sıcaklık kontrol ünitesine bağlı Pt-100 ile ölçülmüştür. Karıştırma işlemi bir manyetik karıştırıcı yardımı ile 330 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Nükleasyon hücresinin içerisinde kristallerin görülmeye başladığı ilk sıcaklık nükleasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Metastabil bölge genişliği (maksimum aşırı soğuma, ΔT_{mak}), nükleasyon sıcaklığı ($T_{nük}$) ile doymunluk sıcaklığı (T_0) arasındaki farktır. Politermal yöntem ile saptanan metastabil bölge genişliği (ΔT_{mak}) ile soğutma hızı (R) arasındaki ilişkiyi Nyvlt aşağıdaki eşitlikle göstermiştir [6].

$$\log \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \log \left(\frac{dc}{dT} \right) - \frac{\log k_n}{m} + \frac{1}{m} \log R \quad (1)$$

Eşitlikte, m , nükleasyon mertebesi, k_n nükleasyon sabiti, c ise çözelti konsantrasyonunu ifade etmektedir. Yukarıdaki eşitliğe göre $\log \Delta T_{\max}$ ve $\log R$ arasındaki lineer ilişkiden nükleasyon mertebesi, m , ve nükleasyon sabiti, k_n parametrelerinin değerleri belirlenebilmektedir. Ancak belirlenen bu değerlerin fiziksel önemlerinin ortaya konulamaması ve nükleasyon sabitinin kompleks birime sahip olması, ayrıca bu parametrelerin 3D nükleasyon teorisi ile yeterli bağlantısının bulunması problemlerini ortadan kaldırmak için **self-consistent Nývlt – like eşitliği** olarak adlandırılan yeni bir yaklaşım önerilmiştir [6]. Bu yaklaşıma göre maksimum aşırı soğuma oranı ile soğutma hızı arasındaki ilişki Eşitlik (2)'de gösterildiği gibidir.

$$\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} = \left(\frac{f}{KT_0} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right)^{\frac{(1-m)}{m}} R^{\frac{1}{m}} \quad (2)$$

f , çözünen konsantrasyonu ile hesaplanan sabit (nuclei/hacim), ΔH_d , çözünme ısısı, R_G gaz sabitidir. Çözünme ısısı, ΔH_d değeri ise Eşitlik (3)'de gösterilen van't Hoff denklemi kullanılarak belirlenebilir.

$$\ln c^* = - \frac{\Delta H_d}{R_G T_0} + \frac{\Delta S_d}{R_G} \quad (3)$$

c^* incelenen bileşiğin mol fraksiyonudur.

$\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right)$ ve $\ln R$ 'nin lineer bağımlılığı, Eşitlik (2)'de ki denklemin her iki tarafının logaritması alınarak Eşitlik (4)'de görüldüğü gibi ortaya konulabilir.

$$\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right) = \phi' - \beta \ln T_0 + \beta \ln R = \phi + \beta \ln R \quad (4)$$

Eşitlik (4)'de ki,

$$\beta = \frac{1}{m} \quad (5)$$

$$\phi' = \frac{(1-m)}{m} \ln \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right) + \frac{1}{m} \ln \left(\frac{f}{K} \right) \quad (6)$$

$$\phi = \phi' - \beta \ln T_0 \quad (7)$$

Eşitlik (4)'de görüldüğü üzere, $\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right) - \ln R$ grafikleri çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden β , kayımdan da ϕ değerleri bulunur. Belirlenen değerlerden faydalanılarak; Eşitlik (5) ile görünür nükleasyon mertebesi, m ve Eşitlik (6) ve Eşitlik (7) kullanılarak yeni nükleasyon sabiti, K değerleri hesaplanır. Hesaplanan m değerine göre nükleasyon mekanizmasını ortaya koymak mümkün olmaktadır. Nükleasyon mertebesinin ≈ 3 değerinin

üzerinde olması, nükle oluşumunun progresif nükleasyon mekanizması ile olduğunu, buna karşılık düşük nükleasyon mertebesi değerleri ise nükle oluşumunun ani nükleasyon sonucu gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [9,10].

Klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan diğer bir yaklaşım da metastabil bölge genişliğinin değerlendirilmesi için kullanılmaktadır. Bu yaklaşıma göre $\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2$ ve $\ln R$ arasındaki ilişki Eşitlik (8)'de görüldüğü gibi yazılabilmektedir.

$$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 = F - F_1 \ln R = F(1 - Z \ln R) \quad (8)$$

$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 - \ln R$ grafiğinin kayımından F değeri, eğiminden Z değerleri hesaplanabilmektedir. F değeri Eşitlik (9)'de görüldüğü gibi yazılabilir.

$$F = \frac{1}{ZB} \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right)^2 \quad (9)$$

Eşitlik (9)'da görülen F eşitliğini, $F_1 = FZ$ denkleminde yerine koyduğumuzda Eşitlik (10) elde edilir.

$$F_1 = \frac{1}{B} \left(\frac{\Delta H_d}{R_G T_{\text{nük}}} \right)^2 \quad (10)$$

$$Z = \frac{F_1}{F} = \ln \left(\frac{f}{AT_0 R_G T_{\text{nük}}} \right) \quad (11)$$

Eşitlik (9)-(11) arasında görülen denklemler incelendiğinde, F ve F_1 değerlerinin, büyüme ortamında nükle oluşumunun kinetiği ile ilgili kinetik parametre olan A ve termodinamik parametre olan B parametreleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Nükleasyon hızı, J bu parametreler kullanılarak, klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanılarak, aşırı doyunluk, $\ln S_{\text{mak}}$ cinsinden Eşitlik (12)'de görüldüğü gibi yazılabilir [11].

$$J = A \exp \left[\frac{-B}{(\ln S_{\text{mak}})^2} \right] \quad (12)$$

$$B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^{\frac{2}{3}}}{k_B T_{\text{nük}}} \right)^3 \quad (13)$$

γ katı-sıvı ara yüzey enerjisi, Ω çözünen bir molekülün hacmi, k_B Boltzman sabitidir.

Safsızlıklar varlığında F ve Z değerleri Eşitlik (14) ve (15)'de görüldüğü gibi hesaplanabilmektedir [12-14].

$$F = F_0 (1 + b_1 \theta) \quad (14)$$

$$Z = Z_0(1 + \alpha_{eff}\theta) \quad (15)$$

b_1 sabiti Eşitlik (16)'da görüldüğü gibi yazılabilir.

$$b_1 = 3z - \alpha_{eff} \quad (16)$$

z sabiti adsorplanan safsızlık iyonlarının/moleküllerinin kimyasal doğası ile ilişkili bir sabittir ve Eşitlik (17)'de görüldüğü gibi yazılabilir [13].

$$\frac{(\gamma_0 - \gamma_i)}{\gamma_0\theta} \quad (17)$$

α_{eff} ise safsızlık etkinlik parametresidir ve Eşitlik (18)'de görüldüğü gibi yazılabilir. Bu eşitlikteki A_0 ve A_i parametreleri, sırasıyla saf ortam ve katkı maddesi varlığındaki parametrelerdir.

$$\alpha_{eff} = \frac{(A_0 - A_i)}{A_0} \quad (18)$$

Safsızlıkların varlığı büyüme ünitelerinin büyüyen nükleie entegrasyonunu engelleyebilir ya da destekleyebilmektedir. Eğer safsızlık etkinlik parametresi α_{eff} , $0 \leq \alpha_{eff} \leq 1$ ise, safsızlıkların, büyüme ünitelerinin büyüyen nükleie entegrasyonunu engellediği, $\alpha_{eff} < 0$ ise bu entegrasyonun safsızlık partikülleri tarafından desteklendiği söylenebilmektedir [12].

θ ise safsızlıklardan etkilenen büyüyen nükleinin aktif bölgelerinin fraksiyonudur ve Eşitlik (19)'da görüldüğü gibi Langmuir adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir.

$$\theta = \frac{k_L c_i}{1 + k_L c_i} \quad (19)$$

Eşitlik (19)'da görülen, c_i safsızlık konsantrasyonu ve k_L ise Langmuir sabitidir. Langmuir sabiti, k_L Eşitlik (20)'de görüldüğü gibi ifade edilebilir.

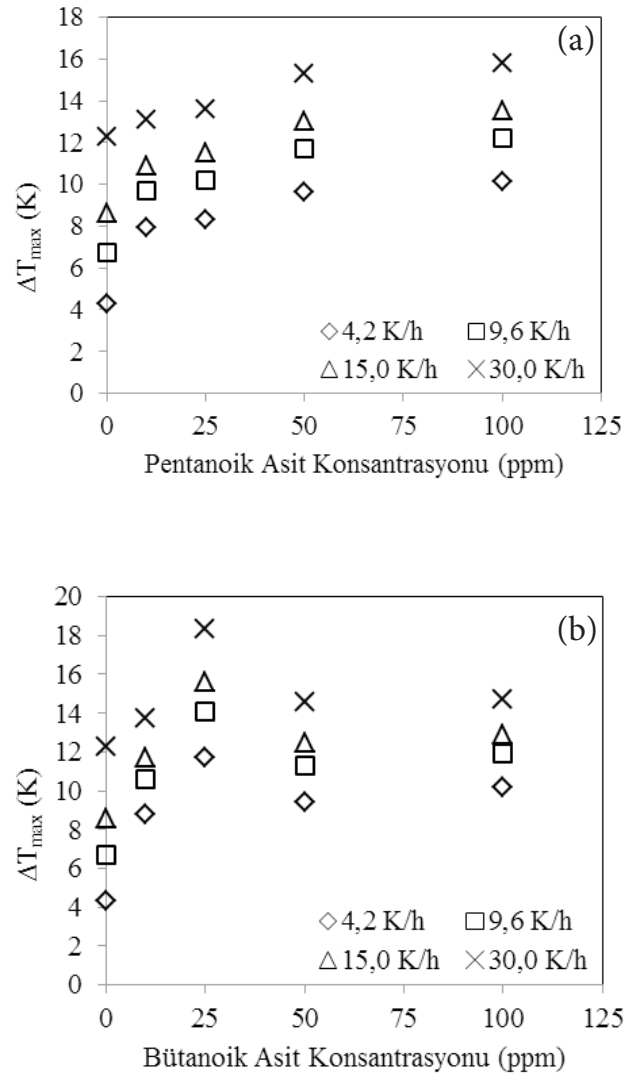
$$k_L = \exp\left(-\frac{Q_{diff}}{R_G T}\right) \quad (20)$$

Q_{diff} , diferansiyel adsorpsiyon ısıdır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Daha önceki çalışmamızda politermal yöntem kullanılarak Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında 4 farklı soğutma hızı için ölçülen kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin maksimum aşırı soğuma miktarlarının yağ asidi konsantrasyonuna karşı

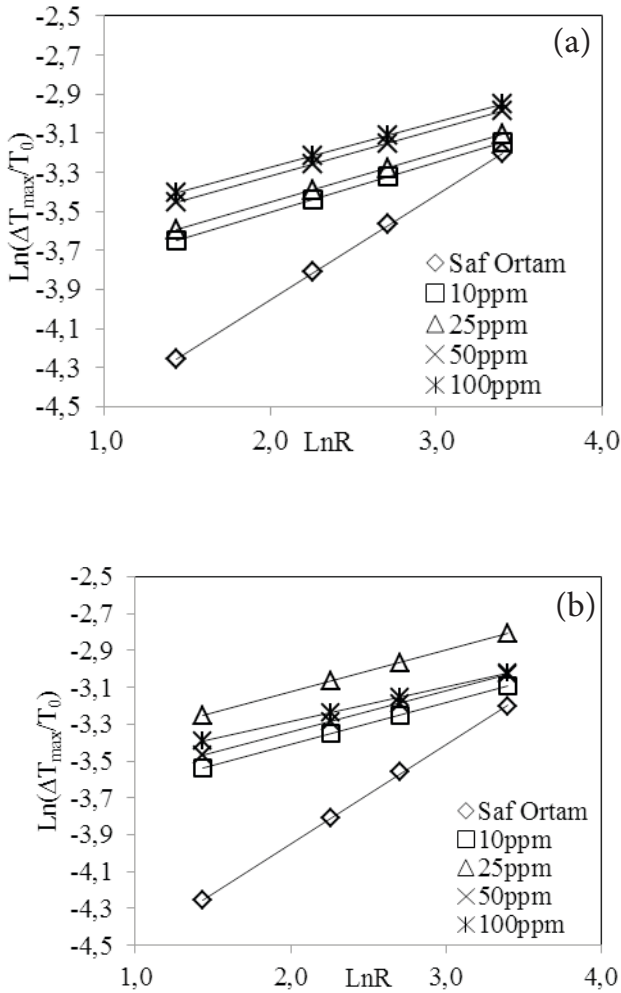
değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den görüldüğü üzere, her iki yağ asidi için tüm soğutma hızlarında yağ asidi varlığında kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliği saf ortama göre artmıştır. Pentanoik asit varlığında metastabil bölge genişliğindeki artış pentanoik asit konsantrasyonu artışıyla devam ederken, Bütanoik asit varlığında ise, 25 ppm Bütanoik asit konsantrasyonuna kadar artmaya devam etmekte, daha yüksek Bütanoik asit konsantrasyonlarında ise düşme eğilimi göstermektedir.



Şekil 2. Maksimum aşırı soğuma, ΔT_{max} değerlerinin soğutma hızına ve (a) pentanoik ve (b) bütanoik asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

Self-consistent Nývlt-like eşitliği kullanılarak sonuçlar tekrar değerlendirilmiş ve $\ln(\Delta T_{max}/T_0)$ -Ln R grafikleri

kullanılarak görünür nükleasyon mertebesi, m ve yeni nükleasyon sabiti, K değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3-(a) ve (b) sırasıyla değişen Pentanoik ve Bütanoik asit konsantrasyonlarında $\ln(\Delta T_{\max}/T_0) - \ln R$ ilişkisini göstermektedir. Şekil 3 incelendiğinde, $\ln R$ artışına karşılık $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ değerlerinin lineer olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 3. Saf ortam, (a) pentanoik asit ve (b) bütanoik asit varlığında $\ln(\Delta T_{\max}/T_0) - \ln R$ grafikleri

Şekil 3'te görülen grafiklerin eğim ve kayımdan sırasıyla β ve Φ değerleri ve bu değerlerden yararlanılarak, görünür nükleasyon mertebesi, m ve yeni nükleasyon sabiti, K değerleri hesaplanmıştır (Eşitlik (5)-(7)). Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

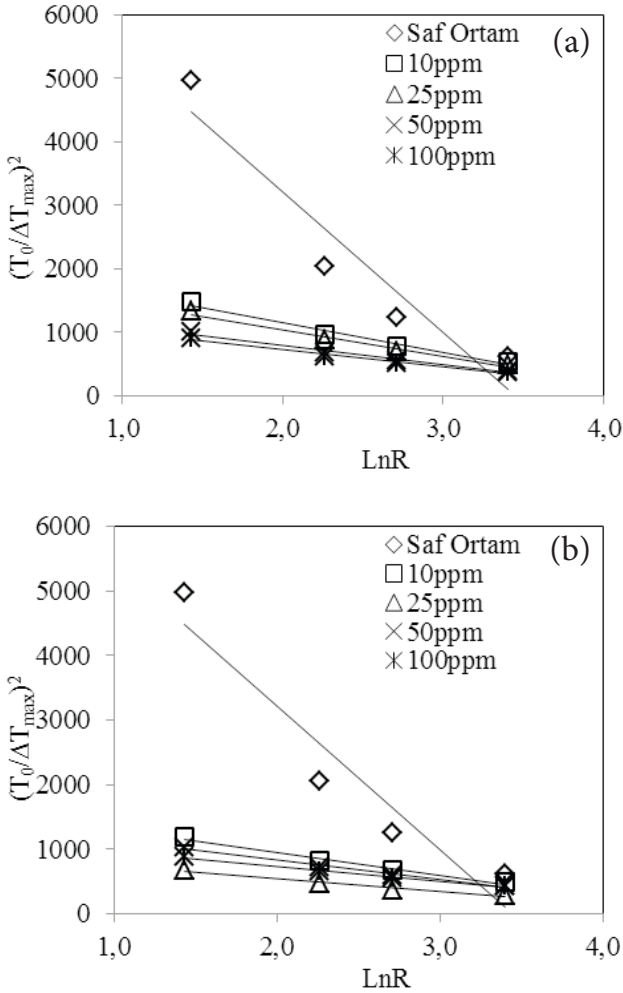
Tablo 1. Saf ortam, pentanoik ve bütanoik asitler varlığında hesaplanan m ve K değerleri

Ortam	Yağ Asit Kons. (ppm)	Self-Consistent Nývlt – like Denklemi					
		β	m	$-\Phi$	$-\Phi'$	$K (x10^{30} m^{-3}.h^{-1})$	R^2
Saf Ortam	0	0,5360	1,8657	5,0222	1,9596	0,2044	0,9998
	10	0,2566	3,8971	4,0176	2,5515	5,5400	1,0000
	25	0,2517	3,9730	3,9571	2,5190	5,2588	1,0000
	50	0,2366	4,2265	3,7925	2,4406	4,8495	1,0000
	100	0,2296	4,3554	3,7328	2,4209	5,0104	1,0000
Büta-noik Asit	10	0,2264	4,4170	3,8636	2,5700	10,4636	1,0000
	25	0,2260	4,4248	3,5756	2,2843	2,8522	1,0000
	50	0,2230	4,4843	3,7899	2,5157	8,7311	1,0000
	100	0,1882	5,3135	3,6635	2,5882	30,3439	1,0000

Tablo 1'den görüldüğü üzere yağ asitleri varlığında elde edilen K değerlerinin saf ortama göre artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Nükleasyon mertebesinin (m), yağ asitleri varlığında belirgin şekilde arttığı ve bu artışın konsantrasyon artışı ile her iki yağ asiti varlığında da devam ettiği görülmektedir. Saf ortamda elde edilen $m=1,8657$ değeri, saf ortamda nükleli oluşumunun ani nükleasyon mekanizması ile gerçekleştiği, daha sonra oluşan nükleilerin büyüyüp, kristal olarak geliştiği ve çözelti hacminde üç boyutlu heterojen nükleasyonun ve/veya ikincil nükleasyonun olduğu bir göstergesi olduğu söylenebilir [10]. Buna karşılık, Pentanoik ve Bütanoik yağ asitleri varlığında ise m değerlerinin 3'ten büyük olması, nükleli oluşum mekanizmasının değiştiği ve nükleli oluşumunun progresif nükleasyon mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla saf ortamda tüm nükleiler aynı anda oluşup, ardından yeni nükleli oluşumu olmadan büyüme gerçekleşirken, bu yağ asitleri varlığında, yeni kristal nükleilerinin, büyüyenlerin varlığında sürekli olarak oluştuğu söylenebilmektedir. Yağ asitleri varlığında nükleasyon mertebesinin saf ortama göre ortalama 2,5 kat arttığı görülmeyle birlikte, yağ asidi konsantrasyon artışı ile çok etkin olmasa da mertebenin artmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Ani nükleasyon mekanizması dikkate alındığında; çözeltinin belirli sayıda aynı boyutta kristalitlerden oluşacağı söylenebilirken, progresif nükleasyon sonucunda herhangi bir zaman diliminde, çözelti içerisinde farklı boyutlarda kristaller olacağı söylenebilmektedir [10,15,16]. Katkı maddeleri varlığında ortaya konulan bu nükleasyon mekanizmasındaki değişim, kalsiyum laktatın istenmeyen kristalizasyonun ve ilaç sektöründe kullanılmak üzere üretilecek olan kalsiyum laktatın tane boyutunun,

Pentanoik ve Bütanoik yağ asitlerin konsantrasyonlarındaki değişim ile kontrol altına alınabileceği söylenebilmektedir.

Klasik üç boyutlu nükleasyon teorisine dayanan diğer bir yaklaşım ile katkı maddelerinin etkisi daha ayrıntılı olarak incelenebilmektedir. Bu amaçla Eşitlik (8)'e göre, $(\frac{T_0}{\Delta T_{max}})^2$ – ln R grafikleri çizilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.



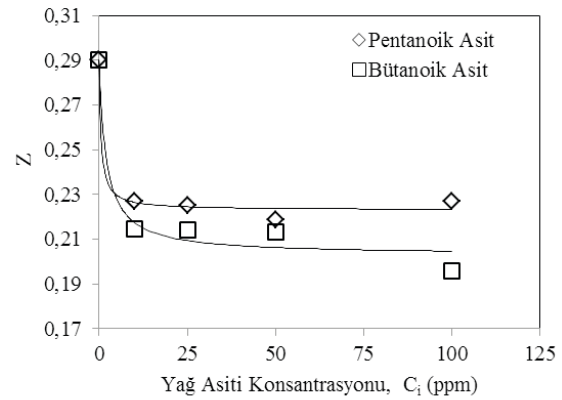
Şekil 4. Saf ortam, (a) pentanoik asit ve (b) bütanoik asit varlığında $(T_0/\Delta T_{max})^2$ – ln R grafikleri

Şekil 4'de görüldüğü üzere saf ortam ve her iki yağ asidi varlığında ln R değerlerindeki artış ile $(T_0/\Delta T_{max})^2$ değerlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4'den sunulan grafiklerin kayım ve eğiminden sırasıyla F ve F_1 değerleri bulunmuş ve hesaplanan F_1/F oranları, Z değerleri olarak Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. F, Z ve regresyon katsayısı, R^2 değerleri

Ortam	Yağ Asit Kons. (ppm)	3D Nükleasyon Teorisine Dayanan Yaklaşım			
		F	F_1	Z	R^2
Saf Ortam	0	7679,40	2229,10	0,2903	0,9095
	10	2114,60	479,73	0,2269	0,9753
	25	1894,40	426,20	0,2250	0,9761
Pentanoik Asit	50	1409,80	308,59	0,2189	0,9787
	100	1207,70	274,35	0,2272	0,9799
	10	1662,10	356,55	0,2145	0,9804
Bütanoik Asit	25	935,05	200,42	0,2143	0,9805
	50	1445,00	307,79	0,2130	0,9810
	100	1206,40	236,45	0,1960	0,9862

Tablo 2'den görüldüğü üzere, Pentanoik asit ve Bütanoik asit varlığında F ve Z değerlerinin saf ortamda elde edilen değerlere kıyasla belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Bileşiklerin sabit bir özelliği olan Z değerinin ($Z=F_1/F$) kararlı nükle oluşum kinetiği ile bağlantılı olan J_0 kinetik parametresine, F değerinin ise B sabitinin yanı sıra J_0 kinetik parametresinin değerine bağlı olduğu literatürde belirtilmiştir [17]. Bunun yanında Z değerinin bir sistemde nükleasyonu engelleyen ya da destekleyen aşırı kristallerinin ve safsızlıkların varlığına ve karıştırma hızı gibi çeşitli faktörlere de bağlı olarak değişebileceği vurgulanmıştır [7]. Z değerindeki değişim, kritik boyuttaki 3D kararlı nüklelerin görünür hale gelmelerindeki büyüme hızlarındaki farktan kaynaklı olabileceği ve kararlı nüklelerin büyüme hızları ne kadar büyük ise bu sabitin değerinin o kadar büyük olacağı da yine literatürde belirtilmiştir [7]. Buna göre Tablo 2'de de görüldüğü gibi hesaplanan Z değerlerinin Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında düşme eğilimi göstermesi, bu yağ asitleri varlığında kalsiyum laktat pentahidrat kararlı nüklelerinin büyüme hızının da düşme eğiliminde olacağını göstermektedir. Hesaplanan Z değerlerinin kalsiyum laktat çözeltisindeki yağ asiti konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 5'de sunulmuştur.



Şekil 5. Kalsiyum laktat çözeltisindeki yağ asiti konsantrasyonuna karşı Z değerleri

Şekil 5'de gösterilen Z-yağ asit konsantrasyonu ilişkisi kullanılarak α_{eff} değerleri, Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında sırasıyla $-0,2318$ ve $-0,3008$ olarak bulunmuştur. Elde edilen negatif α_{eff} değerleri her iki yağ asitinin çözünen moleküllerin gelişen 3D nükleiyeye entegrasyonunu desteklediğini göstermektedir. Ayrıca bu değerler karşılaştırıldığında bu entegrasyonda Bütanoik asitin Pentanoik asitten daha etkin olduğu söylenebilmektedir. Literatürde α_{eff} değerlerinin, kullanılan katkı maddelerinin difransiyel adsorpsiyon ısı, Q_{diff} değerleri ile ilişkili olduğu ve düşük Q_{diff} ve $|\alpha_{eff}|$ değerlerinin de bu katkı maddelerinin nükleasyonu artırıcı etkisinin düşük olacağı belirtilmektedir [14]. Dolayısıyla, her iki katkı maddesinin nükleasyonun artırıcı etkileri, $|\alpha_{eff}|$ değerleri dikkate alınarak kıyaslandığında, Pentanoik asitin nükleasyonu artırıcı etkisinin Bütanoik asitten daha düşük olduğu söylenebilmektedir.

3.1 Sonuç ve Değerlendirmeler

Elde edilen sonuçlar, kalsiyum laktat sulu çözeltilerinin metastabil bölge genişliğindeki artışın, katkı maddelerinin çözelti içindeki nükleilerin büyüyen yüzeylerine adsorplanması ile açıklanabileceğini göstermektedir. Bu da, Pentanoik ve Bütanoik asit varlığında kristalizasyon prosesinin kontrolünün daha kolay olacağını göstermektedir. Katkı maddesi olarak kullanılan yağ asitleri varlığında nükle oluşum mekanizmasının değiştiği tespit edilmiştir. Saf ortamda nükle oluşumu, ani nükleasyon mekanizmasıyla, yağ asitleri varlığında ise progresif nükle oluşum mekanizması ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla saf ortamda nükleiler kristalizasyon prosesinin başlangıcında tek seferde oluşup, ardından büyür ve kristalleri oluştururlar, yağ asitleri varlığında ise nükle oluşumu uzun zamana yayılır ve varolan büyüyen nükleilerin varlığında sürekli nükle oluşumu söz konusudur. Sonuç olarak, saf ortamda kristalizasyon prosesinde mevcut nükleilerin büyüme basamağı önem kazanır iken, yağ asitleri varlığında nükleasyon ve büyüme basamaklarının her ikisi de kristalizasyonun kontrolü açısından önemlidir. Katkı maddeleri varlığında hesaplanan Z değerlerindeki azalma ise kalsiyum laktat pentahidrat kararlı nükleilerinin büyüme hızının da düşme eğiliminde olacağını göstermektedir. Ayrıca Z değerlerinden yararlanılarak tespit edilen α_{eff} değerleri, her iki yağ asitinin çözünen moleküllerin gelişen 3D nükleiyeye entegrasyonunu desteklediğini göstermektedir. Yağ asitleri varlığında tespit edilen bu deneysel sonuçlar ve onların iki farklı yaklaşıma göre teorik yorumlamaları kalsiyum laktatın peynir yüzeyindeki istenmeyen kristalizasyonunun geciktirilmesinin ve/veya engellenmesinin ve ilaç sektöründe kullanılacak olan kalsiyum laktatın istenilen nitelikte elde edilmesinin yağ asitlerinin konsantrasyonlarının kontrolü ile sağlanabileceğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Suda, R., Suzuki, T., Takiguchi, R., Egawa, K., Sano, T., & Hasegawa, K., (2006). The Effect of Adding Calcium Lactate to Xylitol Chewing Gum on Remineralization of Enamel Lesions. *Caries Research*, 40(1), 43–46.
- [2] Luna-Guzman, I., & Barrett, D.M., (2000). Comparison of Calcium Chloride and Calcium Lactate Effectiveness in Maintaining Shelf Stability and Quality of Fresh-Cut Cantaloupes. *Postharvest Biology and Technology*, 19(1), 61–72.
- [3] Bolhuis G.K., Eissens A.C., & Zoestbergen E., (2001). DC Calcium Lactate, a New Filler-Binder for Direct Compaction of Tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 221(1-2), 77-86.
- [4] Agarwal S., Sharma K., Swanson B.G., Yüksel, G.Ü., & Clark S., (2006). Nonstarter Lactic Acid Bacteria Biofilms and Calcium Lactate Crystals in Cheddar Cheese. *Journal of Dairy Science*, 89(5), 1452-66.
- [5] He, S., Oddo, J.E., & Tomson, M.B., (1994). The Inhibition of Gypsum and Barite Nucleation in NaCl Brines at Temperatures from 25 to 90°C. *Applied Geochemistry*, 9(5), 561-567.
- [6] Sangwal, K., (2009). A novel self-consistent Nyvlt-like equation for metastable zone width determined by the polythermal method. *Crystal Research and Technology*, 44(3), 231–247.
- [7] Sangwal, K., (2009). Novel Approach to Analyze Metastable Zone Width Determined by the Polythermal Method: Physical Interpretation of Various Parameters. *Crystal Growth & Design*, 9(2), 942-950.
- [8] Kıran-Yıldırım B., Sayan, P., & Titiz-Sargut, S. (2014, Eylül). *Kalsiyum Laktatın Metastabil Bölge Genişliği Üzerine Yağ Asitleri Etkisinin İncelenmesi*. A. Aşkın, F. Tümsük, A. Çırtak, B. Karabacakoğlu & C. Aydın Şamdan (Ed.). XI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir (618-619). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği.
- [9] Sangwal, K., (2011). Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute-solvent systems. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 103–109.
- [10] Kashchiev, D., Borissova, A., Hammond, R. B., & Roberts, K. J., (2010). Effect of cooling rate on the critical undercooling for crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 312(5), 698-704.
- [11] Wang L., Feng H., Peng J., Dong N., Li W., & Dong Y., (2015). Solubility, Metastable Zone Width and Nucleation Kinetics of Sodium Dichromate Dihydrate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(1), 185-191.
- [12] Sangwal, K., (2009). Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems. *Journal of Crystal Growth*, 311(16), 4050-4061.
- [13] Qian, Y., Lu, G., Sun, Y., Song, X., & Yu, J., (2014). Metastable zone width of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ during cooling crystallization. *Crystal Research and Technology*, 49(1), 78-83.
- [14] Sangwal, K., (2010). On the effect of impurities on the metastable zone width of phosphoric acid. *Journal of Crystal Growth*, 312(22), 3316-3325.

- [15] Kashchiev, D., Borissova, A., Hammond, R.B., & Roberts, K. J., (2010). Dependence of the Critical Undercooling for Crystallization on the Cooling Rate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (16), 5441-5446.
- [16] Kashchiev D., (2000). *Nucleation: basic theory with applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [17] Mielniczek-Brzóska, E., (2014). Effect of sample volume on the metastable zone width of potassium nitrate aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 401 (1), 271–274.

Diamonyum Hidrojen Fosfatın Akışkan Yataklı Kristalizörde Büyüme ve Çözünme Hızına L-Prolin ve L-Asparajin Amino Asitlerinin Etkisinin İncelenmesi

Investigation of the Effects of L-Proline and L-Asparagine Amino Acids on the Growth and Dissolution Rate of Diammonium Hydrogen Phosphate in Fluidized Bed Crystallizer

Aybala GENÇASLAN¹ , Berçem KIRAN-YILDIRIM¹ , Sibel TİTİZ-SARGUT¹ 

¹Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34722, Kadıköy/İstanbul, TÜRKİYE

Öz

Diamonyum hidrojen fosfat kristallerinin büyüme ve çözünme hızları akışkan yataklı kristalizörde incelenmiştir. Deneyler, saf ortamda ve amino asitlerin farklı derişimlerde kullanıldığı koşullarda yapılmıştır. Amino asit katkısı olarak L-prolin ve L-asparajin kullanılmıştır. Büyüme hızı, aşırı doyunluk seviyelerine göre değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, L-prolin ve L-asparajin varlığında diamonyum hidrojen fosfat kristallerinin büyüme hızlarının saf ortama göre az da olsa bastırıldığı, buna karşılık çözünme hızlarının belirgin bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Difüzyon ve entegrasyon olarak iki direncin kristal büyümesi üzerindeki bağıl etkinliğini değerlendirmek üzere, büyüme hızı verileri kullanılarak Damköhler sayıları ve etkinlik faktörleri hesaplanmıştır. Etkinlik faktörü sonuçlarına göre, hem saf ortamda hem de amino asit katkılı ortamlarda diamonyum hidrojen fosfat kristallerinin büyümesini kontrol eden mekanizmaya difüzyon ve entegrasyon adımlarının birlikte katkı sağladığı görülmüştür. Ancak saf ortamda entegrasyonun biraz daha yüksek etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte amino asitlerin varlığında, difüzyon basamağının etkinliğinin saf ortamdakine göre biraz daha arttığı görülmüştür. Bu artış, L-prolin amino asitinin en yüksek konsantrasyonunda en belirgin şekilde olmuştur. Ayrıca, ışık mikroskopunda çekilen görüntülerden, amino asitlerin varlığında büyüyen diamonyum hidrojen fosfat kristallerinin morfolojisinin saf ortama göre belirgin şekilde değiştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Akışkan yatak kristalizör, Diamonyum hidrojen fosfat, Amino asitler, Etkinlik faktörü, Damköhler sayısı, Difüzyon ve entegrasyon adımları.

Abstract

The growth and dissolution rates of diammonium hydrogen phosphate crystals were investigated in a fluidized bed crystallizer. The experiments were carried out in pure media and in the presence of the amino acids at the different concentration levels. L-proline and L-asparagine amino acids were used as additives. The growth rate was evaluated according to supersaturation levels. The results show that the growth rates of diammonium hydrogen phosphate crystals in the presence of L-proline and L-asparagine are slightly suppressed compared to the pure medium, while dissolution rates are significantly reduced. Damköhler numbers and efficiency factors are calculated by using the growth rate data in order to evaluate the relative effectiveness of diffusion and integration resistances on crystal growth. According to the efficiency factor results, it is revealed that both diffusion and integration steps contributed to the growth controlling mechanism of diammonium hydrogen phosphate crystals in pure media and in the presence of amino acids. But, it is determined that efficiency of integration step is slightly higher than efficiency of diffusion step in the pure media. However, it is found that efficiency of the diffusion step in the presence of amino acids slightly increase in comparison with the pure media. This effect is observed prominently in the highest concentration of L-proline amino acid. In addition, it is seen from images taken in the optical microscope that the morphology of diammonium hydrogen phosphate crystals growing in the presence of amino acids significantly change.

Keywords: Fluidized bed crystallizer, Diammonium hydrogen phosphate, Amino acids, Effectiveness factor, Damköhler number, Diffusion and integration steps.

I.GİRİŞ

Suda çözünebilir amonyum fosfat tuzlarından birisi olan diamonyum hidrojen fosfat (DAP, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), bünyesindeki amonyak ve fosforik asidi kolayca toprağa bırakabilmesi nedeniyle, azot ve fosfor kaynağı gübre olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. DAP, gübre olarak kullanımı haricinde şarap ve bira üretiminde mayanın fermantasyon gücünü arttırmak amacıyla katkı maddesi olarak ve alev geciktirici olarak da kullanılmaktadır [1].

DAP tuzu, % 18 oranında azot ve % 46 oranında fosfor içermektedir. İçerdiği fosforun % 90'ından fazlası suda çözünebilmektedir. Bu nedenle toprağa verildikten sonra gerekli nemi bulduğunda DAP gübresinin içeriğindeki fosfor ve azot, bitkiler için kolayca yararlandıkları besinler olmaktadır [2]. DAP'ın zengin besin içeriğinin yanı sıra gübre olarak tercih edilmesinin bir diğer nedeni ise uygun fiziksel özelliklere (tane boyutu, şekli, döküm yoğunluğu vb.) sahip olduğu durumda senelerce uygun bir depoda topaklaşmadan saklanabilmesidir. Bu da diğer gübrelere kıyasla nakliye, depolama ve işçilik açısından büyük tasarruf sağlayabilmektedir. Bu nedenle üretilen diamonyum hidrojen fosfatın gübre olarak kullanılabilmesi için belirli kriterlere uygun olması gerekmektedir. Uygun fiziksel özelliklere sahip DAP üretimi de, üretim koşullarının, ortam stokiometrisinin ve katkıların etkisi ile yönlendirilebilmektedir. Bilindiği üzere granül halde üretimde, ürün kalitesini belirleyen en önemli fiziksel özelliklerden birisi tane boyut dağılımıdır. Ürün tane dağılımını belirleyen iki mekanizma, nükleasyon ve büyüme hız kademeleridir. Bu iki kademeye bağlı olarak ürün tane dağılımı oluşmaktadır. Dolayısı ile üretim ortamında bulunacak olan katkı maddelerinin ürün fiziksel özelliklerini ve tane dağılımını ne şekilde etkileyeceğini belirleyebilmek için nükleasyon, büyüme ve çözünme hız mekanizmalarının incelenmesi gerekmektedir.

Yapılan bu çalışmada DAP'ın büyüme ve çözünme hızlarına tane boyutunun ve katkı maddesi olarak seçilen prolin ve asparajin amino asitlerinin etkisi 250, 500 ve 1000 ppm amino asit konsantrasyonları için akışkan yataklı kristalizörde incelenmiştir. Kristal büyüme ve çözünme hızı ölçümleri Mullin tarafından geliştirilen diferansiyel yöntemle göre yapılmıştır. Farklı aşırı doymuşluk ve doymamışlıklarda yürütülen bu deneyler sonucunda, diamonyum hidrojen fosfat kristallerinin mikroskop altında fotoğrafları çekilerek, amino asitlerin kristal şekline olan etkisi de ayrıca belirlenmiştir.

Deneylerde katkı maddesi olarak amino asitlerin seçimi, amino asitlerin tarım topraklarında mikrobiyal flora dengesi, iyi bir organik madde mineralizasyonu ve aynı zamanda iyi bir toprak yapısı içinde köklerin gelişmesinde ve

dağılmasında etkin madde olmaları esasına dayanılarak yapılmıştır. Literatürde amino asitlerin bitkisel hormonları ve büyüme düzenleyicileri uyaran ve aktive eden aktivatörler olduğu, çiçek ve meyve ile ilgili hormonların sentezini etkilediği, polen doğurganlığına yardımcı olduğu ve bitkilerde hücre duvarlarını güçlendirdiği belirtilmektedir [3]. Bu çalışma için seçilen asparajin ve prolin amino asitleri, bitkilerde azot birikimini teşvik eden önemli amino asitlerdir. Hücredeki şeker dengesinin ayarlanmasında asparajin önemli rol oynamaktadır [4]. Prolin, gelişen bitki hücrelerinin osmotik hasardan korunmasında birincil işleve sahiptir. Ayrıca bitkilerin gelişimi sırasında sinyal molekülü olarak hareket ederek protein sentezinde düzenleyici işlev yapmaktadır [5]. Proteinlerin temel yapısını oluşturan amino asitlerin insan vücudu için gerekli besin maddeleri arasında olduğu, 20 çeşit temel amino asit arasında 10 amino asit çeşidinin insan vücudu tarafından ihtiyacı karşılayacak düzeyde sentezlenemedikleri için dışarıdan beslenme yolu ile alınmaları gerektiği literatürde verilen bilgiler arasındadır [6]. Dolayısı ile gübre olarak kullanım amaçlı DAP üretiminde katkı maddesi olarak amino asit kullanımı, toprak, bitki ve dolaylı olarak insan ve hayvan sağlığına olumsuz bir etki yapmayacaktır.

II.TEORİ

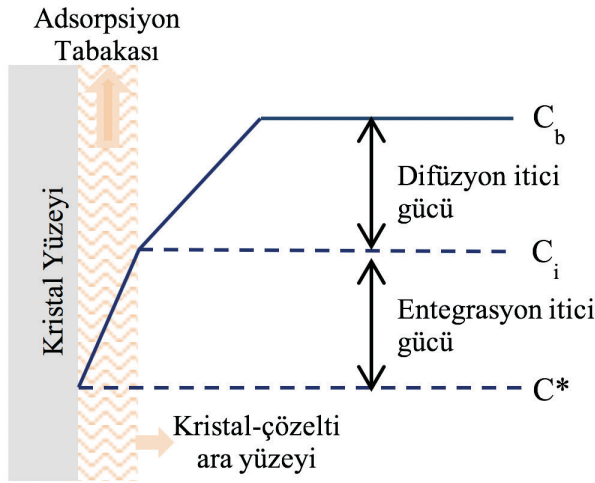
Büyüyen bir kristalin yüzeyinde katı birikiminde difüzyonal proseslerin etkili olduğunu ilk defa öne süren Noyes ve Whitney (1897) tarafından ortaya atılan difüzyon teorileri, Berthoud (1912) ve Valeton (1924) tarafından modifiye edilerek kütle birikiminin iki temel basamakta gerçekleştiği önerilmiştir (Şekil 1). Buna göre ilk basamakta; sıvı fazdan kristal yüzeyine kristal yapı taşlarının (iyonların veya moleküllerin) aktarımı (difüzyon basamağı), ikinci basamakta ise; difüzyon yapı taşlarının kristal yapısına katılması (entegrasyon basamağı) gerçekleşmektedir. Difüzyon ve entegrasyon basamakları farklı konsantrasyon itici güçleri altında oluşurlar ve aşağıda verilen eşitliklerle açıklanır [7]:

$$R_G = k_d (C_b - C_i) \quad (\text{Difüzyon Aşaması}) \quad (1)$$

$$R_G = k_r (C_i - C^*)^f \quad (\text{Entegrasyon Aşaması}) \quad (2)$$

Arayüzey derişimini (C_i) ölçme zorluğu nedeniyle Eşitlik (1) ve (2)'nin pratikte kullanımı zordur. Bu nedenle toplam derişim farkı ($C_b - C^*$) göz önüne alınarak, kristal için toplam büyüme hız eşitliği (Eşitlik (3)) ifade edilmektedir. ($C_b - C^*$) ifadesi, aşırı doymuşluk olarak da adlandırılmaktadır ($=\Delta C$) [8].

$$R_G = k_g (C_b - C^*)^g \quad (\text{Toplam Büyüme Hızı}) \quad (3)$$



Şekil 1. Kristal Yüzeyindeki Konsantrasyon Değişimleri [9]

Eşitlik (1) ve (2)'deki arayüzey derişimleri elimine edilerek tekrar düzenlendiğinde elde edilen Eşitlik (4) kullanılarak toplam büyüme hızı, yüzey entegrasyon derecesi (r) ve hız sabiti (k_r) hesaplanabilmektedir.

$$R_G = k_r \left[(C_b - C^*) \cdot \frac{R_G}{k_d} \right]^r \quad (4)$$

Burada R_G ve $(C_b - C^*)$ değerleri deneysel olarak elde edilirken; k_r , Eşitlik (5) kullanılarak hesaplanır. Genel yaklaşım olarak k_d hesaplanırken, çözünmenin sadece difüzyon kontrollü olduğu ve yüzey olaylarının büyümedeki kadar etkin olmadığı dikkate alınır [10].

$$R_D = k_d (C^* - C_b) \quad (5)$$

Büyüme üzerinde difüzyon veya entegrasyon kontrol derecesinin kantitatif ölçüsü olarak etkinlik faktörü kavramı tanımlanmıştır. Entegrasyon etkinlik faktörü (η_r), Da sayısına bağlı olarak Eşitlik (6) ile ifade edilmektedir. Bu eşitliğe göre, entegrasyon etkinlik faktörünün, 1'e yakın değerlerinde kristal büyümesini kontrol eden adım yüzey entegrasyonu iken; 0'a yakın değerlerinde ise difüzyondur.

$$\eta_r = (1 - \eta_r Da)^r \quad (6)$$

Damköhler sayısı genel anlam olarak, entegrasyonun difüzyona oranı şeklinde ifade edilebilir.

$$Da = \frac{k_r}{k_d} (C_b - C^*)^{r-1} \quad (7)$$

Difüzyon etkinlik faktörü (η_d) de Eşitlik (8)'deki ifadeyle gösterilmektedir.

$$\eta_d = Da(1 - \eta_d)^r \quad (8)$$

III. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Akışkan Yatak Kristalizörde Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemleri

Gerçek kristalizör şartlarına en yakın koşullar altında çalışıldığı için çok fazla tercih edilen akışkan yatak kristalizöründe, kristal büyüme hızı ölçümleri Mullin tarafından geliştirilen iki farklı yöntemle yapılmaktadır. Bunlar, diferansiyel ve entegral yöntemlerdir [7]. Bu çalışmada büyüme ve çözünme hızı ölçümleri diferansiyel yöntemle yapılmıştır.

Diferansiyel yöntemle akışkan yataklı kristalizörde büyüme hızı ölçülürken, sistemde nükleasyonun olmadığı, büyüme hücrelerine konulan ve hücreden alınan kristallerin sayısının aynı olduğu, bütün kristallerin aynı boyuta ve aynı hacim şekli faktörüne sahip olduğu, bütün kristallerin aynı oranda büyüdüğü ve çözündüğü kabul edilmektedir. Yapılan bu kabuller sonucunda, akışkan yatak büyüme hücrelerine konulan N adet kristalin miktarı ve tane boyutu (sırasıyla m_1 ve L_1) ile hücreden alınan N adet kristalin miktarı ve tane boyutu (sırasıyla m_2 ve L_2) değerlendirilerek, kristal büyüme hızı/çözünme hızı Eşitlik (13)'e göre hesaplanır.

$$\text{Büyüme hücrelerine konulan kristal miktarı,} \\ m_1 = \alpha \rho L_1^3 \quad (9)$$

$$\text{Büyüme hücrelerinden alınan kristal miktarı,} \\ m_2 = \alpha \rho L_2^3 \quad (10)$$

olmak üzere,

$$\Delta L = L_2 - L_1 = L_1 \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/3} - 1 \quad (11)$$

Lineer büyüme hızı,

$$G = \frac{\Delta L}{t} \quad (12)$$

$$G = \frac{L_1}{t} \left[\left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (13)$$

biçiminde hesaplanır. Eşitlik (14)'te Lineer büyüme hızı (G) ile toplam kütesel büyüme hızı (R_G) arasındaki ilişki ifade edilmektedir.

$$R_G = 3 \frac{\alpha}{\rho} \rho_c G \quad (14)$$

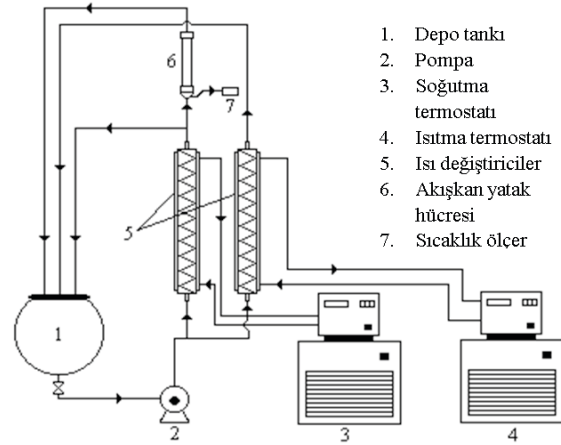
Bu çalışmada Eşitlik 14'te yer alan hacim ve yüzey şekli faktörleri (sırasıyla a ve b) için kristal şeklinin küresel olduğu kabulü yapılmıştır. Küresel partiküller için $a = \pi/6$, $b = \pi$ değerleri alınarak toplam kütle büyüme hızı (R_G) hesaplanmıştır [11].

3.2 Deneysel Sistemi

Çalışmada kullanılan akışkan yataklı kristalizör Şekil 2’de gösterilmektedir. Sistem tamamen camdan yapılmış olup 20 litrelik çözelti depolama tankına sahiptir. Tankta bulunan çözelti santrifüj pompa ile sürekli olarak sistemde döngü halinde tutulmaktadır. Kullanılan akışkanlaştırma hücresi, 200 mm yüksekliğinde ve 12 mm iç çapındadır. Hücre içerisine konulan kristallerde herhangi bir kayıp olmaması için hücrenin alt ve üst kısımları metal elek teli ile kapatılmıştır. Hücre içerisine her deney için $2.5g \pm 10 \text{ mg}$ incelenecek elek fraksiyonuna sahip saf DAP kristalleri konularak, sabit bir akışkanlaştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Deneyler sırasında gerekli aşırı doymunluk, hücreden geçen çözelti sıcaklığının, bir ısı değiştiricisi yardımıyla doymunluk sıcaklığının altına düşürülmesi ile elde edilmiştir. Deneyler sırasında sistemde nükleasyonun oluşmaması için sabit sıcaklıktaki bir termostat yardımıyla tanktaki çözelti sıcaklığının, doymunluk sıcaklığının üstünde tutulması sağlanmıştır. Her bir deney 12 dakika sürdürülmüş ve hücreden geçen çözelti sıcaklığı bir dakikalık aralıklarla $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ hassasiyetli pt100 termo elemanlı sıcaklık ölçer yardımı ile ölçülmüştür. Ölçülen sıcaklıkların ortalaması, kristal büyüme hızı hesaplamalarında esas olarak alınmıştır.

Çözünme deneylerinin yapılması için gerekli olan doymunluk ise, doymunluk sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda çalışılarak sağlanmıştır. Her bir deney sonunda, hücreden alınan kristaller süzölmüş havada kurutulduktan sonra tartılıp, Eşitlik (13)’e göre büyüme ve çözünme hızları hesaplanmıştır.

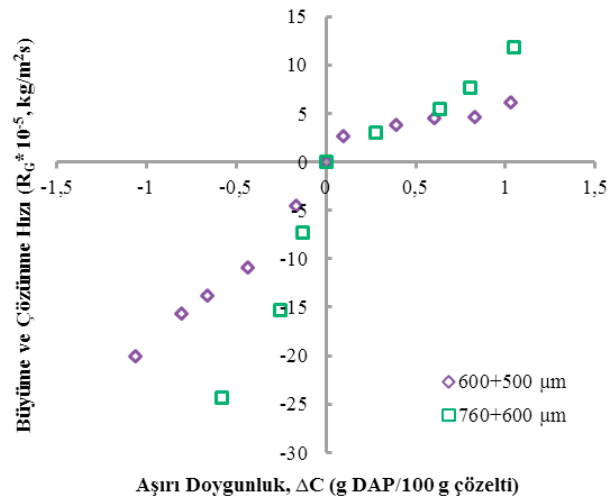
Deneyler saf ortamda ve seçilen aminoasitlerinin (prolin ve asparajin) farklı konsantrasyonlarında (250 ppm, 500 ppm, ve 1000 ppm) yürütülmüştür. Saf ortamda yürütülen deneylerde $-710+600 \text{ }\mu\text{m}$ ile $-600+500 \text{ }\mu\text{m}$ tane boyutları kullanılmıştır. Amino asitlerin DAP’ın büyüme ve çözünme hızına etkisinin incelendiği deneylerde ise tane boyutu olarak $-710+600 \text{ }\mu\text{m}$ seçilmiştir. Ayrıca numunelerin $2.5x$ optik mikroskop görüntüleri Olympus CH20 cihazıyla alınmıştır.



Şekil 2. Deneysel Düzenegi

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneylerde DAP kristallerinin saf ortamda ve farklı konsantrasyonlarda prolin ve asparajin amino asitleri varlığında büyüme ve çözünme hızları ölçülmüştür. Saf ortamda yapılan deneylerde $-710 + 600 \text{ }\mu\text{m}$ ve $-600 + 500 \text{ }\mu\text{m}$ boyutlarındaki DAP kristalleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 3. Saf ortamda $-710+600 \text{ }\mu\text{m}$ ve $-600+500 \text{ }\mu\text{m}$ kristal boyutu için büyüme ve çözünme hızının aşırı doymunluk ile değişimi

Şekil 3’ten de görüldüğü üzere, DAP kristallerinin büyüme hızları boyuta bağlı olarak önemli bir değişim göstermezken; çözünme hızları, tane boyutunun artmasıyla artmaktadır. Genel olarak, tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından, çözünme hızının da artması beklenen bir durumdur. Akışkan ile

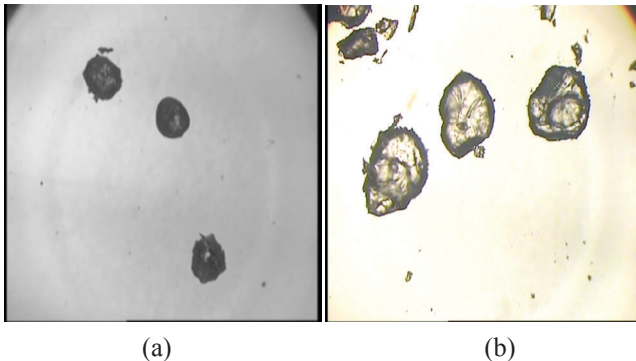
katı taneciklerin temas alanı artacağından, çözünme de daha etkin bir şekilde gerçekleşecektir. Ancak burada çözünme bölgesinde yer alan kristallerin yüzey kalitesinin, çözünme hızlarını etkileyen önemli bir faktör olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Özellikle çözünme hız ölçümlerinde kullanılan kristallerin dış yüzeylerindeki farklılıklar, yüzeylerdeki mevcut girinti ve çıkıntılar, çözünme hızlarını doğrudan etkileyen faktörlerdir.

DAP kristallerinin toplam büyüme hızının aşırı doygunlukla değişimi Eşitlik (3) kullanılarak iki farklı tane boyut aralığı için belirlenmiştir. Elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir. Burada Eşitlik (15), - 600+500 µm boyut aralığı için; Eşitlik (16) ise, - 710 + 600 µm boyut aralığı için elde edilen eşitliklerdir.

$$R_G = 1.04 * 10^{-4} (\Delta C)^{0.40} \quad (15)$$

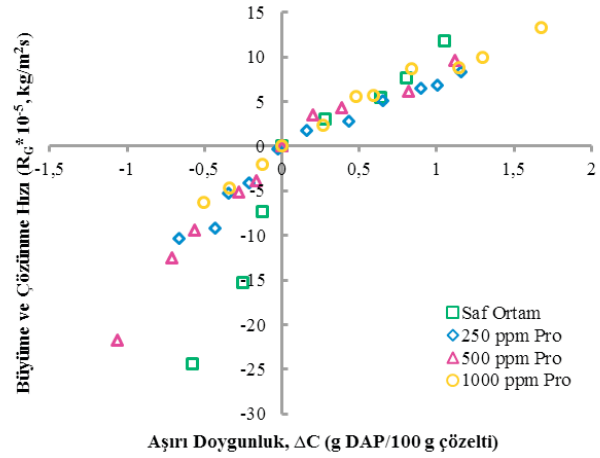
$$R_G = 1.20 * 10^{-4} (\Delta C)^{0.67} \quad (16)$$

Buradan görüldüğü üzere - 600 + 500 µm boyut aralığı için büyüme hızı mertebesi 0.40 iken, - 710 + 600 µm boyut aralığı için ise 0.67 olarak bulunmuştur. Tane boyutu arttıkça büyüme hızı mertebesinin artması, bu tanecikleri akışkanlaştırma için gerekli olan akışkanlaşma hızının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Akışkanlaşma hızının artması da difüzyon tabakasını inceltirerek, bu tane boyutu için (-710 + 600 µm) büyümenin - 600 + 500 µm boyut aralığına göre biraz daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Şekil 4'te deneylerde kullanılan iki farklı tane boyutundaki DAP kristallerinin ışık mikroskobu altında çekilen görüntüleri verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde akışkan yatak kristalizörde saf ortamda büyütülen kristallerin, çok belirgin bir yapıya sahip olmamakla birlikte genel olarak küresel kristaller olduğu, büyük tane boyutuna sahip olan kristallerde hafif çıkıntı yapılarının olduğu görülmektedir. Daha detaylı taramalı elektron mikroskop görüntülerini içeren Gargouri vd. (2014) tarafından yapılan deneysel çalışmada, plot ölçekli kesikli kristalizörde 400-600 rpm karıştırma hızında elde edilen DAP kristallerinin morfolojisinin konik yapıları olduğu rapor edilmiştir [12]. Buradan anlaşıldığı üzere DAP kristallerinin morfolojisi, kristalizör tipi ve işletim koşulları ile ortam bileşiminden çok etkilenmektedir.



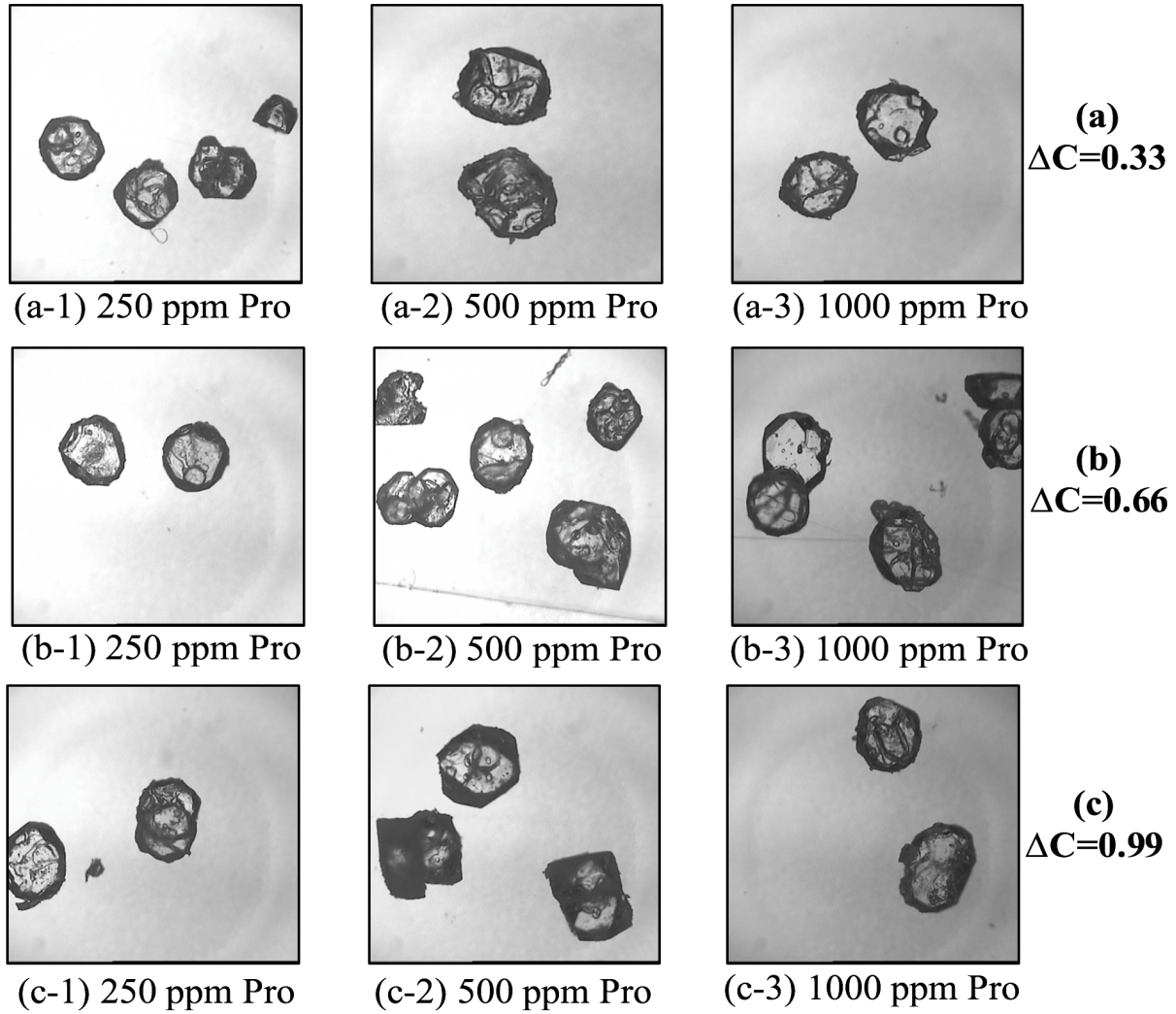
Şekil 4. Deneylerde büyütülen DAP kristalleri (a) - 600+500 µm, (b) - 710+600 µm

Bu çalışmada, önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, DAP kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarına amino asitlerin etkisini incelemek amacıyla prolin ve asparajin amino asitleri kullanılmıştır. Prolinin katkı olarak etkisi, 250, 500 ve 1000 ppm derişimler için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 5'te sunulmuştur.



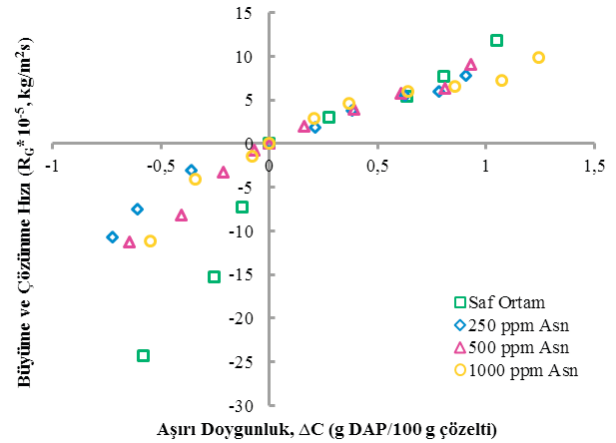
Şekil 5. DAP Çözünme ve Büyüme Hızına Prolin Etkisi

Şekil 5'te verilen toplu sonuçlar incelendiğinde, prolin varlığında DAP kristallerinin büyüme hızının az da olsa bastırıldığı görülmektedir. Burada prolinin derişimi açısından bakıldığında, 250 ppm prolin derişiminde DAP kristallerinin büyüme hızının oldukça bastırılmış olduğu; ancak prolin derişiminin artmasıyla bu eğilimin azalmış ve tekrar saf ortamdaki büyüme hızına yaklaşmış olduğu belirlenmiştir. Aşırı doygunluk oranı yüksek olduğunda tüm prolin derişimlerinde, büyümenin saf ortama göre daha yüksek oranda bastırıldığı görülmüştür. Çözünme hızı açısından prolinin etkisinin daha belirgin olduğu saptanmıştır. Prolin varlığında çözünme hızının, saf ortama göre oldukça fazla azaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanında, Şekil 5'ten bu azalmanın prolinin konsantrasyonuna çok fazla bağlı olmadığı görülmektedir. Prolin varlığında büyütülen DAP kristallerinin ışık mikroskobu altında çekilmiş fotoğrafları Şekil 6'da verilmiştir. Buradan prolin varlığında büyütülmüş kristallerin saf ortama göre daha küresel hale geldiği, saf ortamda büyütülen kristallerde mevcut olan deformasyonların kaybolduğu görülmektedir. Şekil 6'dan görüldüğü üzere prolin derişimi arttıkça keskin kenarlı yüzeyler ve kristal yüzeylerinde yüzey nükleasyonu sonucu oluşabilecek bir takım birikimler ortaya çıkmaktadır. Bu durum ise büyüme hızında az da olsa artış olarak sonuçlara yansımıştır.



Şekil 6. Prolin varlığında büyüyen DAP kristallerinin farklı aşırı doymuluklarda ışık mikroskobu görüntüleri

Asparajın amino asidi varlığında yapılan deneylere ait büyüme ve çözünme hızı sonuçları toplu olarak Şekil 7’de gösterilmektedir. Toplu sonuçlardan görüldüğü üzere asparajın varlığında da büyüme hızı saf ortama göre biraz bastırılmış; çözünme hızı ise yine incelenen tüm asparajın derişimlerinde saf ortama göre belirgin bir şekilde azalmıştır. Şekil 7’den, düşük aşırı doymuluklarda büyüme hızının asparajın konsantrasyonundan bağımsız olduğu, ancak yüksek aşırı doymuluklarda asparajın derişiminin artmasıyla büyüme hızındaki bastırılma eğiliminin de arttığı görülmektedir. Çözünme hızındaki değişimler incelendiğinde, prolin varlığında olduğu gibi asparajın varlığında da çözünme hızının saf ortama göre önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır. Ancak burada prolinden farklı olarak asparajın derişiminin artmasının, özellikle yüksek aşırı doymamışlıklarda, DAP çözünürlüğünü de arttırdığı tespit edilmiştir.

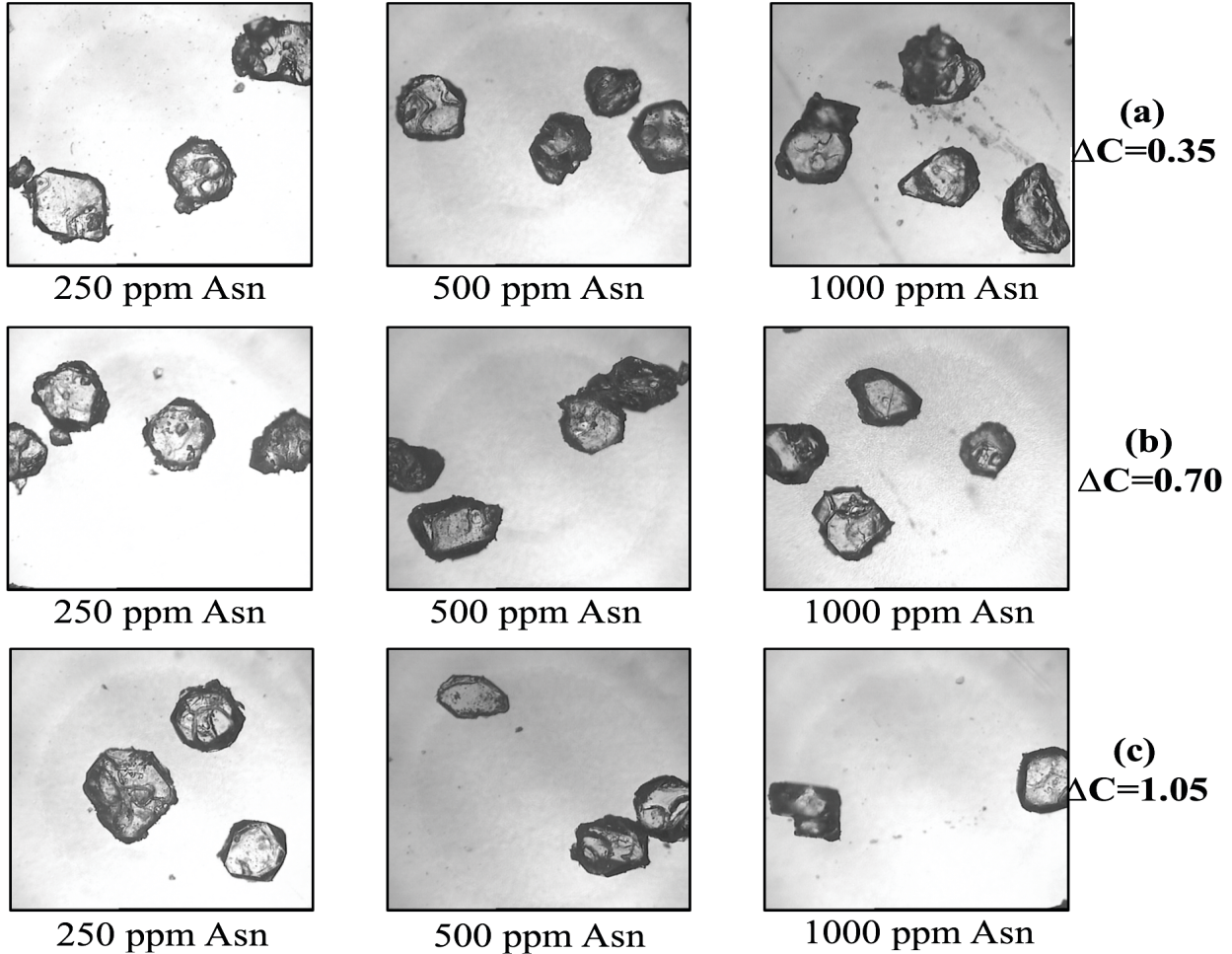


Şekil 7. DAP Çözünme ve Büyüme Hızına Asparajın Etkisi

Asparajin varlığında elde edilen DAP kristallerinin ışık mikroskobundaki görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Buradaki mikroskop görüntüleri incelendiğinde, asparajin varlığında büyüyen kristallerde prolin varlığında büyütülen kristallere göre, belirli noktalardan büyümenin daha fazla olduğu, ana gövdeden büyüyen ve keskin kenarlara sahip olan yüzeylerin etkin bir şekilde arttığı görülmüştür. Asparajin, yapısal olarak polar yan grubunun etkisiyle proline göre daha yüzey aktif bir amino asit olduğundan bu durum beklenen bir durumdur. Bunun sonucunda 250 ppm amino asit katkı ortamında, tüm aşırı doygunluk oranlarında asparajin varlığında büyüme hızlarının prolin varlığındakilere göre daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur. Bunun yanında, 500 ppm ve 1000 ppm amino asit derişimlerinde düşük aşırı doygunluklarda, iki amino asit varlığında da büyüme hızları birbirine yakın değerlerde ölçülmüştür. Ancak yüksek aşırı doygunluklarda 500 ppm için asparajin varlığında kristal büyüme hızlarının prolin varlığındakilere göre biraz daha yüksek olduğu; 1000 ppm için ise durumun tam tersine döndüğü, yani prolin varlığında kristal büyüme hızlarının asparajin varlığındakilere göre daha yüksek olduğu tespit

edilmiştir. Bunun nedeni olarak, yüksek amino asit derişimlerinde aktif yan zinciri sayesinde asparajinin, DAP kristallerinin yüzeyindeki tüm aktif büyüme bölgelerini doldurduktan sonra, çözelti içerisinde kendisi gibi polar moleküllerle (H_2O vb.) etkileşime girmesi ve sonuçta kristallerin büyümesini önemli ölçüde baskılaması şeklinde önerilebilir. Prolinin yan zinciri apolar ve hidrofob olduğu için H_2O molekülleri ile asparajin gibi bir etkileşime girmeyeceğinden, prolinin yüksek derişimlerinde DAP kristallerinin yüzeyine toplanma eğilimi beklenmektedir.

Literatürde doğrudan DAP kristallerinin üzerinde amino asitlerin etkisini inceleyen bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte, genel olarak inorganik tuzların kristalizasyonuna amino asitlerin morfolojik etkisinin, kristal yapıyı daha kararlı hale getirme ve morfolojiyi düzenleme şeklinde olduğu pek çok çalışmada ortaya konulmuştur. Örneğin Li Yao vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) kristallerine aspartik asit ve arjinin amino asitlerinin etkisi incelenmiş ve burada saf kalsiyum karbonat kristallerinin amino asitlerin varlığında daha kompakt ve kararlı yapılara dönüştüğü ortaya konulmuştur [13].



Şekil 8. Asparajin varlığında büyüyen DAP kristallerinin farklı aşırı doygunluklarda ışık mikroskobu görüntüleri

Difüzyon hız sabiti (k_D), hem saf ortam hem de amino asit katkılı ortamlar için Eşitlik (5) kullanılarak hesaplanmıştır. Entegrasyon hız sabiti (k_r) ve entegrasyon derecesi (r) parametreleri Eşitlik (4)'e, deneysel verilere göre eğri uydurma yöntemi uygulanarak Matlab'de saptanmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'den görüldüğü üzere amino asit varlığında, DAP kristalleri için hem difüzyon hem de entegrasyon hız sabiti genel olarak azalmaktadır. Bunun yanında yüzey entegrasyonunun aşırı doygunluğa bağlılığının bir göstergesi olan entegrasyon derecesinin de amino asit varlığında, genel olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 1. Difüzyon ve entegrasyon hız parametreleri

	Derişim (ppm)	k_D ($\cdot 10^{-4}$, kg/m ² s)	k_r ($\cdot 10^{-4}$, m/s)	r
Saf Ortam	0	4.42	2.14	0.91
	250	2.00	1.27	0.88
Prolin	500	1.97	1.53	0.54
	1000	1.40	2.22	0.45
Asparajin	250	2.53	1.61	0.94
	500	2.31	1.62	0.67
	1000	2.48	1.66	0.65

Kristal büyümesine difüzyon ve yüzey entegrasyonu basamaklarının etkisini nicel olarak ortaya koymak üzere önceki bölümlerde açıklanan etkinlik faktörü kullanılmıştır. Nicel anlamları açısından Da değeri büyük olduğunda, büyüme difüzyon kontrollü olmaktadır ve entegrasyon etkinlik faktörü (η_r) 0'a yaklaşmaktadır. Tam tersi Da değeri küçük olduğunda, η_r 1'e yaklaşmaktadır ve büyüme entegrasyon adımı tarafından kontrol edilmektedir. Saf ortamda ve amino asit katkılı ortamlarda DAP kristallerinin büyümesi için Da ve η_r değerleri farklı aşırı doygunluk seviyelerine göre hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 2 ve Tablo 3'te sunulmuştur. Buradaki entegrasyon etkinlik faktörü (η_r) değerlerinden, tek bir adımın kristal büyümesini kontrolünden söz etmek mümkün değildir. DAP kristallerinin hem saf ortamda hem de amino asit katkılı ortamlarda büyümesini kontrol eden mekanizmaya difüzyon ve entegrasyon adımlarının etki ettiği görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan, her iki amino asit varlığında da büyümenin saf ortama göre baskılandığı saptanmıştır. Saf ortamda DAP kristallerinin büyümesinde hız kontrol

Tablo 2. Saf Ortamda ve prolin varlığında DAP kristallerinin büyümesi için Da ve η_r değerlerinin aşırı doygunlukla değişimi

SAF			250 ppm			500 ppm			1000 ppm		
ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r	ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r	ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r	ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r
1.075	0.482	0.692	1.139	0.626	0.639	1.209	0.713	0.692	1.226	1.418	0.532
0.832	0.493	0.687	0.894	0.645	0.632	0.91	0.813	0.66	0.922	1.659	0.483
0.661	0.503	0.682	0.4	0.713	0.608	0.482	1.089	0.582	0.678	1.964	0.431
0.303	0.54	0.666	0.244	0.759	0.593	0.29	1.375	0.515	0.35	2.828	0.325

Tablo 3. Saf Ortamda ve asparajin varlığında DAP kristallerinin büyümesi için Da ve η_r değerlerinin aşırı doygunlukla değişimi

SAF			250 ppm			500 ppm			1000 ppm		
ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r	ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r	ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r	ΔC (g/100 g çöz.)	Da	η_r
1.075	0.482	0.692	1.204	0.629	0.625	1.143	0.672	0.67	1.176	0.63	0.69
0.832	0.493	0.687	0.715	0.649	0.618	0.823	0.749	0.644	0.743	0.741	0.652
0.661	0.503	0.682	0.473	0.666	0.612	0.606	0.829	0.618	0.469	0.87	0.611
0.303	0.54	0.666	0.245	0.692	0.602	0.086	0.096	0.930	0.086	0.110	0.931

mekanizmasında hem entegrasyonun hem de difüzyonun etkisinin olduğu; ancak entegrasyonun difüzyonuna göre biraz daha yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4). Prolin varlığında DAP kristalleri büyürken, prolin derişiminin artmasıyla difüzyon etkisinin de artmaya başladığı ve yüksek prolin derişiminde saf ortama göre durumun tersine döndüğü, artık difüzyon adımının daha etkin olmaya başladığı saptanmıştır. Bununla yanında entegrasyon etkisinin, azalarak da olsa devam ettiği belirlenmiştir. Asparajin varlığında DAP kristalleri büyürken, difüzyon etkinliğinin biraz arttığı tespit edilmiş, ancak bu artış sonucunda hem difüzyon hem de entegrasyon adımlarının büyüme üzerinde etkinlik oranı neredeyse eşit hale gelmiştir. Ayrıca bu etki, tüm asparajin derişimlerinde yaklaşık olarak

aynı kalmıştır. Sonuç olarak, amino asitlerin varlığında yüzey entegrasyonunun biraz daha kolaylaştığı ve özellikle prolinin yüksek derişiminde difüzyon adımının etkinliğinin belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.

Tablo 4. Difüzyon ve yüzey entegrasyonu adımlarının DAP kristallerinin büyümesine katılım yüzdesi

Katkı (ppm)	Prolin		Asparajin	
	% Ent.	% Dif.	% Ent.	% Dif.
0	64.2	35.8	64.2	35.8
250	59.4	40.6	60.3	39.7
500	50.8	49.2	54.4	45.6
1000	34.8	65.2	55.6	44.4

3.1.Sonuç ve Değerlendirmeler

Prolin ve asparajin amino asitlerinin DAP kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarına etkisinin incelendiği bu çalışmada, büyüme hızlarının incelenen amino asitler varlığında az da olsa bastırıldığı görülmüştür. Büyüme hız mertebeleri ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Büyüme hızı kullanılarak, difüzyon ve yüzey entegrasyonu basamaklarının etkinliklerini, karşılaştırmalı olarak ortaya koyabilmek için etkinlik faktörleri hesaplanmıştır. Etkinlik faktörü sonuçlarına göre, saf ortamda ve amino asit içeren ortamlarda DAP kristallerinin büyüme hızının kontrol mekanizmasını difüzyon ve yüzey entegrasyonu basamaklarının etkilediği açıkça görülmektedir. Prolinin yüksek derişimi haricinde, yüzey entegrasyonunun biraz daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Burada katkı maddeleri varlığında, DAP kristallerinin büyüme hızı üzerinde difüzyon etkinliğinin arttığı ve bu etkinin en belirgin olarak Prolin amino asitinin yüksek konsantrasyonunda olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, prolin ve asparajin amino asitlerinin DAP kristallerinin çözünme hızlarına önemli derecede etkisinin olduğu saptanmıştır. Öyle ki her iki amino asit için de incelenen tüm durumlarda, DAP kristallerinin çözünme hızı saf ortama göre belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu etkinin, kontrollü ve yavaş salımlı gübre üretiminde dikkate alınabilecek nitelikte olduğu düşünülmektedir. Amino asitlerin katkısıyla DAP kristallerinin büyümesini ve çözünmesini kontrol etmek suretiyle, istenen ürün spesifikasyonlarının sağlanması dikkat çekici bir alternatif olarak görülmektedir.

Ayrıca, ışık mikroskopu altında çekilen fotoğraflar göstermiştir ki, amino asitler varlığında büyütülen DAP kristallerinin morfolojisi saf ortama göre belirgin şekilde değişmiştir. Bu amino asitlerin varlığında büyüyen kristallerin, saf ortama göre çok daha düzgün ve keskin yüzeylere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kristalizasyon proseslerinde kristal şeklinin, ürünün mekanik mukavemeti, döküm yoğunluğu ve kekleşme gibi kristal ürünün kalitesini belirleyen özelliklerini etkilediği düşünülürse, gübre amaçlı kullanılacak DAP üretiminde amino asitlerin kullanımının olumlu etki yapacağı açıktır. Ancak bunun için kristallerin dayanıklılığının da tespit edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Toy, A. D. F., The Chemistry of Phosphorus, Pergamon Press, New York, 1973.
- [2] Gübrelerin Sınıflandırılması, http://www.tarimkutuphanesi.com/GUBRELERIN_SINIFLANDIRILMASI_00276, (Aralık 2018).
- [3] Nurcebi, A., 8 Temel Aminoasit, Türkiye <https://aminoasitblog.wordpress.com/2015/02/17/8-temel-amino-asit/>, (Mart 2015).
- [4] Olgun, M., Başçıftci Z.B., Ayter, N.G., Turan, M., Aydın, D., Şaban, Z., Sönmez, A.C., Koyuncu, O. (2016). Potasyum İyodür Uygulamasının Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi** 11 (2):46-60.
- [5] Wang, G., Zhang, J., Wang, G., Fan, X., Sun, X., Qin, H., Xu, N., Zhong, M., Qiao, Z., Tang, Y. and Song, R. (2014). Proline responding1 Plays a Critical Role in Regulating General Protein Synthesis and the Cell Cycle in Maize, **The Plant Cell**, Vol. 26: 2582–2600.
- [6] Robert K. Murray, Daryl K. Granner, Peter A. Mayes, Victor W. Rodwell. Harper's Biochemistry, Mc Graw Hill, USA, 2000.
- [7] Mullin, J.W., (2001). Crystallization, 4th Ed., Butterworth Heinmann, Oxford, p 225-228.
- [8] Al-Jibbouri, S. And Ulrich, J. (2001). The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crystallizer, **Journal of Crystal Growth**, 234 (2002) 237–246.
- [9] Titiz-Sargut, S. (1997). Sodyum Perborat Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [10] Al-Jibbouri, S. (2002). Effects of Additives in Solution Crystallization, PhD Thesis, Martin Luther University, Merseburg, Germany.
- [11] Badem, G. (2004). Potasyum Perborat Oktahidratın Kristal Büyüme ve Çözünme Hızlarının Akışkan Yataklı Ölçüm Sisteminde İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [12] Gargouri, M., Chtara, C., Sharrock, P., Nzihou, A., El Feki, H.(2014). Purification of an Industrial Fertilizer (Diammonium Phosphate) Using Design of Experiments, **International Journal of Materials Engineering**, 4(6): 185-191.
- [13] Li-Yao, C., Qi, C.-X., Zhu, J.-M., Xu, A.-H. (2010). Unusual Morphology of Calcium Carbonate Controlled By Amino Acids in Agarose Gel, **J. Chil. Chem. Soc**, 55 (2), 270-273.

SİMGELER

- C^* : Doymunluk derişimi (kg/m^3)
 C^b : Yığın Derişimi (kg/m^3)
 C_i : Arayüzey derişimi (kg/m^3)
 ΔC : Aşın doymunluk ($\frac{\text{g}_{\text{kati}}}{100\text{g}_{\text{çöz}}}$)
 D_a : Damköhler sayısı (Boyutsuz)
 G : Toplam lineer büyüme hızı (m/sn)
 g : Büyüme hız derecesi (Boyutsuz)
 k_d : Difüzyon kütle transfer katsayısı ya da çözünme hız sabiti (m/sn)
 k_G : Toplam büyüme hız sabiti ($(\text{kg/m}^2\text{s})(\text{kg/m}^3_{\text{çöz}})^{-g}$)
 k_r : Büyüme entegrasyon hız sabiti ya da yüzey tepkimesi hız sabiti ($(\text{kg/m}^2\text{s})(\text{kg/m}^3_{\text{çöz}})^{-r}$)
 L_1 : Başlangıç kristal boyu (m)
 L_2 : Son kristal boyu (m)

- m_1 : Başlangıç kristal ağırlığı (g)
 m_2 : Son kristal ağırlığı (g)
 R_D : Çözünme hızı (kg/m²s)
 R_G : Toplam kütle büyüme hızı (kg/m²s)
 r : Entegrasyon (yüzey tepkimesi) prosesinin derecesi (boyutsuz)
 t : zaman (sn)
 r_L : Çözelti yoğunluğu (kg/m³)
 r_C : Kristal yoğunluğu (kg/m³)
 a : Hacim Şekil faktörü
 b : Yüzey Şekil faktörü
 η_d : kristal büyümesi için difüzyon etkinlik faktörü
 η_r : kristal büyümesi için yüzey entegrasyonu etkinlik faktörü

Farklı Soğutucu Akışkanların Kullanıldığı Kanatlı Borulu Bir Evaporatörün Matematiksel Modeli

Mathematical Modeling of a Finned-Tube Evaporator for Different Refrigerants

Ebru MANÇUHAN¹ , Tutku MUTLU² , Berçem KIRAN-YILDIRIM¹ , Sibel TİTİZ-SARGUT¹ 

¹ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

² Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 41400, Kocaeli, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, farklı soğutucu akışkanlar ve yüzey tiplerinin kullanıldığı kompakt ısı değiştiricisinin bir evaporatör olarak kullanıldığı durum için matematiksel modeli yapılmıştır. Matematiksel model, EES (Engineering Equation Solver) yazılımı kullanılarak hazırlanmıştır. Model farklı evaporatör yüzey tiplerinde (8.03/8T ve CF-7.0-5/8J), bir doğal (R290) üç sentetik (R410A, R134a, R404A) soğutucu akışkan kullanıldığında soğutma kapasitesi 1275 W için çalışma parametrelerini (kütleli debi, sıcaklık, basınç) tahmin edebilmektedir. Seçilen soğutucu akışkanların (hidro-floro karbon olan R134a, R404A, R410A ve hidrokarbon R290) küresel ısınma etkisi (GWP) değerleri karşılaştırılarak çevreye olan etkileri belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen model aynı soğutma kapasitesi için farklı soğutucu akışkan ve yüzey tiplerinde evaporatörün buharlaşma (iki fazlı bölge) ile kızgın gaz bölgelerine giren-çıkan havanın sıcaklıklarını, ısı taşınım katsayılarını, toplam ısı taşınım katsayılarını ve ısı transfer hızını tahmin edilebilmektedir. Değişen kütle akısı değerlerinde (50-500 kg/m².s), en yüksek ısı taşınım katsayısı iki faz bölgesinde R290 için hesaplanmıştır. Tüm soğutucu akışkanlar karşılaştırıldığında R290'nın diğer sentetik akışkanlara göre daha düşük kütle akısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Model sonuçları ve soğutucu akışkanların çevreye olan etkileri göz önünde bulundurulduğunda, R290'nın soğutma sistemlerinde tercih edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Evaporatör, Kompakt ısı değiştiricisi, Soğutma sistemi, Soğutucu akışkan

Abstract

In this study, various finned tube heat exchangers have been modeled as an evaporator of in which different refrigerants are used. Mathematical model was improved using EES (Engineering Equation Solver) software. The model has been developed which can predict the variable operating parameters (mass flow rate, temperature, pressure) in the compact heat exchanger used as evaporator with two surface types (8.03 / 8T and CF-7.0-5 / 8J) using a natural (R290) and three synthetic refrigerants (R410A, R134a, R404A) for the refrigeration capacity of 1275 W. In addition, the effects of selected refrigerants (R134a, R404A, R410A into hydro-fluoro carbon group and R290 into hydrocarbon group) on the environment were investigated comparing the global warming potential (GWP) values. The proposed model can estimate the inlet and outlet temperatures of air in two different regions (evaporation and superheated gas) of the evaporator, heat convection coefficients, and total heat transfer coefficients and heat transfer rate of all refrigerants for the same refrigeration capacity. The highest heat transfer coefficient in the evaporation zone was calculated for R290 in the range of 50-500 kg/m².s mass flux values. R290 has a lower mass flux compared with all other synthetic refrigerants. Considering the results and environmental effects of refrigerants, it was determined that R290 could be preferred in refrigeration system applications.

Keywords: Evaporator, Compact heat exchanger, Refrigeration system, Refrigerant.

1.GİRİŞ

Mühendislik uygulamalarının en önemli ve en çok karşılaşılan işlemlerinden birisi, farklı sıcaklıklardaki iki veya daha fazla akışkan arasındaki ısı değişimidir. Bu değişimin yapıldığı cihazlar ısı değiştirici olarak adlandırılır. Pratikte çeşitli yerlerde kullanılan

ısı değiştiriciler kullanım amaçlarına göre değişik konstrüksiyonlarda, kapasitelerde, boyutlarda ve tiplerde olabilmektedirler [1]. Endüstride en sık karşılaşılan ısı değiştirici tipi kompakt ısı değiştiricilerdir. Kompakt ısı değiştiriciler birim hacim başına çok daha geniş ısı transfer alanları elde edebilmek için özel olarak tasarlanmışlardır. En önemli özellikleri küçük bir hacim içerisinde yüksek ısı transfer hızı sağlamalarıdır. Çok kanatlı, borulu veya levhalı olan kompakt ısı değiştiriciler genellikle ısı taşınım katsayısının küçük ve en az bir akışkanın gaz olduğu durumlarda kullanılmaktadırlar. Kompakt ısı değiştiricilerde ısı transfer hızı artarken boyut, ağırlık ve kullanılan soğutucu akışkan miktarının azaltılması gibi avantajlar sağlanmaktadır [2].

Isı değiştiricilerinin yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de soğutma uygulamalarıdır. Sanayileşmiş ülkelerde enerji tüketiminin yaklaşık %15'i günümüzde soğutma uygulamalarına bağlanmaktadır. Bu nedenle, soğutma sistemi performanslarının iyileştirilmesi, rasyonel enerji kullanımı bağlamında temel bir konudur [3]. Bu nedenle soğutma sistemlerinin modellenmesi yaklaşık son elli yıldır gündemde olan bir konudur. Soğutma sistemlerinde kullanılan ısı değiştiricilerin davranışlarını karakterize eden birçok model geliştirilmiştir.

Getu ve Bansal tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli ampirik korelasyonlardan elde edilen ısı transfer katsayıları baz alınarak düşük sıcaklıktaki süpermarket soğutucularının evaporatörleri için bir matematiksel model geliştirilmiştir. Geliştirilen bu model, kanatçık borulu evaporatördeki buzlanmanın soğutucu performansına etkilerini tahmin etmeye olanak sağlamaktadır [4]. Horton tarafından yapılan bir başka model çalışmasında ise süpermarket soğutma uygulamalarında ikincil döngülü soğutma sistemlerinin uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmada soğutma sistemi komponentlerinden evaporator ve kondanserin kanatlı borulu, hava soğutmalı ısı eşanjörlerinin performansını tahmin etmek için geliştirilmiş ve her bir komponentin sayısal modeli yapılmıştır. Geliştirilen modelin orta sıcaklık (-5, -10, -15°C) ve düşük sıcaklık uygulamalarını (-20°C, -30°C) simüle edebildiği belirtilmiştir [5]. Gövde-borulu bir kondanserin ısı transfer performansını tahmin edebilmek için matematiksel bir model Tassou ve Green tarafından geliştirilmiştir. Model ısı değiştiricisinin geometrik karakteristikleri, akış koşulları, akışkanların giriş sıcaklıklarına göre kızgın, yoğunlaşma ve aşırı soğuma bölgeleri kesrini, ısı transfer katsayılarını, çekilen toplam ısıyı, akışkanın çıkış sıcaklıklarını tahmin edebilecek şekilde geliştirilmiş ve ısı değiştiricisi analizinde ϵ -NTU yöntemini kullanılmıştır. Farklı çalışma koşulları için elde edilen model tahminleri tipik bir kondanserden ölçülen verilerle test edilerek doğrulanmıştır [6]. Zabet I. vd. tarafından yapılan bir çalışmada evaporatör olarak kullanılan farklı yüzey tipinde kanat borulu ısı değiştiriciler için matematiksel bir model geliştirilmiş ve bu

model çalışmasında soğutucu akışkan olarak R152a, R404A, R407C, R410A, R507A ve R744 (CO₂) kullanılırken diğer tarafta akışkan olarak hava seçilmiştir. Geliştirilen model ile soğutucu akışkan tarafında sistem kapasitesi, toplam ve yerel ısı taşınım katsayıları, Reynolds sayısı, Nusselt sayısı, akışkan hızı, Prandtl sayısı, Colburn faktörü, sürtünme faktörü ve basınç düşümü parametreleri tahmin edilmiştir. [7].

Liu M. ve Liang S. Y, nemli bir ortamda soğutma sistemlerinde kullanılan kanatlı borulu evaporatörler için soğutucunun akış karakteristiğini ve evaporatördeki hava sıcaklığının dağılımını simüle edebilen bir model geliştirmişlerdir. Ayrıca buharlaştırıcı sıcaklığı ve bağıl nem gibi bazı parametrelerin evaporatörün performansına etkilerini araştırmışlar ve bağıl nemin herhangi bir soğutma sisteminde gerçekten önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir [8].

Soğutma sistemlerinde hava ile soğutucu akışkan arasında ısı transferini sağlamak için kondanser ve/veya evaporatör olarak en çok tercih edilen ısı değiştirici tipi, kanat borulu kompakt ısı değiştiricileridir. Soğutma sistemleri tasarımında gerekli zaman ve maliyetin azaltılması, yeni çalışma koşullarına kolayca uyum sağlayabilen modeller ile mümkün olabilmektedir. Bu amaçla, bu çalışmada evaporatör olarak kullanılan kompakt bir ısı değiştiricisinde (yüzey tipi 8.03/8T ve CF-7.0-5/8J) bir doğal (R290) ve üç sentetik (R410A, R134a, R404A) soğutucu akışkan kullanılarak soğutma kapasitesi 1275 W için çalışma parametrelerini (kütleli debi, sıcaklık, basınç) tahmin edebilen bir model geliştirilmiştir. Önerilen model ile aynı soğutma kapasitesi için farklı soğutucu akışkan ve yüzeyler kullanıldığı durumlarda evaporatör iki faz ile kızgın gaz bölgesine giren-çıkan hava sıcaklıkları, ısı taşınım katsayıları, toplam ısı transfer katsayıları ve ısı transferini tahmin edilebilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca istenilen soğutma kapasitesi ve soğutucu akışkan için evaporatörlerde hangi yüzey tipinin tercih edilmesi gerektiği belirlenebilecektir.

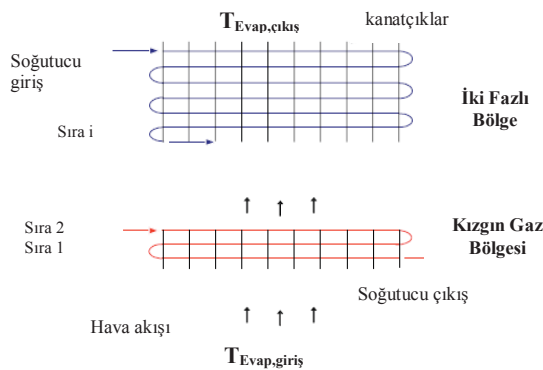
II. EVAPORATÖR ANALİZİ

Bu çalışmada evaporatör (kanat borulu ısı değiştiricisi), hava soğutmalı, karşıt akışlı bir ısı değiştiricisi olarak modellenmiştir. Matematiksel model, EES (Engineering Equation Solver) yazılımı kullanılarak hazırlanmış, modelde transfer olan ısı miktarı ve ısı taşınım katsayılarının hesaplanması için literatürde mevcut korelasyonlar kullanılmıştır [9,4]. Modelde evaporatöre giren-çıkan akışkanların sıcaklık değerleri ortalama logaritmik sıcaklık farkı (LMTD) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Evaporatör modelinde Şekil 1'de görüldüğü gibi kızgın gaz ve iki fazlı bölge olarak iki farklı ısı geçiş bölgesi mevcuttur. Bu bölgelerin oranları ve sıcaklık dağılımı akışkanların akış ve yüzey tipine bağlı olarak değişmektedir. Sayısal model için yapılan kabuller şöyle sıralanabilir;

- Kararlı hal koşulları kabul edilmiştir.
- Hava tarafı ısı taşınım katsayısı $h_a = 100 \text{ W/m}^2\text{K}$ olarak sabit alınmıştır. [4]
- Soğutucu akışkan tarafında basınç düşüşü ihmal edilmiştir.
- Evaporatör ısı kaybı veya ısı kazancı ihmal edilmiştir.
- Evaporatör boru sıra sayısı ve boru uzunluğu sabit kabul edilmiştir.
- Soğutucu akışkanın evaporatör girişinde iki fazlı karışım, evaporatör çıkışında ise kızgın gaz olduğu kabul edilmiştir.
- Evaporatörde kızgın gaz ($F=0,2$) ve iki fazlı bölge ($F=0,8$) kesirleri kabul edilmiştir.

2.1 Sayısal Model Çözümü İçin Girdiler

Model çözümünde soğutucu akışkan ve hava için esas alınan giriş koşulları Tablo 1’de verilmiştir. Evaporatörün bulunduğu ortama giren havanın giriş sıcaklığı, basıncı ve hacimsel debisi sırasıyla 20°C , 100 kPa ve $0.031 \text{ m}^3/\text{s}$ olarak seçilmiştir. Tüm akışkanların evaporatöre giriş sıcaklıkları $-18,5^\circ\text{C}$ olarak kabul edildiğinde, bu sıcaklıktaki akışkanların farklı fiziksel özelliklerinden dolayı EES kullanılarak hesaplanan giriş basınçları Tablo 1’de verilmiştir. Soğutucu akışkana evaporatör kızgın buhar bölgesinde bir miktar ısı verilerek kompresöre -10°C ’de (sıcaklık farkı $\Delta T=8,5^\circ\text{C}$ olacak şekilde) girdiği kabul edilmiştir. Tablo 1’de görüldüğü gibi sabit evaporatör kapasitesi (1275 W) için, dört farklı akışkanın kütleli debileri hesaplanmıştır. En düşük kütleli debi R290 ($0,0039 \text{ kg/s}$) en yüksek kütleli debi ise R404A ($0,0085 \text{ kg/s}$) için EES yazılımından hesaplanmıştır. R290’nın buharlaşma gizli ısı değeri buharlaşma sıcaklığı 283 K için $425,4 \text{ kJ/kg}$ ’dır ve bu çalışmada seçilen alternatif akışkanlara göre daha büyüktür (Tablo 4). Aynı soğutma kapasitesi için soğutucu akışkanın sahip olduğu buharlaşma gizli ısı ne kadar yüksek olursa sistemde dolaşan kütleli debi o kadar az olmakta dolayısıyla kompresör tarafından harcanan enerji azalmaktadır.



Şekil 1. Tipik bir evaporatörde iki fazlı ve kızgın gaz bölgelerinin şematik gösterimi

Tablo 1. Modelde soğutucu akışkan ve hava için kullanılan veriler

	Soğutucu tarafı				Hava tarafı
	R134a	R404A	R410A	R290	
Giriş Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	-18,5				20
Çıkış Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	-10				-10
Giriş Basıncı (kPa)	140	320,5	422,6	258	100
Kütleli Debi (kg/s) \dot{m}_R	0,0073	0,0085	0,0063	0,00388	-
Hacimsel Debi (m^3/s) \dot{V}_{air}	-				0,031
Evaporatör Kapasitesi (W)	1275 W				

Evaporatör olarak modellenecek ısı değiştiricisi yüzey tipleri 8.0-3/8T ve CF-7.0-5/8J olarak seçilmiş ve boru malzemesi bakır, boru tipi ise dairesel kanatçıklı boru olarak esas alınmıştır. Her iki yüzey tipindeki ısı değiştiricilerin boru uzunluğu $L=0,06 \text{ m}$, boru sıra sayısı, $N_{t,row} = 10$, boru kolon sayısı, $N_{t,col} = 2$, bakır boru iletim katsayısı, $k_{bakır} = 400 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, ısı değiştiricisi ön yüzey genişlik ve yüksekliği sırası ile $W=0,25 \text{ m}$, $H=0,30 \text{ m}$ olarak alınmıştır. Isı değiştiricilerine ait diğer tasarım parametreleri ise Tablo 2.’de verilmiştir. Soğutucu akışkan ile hava arasında transfer edilen ısıyı hesaplamak için kullanılan korelasyonlar Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Yüzey tipi 8.0-3/8T ve CF-7.0-5/8J olan ısı değiştiricilerinin tasarım parametreleri [2].

Yüzey Tipi	8.0-3/8T	CF-7.0-5/8J
Boru dış çapı, D_o (mm)	10,2	16,4
Boru et kalınlığı (mm)	0,9	0,9
Kanat adımı (adet/m)	315	275
Akış aralığındaki hidrolik çap, D_h (mm)	3,63	6,68
Kanat kalınlığı, t (mm)	0,330	0,254
Serbest akış alanı/alın alanı, σ	0,534	0,449
Isı geçiş alanı/toplam hacim (m^2/m^3), α	587	269
Kanat alanı/toplam alan, A_f/A	0,913	0,83
Borular arası dikey boşluk S_v (mm)	25,4	28,5
Borular arası yatay boşluk S_H (mm)	22,0	16,4
Kanatçık verimi η_f	0,89	0,89

Tablo 3. Evaporatör modelinde kullanılan korelasyonlar [4]

1) Soğutucu akışkan tarafı ısı taşınım katsayısı	
a) Kızgın gaz (tek faz)	$Nu = 0,23 \times Re^{0,8} \times Pr^{0,4}$ $\bar{h}_{R,sh} = \frac{Nu \times k}{D_i}$
b) İki Fazlı Bölge	$\bar{h}_{R,iki faz} = h_{R,iki faz} \times (0,55 + \frac{2,09}{Pr^{0,8}})$ $h_{R,iki faz} = 0,023 \times [\frac{G_R \times (1-x) \times D_i}{\mu_F}]^{0,8} \times Pr^{0,4} \times (\frac{h_F}{D_i})$

2) Bölgelerin yüzey oranları	
a) Kızgın gaz	$F_{sh} = 0,2$
b) İki Fazlı Bölge	$F_{iki faz} = 0,8$
3) Soğutucu akışkan tarafı ısı direnci	
a) Kızgın gaz	$R_{R,sh} = \frac{1}{h_{R,sh} \times \pi \times D_i \times L_{sh}}$
b) İki Fazlı Bölge	$R_{R,iki faz} = \frac{1}{h_{R,iki faz} \times \pi \times D_i \times L_{iki faz}}$
4) Hava tarafı ısı direnci	
a) Kızgın gaz	$R_{h,sh} = \frac{R_h}{F_{sh}}$
b) İki Fazlı Bölge	$R_{h,iki faz} = \frac{R_h}{F_{iki faz}}$
5) Toplam ısı direnci	
a) Kızgın gaz	$R_{sh} = R_{h,sh} + R_{R,sh}$
b) İki Fazlı Bölge	$R_{iki faz} = R_{h,iki faz} + R_{R,iki faz}$
6) Toplam ısı transfer katsayısı	
a) Kızgın gaz	$(U.A)_{sh} = \frac{1}{R_{sh}}$
b) İki Fazlı Bölge	$(U.A)_{iki faz} = \frac{1}{R_{iki faz}}$

Seçilen soğutucu akışkanların termo-fiziksel özellikleri Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Soğutucu akışkanların termo-fiziksel ve çevresel özellikleri [10].

	R410a	R134a	R404A	R290
Akışkan sınıfı	HFC	HFC	HFC	HC
Kritik Sıcaklık (°C)	70,2	101,1	72	96,7
Kritik Basınç (MPa)	4,77	4,05	3,731	4,25
Buharlaştırma gizli ısı (kJ/kg)	256,7	217,2	200,1	425,4
ODP	0	0	0	0
GWP	1980	1370	3700	~20
Güvenlik sınıfı	A1	A1	A1	A3

Soğutucu akışkanların istenilen soğutma kapasitesi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada seçilen akışkanlardan biri olan doğal akışkan R290, iyi termodinamik özelliklere sahip kolay bulunabilir, ucuz ve hacimsel kapasitesi yüksek bir soğutucu akışkandır. Bilindiği üzere hacimsel kapasite, belirli çalışma koşulları için gerekli olan kompresörün boyutunun bir ölçüsüdür. Soğutucu akışkanın hacimsel kapasitesi yüksekse kompresör boyutları daha küçük olacaktır. Bundan dolayı soğutma sistemi komponentlerinin de boyutları küçülecektir. Bu da hacimsel kapasitesi 283 K’de 4646,87 KJ/m³ olan R290 için geleneksel HFC akışkanlarına alternatif

soğutucu olabilme şansını arttırmaktadır. Ancak, R290 zehirli olmamasına karşın yüksek yanıcılık sınıfında yer almaktadır [10]. Bu durum R290’nın dezavantajı gibi görünse de düşük şarj miktarlarında kullanıldığında tehlike arz etmemesi uygun tasarımlarla kullanılabilirliğini kolaylaştırmaktadır. R404A, R134a ve R410A akışkanları ise endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanıldığından dolayı bu çalışmada sentetik akışkanlar olarak seçilmiştir. Özellikle R134a termo-fiziksel özelliklerinden (hacimsel kapasitesi 283 K’de 3604,55 kJ/m³) dolayı endüstriyel uygulamalarda çok kullanılan yanıcı ve zehirli olmayan bir akışkandır.

2.2 Sayısal Model Tarafından Tahmin Edilen Çıktılar

• Evaporatörde soğutucu akışkandan havaya iki farklı bölgede ısı geçişi ($Q_{sh}, Q_{iki faz}, W/m^2$),

$$Q_t = Q_{iki faz} + Q_{sh} \quad (1)$$

$$Q_{iki faz} = \dot{m}_R (h_{R,iki faz,i} - h_{R,iki faz,o}) \quad (2)$$

$$Q_{sh} = \dot{m}_R (h_{R,sh,i} - h_{R,sh,o}) \quad (3)$$

• Havanın iki farklı bölgeye giriş-çıkış sıcaklıkları ($T_{h,sh,o}, T_{h,iki faz,o}$)

Evaporatörün iki fazlı bölge ve kızgın gaz bölgesinden havanın çıkış sıcaklıkları ortalama logaritmik sıcaklık farkı (LMTD) yöntemi kullanılarak hesaplanır.

$$T_{h,iki faz,o} = T_{h,iki faz,i} - \frac{Q_{iki faz}}{\dot{m}_R \times C_{p,h,ik}} \quad (4)$$

$$T_{h,iki faz,i} = T_{h,sh,o} \quad (5)$$

$$T_{h,sh,o} = T_{h,sh,i} + \frac{Q_{sh}}{\dot{m}_R \times C_{p,h,sh}} \quad (6)$$

$$T_{h,sh,o} = T_{h,iki faz,i} \quad (7)$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Model Simülasyon Sonuçları

Bu çalışmada, farklı tipte (8.03/8T ve CF-7.0-5/8J) ısı deştiştiricilerinde R134a, R290, R404A ve R410A soğutucu akışkanları kullanıldığında aynı ısı kapasitesini (1275 W) sağlamak için ısı taşınım katsayıları ve kütle akısı farklı bölgelerde (kızgın gaz, iki fazlı bölge) model denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sırasında kurulum derecesi x=0,5 olarak kabul edilmiştir. Hesaplanan simülasyon sonuçları detaylı olarak Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Farklı soğutucu akışkanlar için model sonuçları

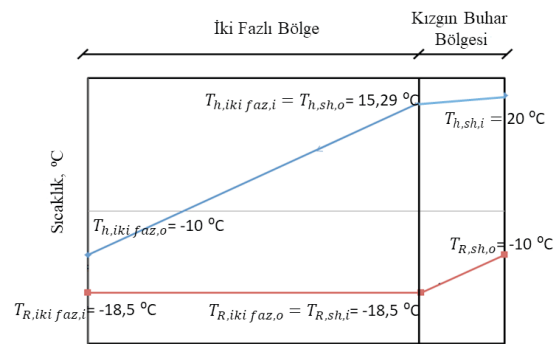
	Yüzey Tipi	Toplam Yüzey Alanı (m ²)		Taşınım Katsayısı (W/m ² K)		Toplam Isı Taşınım Katsayısı (W/m ² K)		Kütle Akısı (kg/m ² s) (x=0,5)	Isı Transfer Hızı (W)	
		A _{sh}	A _{iki faz}	h _{sh}	h _{iki faz}	U _{sh}	U _{iki faz}	G _{iki faz}	Q _{sh}	Q _{iki faz}
R134a	8.03/8T	0,5434	2,173	284,1	795,5	11,96	26,99	270,6	200,3	1075
		2,717		1079,6		38,95			1275	
	CF7.05	0,4806	1,922	166,6	483,6	13,52	30,52	166,8	200,3	1075
		2,40		650,2		44,04			1275	
R290	8.03/8T	0,5434	2,173	318,9	787	13,2	26,79	129,8	215,2	1060
		2,717		1105,9		40,00			1275	
	CF7.05	0,4806	1,922	187,5	478,1	14,93	30,29	79,94	215,2	1060
		2,40		665,6		45,22			1275	
R404A	8.03/8T	0,5434	2,173	331,6	778,5	13,65	26,59	260,5	229,8	1046
		2,717		1110,1		40,24			1275	
	CF7.05	0,4806	1,922	195,1	472,7	15,43	30,06	160,3	229,8	1046
		2,40		667,8		45,49			1275	
R410A	8.03/8T	0,5434	2,173	288,8	799	12,13	27,08	276,4	194,2	1081
		2,717		1087,8		39,21			1275	
	CF7.05	0,4806	1,922	169,5	485,9	13,71	30,61	170,4	194,2	1081
		2,40		655,4		44,32			1275	

Tablo 5'te görüldüğü gibi 8.03/8T ve CF-7.0-5/8J yüzey tipleri için toplam yüzey alanları sırası ile 2,717 ve 2,40 m² olarak hesaplanmıştır. Her iki yüzey tipinde de seçilen soğutucu akışkanlar için kızgın buhar bölgesinde ısı taşınım katsayıları iki fazlı bölgeye göre daha düşük bulunmuştur. Hesaplanan bu model sonuçlarının literatürde mevcut deneysel çalışma sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür [11]. Ayrıca, tüm soğutucu akışkanlar için toplam ısı transfer yüzey alanı artarken toplam ısı transfer katsayısının azaldığı tespit edilmiştir. Hesaplanan kütle akısı değerinin hem yüzey tipi hem de soğutucu akışkan tipine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. Seçilen akışkanlarda 8.03/8T yüzey tipi için hesaplanan kütle akı değerleri CF-7.0-5/8J yüzey tipi için hesaplanan kütle akı değerlerinden daha büyük bulunmuştur. Her iki yüzey tipinde en büyük kütle akı değeri R410A, en küçük kütle akı değeri ise R290 için hesaplanmıştır. R290 için hesaplanan ısı taşınım ve toplam ısı transfer katsayılarının diğer soğutucu akışkanlar için hesaplanan değerlerle oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Ancak, R290 için hesaplanan kütle debinin (0,00388 kg/s) diğer akışkanlar ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu oluştundan gelecekte soğutma uygulamalarında R290'ın sentetik soğutucu akışkanlara göre iyi bir alternatif olabileceği görülmektedir.

3.1.1 Evaporatöre giren-çıkan hava ve soğutucu akışkan için hesaplanan sıcaklık değerleri

Soğutucu akışkanların evaporatör kızgın gaz ve iki fazlı bölgelerine giriş-çıkış sıcaklıkları Tablo 1'de görüldüğü gibi kabul edilmiştir. Bu sıcaklık değerlerine göre farklı akışkanlar

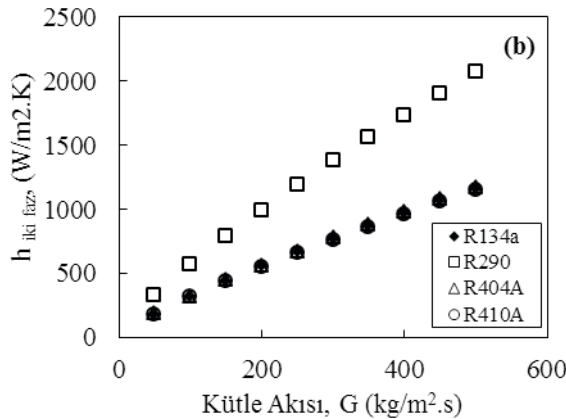
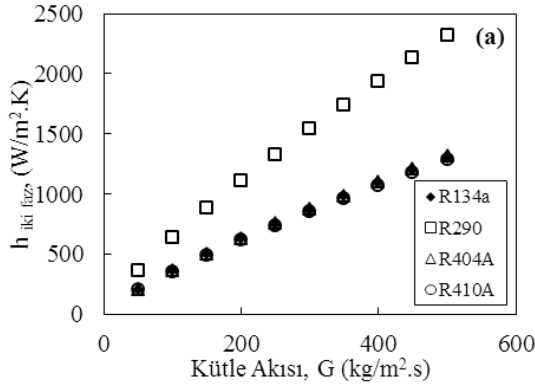
için basınç değerleri EES yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Havanın iki fazlı bölge ve kızgın gaz bölgelerinden çıkış sıcaklıkları ise ortalama logaritmik sıcaklık farkı (LMTD) yöntemi kullanılarak Tablo 3'de verilen denklemlerden hesaplanmıştır. Soğutulan ortam sıcaklığı -10°C'de olduğu durumda havanın buharlaşma bölgesinden ve kızgın buhar bölgesinden çıkış sıcaklıkları model yardımıyla sırasıyla 15,29°C ve 20°C olarak tahmin edilmiştir. Bir evaporatör için kabul edilen soğutucu akışkan-hava sıcaklıkları ve tahmin edilen hava sıcaklık değerleri Şekil 2'de görülmektedir.

**Şekil 2.** Soğutucu akışkan ve havanın giriş-çıkış sıcaklıkları

3.1.2 Farklı soğutucu akışkanlarda kütle akısının ısı taşınım katsayısı üzerine etkisi

Şekil 3a ve b'de farklı akışkanlar için (R134a, R290, R404A ve R410A) her iki yüzey tipinde kütle akısı değişiminin iki

faz bölgesi ısı taşınım katsayısı üzerine etkileri görülmektedir. Yapılan hesaplamalarda ısı taşınım katsayıları 50 ile 500 kg/m² s arasında değişen kütle akısı değerleri için bulunmuştur.

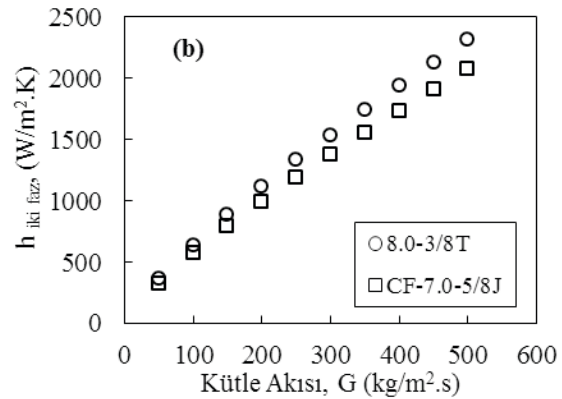
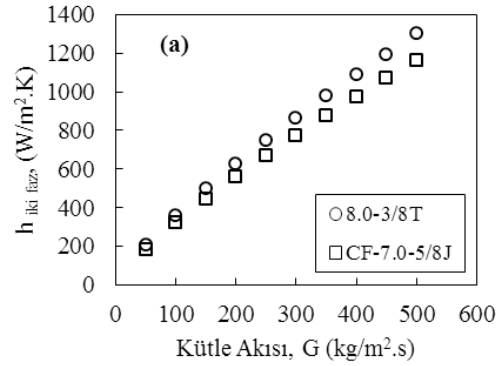


Şekil 3. Farklı akışkanlar için kütle akısının ısı taşınım katsayısına etkisi (a) YT: 8.0-3/8T (b) YT: CF-7.0-5/8J

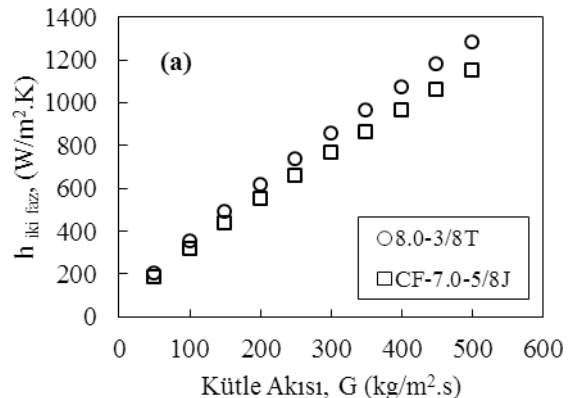
Şekil 3a ve b'den açıkça görüldüğü üzere, tüm kütle akısı değerlerinde en yüksek ısı taşınım katsayısı doğal akışkan olan R290 için elde edilmiştir. Diğer soğutucu akışkanlar için hesaplanan ısı taşınım katsayıları yaklaşık aynı bulunmuştur. R290 için 8.0-3/8T yüzey tipinde ısı taşınım katsayısı değerlerinin 350-2350 W/m² K, CF-7.0-5/8J yüzey tipinde ise 270-2050 W/m² K arasında değiştiği görülmüştür. Diğer soğutucu akışkanlar için ısı taşınım katsayıları 8.0-3/8T yüzey tipinde 200-1250 W/m².K bulunurken CF-7.0-5/8J yüzey tipinde 125-1100 W/m² K arasında bulunmuştur.

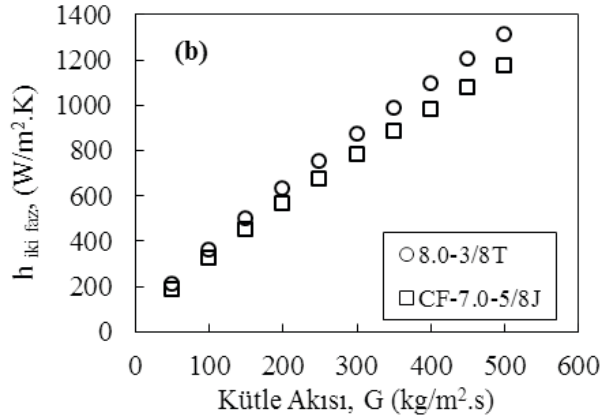
3.1.3 Farklı yüzey tiplerinde kütle akısının ısı taşınım katsayısı üzerine etkisi

Şekil 4(a-b) ve Şekil 5(a-b) seçilen her soğutucu akışkan için farklı yüzey tiplerinde kütle akısının iki fazlı bölgede ısı taşınım katsayısı üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4. Farklı yüzey tiplerinde ısı taşınım katsayısı üzerine kütle akısının etkisi (a) R134a (b) R290





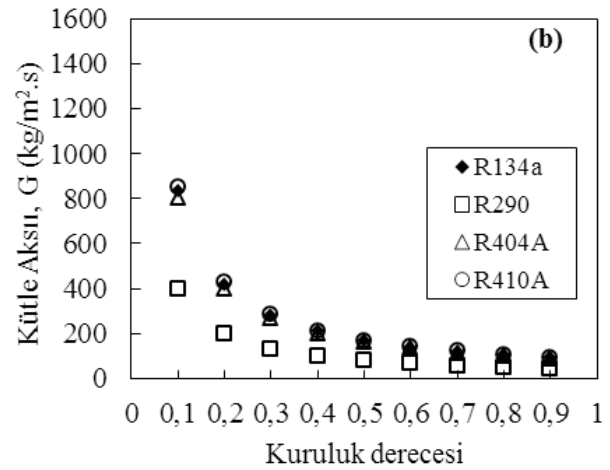
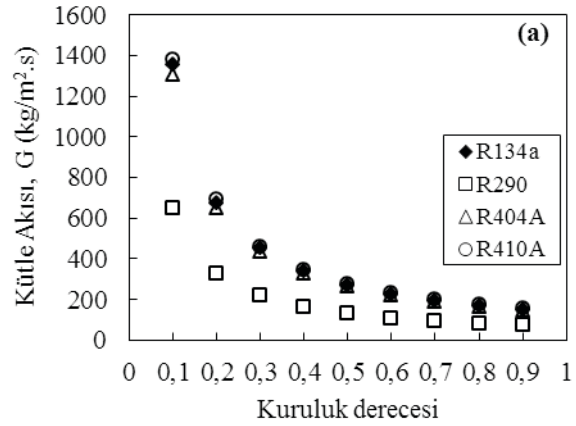
Şekil 5. Farklı yüzey tiplerinde ısı taşınım katsayısı üzerine kütle akısının etkisi (a) R410A (b) R404A

Literatürde [11] tasarım parametresi ∞ , evaporatör olarak kullanılan kompakt ısı değiştiricilerinin toplam hacmi başına ısı transfer yüzey alanı olarak tanımlanmaktadır. 8.0-3/8T tipi evaporatörde ∞ değeri $587 \text{ m}^2/\text{m}^3$ iken CF-7.0-5/8J tipinde ∞ değeri $269 \text{ m}^2/\text{m}^3$ olarak verilmiştir (Tablo 2). Ayrıca 8.0-3/8T tipi ve CF-7.0-5/8J tipi kanatçık sayısı sırasıyla 315 adet/metre ve 275 adet/metre'dir. Şekil 5'den 8'e kadar görüldüğü gibi kütle akısının $50 \text{ kg}/\text{m}^2\text{s}$ - $500 \text{ kg}/\text{m}^2\text{s}$ değerleri arasında 8.0-3/8T tipi için hesaplanan taşınım katsayısı değerleri, CF-7.0-5/8J tipi için hesaplanan taşınım katsayısı değerlerinden daha yüksektir. Bilindiği üzere, ∞ ve birim uzunluk için kanatçık sayısı değerlerinin büyük olması ısı taşınım katsayılarının da büyük olmasına sebep olmaktadır. Bu sebepten 8.0-3/8T yüzey tipi kullanıldığında hesaplanan ısı taşınım katsayılarının CF-7.0-5/8J yüzey tipi için hesaplanan ısı taşınım katsayılarından daha büyük olduğu görülmüştür.

3.1.4 Kuruluk derecesinin kütle akısına etkisi

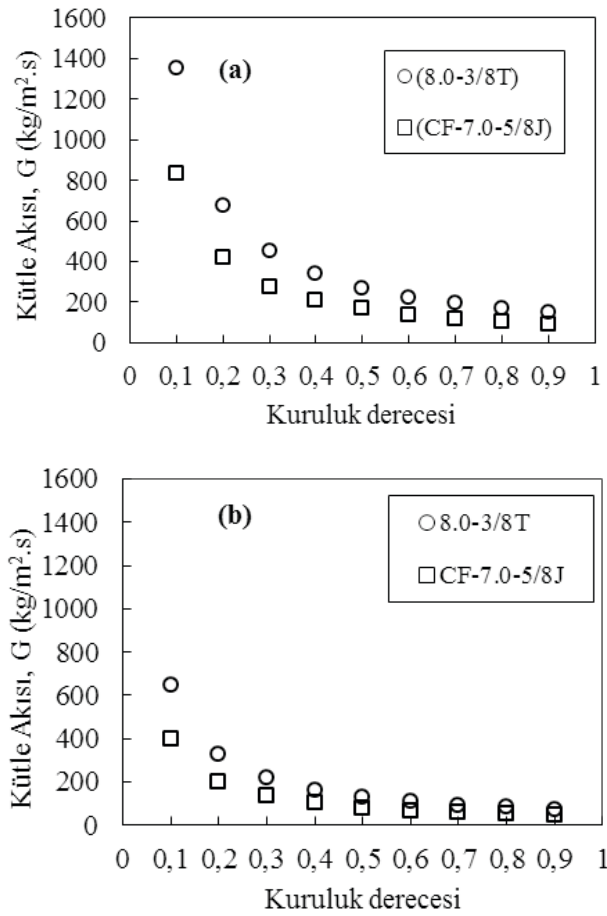
Şekil 6a ve b'de seçilen soğutucu akışkanların her iki yüzey tipi için iki faz bölgesinde kuruluk derecesinin kütle akısına etkisi görülmektedir. İki faz bölgesinde kütle akısı hesaplamaları 0,1-0,9 arasında değişen kuruluk derecesi değerleri için yapılmıştır. Şekil 6a ve b'den görüldüğü gibi kuruluk derecesine karşı kütle akısındaki değişim tüm akışkanlar için benzer bir davranış göstermektedir. Kütle akısı, kuruluk derecesinin 0,3 değerine kadar ani bir düşme eğilimi gösteriyor iken, 0,3-0,9 değerleri arasında bu düşme eğiliminin daha yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Aynı ısıyı çekmek için, sıvı fazdan gaz fazına dönen soğutucu akışkan için gereken kütle akısının daha az olacağı düşünülürse akışkanların gösterdiği bu davranış beklenen bir durumdur. Şekil

6a ve b'den görüldüğü gibi her iki yüzey tipinde R290 için aynı kuruluk derecesi değerlerinde sentetik akışkanlara göre daha düşük kütle akısı değerleri bulunmuştur. R290 alternatif olan akışkanların birbirine çok yakın kütle akısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6. Kuruluk derecesinin kütle akısına etkisi (a) 8.0-3/8T yüzey tipi (b) CF-7.0-5/8J yüzey tipi

Farklı yüzey tiplerinde kuruluk derecesinin kütle akısı üzerine etkisi, R290 ve birbirine çok yakın kütle akısı değerlerine sahip diğer sentetik soğutucu akışkanları temsil eden R134a için Şekil 7a ve b'de gösterilmiştir. Her iki akışkan için değişen kuruluk derecesine bağlı olarak hesaplanan kütle akısı değerleri 8.0-3/8T yüzey tipi için CF-7.0-5/8J yüzey tipine göre daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 7. Kütle akısına kuruluk derecesinin etkisi (a) R134a (b) R290

3.1.5 Sonuç ve değerlendirmeler

Bu çalışmada evaporatör olarak kullanılan kompakt bir ısı değiştiricisinde farklı soğutucu akışkanların (R134a, R404A, R290 ve R410A) değişen çalışma parametrelerinde (kütleli debi, sıcaklık, basınç) soğutma kapasitesi üzerine etkilerini tahmin edebilen bir model geliştirilmiştir. Önerilen model ile evaporatör iki fazlı ve kızgın gaz bölgesine giren-çıkan hava sıcaklıkları, ısı taşınım katsayıları, toplam ısı transfer katsayıları ve ısı transferi tahmin edilmiştir. Model sonuçları aşağıda verilmiştir:

- Her iki yüzey tipi için tüm soğutucu akışkanlarda kızgın buhar bölgesinde ısı taşınım katsayıları iki fazlı bölgeye göre daha düşük bulunmuştur. Isı transfer yüzey alanının artışıyla toplam ısı transfer katsayısının azaldığı tespit edilmiştir.
- Kütle akısının evaporatör yüzey tipi ve soğutucu akışkan özelliklerinden etkilendiği görülmüştür. 8.03/8T yüzey tipi için hesaplanan kütle akı değerleri

CF-7.0-5/8J yüzey tipi için hesaplanan kütle akı değerlerinden daha büyük bulunmuştur.

- En düşük kütle debisi R290 için 0,00388 kg/s olarak hesaplanmıştır. Diğer akışkanlar için ise hesaplanan kütle debisi değerleri birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur.
- Tüm kütle akısı değerlerinde en yüksek ısı taşınım katsayısı, R290 için 8.0-3/8T yüzey tipinde 350-2350 W/m².K arasında elde edilirken, diğer soğutucu akışkanlar için ısı taşınım katsayıları aynı yüzey tipinde 200-1250 W/m².K olarak bulunmuştur.
- R290 için en düşük kütle debisi 0,0039 kg/s olarak hesaplanmıştır. Diğer akışkanlar için hesaplanan kütle debi değerleri birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur.
- Elde edilen model sonuçlarına göre evaporatör olarak kullanılan 8.0-3/8T yüzey tipine sahip kompakt ısı değiştiricilerinde R290'nın sentetik soğutucu akışkanlara göre iyi bir alternatif olabileceği görülmektedir. Ayrıca R290'nın GWP (11) değerinin diğer HFC grubu soğutucu akışkanların GWP değerlerine (1370-3700) göre çok düşük olması da gelecekte çevre dostu akışkanlar arasında yer alacağını göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma FEN-C-YLP-110.117.0023 numaralı Marmara Üniversitesi BAPKO Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] BAYRAM, G., & ŞAHİN, A. Ş. Plakalı Isı Eşanjöründe Farklı Soğutkanlar Kullanılarak İki Farklı Soğutma Sisteminin Deneysel Analizi. SDÜ Yekarum e-Dergi, 2(2).
- [2] Incropera F. P., DeWitt D. P., (1990). Fundamental of heat and mass transfer. John Wiley, New York.
- [3] US Environmental Protection Agency, National Action Plan for Energy Efficiency: Sector Collaborative on Energy Efficiency Accomplishments and Next Steps. Available: <http://www.epa.gov/cleanenergy/documents/suca/sector_collaborative.pdf>.
- [4] Getu, H. M., & Bansal, P. K. (2007). Modeling and performance analyses of evaporators in frozen-food supermarket display cabinets at low temperatures. International Journal of Refrigeration, 30(7), 1227-1243.
- [5] Horton, W.T., (2002). Modeling of secondary loop refrigeration systems in supermarket applications, Ph.D. Thesis, Purdue University, USA.
- [6] Tassou, S. A., & Green, R. K. (1981). A mathematical model of the heat transfer process in a shell and tube condenser for

use in refrigeration applications. Applied Mathematical Modelling, 5(1), 29-33.

- [7] Zabet, I., Lemort, V., & TÂRLEA, G. M. (2012). Mathematical model of a heat exchanger working with different refrigerants., Mathematical Modelling in Civil Engineering, 55.
- [8] Liu, M., Liang, S. Y., Wong, T. N., & Nathan, G. K. (1997, September). Performance Study of Finned Tube Evaporators in a Humid Environment. In ASME 1997 Turbo Asia Conference(pp. V001T13A007-V001T13A007). American Society of Mechanical Engineers.

- [9] EES; (2017). Engineering Equation Solver, Academic Commercial, V10.326, fChart Software Inc.
- [10] Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G. K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., ... & Midgley, B. M. (2013). IPCC, 2013: climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.
- [11] Bergman, T. L., Incropera, F. P., DeWitt, D. P., & Lavine, A. S. (2011). Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley & Sons.

SEMBOLLER

A	Toplam yüzey alanı [m^2]
A_{fr}	Ön yüzey alanı (alın alanı) [m^2]
A_f/A	Kanat alanı/toplam yüzey alanı [m^2/m^2]
A/A_{fr}	Toplam yüzey alanı/Alın alanı [-]
C_p	Sabit basınçta özgül ısı, [$J/kg.K$]
D	Boru çapı [mm]
D_o	Boru dış çapı [mm]
D_h	Boru hidrolik çapı çapı [mm]
f	Sürtünme faktörü
F	Bölge kesri [-]
G	Kütlelesel akı [$kg/s.m^2$]
h	Taşıma katsayısı [$W/m^2.K$]
H	Isı değiştiricisi yüksekliği [m]
J	Isı geçişi için Colburn J faktörü
k	Isı iletim katsayısı [$W/m.K$]
L	Isı değiştiricisi uzunluğu [m]
\dot{m}	Kütlelesel debi [kg/s]
Nu	Nusselt sayısı [-]
$N_{t,row}$	Boru sıra sayısı
$N_{t,col}$	Boru kolon sayısı
Pr	Prandtl sayısı
Q	Enerji geçişi [W]
Re	Reynolds sayısı
St	Stanton sayısı
t	Kanatçık kalınlığı [mm]
T	Sıcaklık [$^{\circ}C$, K]

U	Toplam ısı geçiş katsayısı [$W/m^2.K$]
v	Özgül hacim [m^3/kg]
V	Isı değiştirici hacmi [m^3]
\dot{V}	Hacimsel debi [m^3/s]
W	Isı değiştiricisi genişliği [m]
W	Birim zamanda yapılan iş [W]
HFC	Hidroflorokarbon
HC	Hidrokarbon

Yunan harfleri

ρ	Yoğunluk, [kg/m^3]
σ	Serbest akış alanı/alın alanı, [m^2/m^2]
α	Isı geçiş alanı/toplam hacim, [m^2/m^3]
η	Verim
μ	Kinematik viskozite, [m^2/s]

Alt indisler

h_i	hava giriş sıcaklığı
h_o	hava çıkış sıcaklığı
c	Soğuk
h	Sıcak
max	maksimum
R	soğutucu akışkan
iki faz	buharlaştırma
sh	kızgın gaz
total	toplam

Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Kataliz Uygulamaları

Synthesis of Antioxidant Silver Nanoparticles, Characterization and Catalysis Applications

Muradiye ŞAHİN¹ , İlkay Hilal GÜBBÜK² 

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuklu, 42075, Konya, Türkiye.

²Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, 42075, Konya, Türkiye.

Öz

Metal nanoparçacıklar hem kuantum büyüklüğü etkisine ilişkin optik ve elektronik özellikleri hem de optoelektronik, optik, kataliz, tıp, kimyasal/biyokimyasal sensörler gibi alanlarda umut vaat eden uygulamaları nedeniyle uzun yıllar boyunca yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmada gümüş nanoparçacıklar (AgNPs), tarçın, keçiyoynuzu, zencefil ve zerdeçal antioksidan özütleri kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen antioksidan gümüş nanoparçacıklar UV-VIS spektroskopisi, SEM-EDX ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen AgNPs'ler boyaların (Metil Oranj, Metilen Mavisi ve Rodamin B) sodyum borhidrür (NaBH_4) ile indirgenmesinde katalizör olarak uygulanmıştır. Bozunma reaksiyonları için kinetik parametreler (k) hesaplanmış ve yaklaşık 6-10 dakika antioksidan gümüş nanoparçacıklarına maruz kalmalarıyla boyaların etkili bir şekilde parçalanmasını sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Gümüş nanoparçacık, kataliz, bozunma, antioksidan, boya.

Abstract

Metal nanoparticles have been extensively studied for many years because of both their optical and electronic properties related with the quantum magnitude effect and their promising applications in such areas as optoelectronics, optics, catalysis, medicine and chemical/biochemical sensors. In this study silver nanoparticles (AgNPs) were successfully synthesized by using antioxidants from cinnamon, carob, ginger and turmeric extracts. Thus synthesized antioxidant silver nanoparticles were characterized by UV-VIS spectroscopy, SEM-EDX and FTIR. The synthesized AgNPs were acted as a catalyst to degradation of dyes (methyl orange, methylene blue and rhodamine B) with sodium borohydride (NaBH_4). Kinetic parameters (k) for the degradation reactions have been calculated and synthesized antioxidant silver nanoparticles were effectively degrading the dyes nearly 6-10 min. of exposure time.

Keywords: Silver nanoparticle, catalysis, degradation, antioxidant, dye.

1.GİRİŞ

Hızlı endüstrileşme ve nüfus artışı ile birlikte hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılan çevre kirliliği, dünya için büyük bir sorun olup su kirliliği bu sınıfın en büyük kısmını oluşturmaktadır. Birleşmiş Milletlerin 2017 Dünya Su Gelişim Raporuna göre, temiz suların tahmini %16'sı özellikle endüstriyel atıklarla kirlenmektedir, bu nedenle dünyadaki temiz suyun azalması söz konusudur. Su kaynaklarını kirleten en önemli sebeplerden birisi ise günümüzde yaygın olarak kullanılan organik boyar maddelerdir. Boyar maddelerin arıtımı için, son otuz yıldan beri çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır. Boyar maddelerin atık sulardan arıtılması için geliştirilen teknolojiler arasında bu maddelerin tamamen parçalanmasını sağlayan katalitik yöntemler son yıllarda öne çıkmaktadır. Bu yöntemlerde katalitik etkisi artırılmış maddeler kullanılarak hazırlanan hibrit malzemeler her geçen gün daha dikkat çeker hale gelmektedir. Nanoparçacıklar geniş yüzey alanına sahiptirler ve bu özellikleri onların katalizör olarak kullanılmasını sağlar. Bu çalışmada, yüksek katalitik aktiviteye sahip metal nanoparçacıkların organik boyaların katalitik bozunması için kullanımı amaçlanmıştır.

Metal nanoparçacıkların sentezi fiziksel ve kimyasal birçok yöntemle [elektrokimyasal indirgeme, yaş kimyasal yöntemler (sol-jel, kimyasal çöktürme, mekano kimyasal yöntem), buhar yöntemleri (soy gaz yoğunlaştırma, anlık eritme ve yoğunlaştırma, sprey dönüşüm), fotokimyasal indirgeme v.b.] gerçekleştirilebilmektedir [1]. Ancak farklı tekniklerle başarıyla sentezlenmelerine rağmen bu teknikler pahalıdır ve genellikle zararlı kimyasallar içermektedir. Yeşil kimyaya ve diğer biyolojik proseslere karşı artan ilgi bilim insanlarını basit, uygun fiyatlı, biyomedikal ve farmakolojik uygulamalara uyumlu ayrıca geniş bir yelpazede ticari üretime elverişli olma gibi birçok avantaja sahip çevre dostu bir nanoparçacık sentezi yaklaşımına yönlendirmiştir [2]. Metal nanoparçacıkların yukarıda bahsedilen klasik sentez yöntemleri karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde kullanımı gerektirmesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun olmaması gibi birçok dezavantaj içermektedir. Yeşil (green) sentez ise basit ve ekonomik oluşu, toksik madde kullanımı gerektirmemesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun, geniş yelpazede ticari üretime elverişli olması gibi avantajlarından dolayı günümüzde sıkça kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Metal nanoparçacıkların yeşil sentezinde mantar, maya, bakteri, bitki özütleri gibi maddeler indirgen olarak kullanılmaktadır [1,3,4].

Gümüş, birçok indirgenme reaksiyonunu çok etkili bir şekilde katalize edecek iyi bir katalitik ajan olarak bildirilmiştir [5-7], ancak gümüş nano parçacıkların kimyasal sentezi de çevresel bir tehlikeye yol açar. Bu nedenle son birkaç yılda, gümüş nano parçacıkların bitki kaynaklı biyolojik olarak sentezi, ekonomik ve çevre dostu olması nedeniyle daha fazla önem kazanmaktadır. Gümüş nanoparçacıkların katalitik aktivitelerinin yanı sıra iyi bir antibakteriyel özelliğe de sahip oldukları bildirilmiştir [8,9]. Bu nedenlerle, bu çalışmada gümüş nano parçacıkların yeşil sentez yöntemi ile indirgeyici ajan olarak tarçın, keçiboynuzu, zencefil ve zerdeçal antioksidanlarını kullanarak sentezledik. Böylelikle hem su kirliliğini gidermek hem de daha hijyenik ve daha sağlıklı sular elde etmeyi hedefledik.

Son olarak seçilen çevre için zararlı olan ve kanserojen boyaların bozundurulması çalışması yapıldı. Bu amaçla metil oranj, metilen mavisi ve rodamin B gibi kullanımı yaygın boyalarla çalışıldı. Boyaların indirgenip indirgenmediği

UV-Visible spektrofotometresi ile tayin edildi. Literatürde bu tarz çalışmalar mevcuttur ancak kataliz işlemlerinin günler, saatler sürdüğü görülmektedir. Yapılan bu çalışmada ise kullanılan boyaların 6-10dk. gibi kısa bir sürede bozunmaları gerçekleştirilmiştir.

II.MATERYAL VE YÖNTEM

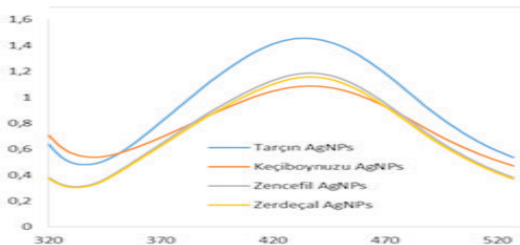
Gümüş nitrat, metil oranj, metilen mavisi, rodamin B ve sodyum borhidür Sigma Aldrich'ten temin edildi. Antioksidan bitkilerden olan Zencefil, Zerdeçal, Tarçın ve Keçiboynuzu toz halinde aktardan satın alındı. Bahsedilen antioksidanların her biriyle ayrı ayrı gümüş nanoparçacık sentezi gerçekleştirildi [10-15].

2.1. Bitki Ekstraktlarının Hazırlanması

Tarçın, keçiboynuzu, zerdeçal ve zencefil ekstraktlarını elde etmek için, her bir bitki tozunun 1'er gramı ölçülmüş ve 50'er mL damıtılmış suya eklenmiştir. Karışım sürekli olarak 25 ° C'de 5 saat karıştırıldı ve çözeltiler süzgeç kağıdında süzüldü. Elde edilen tüm bitki ekstraktları gümüş nitrattan gümüş nanoparçacıkların biyosentezi için kullanılmak üzere oda sıcaklığında saklandı.

2.2. Gümüş Nanoparçacıkların Sentezi

200 ml 0.01M AgNO₃ çözeltisi hazırlandı. 5 ml keçiboynuzu ekstraktına 50 ml 0.01M AgNO₃ çözeltisi eklendi ve oda sıcaklığında 300rpm de 1 saat karıştırıldı. Başlangıçtaki sarımtırak renk 5-10 dk. içinde koyu kahverengiye dönüştü. 1 gece karanlıkta bekletilerek suyu uçuruldu ve oluşan antioksidan gümüş nano parçacıklar 2 kez deiyonize su ile yıkanarak karakterizasyon için saklandı. Aynı işlemler zencefil, zerdeçal ve tarçın için de uygulanarak AgNP'lerin sentezi gerçekleştirildi. Gümüş nanoparçacıkların oluşumu hem renk değişimi gözlemlenerek hem de UV-Vis. ölçümleri yapılarak doğrulandı. Nanotaniclerin sahip oldukları serbest elektronların yüzey plazmon rezonansına (SPR) sebep olmalarından dolayı bu analiz yapılabilir [16]. Analizlenen örnekler 420 ile 435 nm dalga boylarında pik vermektedirler. Elde edilen bulgular literatür bilgileri ile uyumludur [1,2].



Şekil 1. Gümüş nanoparçacıkların UV-Visible ölçüm değerleri ve gözlenen renk değişimleri.

2.3 Kataliz Uygulamaları

Antioksidan bitki özütleri kullanılarak sentezlenen gümüş nanoparçacıklar rodamin B, metil oranj ve metilen mavisi-nin indirgenmesinde NaBH_4 ile birlikte kullanılarak çok kısa bir sürede boyaların bozunması sağlandı. İşlem; 1ml 10^{-4} M boya alınarak 1ml H_2O eklendi ve UV-Vis. ölçümü alındı, daha sonra 1,5 ml NaBH_4 ve 0.5 ml nanoparçacık eklenerek 2'şer dk. aralıklarla ölçüm yapılarak gerçekleştirildi.

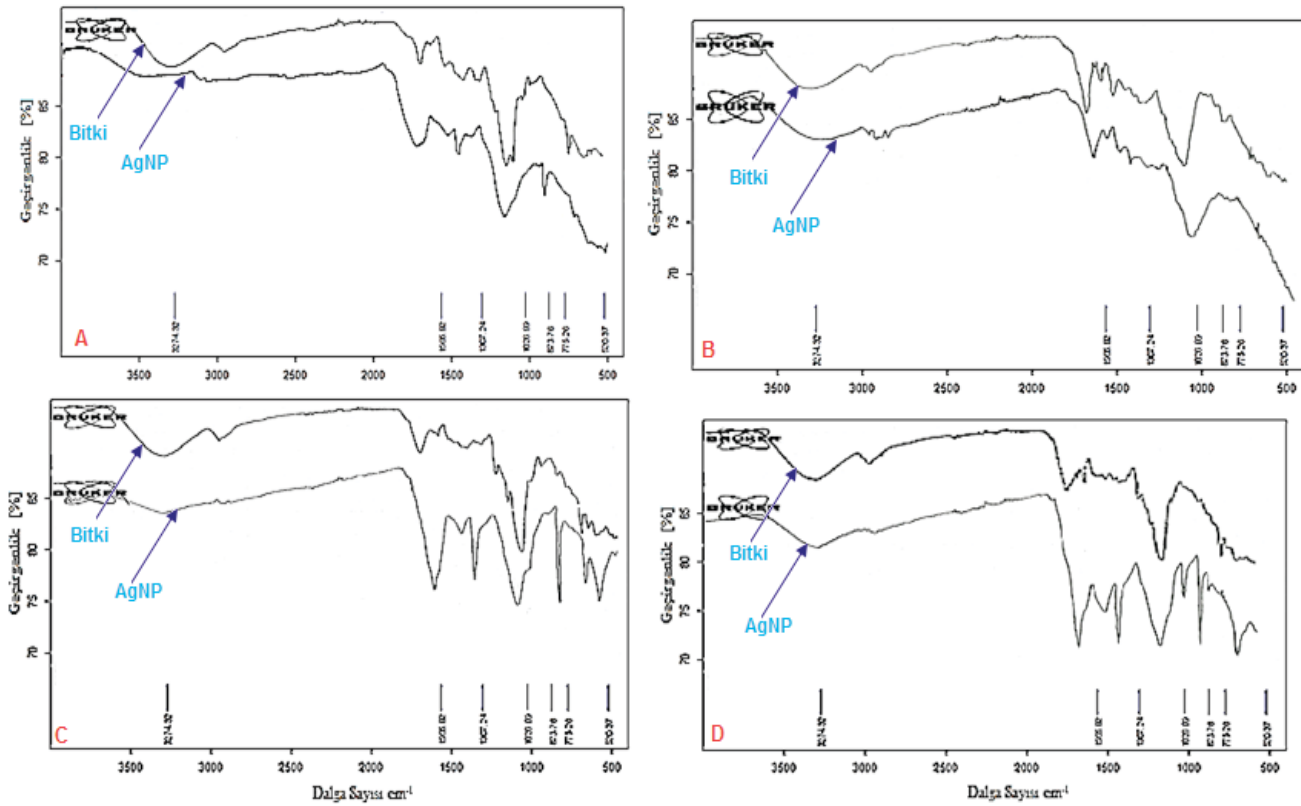
III.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

Keçiboynuzu, tarçın, zencefil ve zerdeçal ile bunların özütleri kullanılarak sentezlenen gümüş nanoparçacıkların FTIR

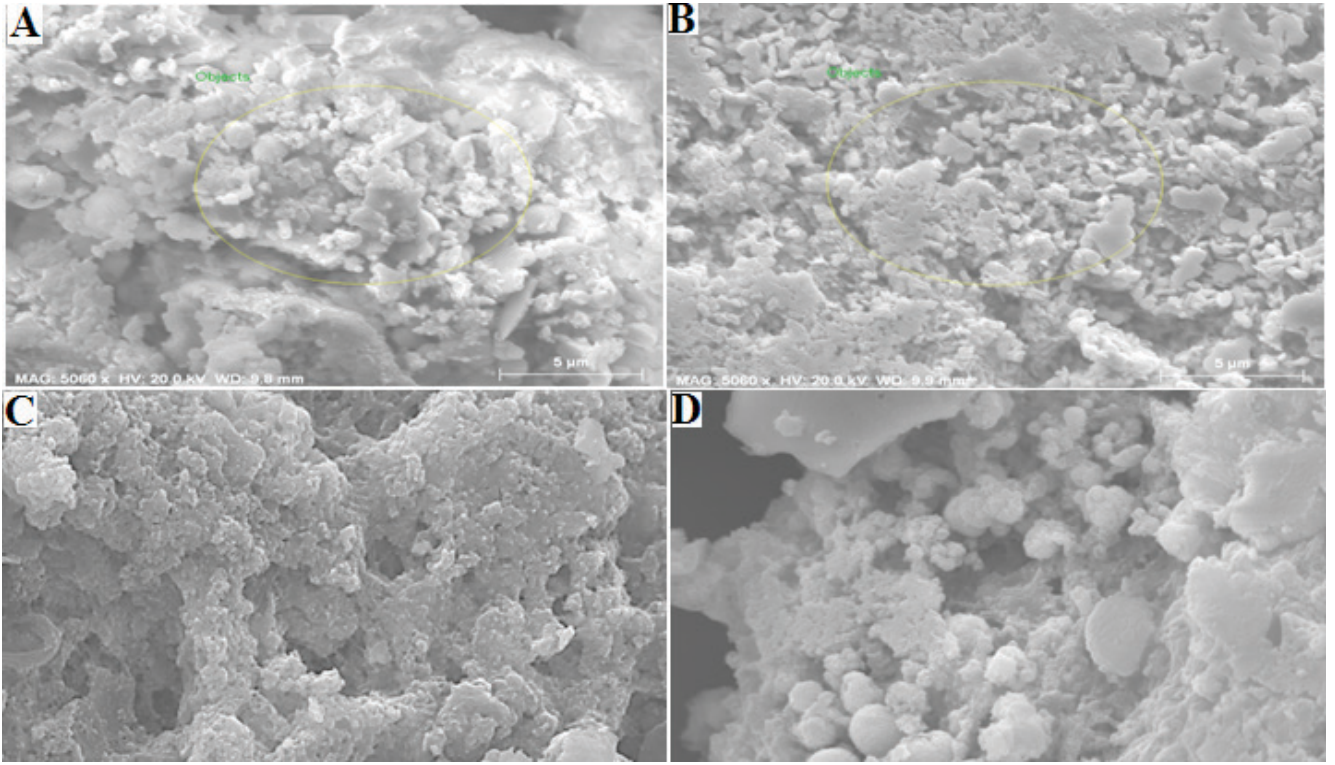
spektrumları Şekil 2'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. 3274 cm^{-1} dalgaboyunda –OH piki gözlenmektedir. 1766 cm^{-1} dalgaboyunda görülen pik C = C çift bağlarına veya aromatik halkalara 1650 cm^{-1} dalgaboyunda görülen pik karboksil grubunda C = O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1026 cm^{-1} 'de görülen pik aminlerin –CN– gerilmesine karşılık gelmektedir. 1307 cm^{-1} 'de görülen IR piki geminal metil ile ilişkilendirilebilir.

Bu sonuçlar kıyaslandığında C=O pik şiddetinin azaldığı ve daha düşük dalga sayısında piklerin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuç AgNP oluşumu üzerine COOH grubuna sahip bileşiklerin etkisi olduğunu düşündürmektedir, benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır.

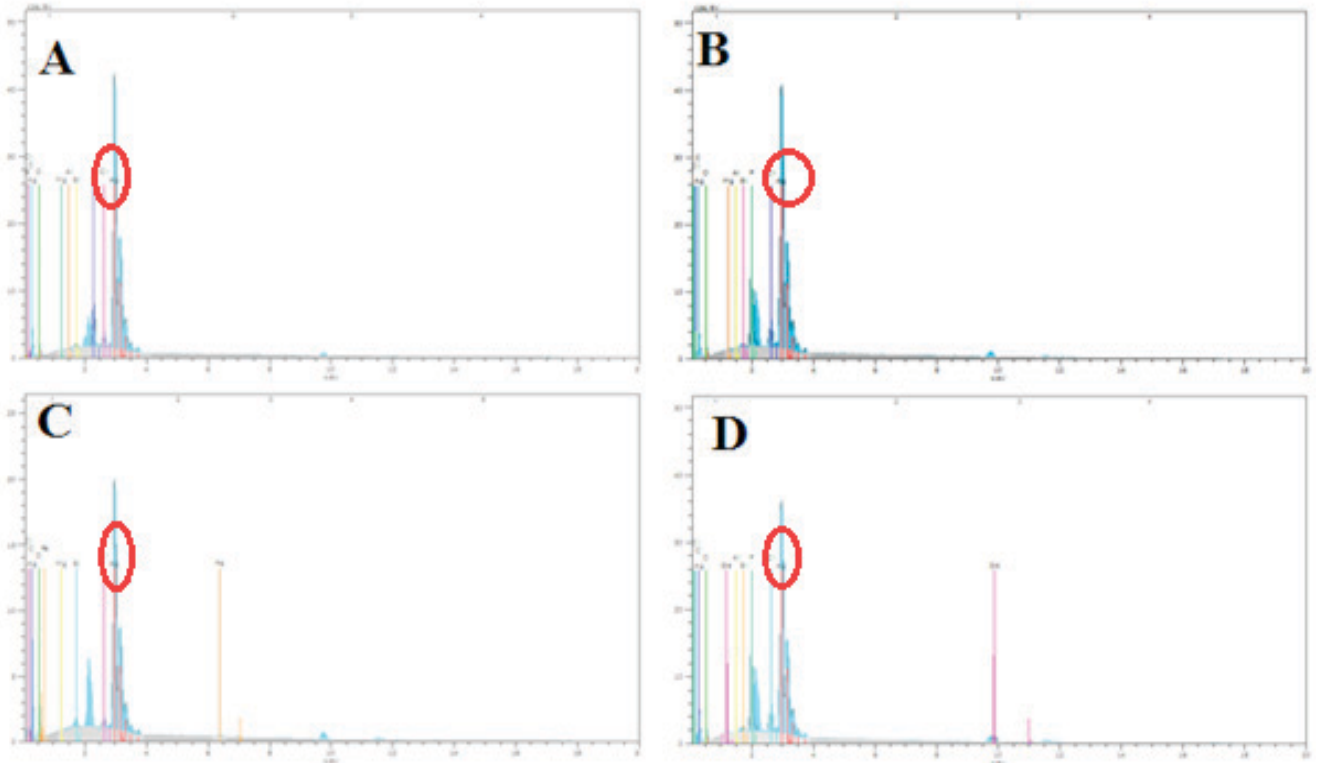


Şekil 2. A)Keçiboynuzu, AgNPs B) Tarçın, AgNPs C)Zencefil, AgNPs D)Zerdeçal, AgNPs FTIR Spektrumları.

Gümüş (Ag) varlığının tespiti için SEM-EDX analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri nanoparçacık boyutu $1 \mu\text{m}$ 'ye büyütülerek çekilmiştir. Şekil 4.'de gösterilmiş olan EDX spektrumunda Ag varlığının yanında Fe, O, Al, Mg gibi elementlerde görülmektedir bunların kullanılan antioksidan bitki özütlerinden geldiği tahmin edilmektedir.



Şekil 3. A) Zencefil-AgNPs B) Zerdeçal-AgNPs C) Tarçın-AgNPs D) Keçiboynuzu-AgNPs SEM Analizi



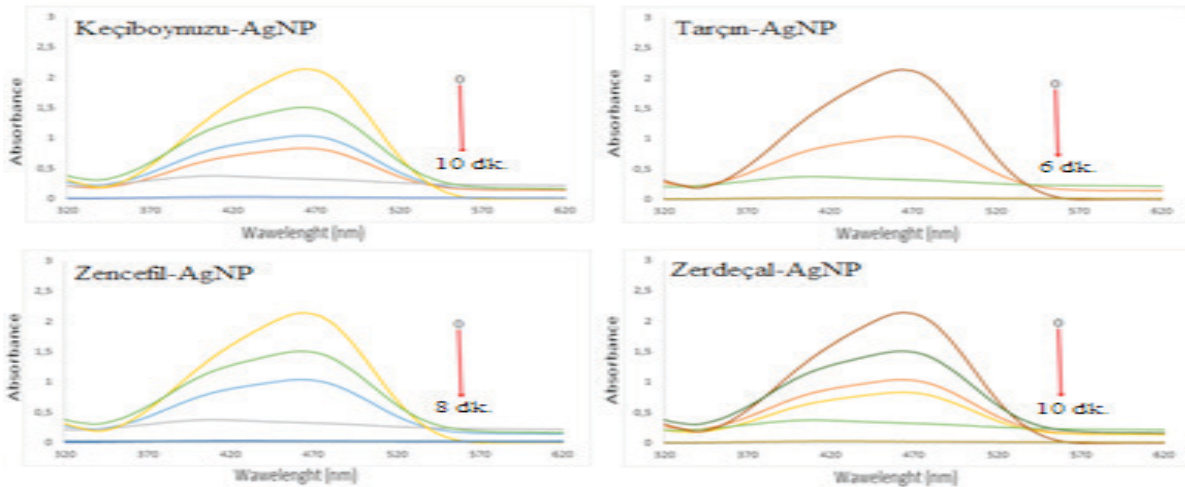
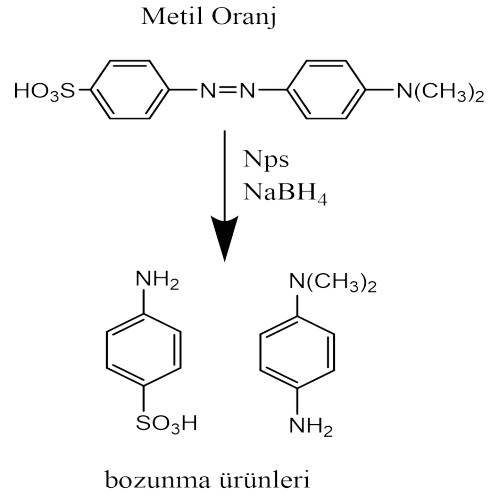
Şekil 4. A) Zencefil-AgNPs B) Zerdeçal-AgNPs C) Tarçın-AgNPs D) Keçiboynuzu-AgNPs EDX Analizi

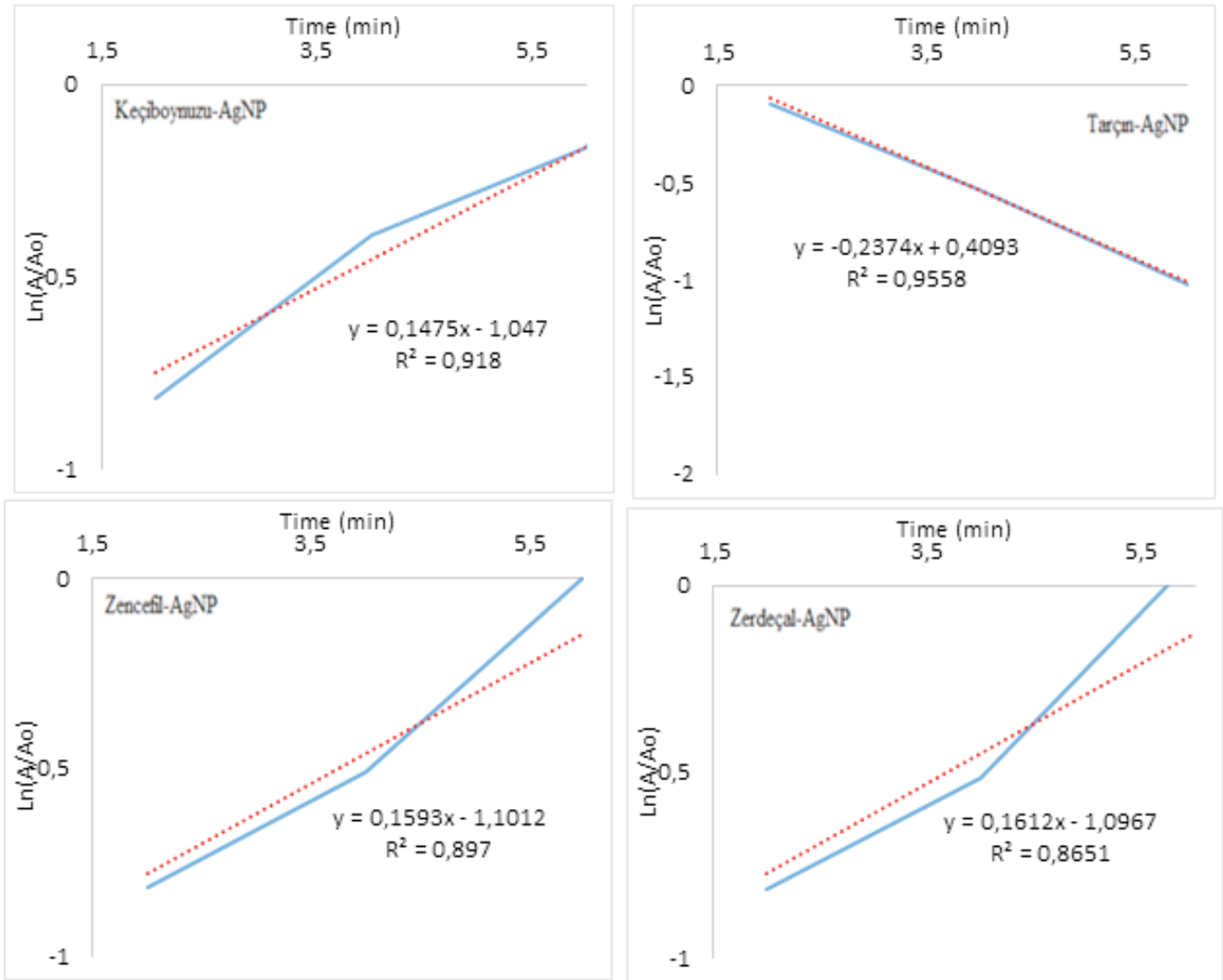
SEM-EDX Analizleri sonucunda spektrumda görülen elementler ve oranları aşağıdaki şekildedir.

Element	Seri	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	Element	Seri	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]
Silver	L-series	59.66	71.12	27.24	İliver	L-series	38.52	49.08	7.82
Oxygen	K-series	14.98	17.85	46.11	Oxygen	K-series	18.10	27.76	48.24
Sulfur	K-series	3.44	4.10	5.28	Carbon	K-series	15.60	22.12	43.35
Carbon	K-series	4.84	5.76	19.83	İlicon	K-series	0.26	0.36	0.28
Chlorine	K-series	0.58	0.69	0.81	Chlorine	K-series	0.10	0.14	0.08
Aluminium	K-series	0.03	0.03	0.05	Magnesium	K-series	0.03	0.04	0.04
Magnesium	K-series	0.11	0.13	0.23	Iron	K-series	0.36	0.50	0.19
Total: 83.90 100.00 100.00				Total: 72.98 100.00 100.00					

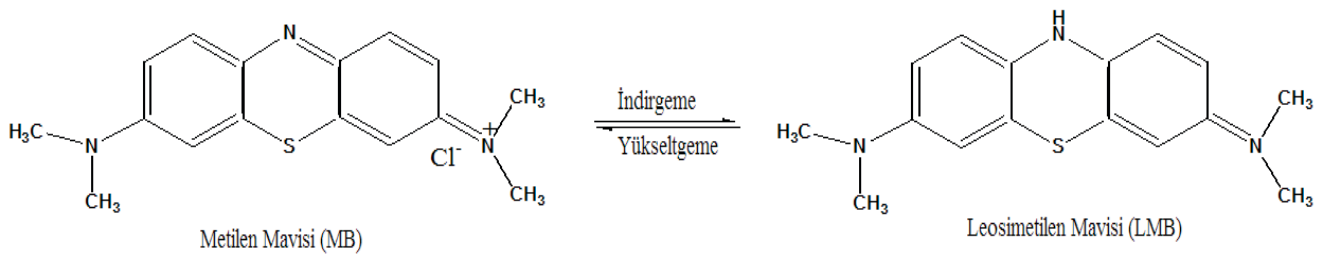
3.2.Katalitik Çalışmalar

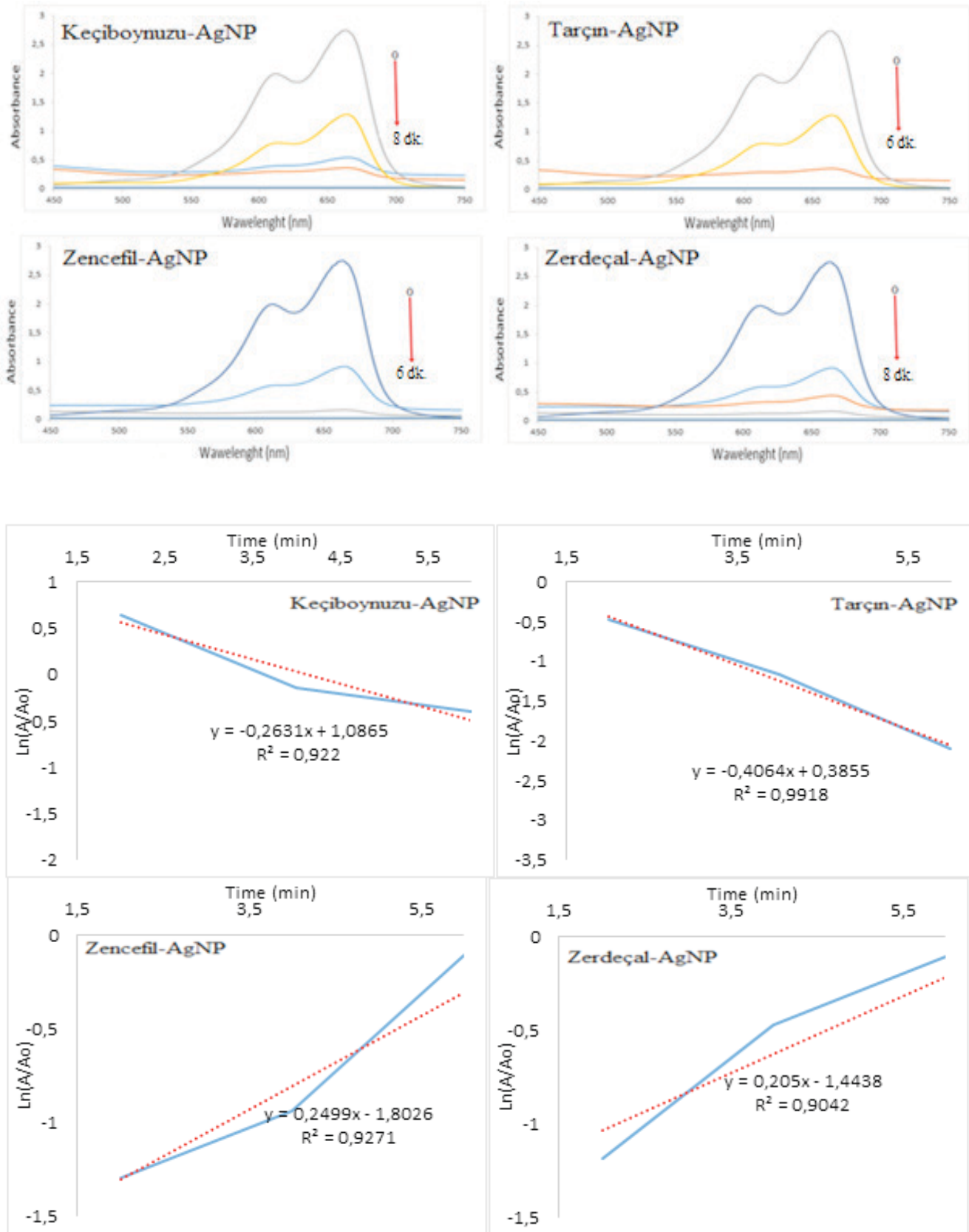
Metil Oranj (MO), Metilen Mavisi (MB) ve Rodamin B (RB) boyaının her bir antioksidan gümüş nanoparçacık ile 25 °C'de indirgenmesi gerçekleştirildi. İşlem yukarıda 2.3'te anlatıldığı şekilde yapılarak kısa bir sürede tüm boyaın renksiz hale dönüştüğü gözlemlendi ve UV sonuçları ile de boyaın indirgeniği doğrulanarak herbir bozunma reaksiyonu için kinetik parametreler (k) hesaplandı. Literatüre kıyasla boyaın bozunması çok kısa sürelerde gerçekleşti ve hesaplanan parametrelere göre de en hızlı bozunmanın tarçın özütü kullanılarak sentezlenen gümüş nanoparçacıkların kullanılmasıyla gerçekleştiği görüldü.



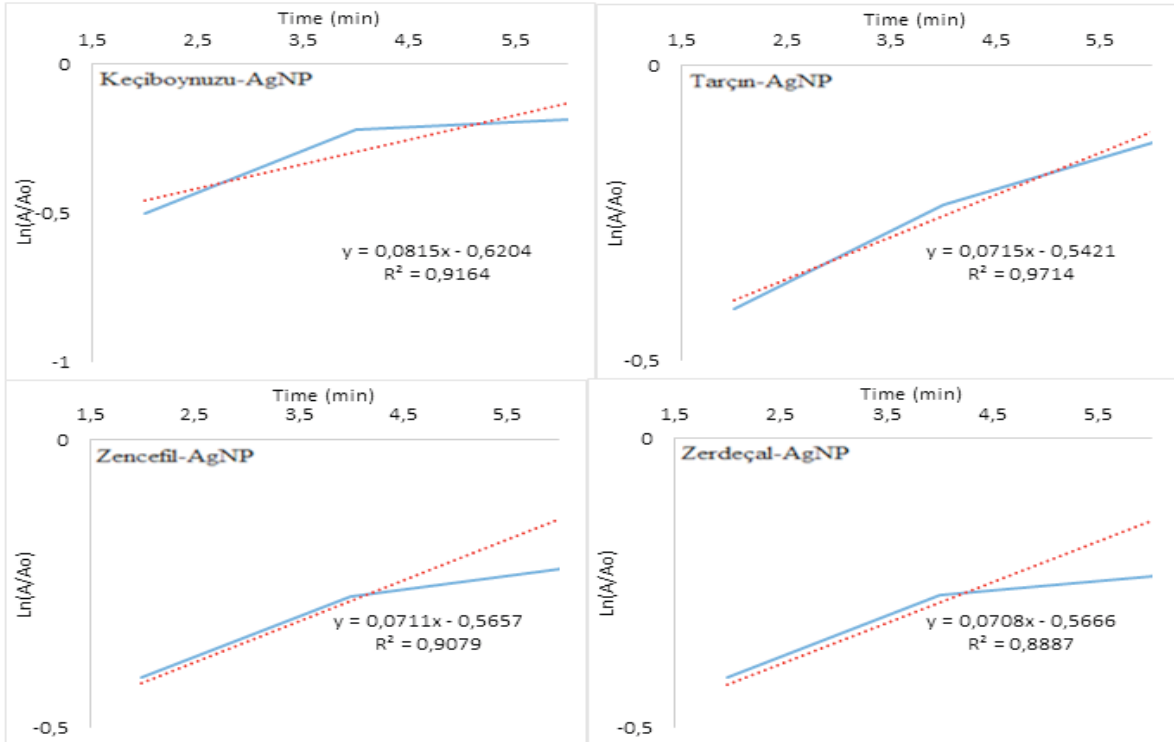
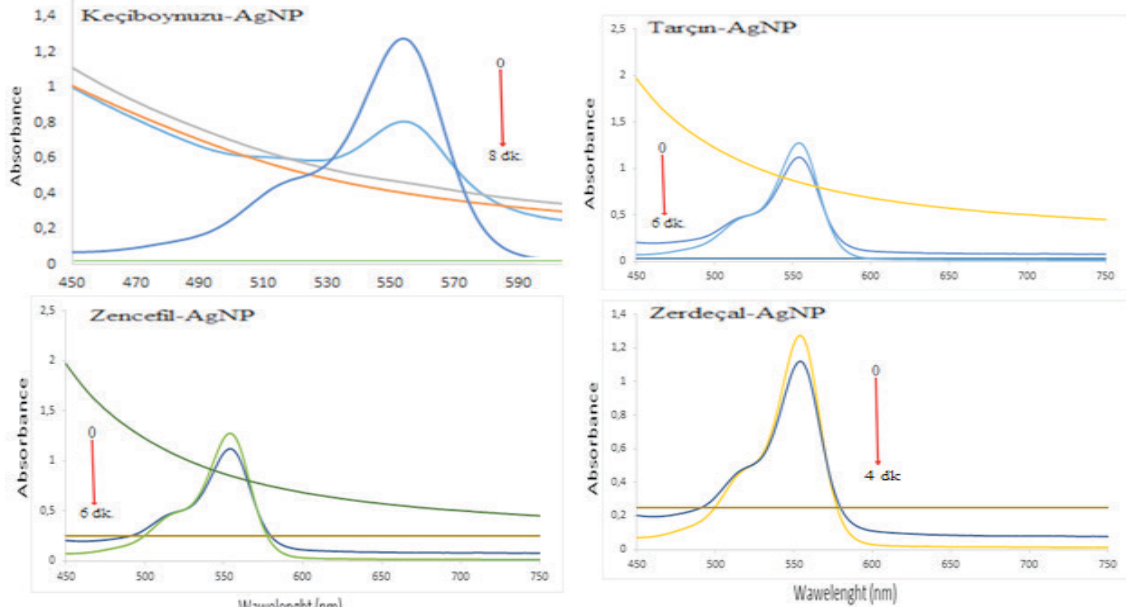
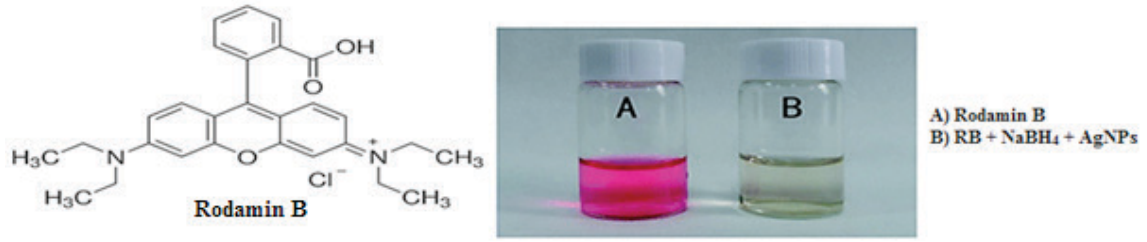


Şekil 5. Metil Oranjın bozunma ürünleri, UV-Vis. Analiz Sonuçları ve Kinetik Hesaplamalar





Şekil 6. Metilen Mavisinin bozunma ürünleri, UV-Vis. Analiz Sonuçları ve Kinetik Hesaplamalar



Şekil 7. Rodamin B renk değişimi, UV-Vis. Analiz Sonuçları ve Kinetik Hesaplamalar

IV.SONUÇLAR

Antioksidan gümüş nanoparçacıklar, tarçın, keçiyoynuzu, zencefil ve zerdeçal özütlerinin indirgeyici ajan olarak kullanılmasıyla kolay, ekonomik ve çevre dostu bir yolla başarıyla hazırlandı. UV-Vis., FTIR, SEM, EDX spektroskopik analizler nanoparçacıkların oluşumunu doğruladı. Nanoparçacıkların büyüklüğünün ve kristal şeklinin belirlenmesi için TEM Analizi yapılacaktır. Bütün antioksidan nanoparçacıkların oda sıcaklığında NaBH_4 'ün varlığında RB, MB ve MO'nin bozunma ürünlerine indirgenmesinde katalitik özelliği incelenmiştir.

NaBH_4 'ün varlığında antioksidan gümüş nanoparçacıklar, RB, MB ve MO'nun indirgenmesine yol açan bozunma reaksiyonunu katalize eder; tüm boyalarda absorbans neredeyse sıfır olmuştur. Böylece sentezlenen antioksidan gümüş nanoparçacıklar aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonları katalize eden iyi bir elektron transferi sağladı. Ayrıca, indirgeyici bir madde olarak NaBH_4 , RB, MB ve MO'yu katalizör olmadan tek başına bu kadar hızlı indirgeyemezdi ve bu da antioksidan gümüş nanoparçacıkların etkinliğini gösterdi. Bu nedenle, antioksidan gümüş nanoparçacıkların varlığında boyaların 6-10 dakikada çok hızlı indirgendiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada kullanılan antioksidanlar ile farklı metal nanotanecekler sentezlenebilir ve farklı boyaların bozunmasında kataliz etkisi incelenebilir. Ayrıca sentezlenen metal nanoparçacıkların antibakteriyel ve antioksidan özellikleri incelenerek çevre ve sağlık alanında kullanımının da mümkün olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bar, H., Bhui, D. Kr., Sahoo, G. P., Sarkar, P., Sankar, P. D., & Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339, 134-139.
- [2] Flippo, E., Serra, A., Buccolieri, A., & Manno, D. (2010). Green synthesis of silver nanoparticles with surose and maltose: Morphological and structural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356, 344-350.
- [3] Dubey, S. P., Lahtinen, M., Sarkka, H., and Sillanpaa, M. (2010). Bioprospective of *Sorbusaucuparia* leaf extract in development of silver and gold nanocolloids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80, 26-33.
- [4] Rajan, R., MeenaKumari, M., and Philip, D. (2014). Shape tailored green synthesis and catalytic properties of gold nanocrystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 793-799.
- [5] Navalona, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaroa, M., and Garcia, H. (2016). Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coord Chem Rev.* 312, 99-148.
- [6] Suvith, V.S., and Philip, D. (2014). Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 118,526-532.
- [7] Anandan, S., Satish Kumar, P., Pugazhenthiran, N., Madhavan, J., & Maruthamuthu, P. (2008). Effect of loaded silver nanoparticles on TiO_2 for photocatalytic degradation of acid red 88. *Solar Energy Mater Solar Cells* 92, 929-937.
- [8] Khalilzadeh, M.A., and Borzoo, M. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using onion extract and their application for the preparation of a modified electrode for determination of ascorbic acid. *J Food and Drug Anal.* 24(4), 796-803.
- [9] Wesenberg, D., Kyriakides, I., and Aqathos, S.N. (2003). White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Adv.* 22(1-2) 161-187.
- [10] Arumai, S. D., Mahendiran, D., Senthil, K. R., and Kalilur, R. A. (2018). Garlic, green tea and turmeric extracts-mediated green synthesis of silver nanoparticles: Phytochemical, antioxidant and in vitro cytotoxicity studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B*:180, 243-252.
- [11] Firdaus, M., Andriana, S., Elvinawati, A.W., Swistoro, E., Ruyani, A., & Sundaryono, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using *Carica Papaya* fruit extract under sunlight irradiation and their colorimetric detection of mercury ions. *Journal of Physics*: 012029/1.
- [12] Mani, K., Ramasamy, S., Ganesan, A., and Subbaiyan, R., (2017). Evaluation of silver nanoparticles as a comparative study and determination of its effect on *Vigna radiata*. *International Research Journal of Pharmacy*, 8(1), 33-40.
- [13] Mekkawy, A. I., El-Mokhtar, M. A., Nafady, N. A., Yousef, N., Hamad, M. A., El-Shanawany, S. M., Ibrahim, E. H., & Elsabahy, M. (2017). In vitro and in vivo evaluation of biologically synthesized silver nanoparticles for topical applications: effect of surface coating and loading into hydrogels. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 759-777.
- [14] Selvapriya, V., and Deepa, C., (2017). A novel, comparative study of chemical and green synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Environmental Nanotechnology*, 6(1), 23-26.
- [15] Srirangam, G. M., and Rao, K. P., (2017). Synthesis and characterization of silver nanoparticles from the leaf extract of *Malachra capitata* (L). *Journal of Chemistry*,10(1), 46-53.
- [16] Noginov M.A., Zhu G., Bahoura M., Adegoko J., Small C., Ritzo B.A., Drachev V.P., & Shalaev V.M. (2007). The effect of gain and absorption on surface plasmon in metal nanoparticles, *Appl. Phys. B*,86(3), 455-460.