

**T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KRİMİNAL AMAÇLI OLARAK
ARABA BOYALARININ PİGMENT ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hasan BAYRAM
1109152002**

**Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Fizik**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Sevim AKYÜZ

İkinci Tez Danışmanı : Prof.Dr. H.Bülent ÜNER

Ocak 2015

**T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KRİMİNAL AMAÇLI OLARAK
ARABA BOYALARININ PİGMENT ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan BAYRAM

**ANABİLİMDALI: FİZİK
Programı: Fizik**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Sevim AKYÜZ

İkinci Tez Danışmanı : Prof.Dr. H.Bülent ÜNER

Ocak 2015

TEŐEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca ve tezimin hazırlanması süresinde bana desteğini hiç esirgemeyen, bilgi ve birikimiyle nefes almamı sağlayan çok kıymetli hocam Prof. Dr. Sevim AKYÜZ'e,

Gerek yüksek lisans eğitimimi tamamlamam konusunda yadsınamaz yardımları bulunan, gerekse Adli Tıp Kurumunda bulunan Elektron Mikroskopunu tez çalışmamda kullanmamı sağlayan, tezimi hazırladığım süreçte görüş ve değerlendirmeleriyle ilham veren çok değerli hocam Adli Tıp Kurumu Fizik İhtisas Dairesi Eski Başkanı, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü öğretim üyesi Prof. Dr. H. Bülent ÜNER'e,

Hayata dair başımın her sıkıştığında kendimi yanında bulduğum, Elektron Mikroskopundaki analizleri yapmamda ve sonuçları almamda en büyük pay sahibi olan, Fiz. Müh. Nurettin ÖMÜR'e,

Her süreçte ve her koşulda yanımda olan, desteğini bir an olsun bırakmayan, teşvikiyle birçok şeye kalkıştığım değerli dostum Gökhan BAĞÇECİ'ye,

Tezle uğraştığım zamanlarda, beni sürekli hoş görüp yardım eden ve destekleyen sevgili nişanlım Fazilet KIVRAKDAL'a,

Adli Tıp Kurumu Başkanlığı Fizik İhtisas Dairesi'nde görevli başta Dr. Yasin ŞAHİN olmak üzere, tüm mesai arkadaşlarıma,

Tezimi hazırladığım dönemde oldukça yalnız bırakmama rağmen bana olan sabrını hep muhafaza eden, her birisi öz kardeşim gibi olan Nimetullah BAYRAM, Oğuz ARSLAN, Recep KÖKSAL, Eyüp Can KOCA, Selahattin ORHAN, Erdem ODUNCU ve Emin GÖKGÖZ'e,

Ve bugünleri görmemi sağlayan ablalarım ve canım anneme,

Teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2015

Hasan BAYRAM

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
1 GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2 GENEL BİLGİLER	2
2.1 SPEKTROSKOPİ.....	2
2.1.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	3
2.1.1.1 Molekül Titreşimleri.....	4
2.1.1.2 Kırmızı-altı Spektroskopisi (IR).....	8
2.1.1.3 Fourier Dönüştümlü Kırmızı-altı Spektrometresi (FT-IR).....	14
2.1.1.4 Raman Spektroskopisi	16
2.1.1.5 Elektron Mikroskobu (SEM).....	21
2.1.1.6 Molekül Simetrisi	25
2.1.1.7 Molekül Titreşim Frekans ve Kiplerin Tayini.....	26
2.2 BOYA.....	28
2.2.1 Boya Tarihçesi	28
2.2.2 Boya Hakkında Genel Bilgiler	29
2.2.2.1 Bağlayıcılar	29
2.2.2.2 Kuruyan yağ türü bağlayıcılar	29
2.2.2.3 Sentetik emülsiyon esaslı maddeler	29
2.2.2.4 Kimyasal küre katılan bağlayıcılar	30
2.2.2.5 İnorganik bağlayıcılar.....	30
2.2.3 Çözücüler	30
2.2.4 Katkı Maddeleri	30
2.2.5 Pigmentler	31
2.3 ARABA BOYALARI	31
2.3.1 Otomotiv OEM boyaları	32
2.3.1.1 Binek Araç Boya Gamını Oluşturan Kaplamalar.....	32
2.3.2 Araç tamir boyaları	35
2.3.2.1 Macun.....	36
2.3.2.2 Plastik astar.....	36
2.3.2.3 Astar	36

2.3.2.4	Renkli bazkat	36
2.3.2.5	Vernik	37
2.3.3	Pigment Analizi	37
2.3.3.1	Beyaz Pigmentler	37
2.3.3.2	Renkli Pigmentler	39
2.3.3.3	Organik Renkli Pigmentler	40
2.3.3.4	Siyah Pigmentler	41
2.3.3.5	Dolgu Maddeleri (Extenders)	42
2.3.3.6	Metalik Pigmentler	42
2.3.3.7	Korozyon Önleyici Pigmentler	42
2.4	YAPILAN ÇALIŞMALAR	43
3	MATERYAL VE METOD	46
	Elektron Mikroskobu	46
	Elektron Mikroskobunda Çalışma Safhası	47
	Kırmızı-altı Spektroskopisi	47
	Kırmızı-altı Spektroskopisinde Çalışma Safhası	47
4	BULGULAR	48
5	TARTIŞMA VE SONUÇ	93
	Kaynaklar	98

TABLO LİSTESİ

Tablo 2-1 Spektroskopik Yöntemler	3
Tablo 2-2 Elektromagnetik spektrum bölgeleri	4
Tablo 2-3 Simetri elemanları ile simetri işlemlerinin	25
Tablo 2-4 Bazı grup frekansları.	28
Tablo 2-5 Katkı maddeleri ve kullanım amaçları.	30
Tablo 2-6 Pigment Çeşitleri	31
Tablo 3-1 Araştırmalarda kullanılan boya gamlarının özellikleri.....	46
Tablo 5-1 18 adet boya gamının spektrum çizelgesi.....	96
Tablo 5-2 18 adet boya gamının elementel analiz sonuçları.....	97

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2-1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri	2
Şekil 2-2 Moleküllerde Temel Titreşim Türleri.....	7
Şekil 2-3 Elektrik dipol momenti.....	9
Şekil 2-4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi.....	12
Şekil 2-5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri.....	13
Şekil 2-6 HCl'nin IR Spektrumu.	13
Şekil 2-7 Michelson interferometresinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2-8 Bruker Alpha spektrometresi.....	16
Şekil 2-9 Bruker Alpha Cihazında kullanılan DRIFT (difüze yansıma) sistem şeması.....	16
Şekil 2-10 Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmalarının şematik gösterimi20	
Şekil 2-11 2012 model Toyota Corolla marka Siyah renkli boya gamının Elektron Mikroskobu görüntüsü	22
Şekil 2-12 2012 model Toyota Corolla marka Siyah renkli boya gamının Elektron Mikroskobundaki Elementel Analizi	23
Şekil 2-13 Elektron mikroskobu çalışma prensibi	24
Şekil 2-14 Farklı pigmentler	31
Şekil 2-15 Binek araç boya gamını oluşturan katmanlar ve yaklaşık film kalınlıkları.....	32
Şekil 2-16 Binek araç boyahanesinde araca uygulanan işlemler	33
Şekil 2-17 Titanyum dioksit.....	37
Şekil 2-18 Lipoton	38
Şekil 2-19 Antimon oksit	38
Şekil 2-20 Demir (III) oksit.....	39
Şekil 2-21 Demir oksit sarısı.....	39
Şekil 2-22 Molibdat turuncusu.....	40
Şekil 2-23 Karbon siyahı.....	42
Şekil 2-24 Çinko kromat	43
Şekil 2-25 Çinko fosfat	43
Şekil 4-1 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz.....	48
Şekil 4-2 Opel Insignia marka 2011 model Beyaz.....	48
Şekil 4-3 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz renkli boya gamının FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4-4 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz.....	49
Şekil 4-5 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz.....	50
Şekil 4-6 Renault Clio Marka 2004 Model Beyaz	50
Şekil 4-7 Renault Clio Marka 2004 Model Beyaz renkli boya gamının FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4-8 Renault Clio Marka 2004 Model Beyaz	51
Şekil 4-9 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz	52
Şekil 4-10 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz	52

Şekil 4-11 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz	53
Şekil 4-12 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz	53
Şekil 4-13 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz	54
Şekil 4-14 Beyaz renkli Fiesta (2011), Insignia (2011) ve Clio (2004).....	54
Şekil 4-15 Beyaz renkli Fiesta (2011) ve Insignia (2011)	55
Şekil 4-16 Ford Connect marka 2011 model Gri	55
Şekil 4-17 Ford Connect marka 2011 model Gri	56
Şekil 4-18 Ford Connect marka 2011 model Gri renkli boya gamının FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4-19 Ford Connect marka 2011 model Gri	57
Şekil 4-20 Ford Connect marka 2011 model Gri	57
Şekil 4-21 Renault Megane marka 2007 model Metalik Gri	58
Şekil 4-22 Renault Megane marka 2007 model Metalik Gri	58
Şekil 4-23 Renault Megane marka 2007 model Metalik Gri	59
Şekil 4-24 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri	59
Şekil 4-25 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri	60
Şekil 4-26 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri	60
Şekil 4-27 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri	61
Şekil 4-28 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri	61
Şekil 4-29 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri.....	62
Şekil 4-30 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri.....	62
Şekil 4-31 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri.....	63
Şekil 4-32 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri.....	63
Şekil 4-33 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri.....	64
Şekil 4-34 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri	64
Şekil 4-35 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri	65
Şekil 4-36 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri	65
Şekil 4-37 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri	66
Şekil 4-38 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri	66
Şekil 4-39 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri.....	67
Şekil 4-40 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri.....	67
Şekil 4-41 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri.....	68
Şekil 4-42 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri.....	68
Şekil 4-43 Metalik Gri Renkli; Toyota Corolla (2009), Fiat Linea (2010), Ford Conect (2011), Opel Corsa (2012), Renault Megane (2007), Volkswagen Caddy (2008) marka araçların 3500 – 500 nm arası FT-IR spektrumları	69
Şekil 4-44 Ford Connect marka 2011 Model Siyah.....	69
Şekil 4-45 Ford Connect marka 2011 Model Siyah.....	70
Şekil 4-46 Ford Connect marka 2011 model Siyah	70
Şekil 4-47 Ford Connect marka 2011 model Siyah	71
Şekil 4-48 Ford Connect marka 2011 model Siyah	71
Şekil 4-49 Ford Connect marka 2009 Model Parlak Siyah.....	72
Şekil 4-50 Ford Connect marka 2009 Model Parlak Siyah.....	72
Şekil 4-51 Ford Connect marka 2009 model Parlak Siyah	73

Şekil 4-52 Ford Connect marka 2009 model Parlak Siyah	73
Şekil 4-53 Fiat Linea marka 2011 Model Siyah	74
Şekil 4-54 Fiat Linea marka 2011 Model Siyah	74
Şekil 4-55 Fiat Linea marka 2011 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu	75
Şekil 4-56 Fiat Linea marka 2011 model Siyah.....	75
Şekil 4-57 Fiat Linea marka 2011 model Siyah.....	76
Şekil 4-58 Fiat Fiorino marka 2010 Model Siyah.....	76
Şekil 4-59 Fiat Fiorino marka 2010 Model Siyah.....	77
Şekil 4-60 Fiat Fiorino marka 2010 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu	77
Şekil 4-61 Fiat Fiorino marka 2010 model Siyah	78
Şekil 4-62 Fiat Fiorino marka 2010 model Siyah	78
Şekil 4-63 Hyundai Getz marka 2007 Model Siyah	79
Şekil 4-64 Hyundai Getz marka 2007 Model Siyah	79
Şekil 4-65 Hyundai Getz marka 2007 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu	80
Şekil 4-66 Hyundai Getz marka 2007 model Siyah.....	80
Şekil 4-67 Hyundai Getz marka 2007 model Siyah.....	81
Şekil 4-68 2012 Model Toyota Corolla marka Siyah	81
Şekil 4-69 2012 Model Toyota Corolla marka Siyah	82
Şekil 4-70 Toyota Corolla marka 2012 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu	82
Şekil 4-71 Toyota Corolla marka 2012 model Siyah.....	83
Şekil 4-72 Toyota Corolla marka 2012 model Siyah.....	83
Şekil 4-73 2011 Model Fiat Doblo marka Siyah	84
Şekil 4-74 2011 Model Fiat Doblo marka Siyah	84
Şekil 4-75 Fiat Doblo marka 2011 model Siyah.....	85
Şekil 4-76 Fiat Doblo marka 2011 model Siyah.....	85
Şekil 4-77 Fiat Doblo marka 2011 model Siyah.....	86
Şekil 4-78 2008 Model Peugeot 2006 marka Siyah.....	86
Şekil 4-79 2008 Model Peugeot 2006 marka Siyah.....	87
Şekil 4-80 Peugeot 2006 marka 2008 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu	87
Şekil 4-81 Peugeot 2006 marka 2008 model Siyah	88
Şekil 4-82 Peugeot 2006 marka 2008 model Siyah	88
Şekil 4-83 2004 Model Honda Civic marka Siyah	89
Şekil 4-84 2004 Model Honda Civic marka Siyah	89
Şekil 4-85 Honda Civic marka 2004 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu	90
Şekil 4-86 Honda Civic marka 2004 model Siyah.....	90
Şekil 4-87 Honda Civic marka 2004 model Siyah.....	91

Şekil 4-88 Siyah renkli; Fiat Linea (2011), Fiat Doblo (2011), Toyota Corolla (2011), Fia Fiorino (2010), Ford Connect (2011), Ford Connect (*Parlak, 2009), Honda Civic (2004),.....	91
Şekil 4-89 2009 model Ford Connect marka parlak siyah rekli boya gamı ile 2011 model Ford Connect marka siyah renkli boya gamının 3500 – 500 nm arası FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 5-1 Alkyd resin (Alkid reçinesi) formülü	94

Enstitüsü	:	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	:	Fizik
Programı	:	Fizik
Tez Danışmanı	:	Prof.Dr. Sevim AKYÜZ
İkinci Tez Danışmanı	:	Prof.Dr. H. Bülent ÜNER
Tez Türü ve Tarihi	:	Yüksek Lisans– Ocak 2015

ÖZET

KRİMİNAL AMAÇLI OLARAK ARABA BOYALARININ PİGMENT ANALİZİ

Hasan BAYRAM

Araba boyalarında pigment analizi, pigmentlerin içerdiği elementlerin oranlarına göre karakterize edilebilmektedir. Farklı markalara ait aynı renk araçların bu sayede ayırt edilebileceği gibi, aynı marka fakat üretim yılı farklı olan aynı renk araçlar da ayırt edilebilecektir. Araba boyalarında pigment analizi, Adli Bilimler açısından ciddi bir öneme sahiptir. Zira araba boyaları; trafik kazaları başta olmak üzere, içerisinde araç bulunan ve araba boyasının kalıntısını bıraktığı tüm vakalarda doğrudan delil niteliği taşımaktadır. Türkiye’de araba boyaları Adli Bilimlerde henüz kuvvetli bir delil olarak ele alınabilmiş değildir. Araba boyalarında pigment analizi, genel olarak FT-IR, Raman, XRF ve Kütle Spektroskopisi ile SEM-EDX yöntemleriyle yapılmaktadır. En yaygın olarak FT-IR ve Raman Spektroskopi yöntemleri kullanılmaktadır. Bu iki yöntem boyaların kimliklendirilmesi açısından önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada İstanbul’daki oto sanayi sitelerinden temin edilen 18 adet farklı araca ait boya gamlarının FT-IR Spektrometresinde moleküler düzeyde, SEM-EDX yöntemiyle elementel düzeyde analizleri yapılmıştır. Bu sayede dışarıdan aynı renk olarak görünen boya gamlarının, birbirinden moleküler ve elementel düzeydeki farklılıkları ortaya konmuştur.

Bu analizler sonucunda hangi araç boyasında hangi tür molekül veya elementin daha fazla/az miktarda bulunduğu araştırılarak, araçların boya gamları vasıtasıyla marka, model ve üretim yıllarına göre kimliklendirilebilmelerine olanak sağlanmıştır. Adli Bilimler açısından bu kimliklendirme; özellikle, kaza ve suça konu araçların tespitinde fayda sağlamaya elverişli olup olmadığı araştırılmaya çalışılmıştır. Bu sayede boya gamlarının analizi, Adli Bilimlerde kullanılabilir ve Adli vakalarda araçlarla işlenen suçlar için bir veritabanı oluşturmaya yönelik katkı sağlayacak bir çalışma olması hedeflenmektedir.

Anahtar sözcükler: Araba boyası, FT-IR, SEM-EDX, Adli Bilimler, Spektroskopi, trafik kazası

University : Istanbul Kültür University
Institute : Institute of Sciences
Department : Physics
Programme : Physics
Supervisor : Prof.Dr. Sevim AKYÜZ
Degree Awarded and Date : M.Sc.– Jan 2015

ABSTRACT

PIGMENT ANALYSIS OF CAR PAINTS FOR CRIMINAL PURPOSES

Hasan BAYRAM

Pigment analysis of car paints is characterized according to ratio of elements contained in pigment. Through this analysis, cars of different brands of the same color can be distinguished; the same brand of the same color but different year of manufacture cars also will be possible to distinguish. Pigment analysis of car paints has a critical importance in terms of Forensic Sciences. Car paints, especially in traffic accidents, have the characteristics of direct evidence in all cases which include car and had left the remains of car paints. In Turkey, car paints have not been taken as strong evidence in Forensic Sciences yet. Pigment analysis in car paints, generally is done with the technique of FT-IR, Raman, spectroscopy of XRF and Mass and SEM-EDX. The techniques of FT-IR and Raman Spectroscopy are most commonly used. These two techniques have an important place in terms of characterization of paints.

In this thesis, paint coats belong to 18 cars that are obtained from different industrial estates in Istanbul are analyzed with the techniques of FT-IR in molecular level and SEM-EDX in elemental level. In this way, the paints coats that seem to be the same color are shown (to be different from each other) in molecular an elementel level.

As a result of these analyses, identification of cars in terms of brand, model and production year is provided through the paint coasts of cars by investigating the quantities of which molecule or element found at which car paint. This identification in terms of forensic sciences was tried to investigate whether it is conducive for providing benefit especially for detecting cars involved in accidents and crime. In this way, analysis of paint coats can be used in Forensic Sciences and it is intended to be a study that will contribute toward creating a database for crimes committed with cars in Forensic Sciences.

Keywords: Car paint, FT-IR, SEM-EDX, Forensic Sciences, Spectroscopy, traffic accident.

1 GİRİŞ VE AMAÇ

Araba boyalarında pigment analizi Adli bilimler açısından oldukça önemlidir. Trafik kazalarında; insana veya araca vurduktan sonra kaçan arabaları, kendi boya gamı ile çarptığı insanda veya araçta bıraktığı boya kalıntılarıyla mukayese ederek arabanın modelini tespit etmeye katkı sağlar.

Arabalarda boya analizi, sadece trafik kazalarında değil, boyanın kalıntısını bıraktığı tüm durumlarda yapılabilir. Örneğin kapının önünde park halinde bulunan bir araca demir parçası veya bir kürekle zarar verdikten sonra kaçan bir şahsı tespit etmek için de kullanılabilir. Şüpheli suç aletine ulaşıldığında, inkâr halinde üzerindeki boya kalıntılarını arabadaki orijinal boya gamı ile karşılaştırdıktan sonra aynı araca ait olup olmadığı yüksek oranda tespit edilebilmiş olacaktır. Bu ve buna benzer örnekler oldukça arttırılabilir.

Boyaların moleküler düzeydeki incelemeleri FT-IR, Raman ve Kütle Spektroskopileri ile elementel düzeyde incelemeleri XRF, SEM-EDX yöntemleriyle yapılabilir. FT-IR ve Raman Spektroskopi yöntemleri boyaların kimliklendirilmesi açısından önemli bir yere sahiptir. Birlikte kullanıldıkları takdirde daha da olumlu ve birbirini doğrulayan sonuçlar verebilirler.

Bu çalışmada İstanbul'daki oto sanayi sitelerinden temin edilen 18 adet araca ait (Tablo 3-1) boya gamlarının FT-IR Spektrometresinde moleküler düzeyde, SEM-EDX yöntemiyle elementel düzeyde analizleri yapılacaktır.

Bu çalışmanın amacı, yukarıda belirtilen uygulama metotlarından olan SEM-EDX ve FT-IR spektroskopisi yöntemlerini kullanıp, dışarıdan aynı renk olarak görünen boya gamlarının analizi yapılarak, birbirinden moleküler ve elementel düzeydeki farklılıklarını ortaya koymaktır. Bu sayede boya gamları, marka, model ve üretim yıllarına göre kimliklendirilebilecektir. Yukarıda açıklandığı gibi Adli vakalarda kullanılabilir ve Adli Bilimlere katkı sağlayacak bir çalışma olması hedeflenmektedir.

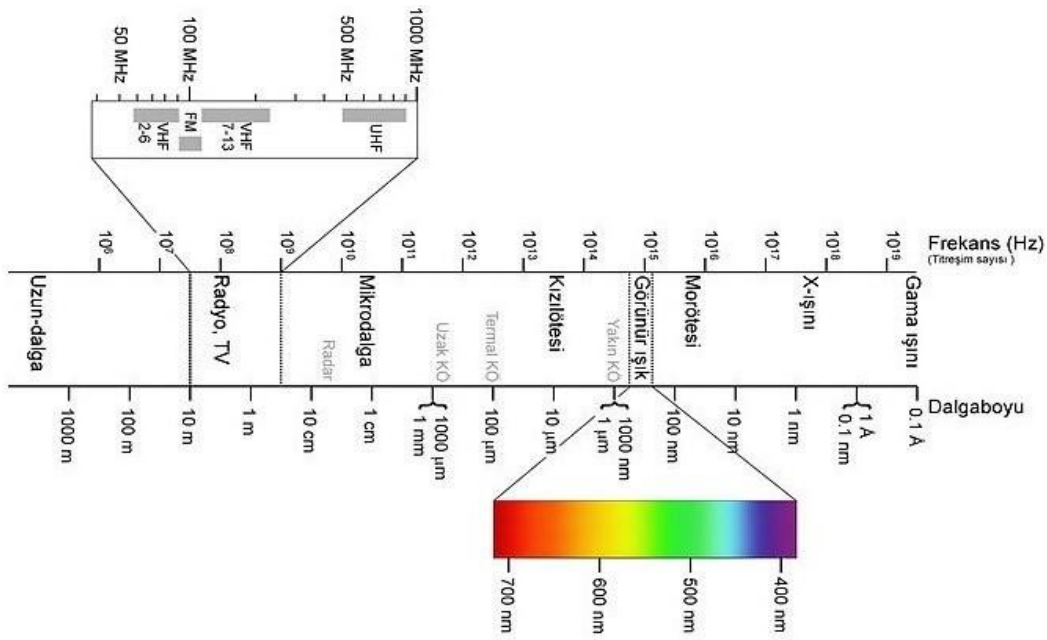
2 GENEL BİLGİLER

2.1 SPEKTROSKOPİ

Elektromagnetik (EM) ışınım ile maddenin etkileşmelerini inceleyen bilim dalına spektroskopik denir. Spektroskopik incelemeler, madde, atom veya moleküllerin enerji seviyeleri hakkında bilgi verirler. Söz konusu madde atom, molekül veya iyon olabilir. Uzun ve kısa dalgaboylu ışınımları kapsayan geniş bir bölgede EM ışınımın madde tarafından soğurulması veya yayınması geniş bir inceleme konusudur. Dalga boyuna bağlı olarak soğrulma ve yayınma spektroskopileri vardır.

EM ışınımın organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Organik moleküllerin fiziksel ve kimyasal yapıların kalitatif ve kantitatif analizleri spektroskopik yöntemler ile yapılabilmektedir. Spektroskopik incelemeler ile moleküllerin yapıları ve yapısal değişim farklılıkları aydınlatılır. Moleküllerin yapısal türleri hakkında bilginin ve hangi parametrelerde değişimin gerçekleştiğinin en iyi kontrolü spektroskopik analizler ile yapılmaktadır.

Elektromagnetik ışınım uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji şeklidir. Görünür ışık, X – ışınları, ultraviyole, mikrodalga ve radyo dalgaları en çok bilinen elektromagnetik ışınımlardır. Elektromagnetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahiptir. Elektromagnetik ışınımı farklı spektroskopik tekniklere uygun farklı enerji dalga bölgelerine ayırmak mümkündür (Akyüz 2012). Elektromagnetik spektrum bölgeleri Şekil 2-1’ de ve bu bölgelerde uygulanabilecek spektroskopik yöntemler Tablo 2-1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2-1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Tablo 2-1 Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu Bölgesi	Dalga sayısı Bölgesi cm^{-1}	Kuantum Geçiş Türü
Gamma ışını yayılım	0.05 – 1.4 Å°	-	Nükleer
X – ışını soğurma, yayılım Floresans ve kırınım	0.1 – 100 Å°	-	İç elektron
Vakum morüstü soğurma	10 – 180 nm	1×10^6 – 5×10^4	Bağ elektronları
Morüstü- görünür soğurma, yayılım, floresans	180 – 780 nm	5×10^4 – 1.3×10^4	Bağ elektronları
Kırmızı-altı soğurma	078 – 300 μm	1.3×10^6 – 3.3×10^1	Moleküllerin dönmesi / titreşimi
Mikrodalga soğurma	0.75 – 3.75 mm	13 – 27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonans	3 cm	0.33	Magnetik alandaki elektronların spinleri
Nükleer manyetik rezonans	06 – 10 m	1.7×10^{-2} – 10^3	Magnetik alandaki çekirdeklerin spinleri

2.1.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler Spektroskopi, elektromagnetik dalganın madde molekülleri ile etkileşimini incelemektedir. Bir maddeye spektroskopik bir yöntem uygulandığında molekül yapısı (molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arası açılar) ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (elektronik dağılım, bağ kuvveti, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler) değerlendirilmesi mümkündür.

Madde içerisinden elektromagnetik bir ışın demeti geçirildiğinde, ışın demetinin frekansına ve karşılaştığı moleküllerin yapılarına bağlı olarak, ya madde tarafından soğurulur ya da geçmesine izin verilir. Elektromagnetik ışınım bir enerji olduğu için, bir molekül bir elektromagnetik ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanır. Kazanılan enerji soğurulan ışınımın frekansına veya dalga boyuna bağlıdır (Chang 1971).

Bu durum; $E'' \rightarrow E'$ enerji geçişi olarak tanımlanır. Molekül, elektromagnetik alan etkisinde kaldığında Bohr kuralına göre alandan;

$$\Delta E = E'' - E' = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

enerjisini soğurabilir veya yayınlayabilir. Burada;

ΔE → molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark,

h	→ Planck sabiti,
c	→ ışık hızı
λ	→ dalga boyudur.

2.1.1.1 Molekül Titreşimleri

Elektromagnetik dalga, frekansına ve moleküle etkileşmesine bağlı olarak Tablo 2-2’de verilen çeşitli elektromagnetik spektrum bölgelerine ayrılabilir.

Tablo 2-2 Elektromagnetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü
Radyo Dalgaları	300 m – 3 m	NMR ve NQR
Mikrodalga	30 m – 0.3 m	ESR ve Moleküler Dönme
Kırmızı-altı	300 μm – 1 μm	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür - Morüstü	1 μm – 30 nm	Elektronik geçişler (dış \bar{e})
X ışınları	10 nm – 30 pm	Elektronik geçişler (dış \bar{e})
γ ışınları	30 pm – 0,3 pm	Nükleer geçişler

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan nükleer dönme enerjisi diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Öteleme enerjisi ise sürekli bir enerji olması nedeniyle dikkate alınmaz. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayan Born – Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_T = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (2.2)$$

toplam enerji, titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elek} (cm^{-1}) \quad (2.3)$$

ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise;

$$\Delta E_{elek} = \Delta E_{tit} 10^3 = \Delta E_{dön} 10^6 \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Moleküllerin saf dönü geçişleri 1 cm^{-1} ile 10^2 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır ve bu geçişler mikrodalga spektroskopisiyle incelenir.

Titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler ise $10^2 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındadır. Bu bölgedeki geçişler Kırmızı-altı ve Raman spektroskopileriyle incelenir.

Molekülün titreşim enerjisi,

$$E = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\chi\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.5)$$

Eşitliği ile verilmektedir. Burada eşitliğin sağındaki ifade harmonik katkıya, ikinci ifade ise ilk anharmonik katkıya karşılık gelmektedir. Bu ifade;

v → Titreşimsel kuantum sayısı

ω_e → Dalga sayısı

χ → Anharmoniklik sabiti

v titreşim kuantum sayısı olmak üzere, $v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine $v \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir.

$v: 0 \rightarrow 1$ geçişine temel geçiş, $v: 0 \rightarrow 2, 3, 4 \dots$ geçişlerine ise üstton geçişleri denilmektedir. Eş. 2.5' i düzenleyecek olursak herhangi bir titreşim enerji düzeyinden ($E_t; v = v$) taban titreşim düzeyine ($E_0; v = 0$) geçen dalga sayısı;

$$\frac{E_t - E_0}{hc} = v\omega_e - \chi\omega_e(v^2 + \vartheta) \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu eşitlikten hareketle temel geçiş olan $v=0 \rightarrow 1$ geçişine karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı,

$$v = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilmektedir. Molekül mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşmektedir, bu titreşimin enerjisine sıfır nokta enerjisi denilmektedir ve

$$E_0 = \frac{1}{2}hv \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilmektedir (Yurdakul 2010).

Bir molekülün titreşim serbestlik derecesi o molekülü oluşturan atomların sayısına bağlıdır. Atom sayısı N olan bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Molekülün toplam hareket serbestliğinden $(3N)$ üç tanesi x, y, z eksenleri boyunca ötelenme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün x, y, z eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Doğrusal moleküllerde ise molekül eksen etrafındaki dönme molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Dolayısıyla açılı bir molekül $(3N - 6)$ tane, doğrusal bir molekül ise $(3N - 5)$ tane titreşim serbestlik derecesine sahiptir. Her bir titreşimin serbestlik derecesine bir titreşim kipi karşılık gelir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri gerilme, açı bükülme, düzlem açılı bükülme ve burulma titreşimleri olarak dört grupta incelenebilir. Molekülün titreşimi karışıktır. Fakat bu karmaşık titreşim hareketini titreşim kiplerinin üst üste binmesi olarak gösterebiliriz.

a) *Gerilme titreşimleri*: Bağı eksenine doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bağ gerilmesi ν ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetric gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme ν_s moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısalması hareketidir. Asimetric gerilme ise moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısalma hareketi yapması olup ν_{as} ile gösterilir.

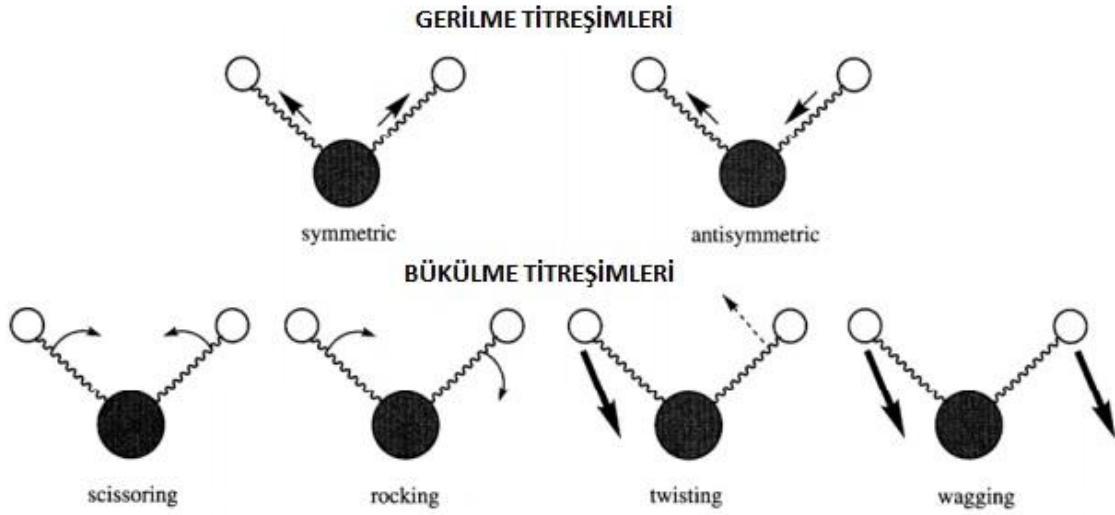
b) *Açılı bükülme titreşimleri*: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir.

c) *Düzlem dışı açılı bükülmesi*: Bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir.

d) *Burulma titreşimleri*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve τ ile gösterilir. En az 4 atomun olması gerekir.

Bir moleküldeki atomların tamamının aynı faz veya frekansta yaptıkları titreşimler yani $(3N - 6)$ ve $(3N - 5)$ titreşimleri temel titreşimler olarak adlandırılır. Aynı zamanda bu molekülün titreşim frekansına da temel frekans denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle

merkezi değişmez. Titreşim hareketlerinin her biri kendine özđü bir frekansa sahiptir. Temel frekansların oluşturduğu titreşim bandlarının dışında üstton, birleşim ve fark bandları da gözlenir.



Şekil 2-2 Moleküllerde Temel Titreşim Türleri

Üstton geçişleri temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında gözlenir. Birleşim bandın frekansı iki veya daha fazla temel veya üstton frekanslarının toplamı gibi bir yaklaşıkla verilir. Fark bandın frekansı ise iki veya daha fazla temel frekans veya üsttonun farkını içeren bir yaklaşıklıkla verilir. Üstton, birleşim ve fark bandları her zaman temel bandlardan daha zayıf şiddettedir. Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üstton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Böyle bir durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı yerine temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli band gözlenir. Bu etkileşme “Fermi Rezonans” olarak bilinir (Akyüz 2012).

2.1.1.2 Kırmızı-Altı Spektroskopisi (IR)

Kırmızı-Altı spektroskopisine kısaca titreşim spektroskopisi denilebilir. Kırmızı Altı ışını soğurarak moleküllerin titreşim enerjisi uyarılır. Titreşime enerji geçişi yaptırılır. Kırmızı-Altı spektroskopisinde, örnek moleküller üzerine kırmızı-Altı bölgede bulunan tüm frekansları içeren bir elektromanyetik dalga yollar ve madde moleküllerinden geçen ışınım incelenir. Bu yöntemle soğurulan frekanslar saptanır. Geçen ışığın şiddeti dalga sayısının fonksiyonu olarak çizilmesi ile kırmızı-Altı spektrumu elde edilmiş olur.

Kırmızı-Altı spektrometresi, kırmızı-Altı ışınının dalga boyları, 780 nm ile 10⁶ nm arasında değişmesi dolayısı ve bu aralığında çok geniş olması nedenleriyle üç soğurma bölgesine ayrılarak incelenir.

- 1- *Yakın Kırmızı-Altı Bölge:* Molekül titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikleri gözlenir. Dalga boyu 0,7 μm – 2,5 μm (14000 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}) aralığındadır.
- 2- *Orta Kırmızı-Altı Bölge:* Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgeye düştüğünden genellikle kırmızı-Altı bölge olarak bilinmektedir. Dalga boyu 2,5 μm – 25 μm (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}) aralığındadır.
- 3- *Uzak Kırmızı-Altı Bölge:* Ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Dalga boyu 25 μm – 500 μm (400 cm^{-1} – 20 cm^{-1}) aralığındadır (Yurdakul 2010).

Bir madde kırmızı-Altı ışınını soğurduğu zaman maddedeki moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerde kırmızı-Altı ışınını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teorinin bir arada düşünüldüğü bir yaklaşımla açıklamak mümkündür (Coleman 1993).

Basit iki atomlu bir molekül bir yayla birbirlerine bağlı m_1 ve m_2 kütleli iki top şeklinde düşünülebilir. Bu sistem Hooke Yasasına uymaktadır. Yani yayın toplara uyguladığı kuvvet denge konumundaki yer değiştirme ile orantılıdır. Harmonik salınım modeline uygun olan bu sistemdeki potansiyel enerji değişimleri yer değiştirmenin karesi ile orantılıdır ($E_{pot} = \frac{1}{2}kx^2$) (Rao 1963).

Mekanik modelle molekül arasındaki benzerlik aynı değildir. Mekanik modelle enerji değişimi süreklilik gösterirken moleküllerin titreşim enerjileri kuantumludur ve herhangi bir moleküler sistem için izinli titreşim enerjileri Schrödinger denkleminde hesaplanabilir. Moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına dair ilk yaklaşıklık, iki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi, dönme hareketlerinin de katı dönce gibi davranması göz önüne alınarak yapılmıştır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi;

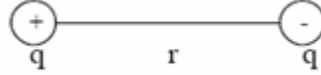
$$E_{tit} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.9)$$

olarak verilir.

Bir moleküle ait bir titreşimin IR spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması şarttır. Aksi halde kırmızı-altı titreşim esnasında aktif değildir.

Elektrik Dipol Moment;

Birbirine eşit fakat zıt işaretli olan ve aralarında bir mesafe bulunan iki yük, bir elektrik dipol momentini oluşturur (Şekil 2-3).



Şekil 2-3 Elektrik dipol momentini

Görüldüğü üzere, *HCl*'de olduğu gibi zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş moleküllerin, elektrik dipol momentini gibi davrandığını söyleyebiliriz. Bu durumda elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsü olacaktır ve böylece atomlar arası uzaklık olan r değiştiğinde moleküllerin dipol momentini de değişecektir. Elektrik dipol vektörü tanım olarak $\vec{\mu}$ veya μ olarak yazılır.

$$\vec{\mu} = q\vec{r} = qr\hat{u}_r \quad 2.10$$

şeklindedir. Burada;

q → elektrik yükü,

\vec{r} → yükler arası bağıl uzaklık vektörü,

\hat{u}_r → birim vektörü göstermektedir.

Moleküldeki atomlar arası uzaklık değiştiğinde, elektrik dipol momentini de değişmektedir. Dipol momentini değişimi sonrası ise kırmızı-altı spektrumun gözlenmesi kaçınılmaz olur. Yani;

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad 2.11$$

olduğu durumda, kırmızı-altı ışımaya madde tarafından soğurulur.

Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali şu şekilde verilmektedir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dr \quad 2.12$$

Burada;

ψ_n ve ψ_m → sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonları,

$\vec{\mu}$ → elektrik dipol momentidir.

Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momente sahipse, elektrik dipol momentini molekülün oluşturan atomlar arası bağ uzunluğunun uzayıp kısılmasıyla değişir ve şu şekilde verilir;

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)q + \dots \quad 2.13$$

μ_0 → daimi elektrik dipol moment

$q = r - r_e$

r_e → denge durumundaki bağ uzunluğu

(2.13) ifadesinin ilk iki teriminden sonrasını ihmal edip (2.12) denkleminde yerine yazarsak;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \right] \psi_m dr$$

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \psi_m dr \quad 2.14$$

Bu denklemden de anlaşılacağı üzere molekülün daimi bir dipol momente sahip olması da onun IR aktif olmasına yetmez. Titreşim halinde bu dipol momentinin bileşenlerinden en az birisinde mutlaka değişim olmalıdır. Basit harmonik osilatör için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ dir. Oda sıcaklığında iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha azdır. Bu yüzden IR spektrumlarının soğurulmalar şeklinde olması ve spektrumda

tek bir çizgi görünmesi beklenmektedir. Fakat bu durum oldukça zordur. Tek çizgi yerine bantlar ortaya çıkmaktadır.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırlarını biraz daraltarak (2.13) denklemindeki üçüncü terim de hesaba katılırsa;

$$\frac{d^2\mu}{dr^2} \int \psi_n^* q^2 \psi_m dr \quad (2.15)$$

şeklinde bir integralin daha göz önünde tutulması gerektiği anlaşılır. Bu terimin dahil edilmesi ile $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ geçişleri olur. Bununla birlikte daha büyük mertebeden terimlerin katkısı oldukça azdır. Burada mümkün olduğu düşünülen $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla beraber $\Delta v = 0 \rightarrow 1$ geçişleri bunlardan daha çok gözlemlenmektedir.

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmalarının bir sonucu olduğu şeklinde düşünülebilir.

Basit harmonik osilatör için potansiyel ifadesi;

$$V_{(r)} = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad 2.16$$

Şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi şekilde tanımlayabilen bir ifade olan Morse potansiyeli

$$V_{(r)} = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad 2.17$$

$r \rightarrow \infty \Rightarrow V_{(\infty)} = D_e$ ve $r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{(r_e)} = 0$ şeklindedir (Chang 1971).

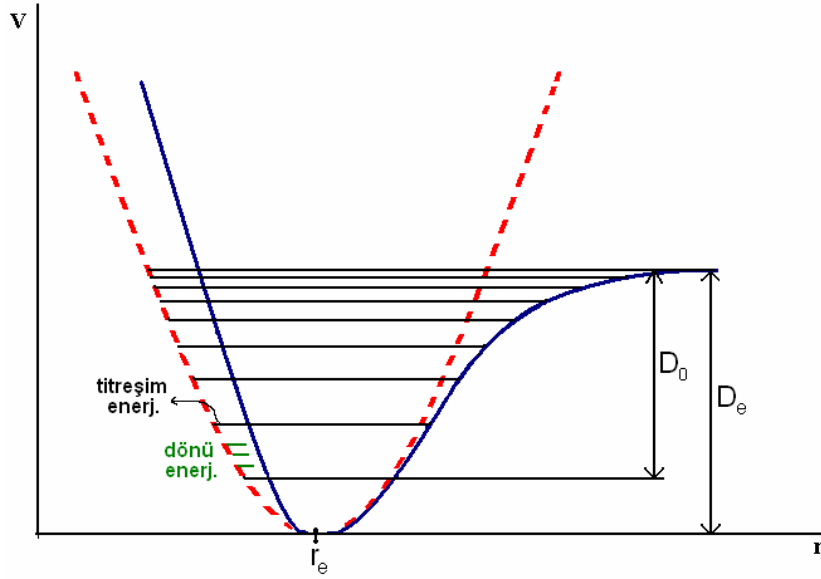
D_e → Spektroskopik ayrışma enerjisi

D_0 → Kimyasal ayrışma enerjisi

$D_e - D_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ → Sıfır nokta enerjisi

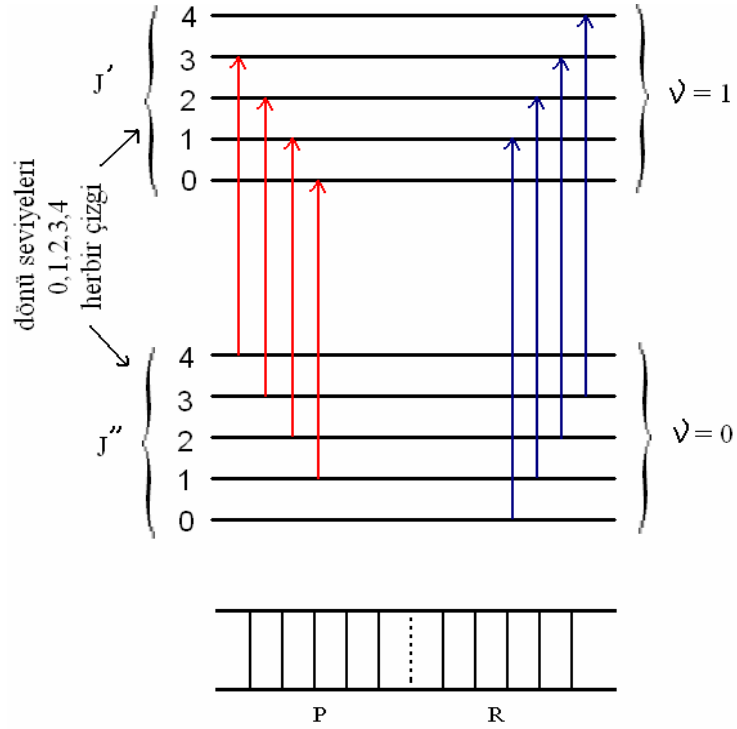
Şekil 2-4'de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında aralık elektromanyetik dalgaların kırmızı altı bölgesindedir. Dönme çizgileri arasındaki mesafe ise elektromanyetik

dalgaların mikro dalgalar bölgesindedir. Titreşim seviyeleri geçişleri sırasında yani kırmızı – altı ışınının soğrulması veya salınması sırasında eğer molekül gaz fazında ise dönme seviyesi geçişleri de olabilir. Bu nedenle gaz fazında saf titreşim geçişlerini elde etmek mümkün değildir. Yani titreşim geçiş çizgilerine dikkatle bakılacak olursa dönme çizgilerini bulundurduğu görülecektir. Şekil 2-5’de titreşimsel geçişler arasında bulunan dönme seviyeleri ve iki titreşim seviyesi arasındaki geçişleri görülmektedir. Titreşim spektrumlarını dönme çizgilerinin de üst üste binmesi nedeniyle geniştir ve bantlar şeklinde tanımlanır.

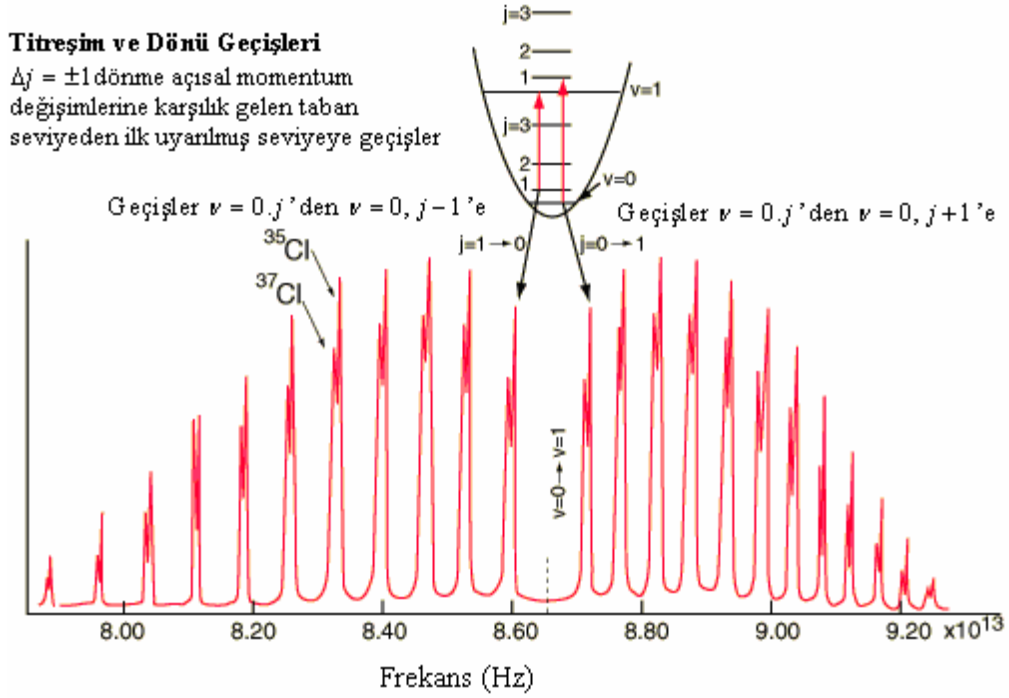


Şekil 2-4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi (Wikipedia 2014).

Yukarıda da belirtildiği gibi titreşim seviyeleri arasındaki geçişler $\Delta v = \pm 1$ kuantize durumları almakla birlikte dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı J olmak üzere J değerleri için de $\Delta J = \pm 1$ geçişleri olabilir. Yani $v = 0 \rightarrow 1$ iken J değerleri, aynı da kalabilir $J \rightarrow J + 1$ ve $J \rightarrow J - 1$ durumlarını da alabilir. Şekil 2.6. da HCl molekülü için bu geçişlere ait bir spektral gösterim bulunmaktadır.



Şekil 2-5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri



Şekil 2-6 HCl'nin IR Spektrumu (Hyperphysics 2014).

Görüldüğü gibi belli bir temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik esasen yukarıda görünen tüm geçişlerin bir toplamı halindedir. Titreşim ve dönme geçişleri tümünde $v = 0 \rightarrow 1$ olmak üzere dönme geçişlerinin farklılığına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir.

- 1) $J \rightarrow J - 1$ durumlarının bulunduğu P bölgesi,
- 2) $J \rightarrow J + 1$ durumlarının bulunduğu R bölgesi,
- 3) J değerlerinin değişmediği Q bölgesi $\Delta J = 0$

P bölgesi çizgileri; Q bölgesinin düşük enerji kenarı, R bölgesi de yüksek enerji kenarıdır. Q bölgesinde ise çizgiler iki atomlu moleküllerde ve tüm lineer moleküllerde $\Delta J = \mp 1$ kuralı geçerli olduğundan Q bölgesi gözlenmez.

. Burada gösterilen tek bir titreşime karşılık gelen IR spektrumunda gözlenen tek bir pikdir. N atomlu bir molekül için $3N - 6$ temel titreşim frekansı bulunmaktadır. Her bir titreşim kendisini özel bir pikte ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, spektrumda görünen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da daha az olabilmektedir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler IR spektrometrelerle, Raman aktif olan titreşimler Raman spektrometrelerle kaydedilir (Yurdakul 2010).

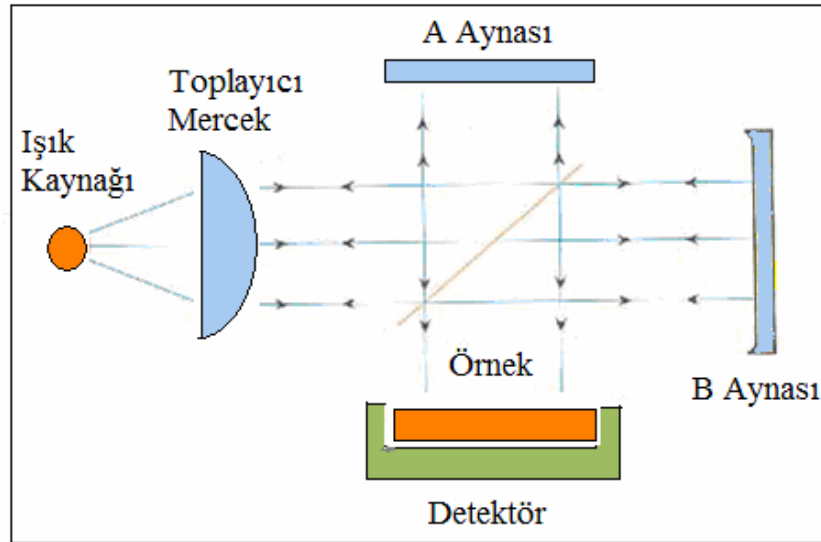
2.1.1.3 Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektrometresi (FT-IR)

Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektrometresine kısaca FT-IR spektrometresi denilmektedir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisinde kullanılmaktadır. Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır, dolayısıyla bu tür uygulamalarda spektrum, taramalı yöntemle olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterfenogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformudur. Cihazda bulunan bir bilgisayarda ters Fourier Transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgileri dönüştürür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal durumunda olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz. Gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Bu şekilde yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

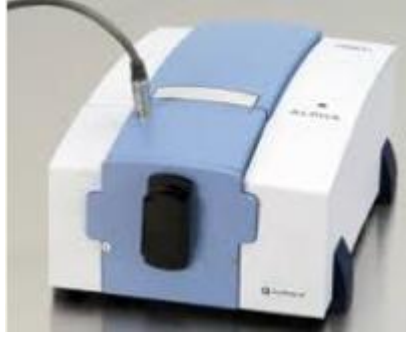
Fourier Transformlu spektrometrelerde, Michelson İnterferometresi adlı bir düzenek (Şekil 2-7) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışıklardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıtılarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansıtılarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıtılarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları mesafeler birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye

gitmiş ise, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre $2v - v$ frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f denir. f , infrared ışınının frekansı, v ile orantılıdır. Burada v , hareketli aynanın hızı (cm/s), v ise dalga sayısıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikte verilen modülasyon frekansı birkaç yüz Hz. olduğundan, Fourier Transformatlı aletlerde hızlı sinyali algılayabilecek infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier Transformatlı spektrometrelerde hızlı sinyal üreten pizoelektrik dedektörler kullanılır.

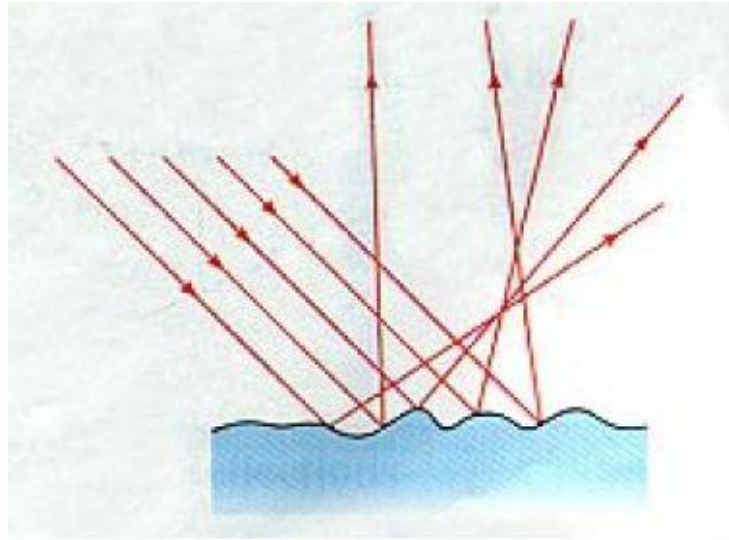
İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışılmış spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür cihazlarda, ışık kaynağından dedektöre gelen tüm dalga boyları, birbiri peşine değil, aynı anda gönderilirler. Işık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlılık daha fazladır hem de ayırma gücü çok daha fazla olması nedeniyle hızlı ölçülür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğu için sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FT-IR spektrometrelerinde elde edilen duyarlılık, bazı çevre kirlenici sıcak gazların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçmek olanağı oluşturmuştur. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olabilmıştır (Akyüz 2012).



Şekil 2-7 Michelson interferometresinin şematik gösterimi (optique-ingenieur 2014).



Şekil 2-8 Bruker Alpha spektrometresi



**Difüz yansıma
(diffuse reflectance)**

Şekil 2-9 Bruker Alpha Cihazında kullanılan DRIFT (difüze yansıma) sistem şeması

2.1.1.4 Raman Spektroskopisi

Bir ışın, kendisini soğurmayan bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yönde saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V. Raman bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun, gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin yapısına bağlı olduğunu keşfetmiştir.

Raman spektrumları bir numunenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir (Yurdakul 2010).

Raman spektroskopisi, kırmızı-altı spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopidir. İki spektroskopi de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Kırmızı-altı spektroskopisinin tamamlayıcısı diyebileceğimiz Raman Spektroskopisinde moleküller, tek frekanslı, görünür ve mor-üstü bölgede monokromatik elektromagnetik dalgalarla ışınlanıp, bu ışınım sonucu oluşan saçılımları inceler.

Klasik teoriye göre örnek moleküller üzerine ν frekanslı ve elektrik alanı;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad 2.18$$

ile verilen bir elektromagnetik dalga gönderildiğinde elektromagnetik dalganın elektriksel alanı ile moleküldeki pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Bu etkileşme sonucunda eğer molekül elektromagnetik dalga ile etkileşmeden önce elektriksel dipol momente sahip değilse etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Etkileşmeden önce elektriksel dipol momente sahip ise etkileşmeden sonra bu değişir. İndüklenen elektriksel dipol moment vektörü ($\vec{\mu}$) elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad 2.19$$

Burada;

$\vec{\mu}$ → İndüklenmiş dipol moment

α → Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebiletisi)

\vec{E} → Elektrik alanıdır.

Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem,

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad 2.20$$

şeklinde matris formda yazılabilir. Kutuplanma yatkınlığı tüm normal titreşim koordinatlarının genel bir fonksiyonudur.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k [(\partial\alpha/\partial Q_k)_0 Q_k] \quad 2.21$$

Burada;

α_0 → Denge konumu yakınındaki kutuplanabilme yatkınlığı tensörü,

Q → $r - r_e =$ titreşim koordinatları,

r → Verilen bir anda çekirdekler arası uzaklık,

$\partial\alpha/\partial Q_k$ → k normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimdir.

Buna göre indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k [(\partial\alpha/\partial Q_k)_0 Q_k] \vec{E} \quad 2.22$$

Şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise;

$$\mu_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + [(\partial\alpha_{xx}/\partial Q_k)_0 Q_k] E_x + [(\partial\alpha_{xy}/\partial Q_k)_0 Q_k] E_y + [(\partial\alpha_{xz}/\partial Q_k)_0 Q_k] E_z \quad 2.23$$

ile verilir (Wodward 1972). Bu denklemin sağ tarafındaki ilk ifade α_0 'ın her bileşeni basit bir moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışının ν frekansı ile titreşmektedir. Böylece $\vec{\mu}$ 'nün bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra çeşitli titreşimlere karşı gelen ışınlar yayınlar. Bu yayınlanan ışınlar Raman saçılmasını oluşturur. Denklemin sağ tarafındaki ikinci kısımda ise $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k ise zamana bağlı normal koordinatlarıdır. \vec{E} , ν frekansı ile titreşirken Q_k molekülün titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile kutuplanabilme yatkınlığı değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_{tit} için denklem (2.21)'de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q + 1/2(\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0 Q^2 + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad 2.24$$

şeklindedir (Chang 1971). 2.24 denklemindeki Q titreşim koordinatı ise;

$$Q = Q_0 \sin(2\pi v_{tit}t) \quad 2.25$$

şeklinde yazılabilir. Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için denklem (2.24) ile verilen kutuplanabilme yatkınlığı ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece kutuplanabilme yatkınlığı ifadesi;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q \quad 2.26$$

şeklini alır. (2.19) ile verilen $\vec{\mu} = \alpha\vec{E}$ denkleminde α , \vec{E} ve Q 'ya karşı gelen (2.26), (2.18) ve (2.25)' deki ifadeleri yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q_0 \sin(2\pi v_{tit}t)] E_0 \sin(2\pi vt) \quad 2.27$$

denklemini elde edilir. Trigonometrik özdeşliklerden yararlanılarak bu denklem;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi vt) + 1/2 (\partial\alpha/\partial Q)_0 E_0 Q_0 [\cos 2\pi(v - v_{tit})t - \cos 2\pi(v + v_{tit})t] \quad 2.28$$

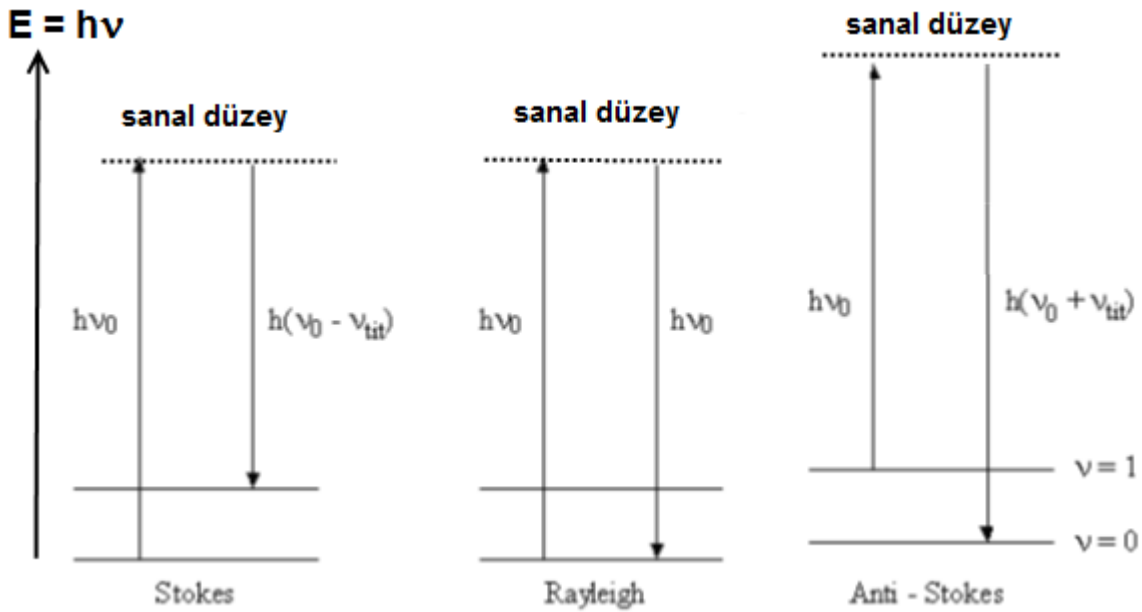
Haline getirilir. Bu denklemindeki ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ile verilen $v + v_{tit}$ frekanslarındaki saçılmalar ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve anti-Stokes saçılmalarına karşılık gelmektedir. Bu durumda bir titreşimin Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu Raman aktifliği için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle verilir.

$$(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k) \neq 0 \quad (i, j, k = x, y, z) \quad 2.29$$

Kuantum mekaniğine göre örnek molekülleri ν_0 frekanslı elektromagnetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde elastik veya inelastik çarpışma yaparlar (Şekil 2.7). Molekülle, gönderilen elektromagnetik dalga arasında herhangi bir enerji alışverişi olmamışsa (elastik çarpışma), saçılan fotonların enerjisi moleküllerin üzerine gönderilen elektromagnetik dalgaların

enerjisine eşit olacaktır. Bu tür saçılmalara Rayleigh saçılması denir. Eğer taban titreşim enerji seviyesindeki molekül ile elektromagnetik dalga arasında bir enerji alıverişi olmuşsa (inelastik çarpışma), bu durumda $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar saçılır. Bu tür saçılmalara stokes saçılması denir. Uyarılmış bir enerji seviyesindeki bir molekülle, elektromagnetik dalga enerji alışverişi yaparak, molekül taban enerji seviyesine inerse, $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjisine sahip fotonlar saçılır. Buna anti-Stokes saçılması denir. Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi (Şekil 2-10)'de verilmiştir.

Boltzman dağılım fonksiyonuna göre, oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, uyarılmış enerji seviyesindeki moleküllerin sayısından fazla olduğundan stokes saçılmaları, anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetli gözlemlenir (Yurdakul 2010).



Şekil 2-10 Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmalarının şematik gösterimi

Kırmızı-altı aktiflik için gerekli koşul molekülün titreşim esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktiflik için ise gerekli koşul molekülün kutuplanabilme yatkınlığının değişmesidir. Kırmızı-altı ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı molekülün simetrisine bağlı olarak kırmızı-altı spektrumunda gözlemlenemeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlemlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenemeyebilir. Eğer molekül bir simetri merkezine sahip ise kırmızı-altı spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de kırmızı-altı spektrumunda gözlenemez. Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir.

2.1.1.5 Elektron Mikroskobu (SEM)

Çok küçük bir alana uygulanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır. En çok kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili görüntü oluşturulur. Bu incelemelerde temel olarak üç teknik kullanılmaktadır. Bunlar, Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Taramalı Tünelleme Mikroskopi (STM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM)'dir.

2.1.1.5.1 Elektron Mikroskobunun Tarihçesi ve Kısa Açıklaması

Taramalı elektron mikroskobuna ait ilk bilinen tasarı 1935 yılında Almanya'da M. Knoll tarafından gerçekleştirilmiştir. Bunu daha sonradan 1938 yılında M. Von Ardenne, geçirgen (Transmission) bir elektron mikroskobuna tarama bobini ekleyerek taramalı geçirgen elektron mikroskobunu oluşturmuştur. Zworykin ve arkadaşları tarafından 1942 yılında SEM tasarısı geliştirilerek, ilk olarak katı örneklerin yüzey incelemelerinde kullanımını Birleşik Devletler'de RCA laboratuvarlarında gerçekleştirmiştir. Günümüzde kullanılan elektron mikroskoplarının özelliklerine uyan ve ilk 3 boyutlu fotoğraf çekme işlemini gerçekleştiren SEM ise 1953 yılında MCMullan tarafından üretilmiştir. Bu tasarımlar, Cambridge Üniversitesinde profesör olan C. W. Oatley'la yeniden geliştirilmiş daha sonra Oatley ve arkadaşları tarafından 1965 yılında STEREOSCAN adı verilen SEM, ticari olarak üretilmiştir. O zamandan günümüze kadar pek çok gelişmeden sonra günümüzde kullanılan SEM ortaya çıkmıştır.

Elektrooptik prensipler esasına uygun olarak tasarlanan taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma geliştirme çalışmalarında kullanımının yanında, mikro elektrikte yonga üretiminde, sanayinin değişik birimlerinde hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu tür algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletebilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) ile birlikte çalışan EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) sistemi, katı örneklerin karakteristik mikro yapıların incelenmesi ve analizlenmesi için kullanılan çok yönlü bir cihazdır. SEM'in yararlılığının başlıca nedeni; hacimce çok, yığın cisimler incelendiğinde yüksek ayırım gücü elde edilmektedir. İleri düzey araştırma cihazları için ayırım gücü $2,5 \text{ nm}$ 'dir. Diğer önemli sebebi ise, alanın büyük derinliğinin direkt sonucu olan örnek görüntüsünün üç boyutlu olarak belirmesidir.

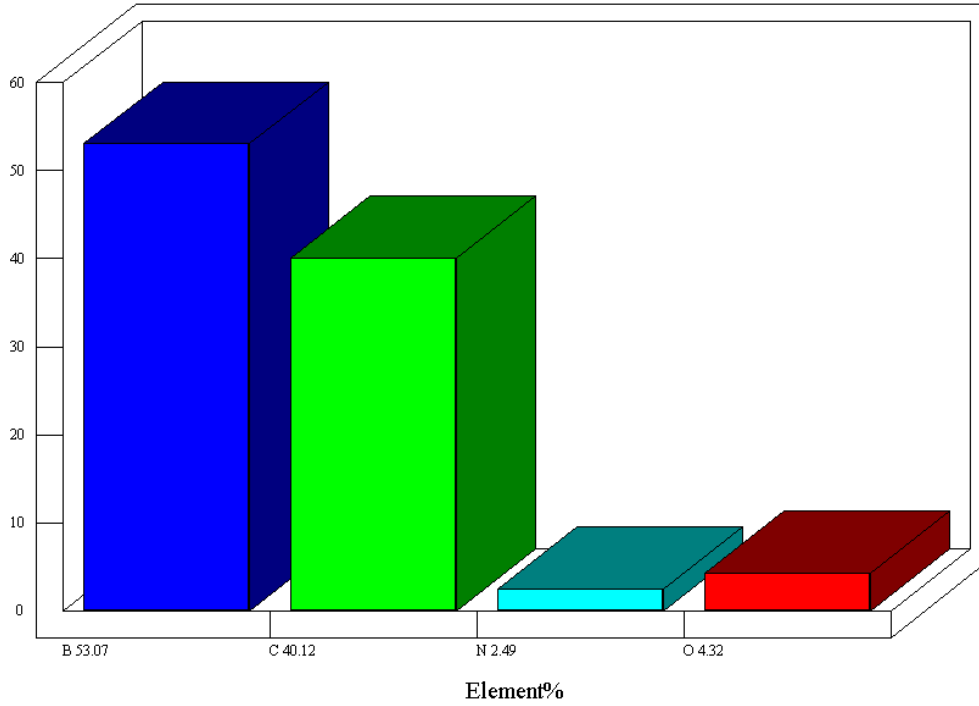
Görüntü, optik (ışık) ile elde edilebileceği gibi, elektronlarla da elde edilebilir. Görüntüde alınacak en küçük ayrıntı ışının dalga boyu (λ) kadardır. Görünür ışığın dalga boyu 400-800 nm arasında olduğundan, ışık mikroskobu ile ancak 400-800 nm arasında bir görüntü alınacaktır. Örneğin, 400 nm'lik bir ışıkla boyutları 400 nm'den küçük cisimleri görmek olanaksızdır. Görünür ışınlar ile gözlenebilecek en küçük tanecikler, ışık mikroskobu ne kadar kusursuz olursa olsun 400-800 nm arasındadır. Elektronlar kullanılırsa, elektronların enerjisine bağlı olarak moleküllerin şekillerine kadar ayrıntıyı gözleyebilme olanağı bulunmaktadır (Atomik boyutlar $10^{-8}cm = 0.1 nm$ boyutlarındadır).

Taramalı Elektron Mikroskobunda, katı örneklerin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle veya uygun bir prob ile Raster düzeninde taranır. Raster, bir katot-ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup bu sistemde bir elektron demetiyle (I) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (II) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (III) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır (Smith 2011).

Taramalı Elektron Mikroskobunda, gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise yaklaşık 1000 nm derinlik civarında, karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını $10 mm^2$ çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır. Ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sisteminin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (bu ışının enerjisi her atoma özeldir) SEM'de incelenen malzemenin elementel bakımından içeriklerinin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.



Şekil 2-11 2012 model Toyota Corolla marka Siyah renkli boya gamının Elektron Mikroskobu görüntüsü



Şekil 2-12 2012 model Toyota Corolla marka Siyah renkli boya gamının Elektron Mikroskobundaki Elementel Analizi

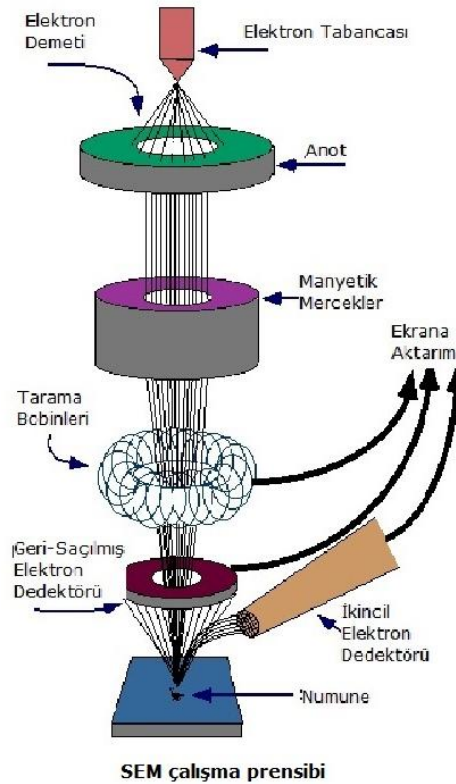
2.1.1.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) gun'dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200 – 300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercek (condenser lense) toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştirir.

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır (secondary electrons). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm 'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşime ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesinde). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm^2 çapındaki bir $Si(Li)$ dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur (Taek 2013).



Şekil 2-13 Elektron mikroskobu çalışma prensibi (Akay 2014)

2.1.1.6 Molekül Simetrisi

Atom ve moleküllerde Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomu ve hidrojen molekül iyonu için tamamen çözülebilir. Genelde atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını inceleme, yaklaşıklık metotları uygulanmasına rağmen oldukça zordur. Bununla birlikte moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak, dalga fonksiyonları ve enerjileri gibi oldukça yararlı bilgiler Schrödinger denklemi çözülmeksizin elde edilebilir. Bununla beraber dalga fonksiyonlarının simetrilerinden spektroskopik geçişlerin olasılıkları da tahmin edilebilir (Chang 1971).

Molekül simetrisi bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni olarak tanımlanabilir. Bir moleküle nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları (Tablo 2-3) uygulandığında molekül ilk duruma göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının simetri işlemleri uygulanması sonucu molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmediklerinden bu gruplara nokta gruplar denir (Smith 2011).

Tablo 2-3 Simetri elemanları ile simetri işlemlerinin kısa açıklaması ve sembolleri

Simetri Elemanları		Simetri İşlemleri
Sembol	Tanımlama	
E	Özdeşlik	360° dönü
σ	Simetri Düzlemi	Düzlemden yansıma
i	Simetri Merkezi	Merkezden Terslenme
C_p	Simetri Ekseni	$360/p$ derece eksen etrafında dönü
S_p	Simetrinin dönü-yansıma eksenini	$360/p$ derece eksen etrafında dönü ve düzlemden yansıma

Moleküllerin çoğu simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine bağlı olarak belirli nokta gruplar içinde yer alırlar. Nokta grubun elemanlarının molekülün simetri işlemcileri olduğundan bahsedilirken “nokta” kelimesi kullanılır. Bunun nedeni grup içinde her zaman sabit bir noktanın bulunması ve bu noktanın simetri işlemcilerinden etkilenmesidir. Bir sistemin kütle merkezi her zaman böyle bir noktayı tanımlar. Bir nokta grubu oluşturan simetri işlemcileri aşağıdaki dört şartı sağlamalıdır.

1- Grup, birim işlemcisini (\hat{E}) yani etkisiz elemanı içermelidir. R grubun bir elemanı olmak üzere birim eleman, $E, RE = ER = R$ özelliğine sahiptir.

2- Grubun S ve R gibi herhangi iki elemanının çarpımı da bu grubun bir elemanı olmalıdır (kapalılık özelliği).

3- Gruptaki her elemanın tersi olmalıdır. R grubun bir elemanı ise R^{-1} de grubun bir elemanıdır ve $RR^{-1} = E = R^{-1}R$ eşitliği sağlanmalıdır.

4- Grubun T, S ve R gibi elemanlarının çarpımları $T(SR) = (TS)R$ birleşme özelliği sağlanmalıdır.

Bir molekülün sahip olabileceği simetri işlemcileri ve simetri elemanları şunlardır;

a) *Özdeşlik işlemcisi* \hat{E} : Özdeşlik (birim) işlemcisi molekülü değiştirmeden aynı bırakır. Sembolik olarak \hat{E} ile gösterilir. Her molekül bu işlemciye göre simetriktir.

b) *Dönme işlemcisi* \hat{C}_n (*n-katlı dönme eksenini* C_n) : Dönme işlemcisi bir molekülü bir C_n -ekseni etrafında $2\pi/n$ radyan kadar bir açı ile saat yönünde döndürür. Eğer bir molekül n -katlı dönme eksenine (simetri elemanına) sahipse $2\pi/n$ radyan kadar dönme molekülü değiştirmez. Saat yönünün tersi yönde dönme işlemcisi \hat{C}_n^{-1} , \hat{C}_n işlemcisinin etkisini yok eder ve dolayısıyla, $\hat{C}_n\hat{C}_n^{-1} = \hat{C}_n^{-1}\hat{C}_n = \hat{E}$ olur.

c) *Yansıtma işlemcisi* $\hat{\sigma}$ (*yansıtma düzlemi* σ) : Yansıtma işlemcisi bir düzleme göre yapılı ve bir molekülü bir düzlemden yansıtır. Yansıtma işlemcisi genel olarak σ ile gösterilir. İkinci bir yansıtma ilk yansıtmanın etkisini bozduğu için yani $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$ olduğu için $\hat{\sigma}$ işlemcisi tersinirdir.

d) *Dönme yansıtma işlemcisi* \hat{S}_n (*n-katlı dönme yansıtma eksenini*) : Dönme yansıtma işlemcisi molekülü bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan kadar saat yönünde döndürür ve bunu dönme eksenine dik bir düzlemden yansıma takip eder ve $\hat{S}_n = \hat{\sigma}\hat{C}_n$ veya $\hat{S}_n = \hat{C}_n\hat{\sigma}$ şeklinde ifade edilir.

e) *Tersini alma işlemcisi* \hat{i} (*bütün atomların düzlemde yansıtması*) : Tersini alma işlemcisi \hat{i} molekülün atomlarının hepsini bir noktaya, simetri merkezine göre ters çevirir. Eğer molekül ters çevrildikten sonra kendisi ile uygunluk içinde ise o zaman molekülün bir simetri merkezine sahip olduğu söylenir. Tersini alma işlemcisi tersinirdir ve $\hat{i}^2 = \hat{E}$ şeklinde ifade edilir.

Özdeşlik işlemcisi hariç her simetri işlemcisi ile ilgili bir simetri elemanı mevcuttur. Yukarıda simetri işlemcilerini simetri elemanlarından ayırmak için “şapka” işareti (^) kullanılmıştır.

Moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak karakter tabloları elde edilir. Karakter tabloları kullanılarak titreşen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı altı aktif hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir (Yurdakul 2010).

2.1.1.7 Molekül Titreşim Frekans ve Kiplerin Tayini

Grup frekansları, moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan enstrümandır. Moleküllerin titreşim, frekans ve kip tayininde izotopik yer değiştirmeden de faydalanılmaktadır.

2.1.1.7.1 Grup Frekansları

Moleküllerin titreşim spektrumlarının incelenmesinde grup frekanslarından yararlanılır. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur. Bu gruplar molekülün diğer atomlarına göre hafif ya da ağır atomlar içeren gruplardır. Molekülün gerisi ne olursa olsun, yaklaşık aynı frekansta soğurma verirler. Molekül içindeki atom veya atom grupları, aynı molekül içerisinde bulunan diğer atomlara göre daha ağır veya daha hafif olabilir. Böyle durumlarda büyük kütleli grubun titreşimini küçük kütleli grup titreşiminden azda olsa bağımsız düşünebiliriz. Bunun nedeni grupların titreşim genlikleri veya frekansları bir birlerinden oldukça farklı olmasıdır. Yani moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan küçük kısmının titreşim potansiyeline katkısı, oldukça birbirinden farklıdır. Grubun potansiyeline katkısı yaklaşık %98-99 iken geri kalan küçük grubun potansiyeline katkısı %1 civarındadır.

Bir harmonik titreşicinin frekansı,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 2.30$$

ifadesi ile verilir. Burada;

k → kuvvet sabiti,

μ → indirgenmiş kütlelerdir.

Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların ($C = C, C = N, C = C, C = N$) gibi gerilme frekansları tekli bağlardan daha büyüktür. Bazı moleküllerin grup frekansları Tablo 2-4'de verilmiştir. Çoğu organik ve inorganik moleküllerin grup frekansları bilinmektedir ve bunlar molekülün yapı analizinde kullanılmaktadır.

Bir molekülün normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimi olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400 – 1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi denilmektedir (Chang 1971).

Tablo 2-4 Bazı grup frekansları.

Grup	Titreşim dalga sayısı aralığı (cm^{-1})
C = N gerilmesi	2202 – 2000
N – H gerilmesi	3400 – 3200
O – H gerilmesi	3600 – 3400
C – H gerilmesi	> 3000

2.1.1.7.2 İzotopik yer değiştirme

Bir molekülde herhangi bir atom izotopu ile yer değiştirdiğinde bu molekülün titreşim frekansı, önceki frekans değerlerinden farklı olacaktır. Bu fark, sadece kütleden kaynaklanmaktadır. Spektrum analizinde frekans kaymaları önemli bir yer tutmaktadır.

2.2 BOYA

2.2.1 Boya Tarihçesi

İnsanoğlu tarafından üretildiği bilinen en eski boya örneklerine ilişkin ilk bulgular buzul çağı mağara resimlerine dayanmaktadır. Zamanımızdan 60.000 yıl öncesine kadar eski mağara resimleri bilinmektedir. Fransa'daki Chauvet-pont-d'arc mağarasında bulunan ve 32.000 yıl kadar önce yapıldıkları anlaşılan mağara resimleriyle, yaklaşık 15.000 yıl önce yapıldıkları anlaşılan, İspanya'daki Altamira ve yine Fransa'daki Lascaux yakınlarındaki mağaraların iç yüzeylerinde bulunan resimler en çok bilinen örneklerdir. Bu resimler üzerinde yapılan kimyasal analizler, mağara insanların resim yaparken kömür başta olmak üzere; bitki öz suyu, kan, böğürtlen ve farklı renklerde çamurlar kullandıklarını göstermektedir. Renklendirmenin çoğunlukla çamurlara renklerini veren sarı, kırmızı ve kahverengi doğal demir oksitlerle yapıldığı anlaşılmaktadır.

Ancak boya ile ilgili ilk büyük ilerlemenin zamanımızdan 5.000 yıl öncesinden itibaren Eski Mısır Uygarlığı döneminde yaşandığı görülmektedir. Zira bu dönem, ilk olarak çeşitli böcek özütlerinin karışımlarıyla değişik renklerin elde edildiği arkeolojik bulgulardan anlaşılan dönemdir. Sonrasında yine günümüzden 3000 yıl kadar önce ilk gerçek vernik Japonlar tarafından sumak ağacı öz suyundan üretilmiştir. Günümüzde kullanılan en yaygın boya bağlayıcıları olan alkid reçineleri ABD'li kimyacılar Kienle ve Fergusson (1928) tarafından geliştirilmiştir. 19. Yüzyılın ilk yarısında yaşanan sanayi devrimi sırasında birçok temel kimyasal madde daha sınaî uygulamaya sokulabilmiştir (Raymond Benedict Seymour 1990).

2.2.2 Boya Hakkında Genel Bilgiler

Bileşiminde pigment adı verilen renk verici maddelerin bulunduğu organik kaplamalara boya adı verilir. Boyalar, tüm organik kaplama türleri içinde en çok ve en yaygın kullanılanları olduğu için çoğu kez “boya” sözcüğü “organik kaplama” sözcüğünün yerini alacak biçimde de kullanılır.

Boya bileşimlerinde yer alan pigmentler, boya bağlayıcısı ve çözücüleri içinde çözünmeyen, genellikle örtücü (saydam olmayan) renk verici maddelerdir. Boyanın bileşiminde, pigmentlerin yanı sıra, bağlayıcılar, katkılar ve bazı durumlarda da çözücüler yer alırlar.

2.2.2.1 Bağlayıcılar

Boya içerisindeki reçinelere bağlayıcı denilmektedir. Boyanın ana maddelerindendir. Pigment ve dolgu maddelerinin içinde homojen olarak dağıtıldığı boya tabakasını oluşturan maddeleri ve boyanın karakterini ve niteliğini belirleyen maddedir. Bu maddeler, koruyucu bir film oluşturur ve boya içinde renk, örtme, kıvamlılık, yoğunluk, dayanıklılık gibi özellikler taşıyan pigment, katkı ve dolgu maddeleri ile diğer kimyasal maddeleri bir arada tutmaya yaradırlar. Bağlayıcılar boyaya sertlik, elastikiyet, parlaklık, dış etkenlere ve kimyasallara karşı koruma, yapışma ve kuruma özellikleri gibi önemli özellikler verirler. Bağlayıcılar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler [(Kimya Teknolojisi Bağlayıcılar 1 2010), (armatmühendislik 2013)].

2.2.2.2 Kuruyan yağ türü bağlayıcılar

Geçmişten günümüze kadar boya yapımında kullanılan temel malzemelerdir. Kuruyan bir yağın okside olması ve polimerleşmesi esasına dayanır. Bunlar genellikle bitkisel orijinli yağlardır. Örnek olarak bezir yağı, tunç ağacı yağı veya hayvansal balık yağı verilebilir. En yoğun olarak kullanılan bezir yağıdır.

2.2.2.3 Sentetik emülsiyon esaslı maddeler

Kuruyan yağlar ihtiva etmeyen bu tür malzemeye örnek olarak akrilik dispersiyonları gösterilebilir. Bu maddelerle üretilen boyalar piyasada plastik boya olarak da adlandırılmaktadır.

2.2.2.4 Kimyasal krle katılaşan bağlayıcılar

Bağlayıcılar iki bileşenli malzemelerdir. Ana malzeme reğine, kullanım öncesinde kimyasal reaksiyonu oluşturacak madde sertleştirici veya hızlandırıcı ile karıştırılır. Sıvı halde uygulanan film, başlatılmış veya aktive edilmiş reaksiyon sonucu katı hale geçer. Bu tür malzemelere örnek olarak en yaygın kullanılan epoksi veya poliüretan reçineleri verilebilmektedir.

2.2.2.5 İnorganik bağlayıcılar

Karıştırılmış olan suyun buharlaşması ve priz sonucu tabaka oluşturan imento silikat türü maddelerdir.

2.2.3 zcler

Katı ve viskoz bağlayıcıları (reçineleri) kimyasal yapılarını bozmadan inceltmek ve boyayı kullanmadan önce viskozitesini ayarlamak amacıyla kullanılmaktadırlar. Boyalarda kullanılan zcler, kurutucu tipine göre ayrıca sentetik ve selülozik boya olarak da isimlendirilebilmektedirler (nal 2013).

2.2.4 Katkı Maddeleri

Boyanın okmesini önlemek, kurumasını ayarlamak, UV direncini arttırmak, imalat esnasında ıslatmayı kolaylaştırmak gibi amaçlarla kullanılan ilave maddelere katkı maddeleri denilmektedir. Bazı katkı maddeleri ve kullanım amaçları Tablo 2-5’de verilmiştir.

Tablo 2-5 Katkı maddeleri ve kullanım amaçları.

Katkı Maddeleri	Kullanım amaçları
Dispersanlar	Pigmentlerin dağılmamasını sağlamak
Yüzey ajanları	Yüzeyi düzgünleştirmek, kayganlaşmasını sağlamak ve yüzey sertliğini amaçlamak
Köpük kesiciler	Boyadaki havanın dışarıya atılmasını sağlamak
Viskozite ayarlayıcılar	Boyanın rahat sürülmesini sağlamak ve damlamasını engellemek
okme nleyici	Pigment ve dolgu maddelerinin dibe okmesini önlemek
Bakteri nleyiciler	Bakterileri ldrmek
Antifriz	Donmayı engellemek

2.2.5 Pigmentler

Pigmentler, organik veya inorganik yapıdan oluşan kimyasallardır. Boyaya; renk, örtme, koruyuculuk (antikorozif) ve dayanıklılık gibi özellikler vermektedir. Birçok pigment çeşitleri bulunmaktadır (Tablo 2-6). Pigmentler herhangi bir çözeltide çözünmeyen maddeler olup tane boyutları genel olarak $1 \mu m$ 'nin altındadır. Özellikle renklerinden dolayı önem kazanan ve bu yüzden daha çok yüzey örtme işlemlerinde kullanılan (Şekil 2-14) maddelerdir (Kimya Teknolojisi Pigmentler 2008).



Şekil 2-14 Farklı pigmentler

Tablo 2-6 Pigment Çeşitleri

Pigment Çeşitleri	
Beyaz Pigmentler	
Ekstenderler	Dolgu Maddeleri/Pigmentler
Renkli Pigmentler	İnorganik Pigmentler
	Organik Pigmentler
Siyah Pigmentler	
Metalik Pigmentler	
Korozyon Önleyici Pigmentler	

2.3 ARABA BOYALARI

Araba boyalarını genel olarak orijinal araç üretiminde uygulanacak boyalar otomotiv OEM boyaları ve araç tamir boyaları olarak ikiye ayırmak mümkündür.

2.3.1 Otomotiv OEM boyaları

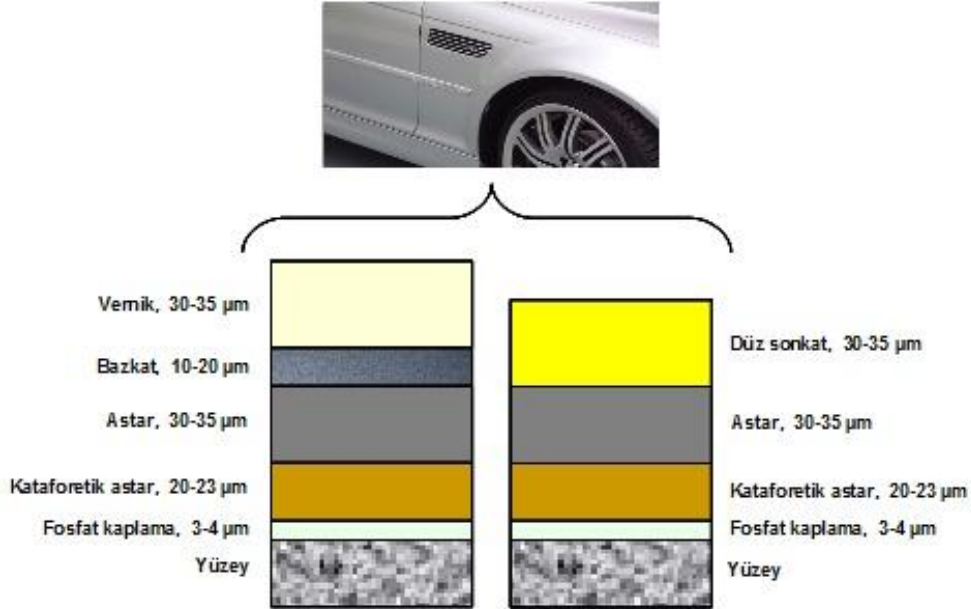
Arabaların üretimleri sırasında uygulanacak boyalara “OEM Boyaları” denilmektedir. Uygulanan OEM (Original Equipment Manufacturer) boyaları sonucu araba üzerindeki boya kaplamaların tamamına boya gamı denilmektedir.

2.3.1.1 Binek Araç Boya Gamını Oluşturan Kaplamalar

Otomotiv (OEM) ürünlerinde organik kaplamalar, paslanma eğiliminin önlenmesi, taş çarpma direncinin artırılması, çeşitli kaynaklardan gelebilecek kimyasal çevreden gelebilecek döküntülere, deniz kıyısı olan bölgelerde yüksek tuza ve nemli havaya, yüksek UV ışımaya, sıcaklık farklılıklarına dayanıklılık gibi işlevsel ve albeninin artırılması gibi nedenlerden ötürü kullanılmaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda hizmet edilebilmesi için, araç üzerine uygulanan boya gamı çeşitli katmanlardan oluşmaktadır (Şekil 2-15). Biraz önce sayılan amaç doğrultusunda birbiri üzerine sıralı bir şekilde uygulanan katmanlar birbiriyle denge içerisinde ve farklı işlevsel özelliklere sahip olarak boya gamının toplam performansını belirlemektedir.

Boya kısmının en son kısmını (katmanı) oluşturan sonkat boyalar temel olarak iki gruba ayrılırlar.

- i. Tek katmandan oluşan düz renk (opak) sonkat boyalar
- ii. Yaş üzerine yaş (wet on wet) uygulanan bazkat ve vernikten oluşan iki katmanlı sonkat boyalar.



Şekil 2-15 Binek araç boya gamını oluşturan katmanlar ve yaklaşık film kalınlıkları (kansaialtan 2008).

Binek araçların boyanma işlemi, araç gövde iskeletinin üretilmesi sonrası yapılan ilk uygulamadır. Aşağıdaki şekilde gövde iskeleti sonrası aracın boyanırken hangi süreçlerden geçtiği gösterilmiştir (Şekil 2-16). Araçlarda gövde montajı, araçların boyama işleminin tamamlandıktan sonra yapılmaktadır.



Şekil 2-16 Binek araç boyahanesinde araca uygulanan işlemler (kansaiaktan 2008).

Boyahane içerisindeki süreçte araç gövdesi üzerine uygulanan katmanlar;

- i. Metal yüzeye uygulanan inorganik fosfat kaplamaları,
- ii. Kataforetik astar uygulaması,
- iii. Astar uygulaması,
- iv. Sonkat uygulaması
 - a. Tek katlı ve düz renkli (opak) sonkat uygulaması,
 - b. Yaş üzeri yaş uygulanan “bazkat + vernik” biçimindeki sonkat uygulaması.

2.3.1.1.1 Metal yüzeye uygulanan inorganik fosfat kaplamaları

Bu kısımda amaç, pas direncine katkı yapmak ve boyanın yüzeye yapışmasını iyileştirmektir.

Sac parçalarının kaynaklanıp birleştirilmesiyle oluşturulan araç gövdesi, öncelikle alkali yağ alma banyolarına daldırılır. Durulamanın ardından araç gövdesi, çinko, mangan ve nikelin fosfat tuzlarının karışımından oluşan bir çözeltiye daldırılarak kaplanır. Pasifleştirilen fosfat kaplı yüzeyler hem pas direncini kazanmış hem de organik kaplamanın yapışması için uygun hale gelmiş olurlar.

2.3.1.1.2 Kataforetik astar uygulaması

Bu aşamada amaç, çok yüksek pas direnci sağlamak ve uygulanacak diğer katlar için mükemmel bir yüzey hazırlamaktır.

Kataforetik elektro kaplama (katodik elektro kaplama, cathodic electrodeposition, CED) daldırma tankı içerisinde gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında boyanın araç yüzeyinde toplanması ve tutunması elektriksel çekim kuvveti sayesinde olur. Araç bir elektrik devresine katot olarak bağlanır ve devreye elektrik verilir. Daldırma tankı içerisinde, sulu ortamda pozitif elektrik yükü taşıyan boya asıtları bulunmaktadır. Uygulanan elektriksel gerilim sayesinde, yüklü boya asıtları katot durumdaki araç yüzeyine giderler, suyun elektroliz ürünleri ile etkileşerek yüksüzleşirler ve araç yüzeyine çok sağlam bir şekilde tutunurlar. Araç daha sonra durulanır ve kaplamanın sertleşmesi (çapraz bağlanma tepkimesinin gerçekleşmesi) için $160^{\circ}C - 180^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıktaki fırına girmektedir.

Kataforetik astar kullanımı önemli bir başlangıç yatırımı gerektirmesine karşın, korozyon direnci yüksek bir film oluşturması, çok düşük çözgen buharı yayması, yangın riskinin az olması, homojen film kalınlığı sağlanması, boya sarfiyatının az olması, yüksek mekanik özellikler sağlanması gibi nedenlerden ötürü 1977 yılından beri hızla artan bir yaygınlıkla beraber tercih edilmektedir.

2.3.1.1.3 Astar uygulaması

Bu bölümde amaç, taş çarpma direncini arttırmak ve son kat öncesi düzgün bir yüzey oluşturmaktır.

Yalnızca kataforetik astarların kullanımı iyi bir boya performansı için yeterli değildir. Öncelikle kataforetik astarlar çok homojen bir film oluşturdukları için saç yüzey kusurlarını gizleyememektedirler. İkinci olarak UV ışınlarına karşı dayanımları zayıftır. Bu gibi nedenlerden ötürü, araç yüzeyine son kat boya uygulanmadan önce astara genellikle elektrostatik çanlarla uygulama yapılır. Uygulamanın ardından $150^{\circ}C - 170^{\circ}C$ 'ye kadar varabilen yüksek sıcaklıktaki fırınlama sayesinde astar filminin sertleşmesi sağlanmaktadır.

Binek araçlarda astar renkleri, üzerlerine uygulanacak son kata yakın renklerde tasarlanmaktadır. Bu sayede pahalı pigmentler içeren son katların astar yüzeyini daha düşük kalınlıklarda örtmesi ve kullanım sırasında otomobile yoldan sıçrayan taşların ve diğer nesnelerin çarpması sonrası oluşabilen son kattaki kopmaların kolayca fark edilememesi gibi avantajlar da sağlanabilmektedir.

2.3.1.1.4 Sonkat uygulaması

Sonkat uygulamadaki amaç, boya gamının dış ortam koşullarında direncini arttırmak, uzun süreli kalıcılığı olan parlak ve çekici renklere sahip bir araç görüntüsü oluşturmaktır.

Son kat olarak uygulanan boyaların sahip oldukları en temel özellikler yüksek yüzey kalitesi, yüksek parlaklık, yüksek çizilme direnci, yüksek dış dayanım (UV) direnci, nem direnci, oksidasyon direnci, alkali direnci ve kuş pisliği direnci olarak özetlenebilecektir.

2.3.1.1.4.1 Tek katlı ve düz renkli (opak) sonkat uygulaması

Düz renkli sonkatlar, astarlanmış araç yüzeyi üzerine çanlar veya spreyci tabancaları aracılığı ile uygulanmaktadır. Birkaç dakikalık kurutulmanın ardından araç, sıcaklığı $80^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$ arasında değişebilen fırına girer ve uygulanan boya tabakası bu şekilde sertleşerek kalıcı hale gelmektedir.

2.3.1.1.4.2 Yaş üzeri yaş uygulanan “bazkat + vernik” biçimindeki sonkat uygulaması

Metalik ve/veya sedefli pigment içermesi istenen sonkat boyaların, düz renkler gibi tek kat olarak uygulanması durumunda düşük parlaklık, zayıf dış dayanım ve uygulama zorlukları gibi dezavantajları ortaya çıkmaması için efekt pigmentli olarak da adlandırılan bu boyalar “bazkat + vernik” şeklinde iki kat olarak uygulanmaktadır.

Bazkat olarak adlandırılan renkli kat araç yüzeyine çan veya spreyci tabancaları vasıtasıyla uygulanmaktadır. Belirli bir süre beklemenin ardından, bu yaş katman üzerine renksiz vernik uygulanması da yapılmaktadır. Kısa süreli kurutma sonrası araç, üzerindeki yaş üzerine yaş olarak uygulanmış olan iki kat ile beraber, $130^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki fırına girer ve film bu şekilde sertleşmektedir (kansalaltan 2008).

2.3.2 Araç tamir boya

Araçlara tamir boya, kaza sonucu, bölgesel boya harabiyeti, kişisel istekler v.b. gibi çoğaltılabilecek farklı nedenlerden ötürü uygulanmaktadır. Tamir boya da boya gamı OEM boya arasındaki farklı aşamalar sonucu oluşmaktadır. Bu aşamalar;

- i. Macun,
- ii. Metal – Plastik astar,
- iii. Astar,

- iv. Renkli Bazkat,
- v. Vernik

Her ne kadar araç tamir boyaalarının aşamaları temel olarak yukarıda yazılan sıralamada olsa da öncesi ve sonrası zımparalar, farklı katkı maddeleri ve çözücülerle boya gamı oluşturulacak ortam uygulamalarına maruz kalmaktadır.

2.3.2.1 Macun

Metal yüzeylerdeki bozukluk veya hasar görmüş bölgelerdeki çizikler, zemine uygulanan zımpara veya kaza sonucu oluşan hasarsız kısımla olan boya gamı farkını ve uyumsuzlukları gidermek için kullanılır. Macunun kuruması sonrası zeminin diğer bölgelerdeki boya gamı seviyesine tam anlamıyla ulaşabilmesi için farklı tekniklerle zımpara işlemi yapılır.

2.3.2.2 Plastik astar

Gelişen teknolojiyle birlikte araçların tamponları plastik maddeden üretilmektedir. Bunun nedeni darbelerde, plastik maddenin yapısından kaynaklanan işlevselliği ve esneme kabiliyeti, metal zemin (araç tamponu v.b.) göre daha az zarar görmesidir. Plastik astar, otomobil tamponunun ana yüzeyine oluşturan Plypropylene ve üst katların yapışma performansını artırır. Plastik astar uygulanmadan diğer aşamalara geçilmesi kalıcı bir onarım yapmamaktadır.

2.3.2.3 Astar

Metal yüzeylere uygulanmaktadır. Macun çekilmiş yüzeylerde oluşmuş derin olmayan çizikleri doldurur ve boyanın yüzeyini pürüzsüzleştirir.

2.3.2.4 Renkli bazkat

Araç gövdesine istenilen rengi vermek için ki bunlar; düz veya metalik değil aynı zamanda sedefli renk de olabilir, tamir boyaalarında ve OEM boyaalarında da uygulanan aşamadır.

2.3.2.5 Vernik

Tamir boyasının son aşaması verniktir. Hava direncini ve çizik direncini güçlendirmek gibi faydaları da bulunmakla birlikte asıl kullanım amacı görüntü ve özelliklerini kontrol etmesidir.

2.3.3 Pigment Analizi (Kimya Teknolojisi Pigmentler 2013)

Yukarıda pigmentlerle ilgili kısaca bilgilendirme ve açıklama yapmıştık. Burada pigmentlerin özellikleri ile birlikte araba boyalarında da kullanılan pigmentlerin açıklamaları yapılmıştır.

2.3.3.1 Beyaz Pigmentler

Temel olarak beyaz pigmentler titanyum, kurşun ve çinkonun inorganik bileşenleridir. Boya sanayisinde kullanılan en önemli beyaz pigment titanyum dioksittir. Beyaz pigmentlerin bazıları;

- i) *Titanyum dioksit (TiO_2)*: Otomotiv boyalarında kullanılmaktadır. Günümüzde beyaz pigment olarak çok büyük ölçüde birim örtme gücünün maliyetindeki düşüklük nedeniyle titanyum dioksit kullanılır. En çok kullanılan beyaz pigmenttir.



Şekil 2-17 Titanyum dioksit (TiO_2)

- ii) *Çinkolu pigmentler*: Çinkolu pigmentlerin en önemlileri çinko oksit, çinko sülfür ve litopondur (lithopone); ($BaSO_4 + ZnS$)
 - a. *Çinko oksit*: Çinko oksit (ZnO) güneşin mor ötesi ışınlarını kolayca soğurarak ışının enerjisini ısıya dönüştürmektedir. Böylece mor ötesi ışınların boya reçinesine zarar vermesini önler. Uçak boyalarında (TiO_2) yerine bu pigment

kullanılır. Bunun nedeni mor ötesi ışınların daha iyi yansması ve hava sürtünmesi nedeni ile oluşan ısınmalarda sararmaya karşı dirençli olmasıdır.

- b. *Lipoton*: Parlak, beyaz, çok ince gtlmş, ucuz bir beyaz pigmenttir. Çinko Sülfür ve Baryum Sülfat ($ZnS + BaSO_4$) korozyonudur. (TiO_2)'in geliştirilmesiyle önem kaybetse de ucuz olmasından dolayı hala daha kullanılmaktadır.



şekil 2-18 Lipoton

- iii) *Kurşunlu pigmentler*: Tarih boyunca çok kullanılan pigmentlerdir. Karbonatlı kurşun beyazı olarak bilinen pigment çok iyi beyaz renge ve örtme gücüne sahiptir. Çok zehirli olmasından dolayı kullanırken dikkat etmek gerekmektedir.
- iv) *Antimon oksit* Sb_2O_3 : Kendi başına boyaya yanmaz özellik kazandırmamasına rağmen halojenli bileşikler ile birlikte kullanıldığında boyaya yanmaz özelliği kazandırır.



şekil 2-19 Antimon oksit

- v) *Zirkonyum oksit*: Dolgu maddesi olarak kullanılır.

2.3.3.2 Renkli Pigmentler

Renk pigmentleri, boyanın rengini vermek üzere boya formüllerinin içeriğinde yer alır. Temel tanecik büyüklükleri $0,010 \mu m$ ile $1,0 \mu m$ arasında değişebilmektedir. İnorganik ve organik renk pigmentleri otomobil boya sektöründe çok kullanılan pigment çeşitleridir.

2.3.3.2.1 İnorganik Renkli Pigmentler

İnorganik renkli pigmentlerin çoğu çeşitli metallerin oksitleri, kromatları ve bazı karışık filizleridir. İnorganik renk pigmentleri, organik renk pigmentlerine oranla daha ucuz ancak renk çeşitliliği daha sınırlı bir pigment grubunu oluşturur.

- i. **Demir oksit pigmentleri:** İngiliz kırmızı veya kolkotar da denen kararlı sert ve zararsız bir kırmızı pigmenttir (Şekil 2-20). Astar ve boyalarda ayrıca lastik formülasyonunda kullanılır.



Şekil 2-20 Demir (III) oksit

Otomotiv ve oto tamir baz katlarında daha çok sentetik demir oksit sarısı (Şekil 2-21) ve kırmızı pigmentler kullanılmaktadır.



Şekil 2-21 Demir oksit sarısı

- ii. **Kurşun kromatlı pigmentler:** Sarı, turuncu ve turuncu-kırmızı tonlarda, ekonomik ve yüksek örtücülükteki inorganik pigmentlerdir. Bu grubun son üyesi olan molibdat turuncusu (Şekil 2-22) ise üç kurşun tuzunun birlikte çöktürülmesi ile elde edilir.



Şekil 2-22 Molibdat turuncusu

- iii. **Kadmiyumlu pigmentler:** Limon sarıdan kırmızı tonlara kadar değişen geniş bir aralıktaki pigmentler çeşitli kadmiyum bileşiklerinden elde edilmektedir. Kurşun kromatlı pigmentlere oranla ısı kararlılıkları ve dış dayanımları daha üstün olan kadmiyumlu pigmentler hem daha pahalı oluşları hem de kadmiyumun da insan sağlığına olumsuz etkileri yönü nedeniyle kurşun kromatlı pigmentler için yaygın bir alternatif olamamıştır.
- iv. **Bizmut vanadat/ bizmut molibdat sarısı:** Kimyasal yapısı itibariyle açık limon sarısı renginde bu pigmentin renk tonu vanadat/ molibdat oranlarıyla oynanarak bir miktar değiştirilebilmektedir.

2.3.3.3 Organik Renkli Pigmentler

- i. **AZO sarılar:** AZO grubu, pigment kimyasındaki en önemli renk verici kromofor (kimyasal) grupların başında gelir. Yapısında $-N=N-$ grubu ya da grupları yer alan pigment molekülleri, yardımcı renk gruplarının (okzikrom gruplarının) da etkileşmesiyle sarı, turuncu, kırmızı renk bölgelerinde renkler verebilir.

Yapısında tek azo grubu bulunduran ve küçük molekülü olan monoazo sarılar (monoarilid sarılar) genel olarak canlı renklere, düşük çözücü direncine (renk kusması eğilimi), sınırlı dış dayanıma ve sıcakta süblimleşme eğilimine sahiptir.

- ii. **Benzimidazolon sarılar:** Yapılarında yine kromofor olarak azo grubu bulunan bu pigmentler ayrıca oksikrom grubu olarak benzimidazolon yapısını da içerir.
- iii. **Heteroksiklik sarılar:** Bu sarı pigmentler grubunun ortak özelliği, yapılarında heteroksiklik bir molekül bulundurmalarıdır. Yani kromofor gruplar içeren bu pigmentler yüksek performanslı pigmentler grubunda kabul edilir. Dayanım özellikleri diğer organik sarılardan belirgin ölçüde üstündür.
- iv. **Azo esaslı organik turuncular:** Ana kromofor grup olarak azo grubunu içeren pigment grubudur.

- v. **Benzimidazolun turuncular:** Temel renk verici grubun azo grubu olmasına karşın benzimidazolondan türeyen renk grupları içerir.
- vi. **Çeşitli organik turuncular:** Azo grubu dışındaki renk verici gruplar içeren kompleks yapı ve yüksek dayanım özelliklerine sahip perinon, kinakridon ve tetrakloroizindolinon gibi otomotiv baz katlarında da kullanılan turuncu pigmentlerin geliştirilmeleri devam etmektedir.
- vii. **Metalize olmayan azo kırmızılar:** Metalize olmayan azo kırmızılarının kaplama sektörü açısından önemli olan türlerini üç gruba ayırmak mümkündür; Toluidin kırmızısı, para kırmızılar ve naftol kırmızılar.
- viii. **Metalize azo kırmızılar:** Naftolün ya da hidroksi asitin (BON) mono veya diazo türevleri olan organik bileşiklerin baryum, kalsiyum veya mangan tuzları oluşturularak geniş bir kırmızı pigment grubu daha oluşturulabilmektedir. Kalsiyum tuzlarının bazıları organik kaplama pigmenti olarak kullanılır.
- ix. **Yüksek performanslı kırmızılar:** Dış dayanım beklentilerinin özellikle otomotiv, oto tamir, bobin boya gibi sanayilerde yükselmesiyle birlikte kırmızı pigment grubunda da yüksek performanslı pigment geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır.
- x. **Organik maviler:** Organik kaplama sektöründe en yaygın kullanılan organik mavi pigmentler bakır ftalosiyanın esaslı mavi pigmentlerdir. Dayanım özellikleri açısından mükemmel sayılan ftalo maviler, titanyum dioksitli karışımlarda karşılaşılan yüzme sorunlarının çözülmesi zaman zaman güç olmaktadır. Düşük derişimli mavi tintlerinde ftalo maviler yerine kırmızı tonlu mavi olan “indantron mavisini”nin kullanımı dış dayanım sorunlarının aşılmasını sağlar.
- xi. **Organik yeşiller:** Ftalo siyanin yeşiller, ftalo siyanin mavilerine klor, brom gibi halojenlerin eklenmesiyle elde edilmektedir. Tüm dayanım özellikleri açısından boyanın bütün kullanım alanlarında mükemmel olarak kullanılabilen ve tüm dünya da kullanılan pigmentlerdir.

2.3.3.4 Siyah Pigmentler

Boya sektöründe siyah pigment olarak; karbon siyahı, bakır-krom kompleks siyahı, anilin siyahı kullanılmaktadır.

Boya sektöründe en yaygın olarak kullanılan siyah pigment türü karbon siyahıdır. Karbon siyahı, gerçekte çok ince toz halindeki gözeneksiz ve karbonlu bir maddedir. Son derece dikkatle kontrol edilen pirolitik (ısı etkisi ile parçalanma) petrokimyasal prosesler ile üretilir. Dış dayanım testlerinde diğer pigmentlere kıyasla karbon siyahı pigmentlerinde tane büyüklüğü azaldıkça dış dayanımın arttığı görülmektedir. Karbon siyahı sadece siyah boya üretimi için değil, tüm organik kaplama türlerinin pigmentasyonunda, başka renklerin koyulaştırılmasında, örtücülüğü arttırmada ve boyaya aşınma direnci kazandırmada kullanılmaktadır.



Şekil 2-23 Karbon siyahı

2.3.3.5 Dolgu Maddeleri (Extenders)

Dolgular, daha öncede değindiğimiz ve pigmentlerin anlam bütünlüğünü koruma amaçlı tekrar burada daha ayrıntılı bahsettiğimiz konudur. İçerisinde bulunduğu ortamda çözünmeyen taneciklerden oluşan ve boya maliyetini düşürme amaçlı kullanılan bununla birlikte boyanın bazı teknik özelliklerini iyileştirebilen katı maddelere dolgular denir. Çoğunlukla dolgu maddesi olarak doğal kaynaklardan elde edilen ve fazla bir işleme gerek duyulmadan kullanılan kalsiyum, magnezyum ve baryum elementlerinin karbonatları, silikatları ve oksitleri kullanılır. Doğal kaynaklardan elde edilen bu malzemeler istenen ölçüde ince öğütülerek boyada doğrudan kullanılabilir. Bazı durumlarda nadiren de olsa saflaştırma yapmak gerekebilmektedir. Ancak bu işlemde maliyeti fazla arttırmadığından boyanın en ucuz bileşenleri dolgu maddeleridir.

Önemli bir bölümü doğal, sınırlı bir bölümü ise sentetik olarak elde edilir. En çok kullanılan dolgu malzemeleri; Talk, Barit, Kalsit, Kaolin, Dolomit, Kuvars ve Mika'dır.

Dolgularla renk pigmentlerini ayıran temel özellik renk ve örtücülük özellikleridir. Dolguların renksiz olmaları ve boya ve vernik filmi içerisinde saydam davranmaları beklenir.

2.3.3.6 Metalik Pigmentler

Metalik yüzey etkisi amacıyla alüminyum, bakır, bakır alaşımları, tunç, nikel veya paslanmaz çelik pulcuklardan oluşan metalik pigmentler kullanılır.

2.3.3.7 Korozyon Önleyici Pigmentler

Boyaya kazandırdıkları renk ve görsel etkiler dışında farklı özellikler de verdikleri için boya bileşimlerinde kullanılan pigmentlerdir. En geniş grubu “antikoroziv pigmentler” oluşturur. Bu pigmentler, içinde yer aldıkları boya filminin kapladığı metalin, korozyona uğrama hızını

yavaşlatıcı özellikleri nedeniyle kullanılmaktadır. En etkin bilinen korozyon önleyici pigmentler çinko kromat, çinko tetraoksikromat ve stronsiyum kromat pigmentleridir.



Şekil 2-24 Çinko kromat

Ancak insan sağlığına verdiği zarar nedeniyle çinko kromat bazı ülkelerde yasaklanmıştır ve sınırlandırılmıştır. Ülkemizde henüz bu konuda bir kısıtlama söz konusu değildir.

Kromat içermeyen antikoroziyon pigmentleri içinde en etkin olanlarını fosfat bileşikleri (çinko fosfat, çinko-magnezyum fosfat v.b.) ve borat bileşikleri (kalsiyum borosilikat, çinko borat v.b.) oluşturur.



Şekil 2-25 Çinko fosfat

2.4 YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde araba boyalarının karakteristik analizi hakkında birçok çalışma yapılmış olup bu çalışmalar farklı disiplinlerde farklı yöntemler kullanarak incelenmiştir. Özellikle Adli Bilimlerde, Fizik, Kimya ve Malzeme Mühendisliğinde bu tip çalışmalar ilgi çekici olmaya devam etmektedir.

Bir sonraki sayfada literatürde yapılan çalışmalardan bazıları hakkında örnek sunulmaktadır;

Joanna NIEZNANSKA (1999) yaptığı çalışmada, Fiat, Lada, Citroen marka araçlar ve boya yenilenmiş birkaç farklı marka araçlara ait toplamda 45 çeşit yeni araba boyasını çeşitli optik mikroskopik yöntemler, MK-FTIR (Micro-FourierTransform Infrared Spectroscopy) ve SEM/EDX (Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy) metotlarıyla inceleyerek cihazlarda benzer özellikler gösteren araba boya renklerini kimliklendirebilmiştir. Bu sayede, farklı metotlarla, dolayısıyla farklı cihazlarla, araba boya renklerinde, pigment, dolgu maddeleri ve bağlayıcıları benzer şekilde yakalayabilmiştir (Niezanska 1999).

Michael E. Singman'ın (2012) hazırladığı doktora tezinde, 1985 – 2006 yılları arasında üretilen farklı markalara ait 200 çeşit orijinal boya örneğini, LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), XRF (X-ray fluorescence), SEM-EDS (Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy), LA-ICP-MS (laser ablation-inductively coupled plasma) yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak incelemiş ve 0.05 anlamlılık düzeyinde istatistik elde edebilmiştir. Siyah, mavi, yeşil, kırmızı, gümüş, bronz ve beyaz renkli araba boya renklerini kendi içerisinde gruplara ayırarak inceleme yapmıştır. Numunelerin hepsini tüm cihazlarda test etmiştir. Beyaz renkli araba boyasının diğer renklere oranla daha çok hatalı sonuçlar verdiğini belirtmekle beraber, en iyi sonuçların sırasıyla LA-ICP-MS (%100), LIBS (%90), XRF (%86), SEM/EDS (%73) cihazları ile temin edebilmiştir (Singman 2012).

Janina Zieba-Palus (2013), Kırmızı-altı (Infrared) ve Raman spektroskopilerinin adli bilimlerde önemli bir yeri olduğunu kanıtladığını, organik pigmentlerin Raman spektroskopisinde genellikle sonuç vermediğini, Kırmızı-altı Spektroskopisi kullanılarak bir sonuca gidilebileceğini ve spektrum alınabileceğini belirtmiştir. Yaptığı çalışmada, Raman spektroskopisinde kazaya karışan gümüş renkli Volvo marka araç üzerindeki boya ile kazada bulunan mağdur (kurban) üzerindeki boya kalıntılarını karşılaştırmış ve bunlar üzerinde benzerlikler kurabilmiştir. Aynı zamanda araçlarla ilgili olarak adli olaylarda yardımcı olması bakımından mukayese edebileceğimiz araba boya renkleri ve bunların spektrumlarının da elimizde bulunmasının büyük fayda sağlayacağını belirtmiştir. Sonuç olarak, pigment analizinin Kırmızı-altı ve Raman spektroskopilerinin beraber incelenmesi sonucu sağlıklı sonuç verebileceğini ve bunların birbirini tamamlayıcı iki metot olduğunu vurgulamıştır (Zieba-Palus 2013).

Tadashi Mukai (2008), 8 adet bakır içeren mavi Ftalosiyenin (CuPc) numunesini toz halinde beyaz bir kağıda uyguladığını, LDMS (laser desorption mass spectrometry) metoduyla spektrumlarını aldığını ve Japonya'da kullanılan mavi renkli 40 araç boyası ile mukayese ettiğini açıklamıştır. Bu yöntemle mavi renkli araçlarda bakır ftalosiyenin kendisini belli ettiğini ve mavi renkli araçlarda bulunduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca klorlanmış boya filmlerinde klorlu CuPc'nin de ayırt edilebildiğini belirtmiştir. Tüm bu verilerden yola çıkılarak uygulanan yöntemin adli bilimlerde kullanılabileceğini açıklamış olmaktadır (Mukai 2008).

Sylwia Stachura (2007) LDMS (laser desorption mass spectrometry) metodu ile, organik ve inorganik pigmentlerin incelenebildiğini ve adli amaçlı otomobil boya renklerinin incelenmesinde de kullanılabileceğini belirtmiştir. Elimizde araba boya renkleri ile ilgili veri tabanı bulunduğu takdirde arabalardan gelen numunelerin daha rahat karşılaştırılabileceğini açıklamıştır (Stachura 2007).

Edward M. Suzuki (2006), ABD'de bulunan (1974-1989) Nikel titanat ve krom titarat (sarı, sarı-turuncu) bulunan orijinal araba boya renklerini FT-IR ve XRF yöntemleriyle incelemiş ve pigment

analizi yapmıştır. Bu çalışmalarda Niyobyum ve Zirkonyum elementleri boya pigmentleri içerisinde tespit edilmiş ve bu elementlerin nikel titanat ve krom titarat pigmentlerinde hangi oranlarında bulunduğu araştırılmıştır (Suzuki 2006).

Yoshinori Nishiwaki (2009), SR-XRF (High-energy synchrotron radiation c-ray fluorescence spectrometry) yöntemiyle beyaz renkli otomotiv boyalarının adli bilimlerde kullanılmak üzere titanyum dioksit parametrelerinin sınıflandırılması için çalışma yapmıştır (Nishiwaki 2009).

Janina Zieba-Palus (2006), Adli amaçlarda FT-IR ve Raman Spektroskopisi yöntemleriyle boya analizinin faydalı olacağını, bu iki yöntemin aynı zamanda birbirini tamamlayan yöntemler olduğunu belirtmiştir. Bu yöntemlerle tespit edilen veriler XRF spektroskopisi ile onaylanabileceğini, bu şekilde daha sağlıklı analiz yapılmış olacağını söylemiştir (Zieba-Palus 2006).

Maja Skenderovska (2008), Mikro Raman ve FT-IR yöntemleri ile Makedonya'da bulunan araçların sonkat boyalarını adli amaçlı analiz etmiştir. Makedonya'da 4 adli hit-and-run (vur-kaç) olayında başarılı şekilde sonuca gidilebildiğini belirtmekle, bu yöntemin uygulanabilir şekilde kullanıldığını söylemiştir. Aynı zamanda tahribatsız bir yöntem olduğunu, sadece hit-and-run olaylarında değil farklı birçok vakada kullanılabileceğini ifade etmiştir (Skenderovska 2008).

3 MATERYAL VE METOD

İstanbul’da farklı yerlerde bulunan otomobil sanayi sitelerinden birçok sayıda araca ait boya gamı örnekleri temin edildi. Bunlardan analize en uygun olan aşağıda tabloda ayrıntıları ile belirtilen 18 tanesi kendi içlerinde gruplandırılarak laboratuvar ortamında incelemeye başlandı. Analize en uygun olanları, Türkiye’de en çok kullanılan araba boylarından yani gri, beyaz ve siyah renkler olacak şekilde seçilerek ve kendi içlerinde gruplandırıldı. Numunelere Foruier Transform Kırmızı-altı Spektroskopisi ile moleküler analiz, Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu ile elementel analiz yapılarak, Taramalı Elektron Mikroskobunda farklı ölçeklerde görüntüleri alınmıştır.

Tablo 3-1 Araştırmalarda kullanılan boya gamlarının özellikleri

SIRA	Araç Marka, Model	Renk	Üretim Yılı
1	Opel Insignia	Beyaz	2011
2	Renault Clio	Beyaz	2004
3	Ford Fiesta	Beyaz	2011
4	Ford Connect	Gri	2011
5	Renault Magane	Metalik Gri	2007
6	Opel Corsa	Metalik Gri	2012
7	Fiat Linea	Metalik (Gümüş) Gri	2010
8	Volswagen Caddy	Metalik Gri	2008
9	Toyota Corolla	Metalik (Gümüş) Gri	2009
10	Ford Connect	Siyah	2011
11	Ford Connect	Parlak Siyah	2009
12	Fiat Linea	Siyah	2011
13	Fiat Fiorino	Siyah	2010
14	Hyundai Getz	Siyah	2007
15	Toyota Corolla	Siyah	2012
16	Fiat Doblo	Siyah	2011
17	Peugeot 2006	Siyah	2008
18	Honda Civic	Siyah	2004

Elektron Mikroskobu

- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) : JEOL marka 5600 LV model kullanıldı.
- Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörü (EDXA) : OXFORD marka Link ISIS 300 kullanıldı. (Dedektör : Si (Li) tipi, 138 eV ayırın güçlü, 1024 kanallı, sıvı azot soğutmalı, SEMQuant programı ile ZAF-4 düzeltme tekniği kullanarak numunelerin kantitatif analizi yapıldı)
- Polaran marka VG Microtech SC7620 + CA7615 model SPUTTER COATER vakumlu (Au-Pd) kaplama cihazı kullanıldı.

İnceleme sırasında SEM- EDX değerleri :

Hızlandırıcı voltaj	: 20 kV
Çalışma mesafesi	: 20 mm
Dedektör tipi	: Sekonder Elektron Dedektörü (SE), Enerji Dağılımlı X- Işını Dedektörü
Elektron toplama zamanı/ oranı	: 50 s / % 30 – 40
Analiz zamanı	: 1 stub için 1 saat civarı

Elektron Mikroskobunda Çalışma Safhası

Elimizde bulunan 18 farklı araca ait boya gamları 4, 4, 4, 4 ve 2'şer tane olacak şekilde gruplandırıldı. Bunlar taramalı elektron mikroskobunda inceleme yapılacak numunenin bulunduğu numune tutturucuya her biri, yaklaşık olarak bir kenarı 2 mm olan kare şeklinde kesilerek çift tarafı yapışkanlı karbon bant üzerine yerleştirildi. Numune tutturucuya bir seferde 4 adet boya gamı parçası konuldu.

Numunelerin görüntülenmesinde Sekonder Elektron Mikroskobu kullanıldı. Elementel analizler Enerji Dağılımlı X-ışını dedektörü kullanılarak yapıldı. Numuneler üzerinde yapılan elementel analizde homojen sonuçlar elde edebilmek için her bir boya gamında 10 farklı nokta seçildi ve analizler bu şekilde gerçekleştirildi.

Kırmızı-altı Spektroskopisi

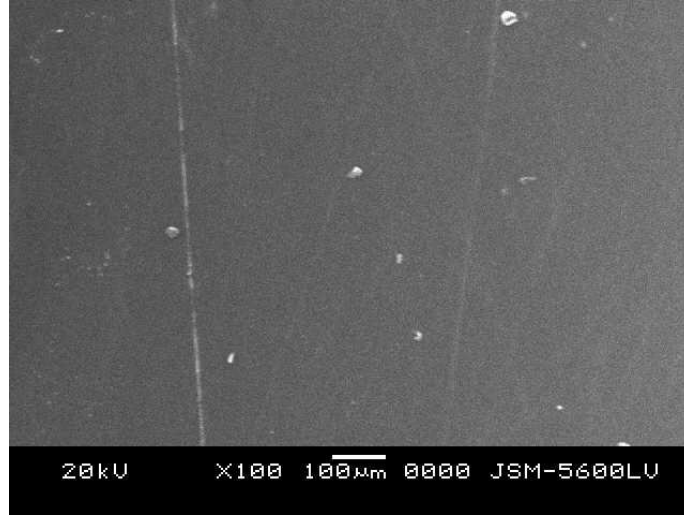
- Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektrometresi (FT-IR) : Bruker Alpha model kullanıldı.
- Dedektör : Dotene triglisine sulfatı (DTGS)
- Analizör : İnterferometre
- Spektrum : 200 spektrum, 16 background (tabii fon)
- Çalışma aralığı : 4000 – 400 cm^{-1} , geçiş 4 cm^{-1} (dalga sayısı)
- Kaynak : Nest Glower (Seramik)

Kırmızı-altı Spektroskopisinde Çalışma Safhası

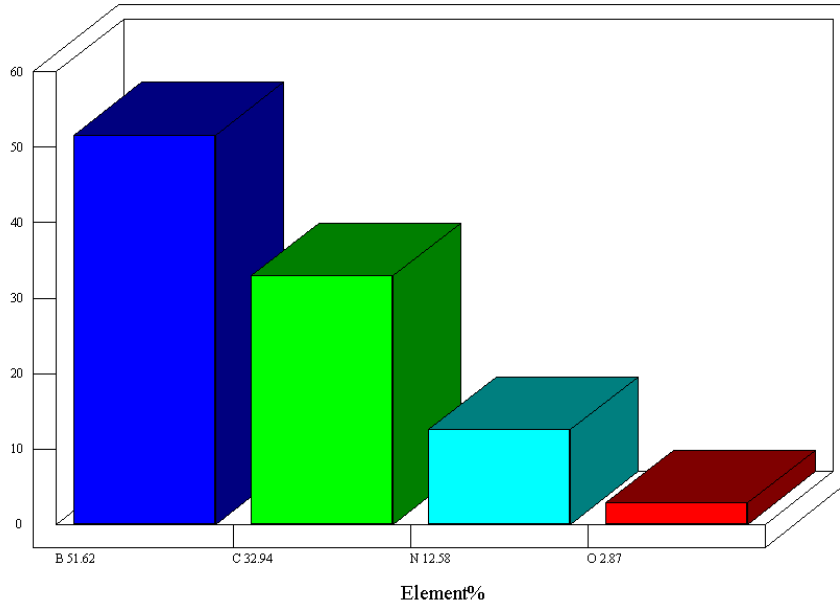
Elimizde bulunan 18 adet boya gamının her biri, havanın spektrumunu (16 tabii fon) aldıktan sonra ışık kaynağından gelen ışımının maruz kaldığı numunenin bulunduğu yere bantla sabitleştirildi. Nadir toprak elementlerinden olan ışık kaynağı Nest Glover elektrikle ısıtılarak infrared ışımaya yapabilecek hale geldi. Numune yerleştirildikten sonra numuneden 200 spektrum alındı. Alınan bu 200 spektrum DRIFT (diffuze yansıtma) yöntemiyle asıl elde edilecek spektrumların temin edilmesini sağladı. Drift yönteminin avantajı, numune hazırlama safhasının olmaması, direkt olarak numune üzerinde çalışılabilmesidir. Bu sistem spektrumlarda elde edilen parazitleri kaybetti. Havanın spektrumunu elde edilen spektrumdan çıkarttı. Üst üste binen belirgin spektrumları daha güçlü hale getirerek homojen sonuçlar alınmasını sağladı.

4 BULGULAR

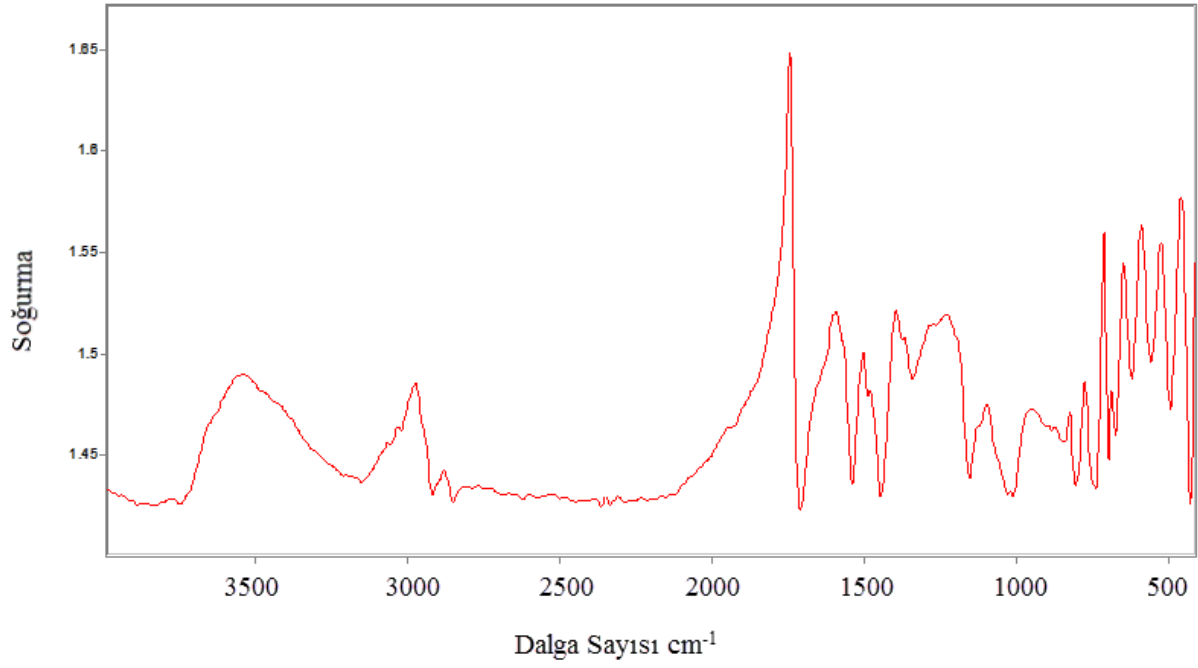
Aşağıda 18 adet araca ait boya gamlarının her biri için sırasıyla, Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsü, Taramalı Elektron Mikroskobunda Enerji Dağılımlı X-ışını dedektörünü kullanarak elde ettiğimiz elementel analiz sonuçları ve Fourier Dönüştürülmü Kırmızı-Altı Spektrometresi (FT-IR) ile aldığımız spektrumlar bulunmaktadır.



Şekil 4-1 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz renkli boya gamına ait elektron mikroskobu görünümü

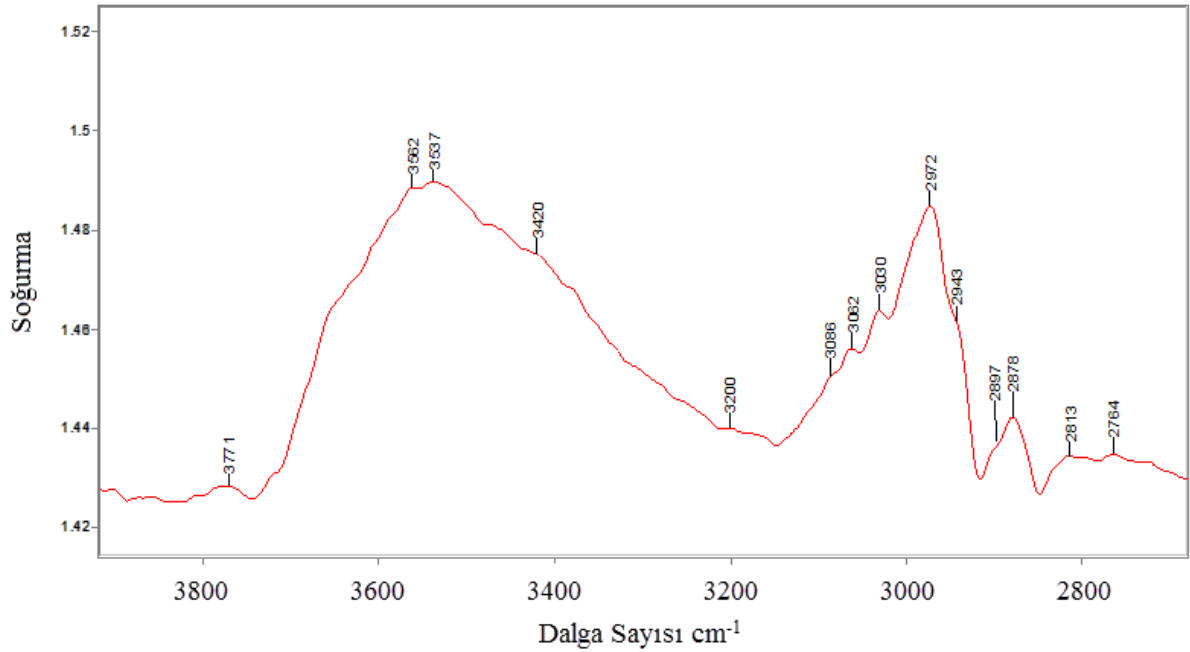


Şekil 4-2 Opel Insignia marka 2011 model Beyaz renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



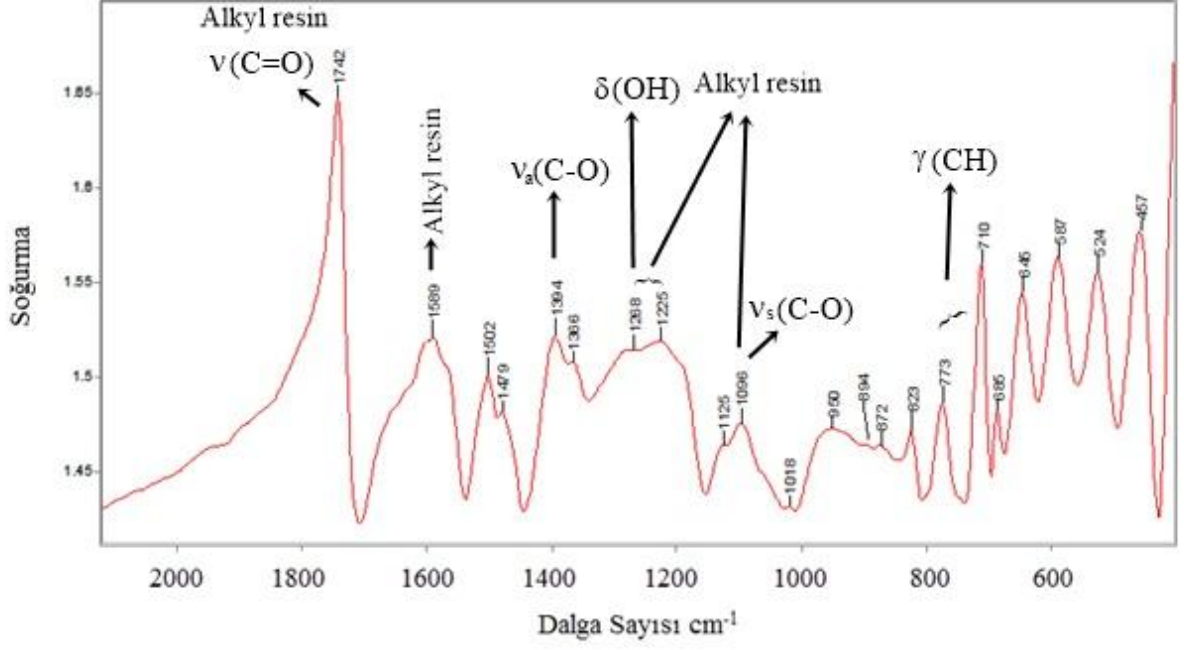
Opel Insignia, 2011, Beyaz

Şekil 4-3 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz renkli boya gamının FT-IR spektrumu



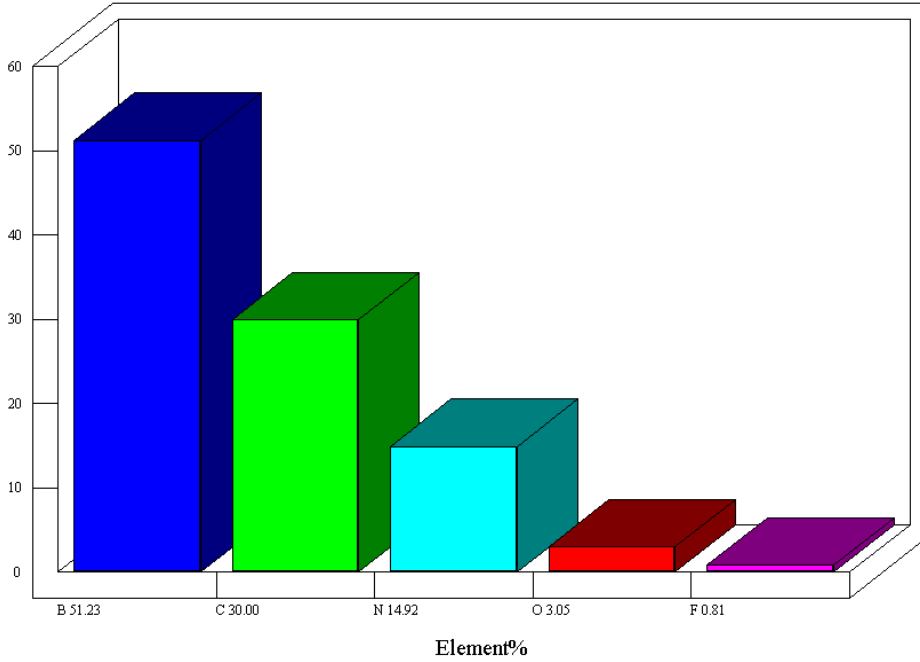
Opel Insignia, 2011, Beyaz

Şekil 4-4 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

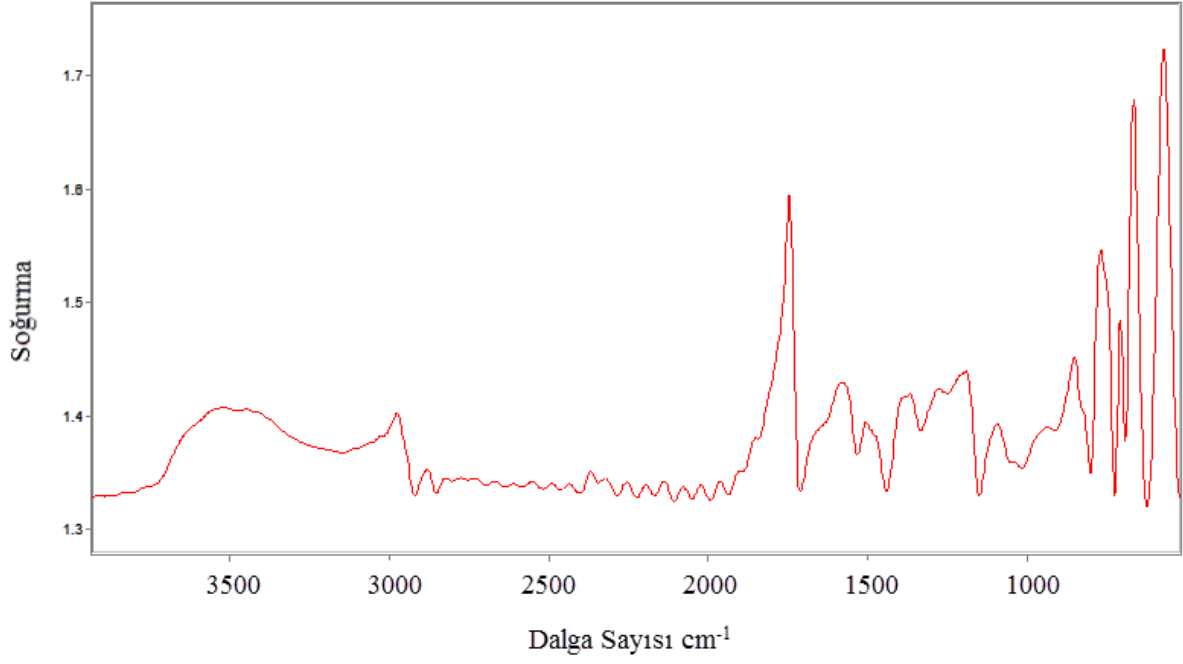


Opel Insignia, 2011, Beyaz

Şekil 4-5 Opel Insignia Marka 2011 Model Beyaz renkli boya gamının 2000 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

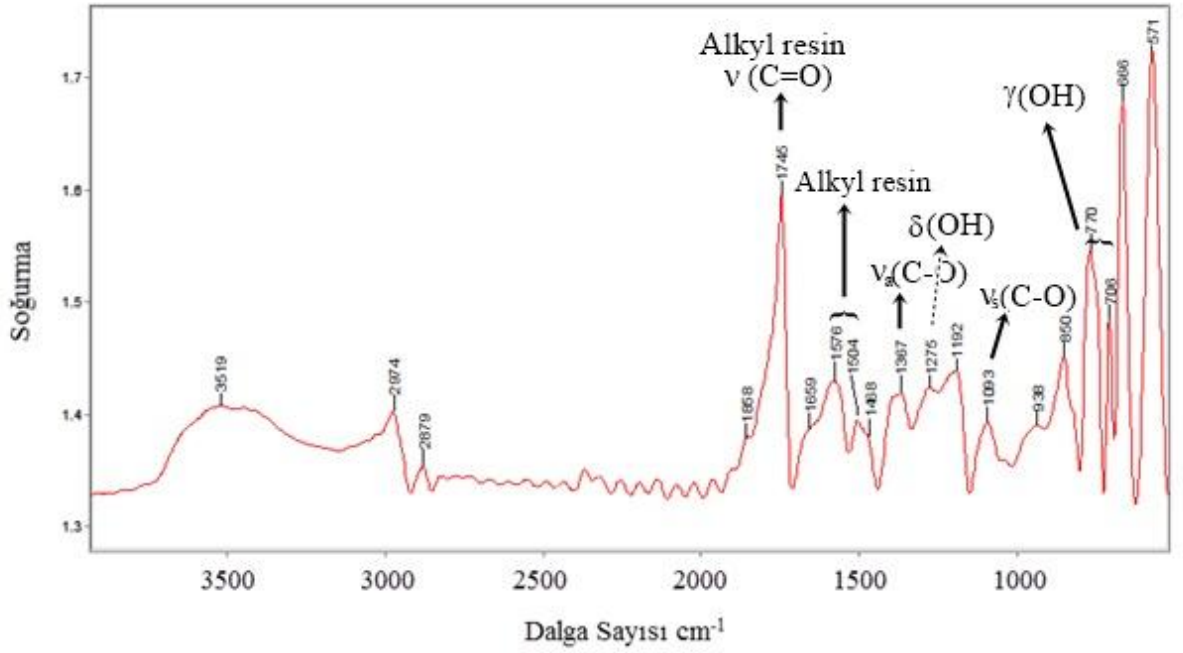


Şekil 4-6 Renault Clio Marka 2004 Model Beyaz renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



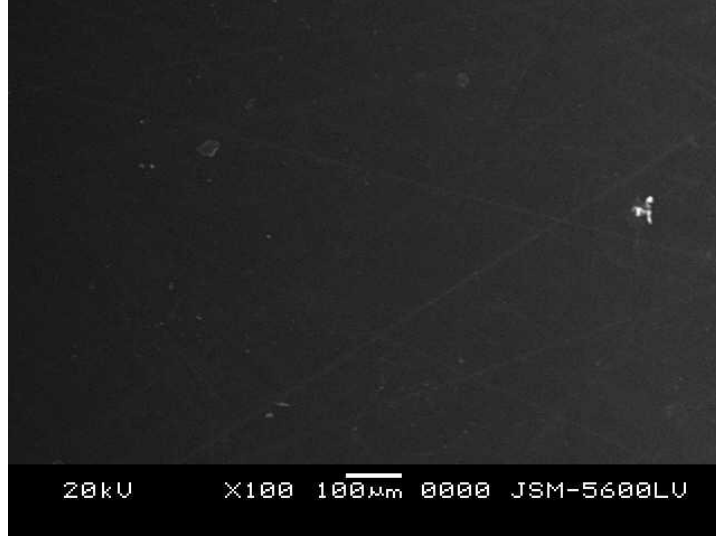
Renault Clio, 2004, Beyaz

Şekil 4-7 Renault Clio Marka 2004 Model Beyaz renkli boya gamının FT-IR spektrumu

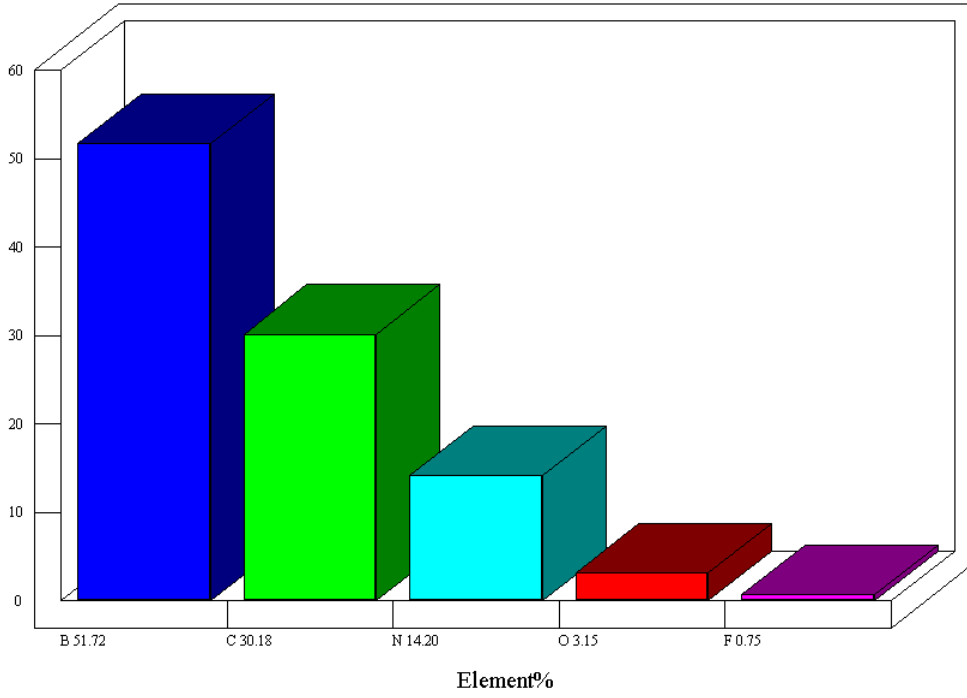


Renault Clio, 2004, Beyaz

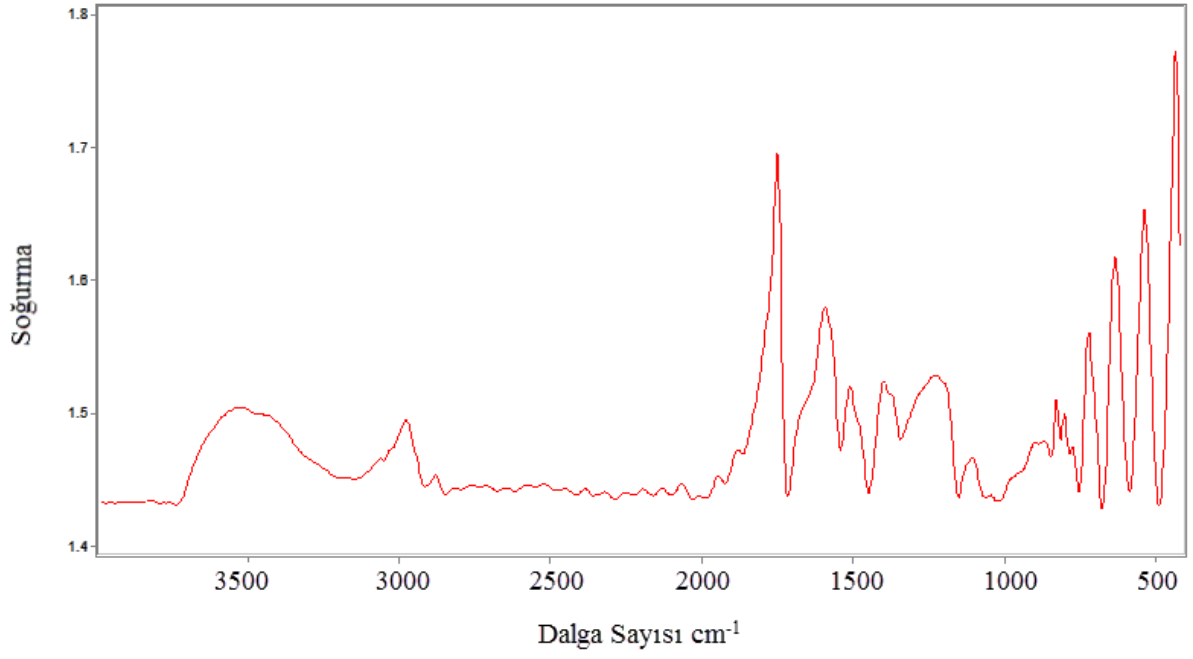
Şekil 4-8 Renault Clio Marka 2004 Model Beyaz renkli boya gamının 3500 – 1000 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-9 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz renkli boya gamına ait elektron mikroskobu görünümü

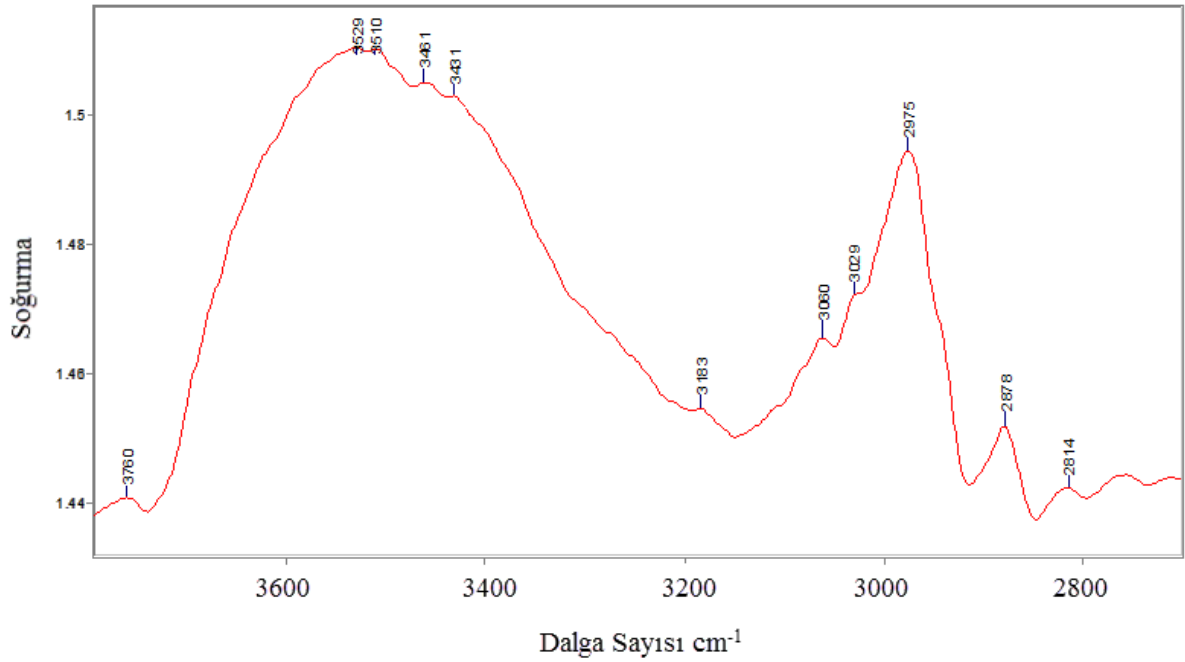


Şekil 4-10 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



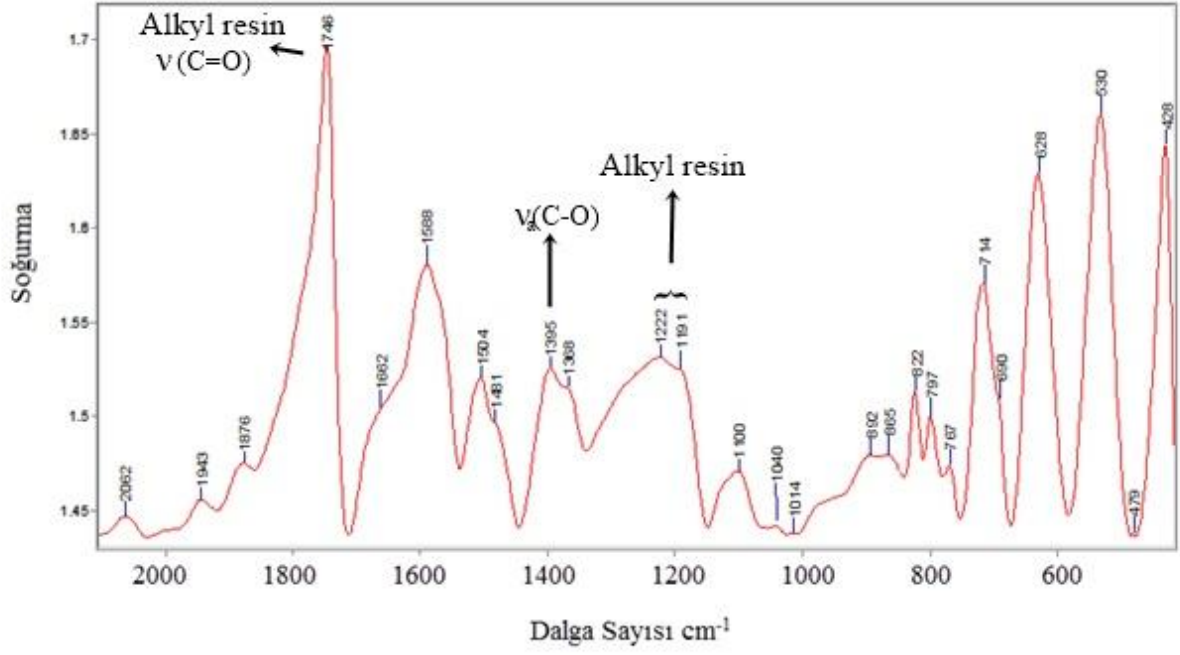
Ford Fiesta, 2011, Beyaz

Şekil 4-11 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz renkli boya gamının 3500 – 500 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



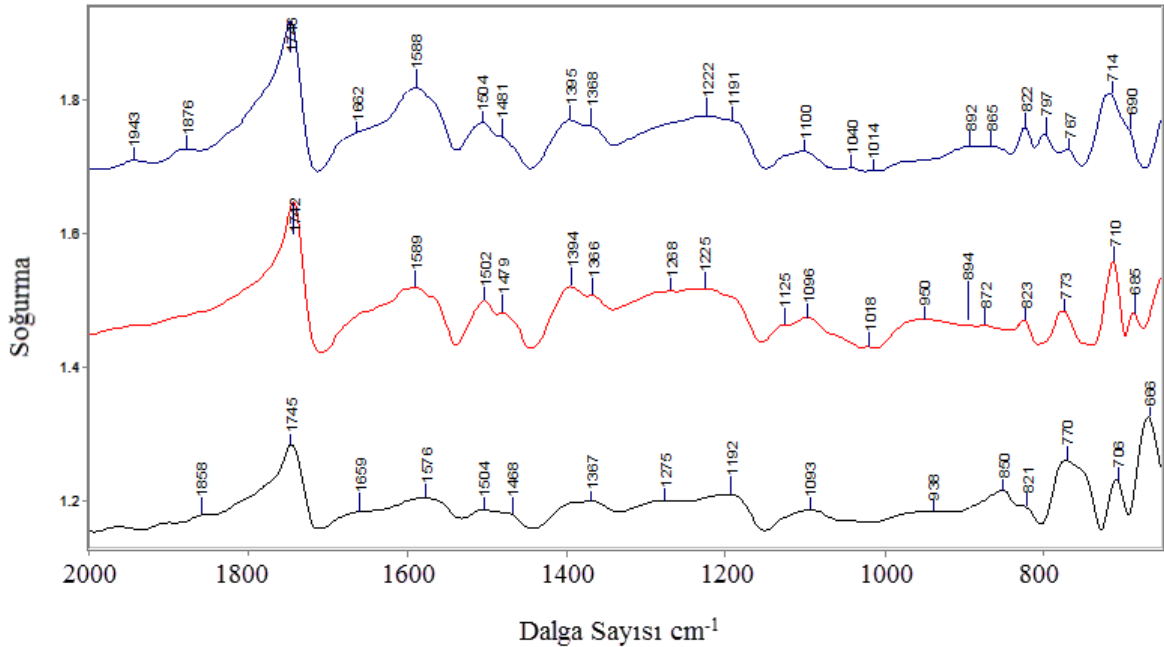
Ford Fiesta, 2011, Beyaz

Şekil 4-12 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz renkli boya gamının 3600 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



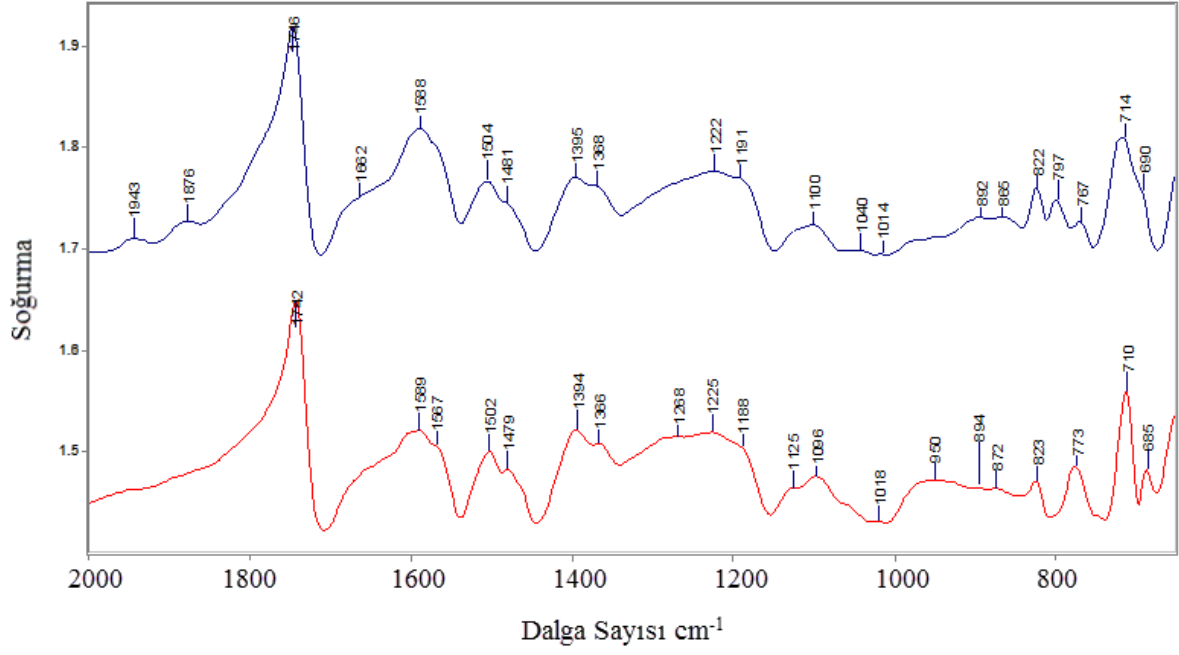
Ford Fiesta, 2011, Beyaz

Şekil 4-13 Ford Fiesta marka 2011 model Beyaz renkli boya gamının 2000 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



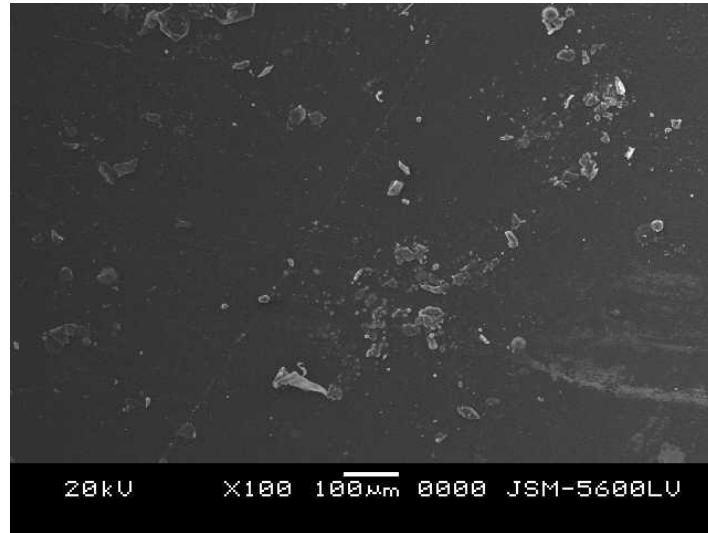
Yukarıdan aşağıya: Beyaz Renli; Fiesta (2011), Insignia (2011), Clio (2004)

Şekil 4-14 Beyaz renkli Fiesta (2011), Insignia (2011) ve Clio (2004) marka araçların 2000 – 800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumları

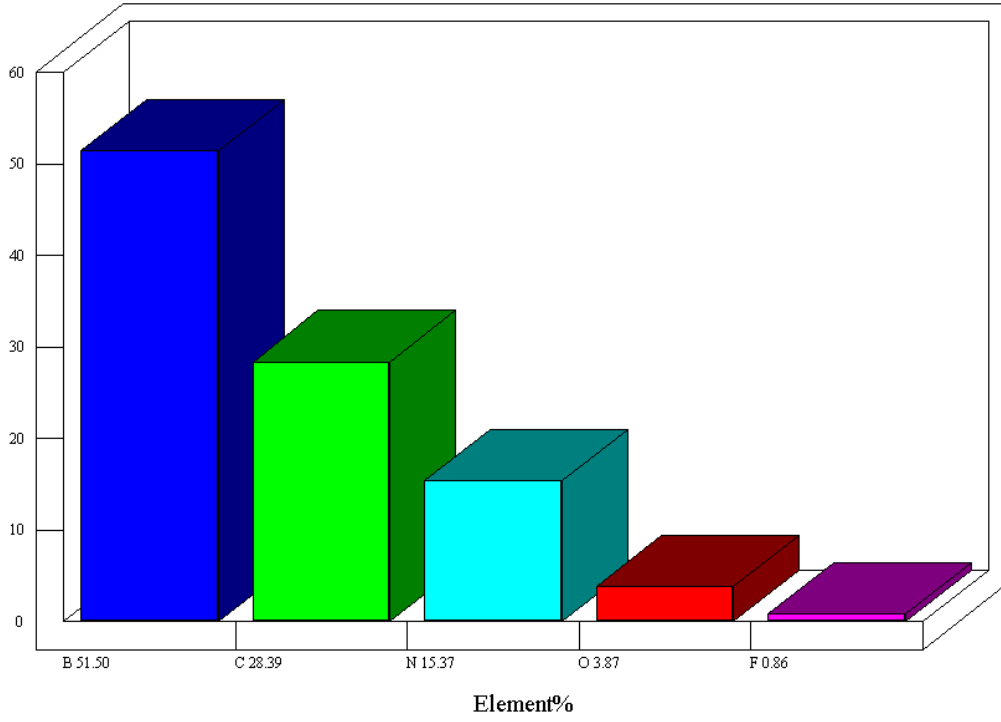


Yukarıdan aşağıya: Beyaz Renli; Fiesta (2011), Insignia (2011)

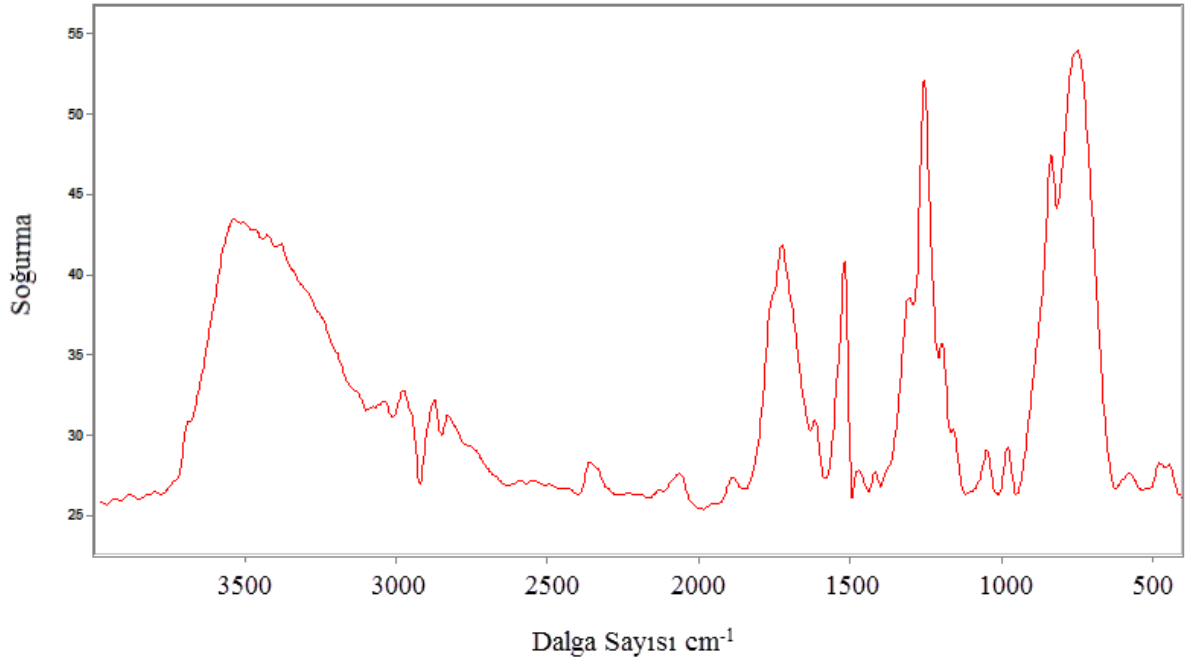
Şekil 4-15 Beyaz renkli Fiesta (2011) ve Insignia (2011) marka araçların 2000 – 800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumları



Şekil 4-16 Ford Connect marka 2011 model Gri renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

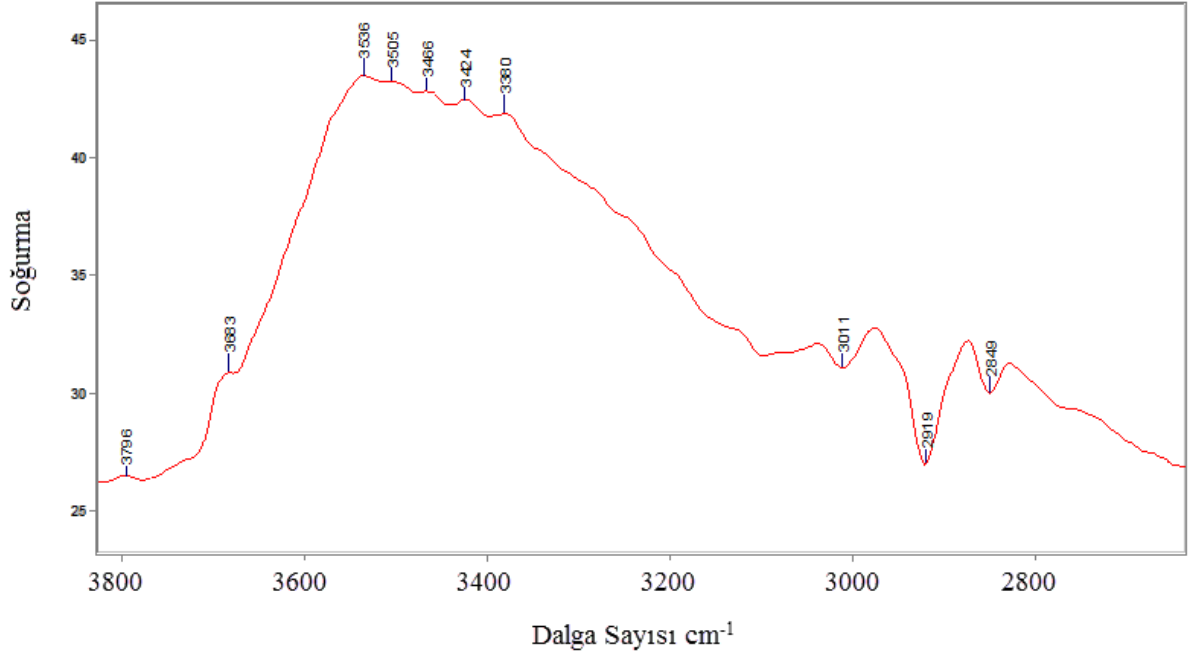


Şekil 4-17 Ford Connect marka 2011 model Gri renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



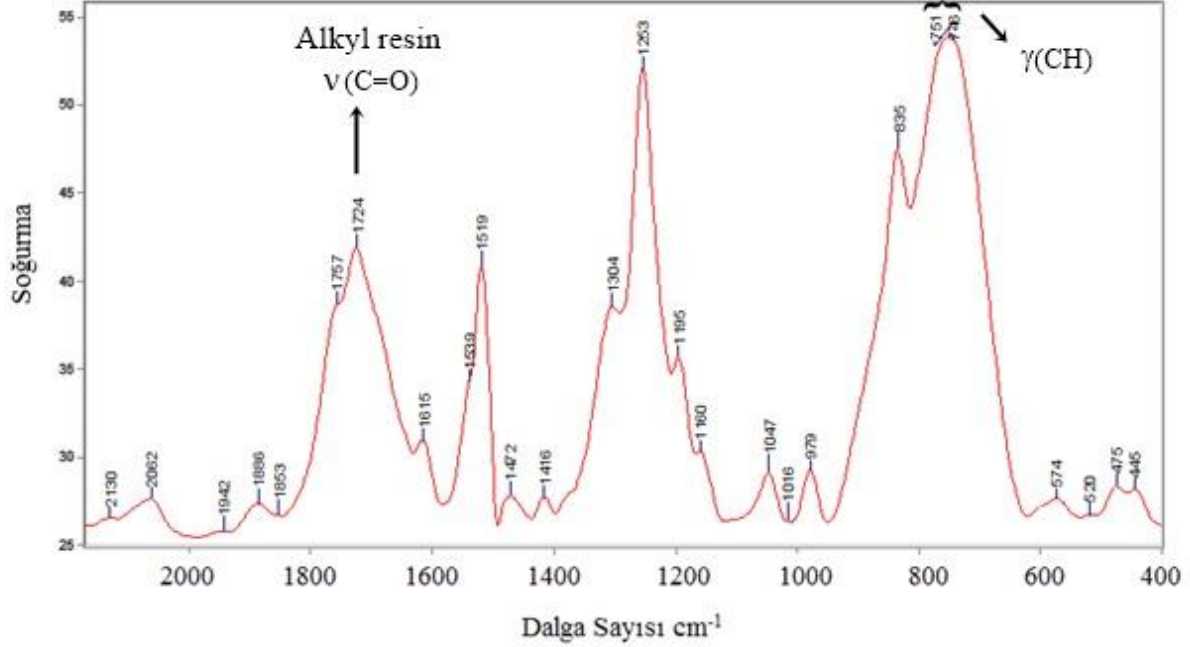
Ford Connect, 2011, Gri

Şekil 4-18 Ford Connect marka 2011 model Gri renkli boya gamının FT-IR spektrumu



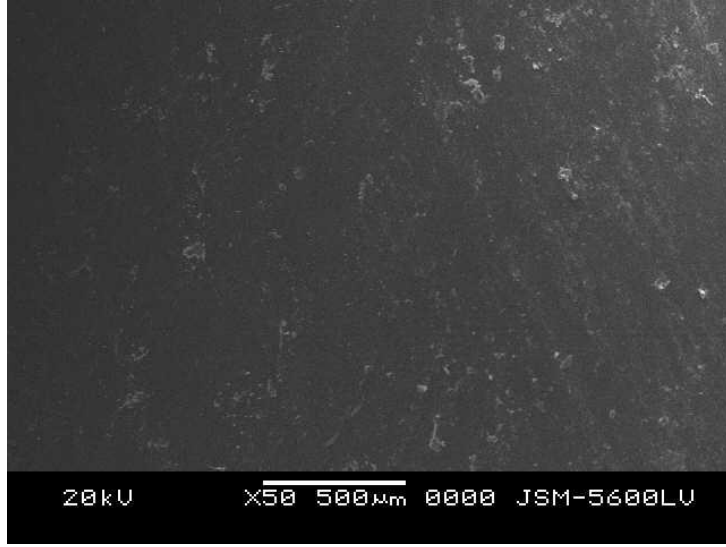
Ford Connect, 2011, Gri

Şekil 4-19 Ford Connect marka 2011 model Gri renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

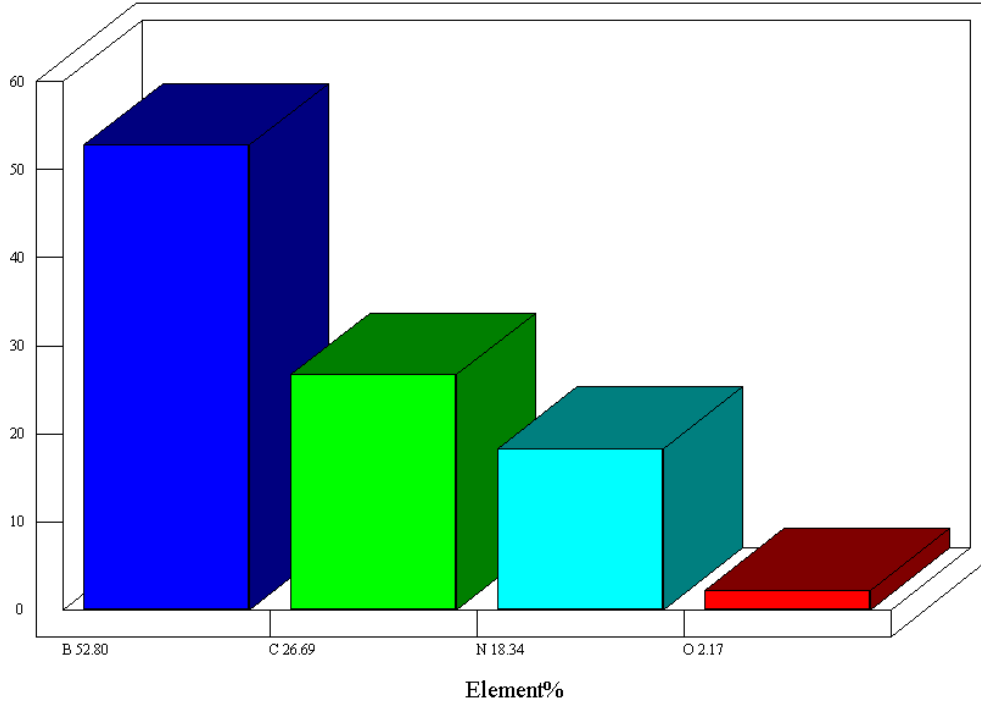


Ford Connect, 2011, Gri

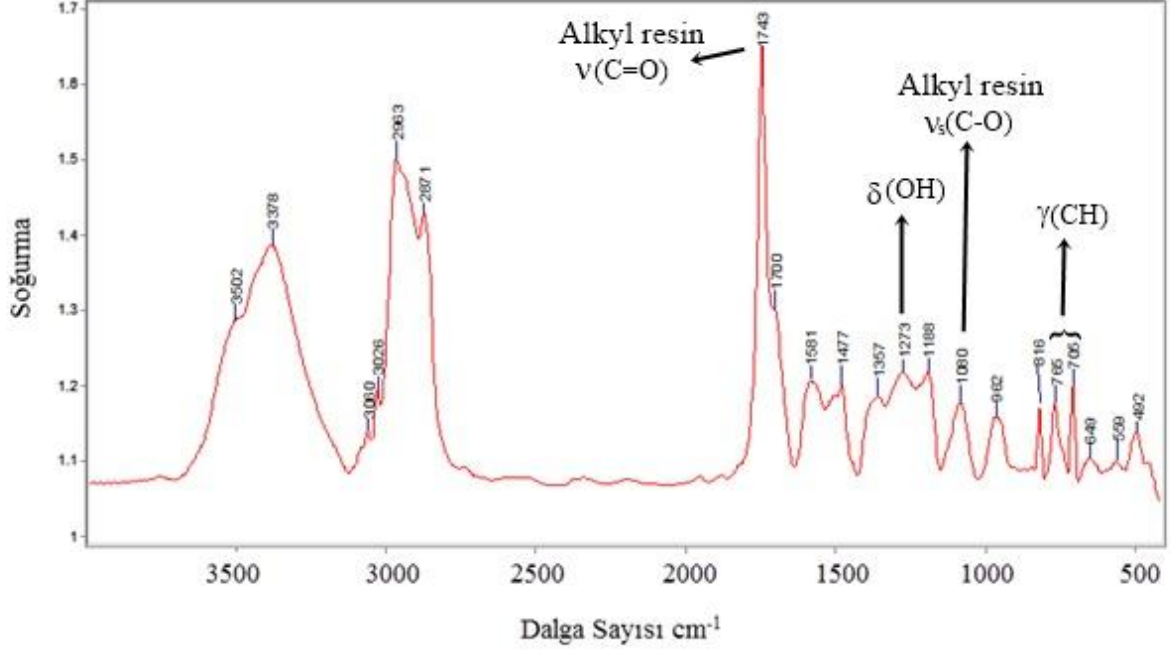
Şekil 4-20 Ford Connect marka 2011 model Gri renkli boya gamının 2000 – 400 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-21 Renault Megane marka 2007 model Metalik Gri renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü



Şekil 4-22 Renault Megane marka 2007 model Metalik Gri renkli boya gamının elementel analiz sonuçları

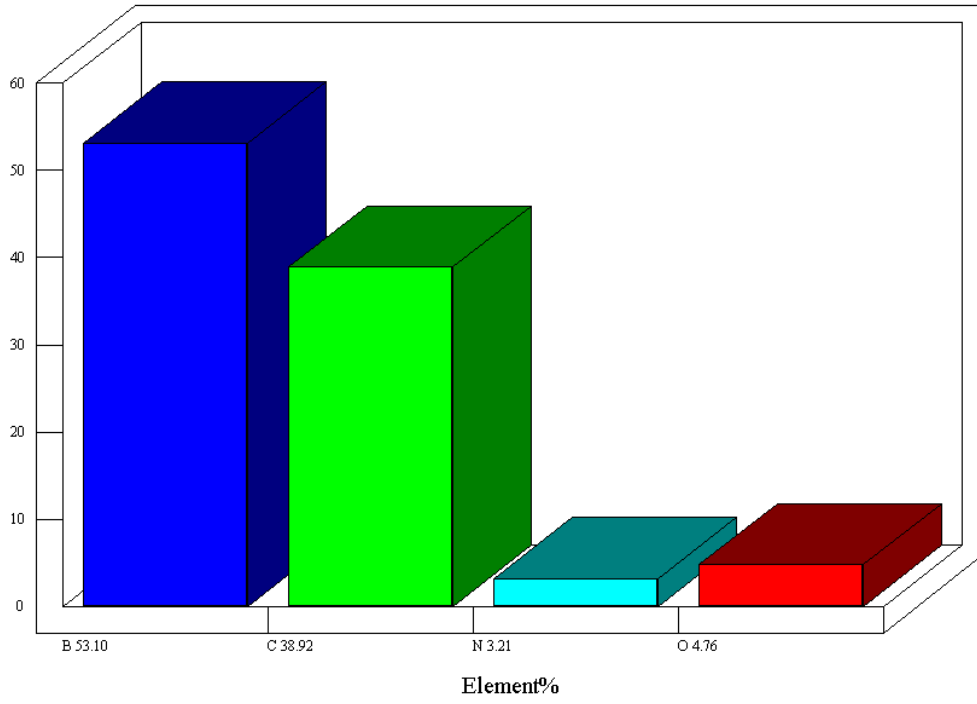


Renault Megane, 2007, Metalik Gri

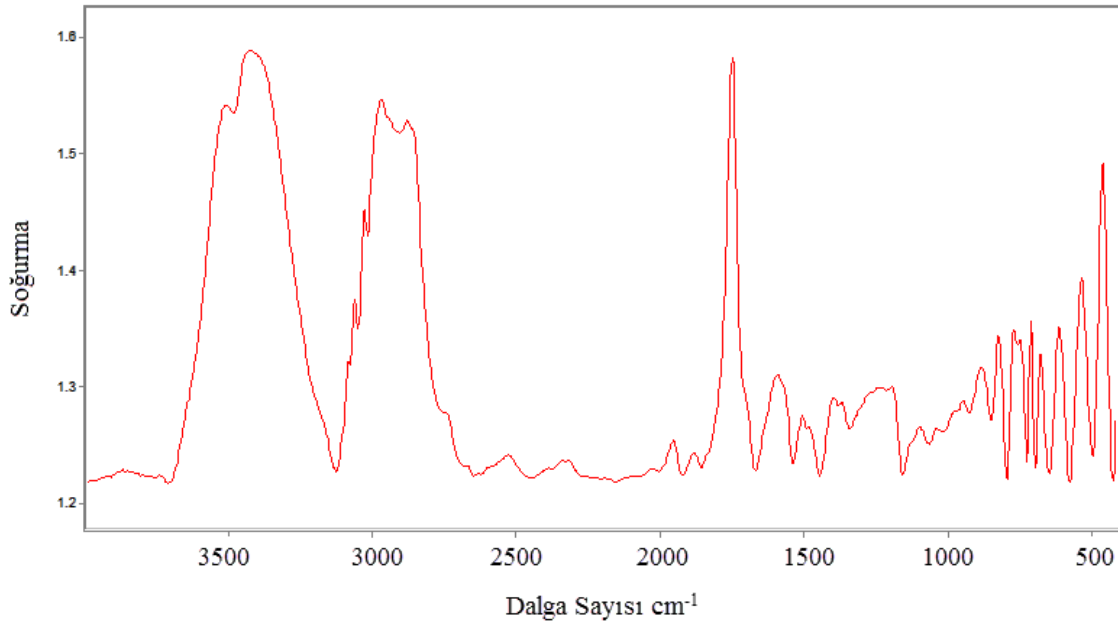
Şekil 4-23 Renault Megane marka 2007 model Metalik Gri renkli boya gamının 3500 – 500 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-24 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

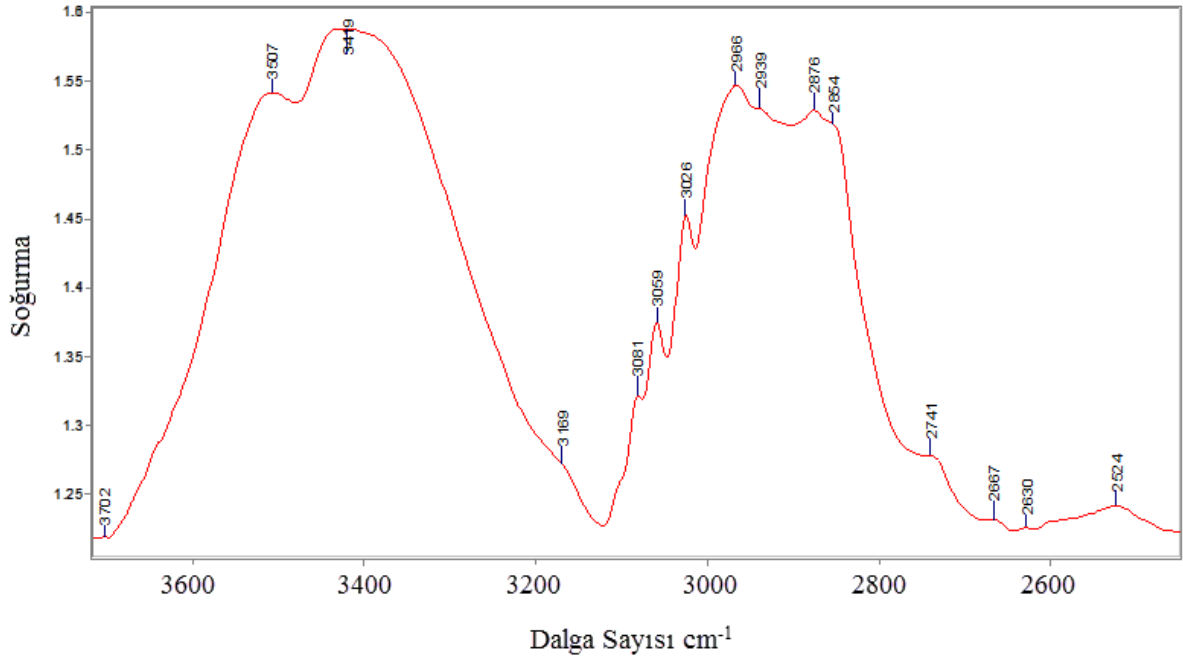


Şekil 4-25 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri renkli boya gamının elementel analizi sonuçları



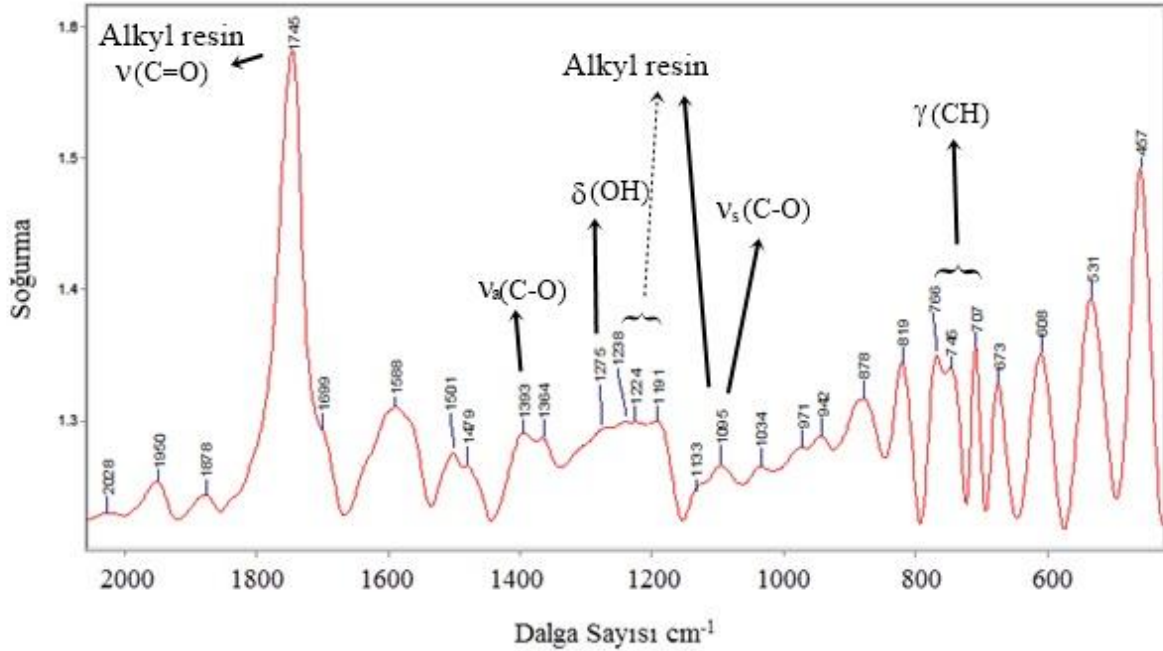
Opel Corsa, 2012, Metalik Gri

Şekil 4-26 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri renkli boya gamının FT-IR spektrumu



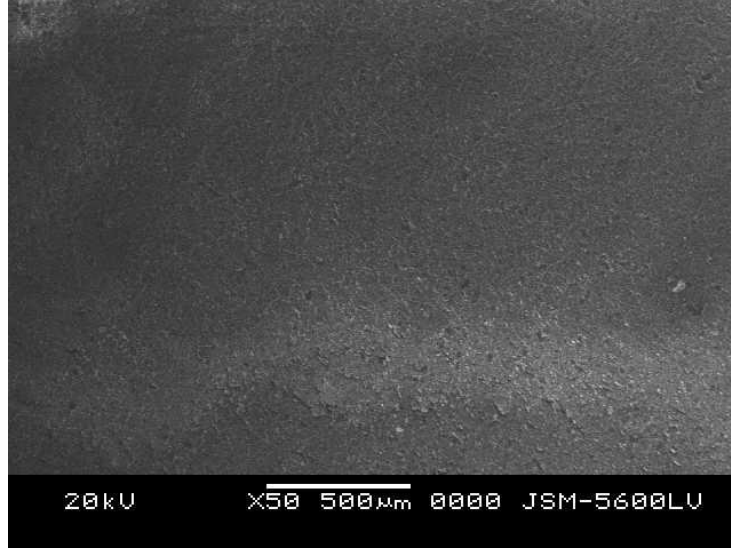
Opel Corsa, 2012, Metalik Gri

Şekil 4-27 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri renkli boya gamının 3600 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

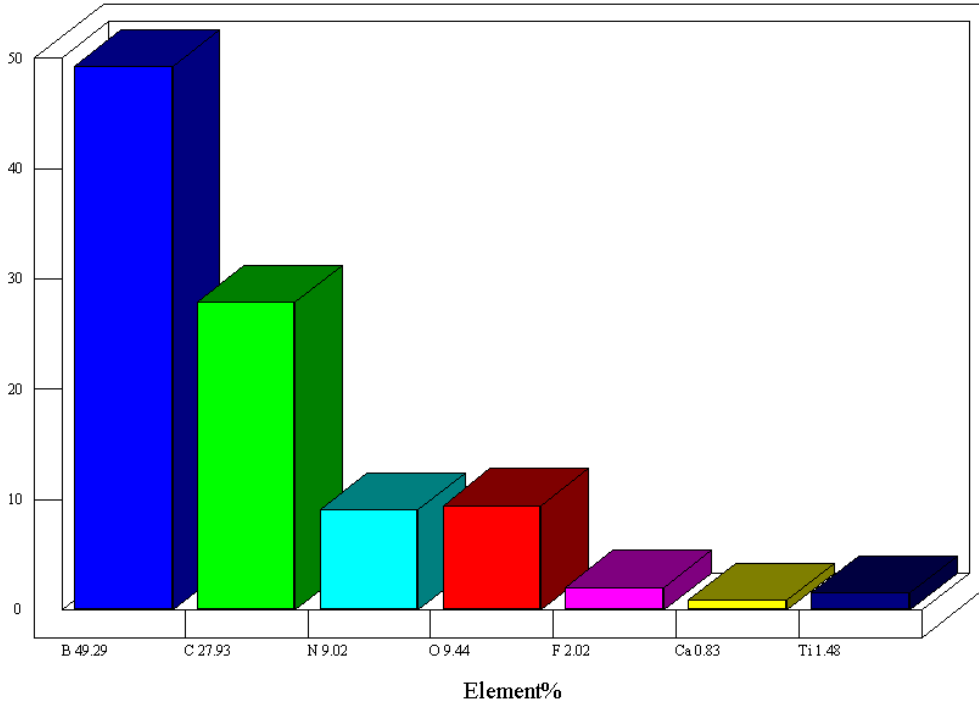


Opel Corsa, 2012, Metalik Gri

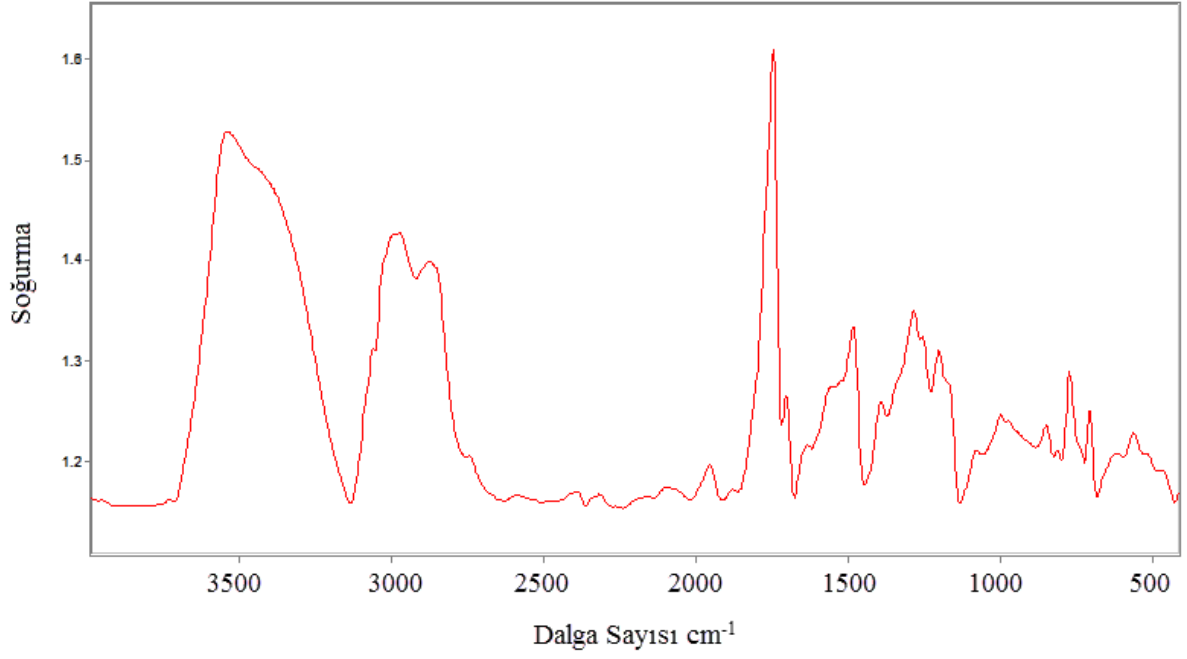
Şekil 4-28 Opel Corsa marka 2012 model Metalik Gri renkli boya gamının 2000 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-29 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

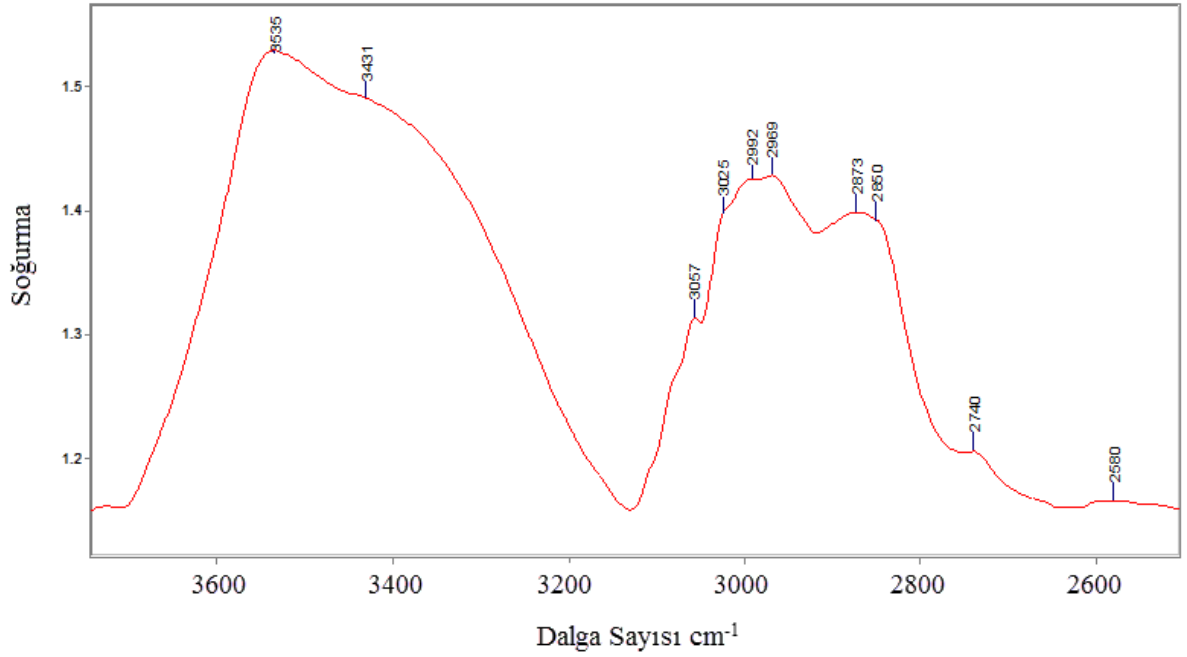


Şekil 4-30 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



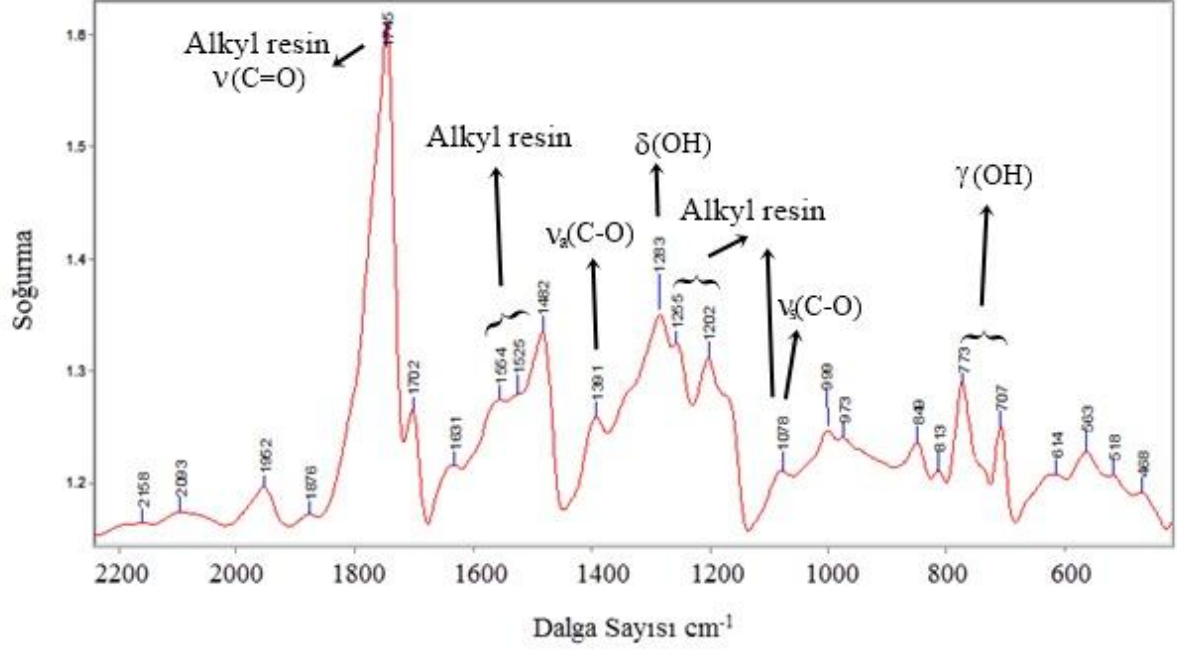
Fiat Linea, 2010, Metalik (Gümüş) Gri

Şekil 4-31 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının FT-IR spektrumu



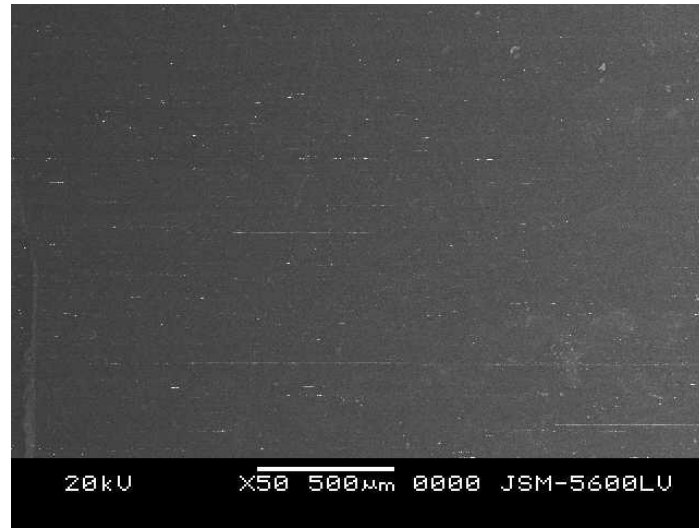
Fiat Linea, 2010, Metalik (Gümüş) Gri

Şekil 4-32 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının 3600 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

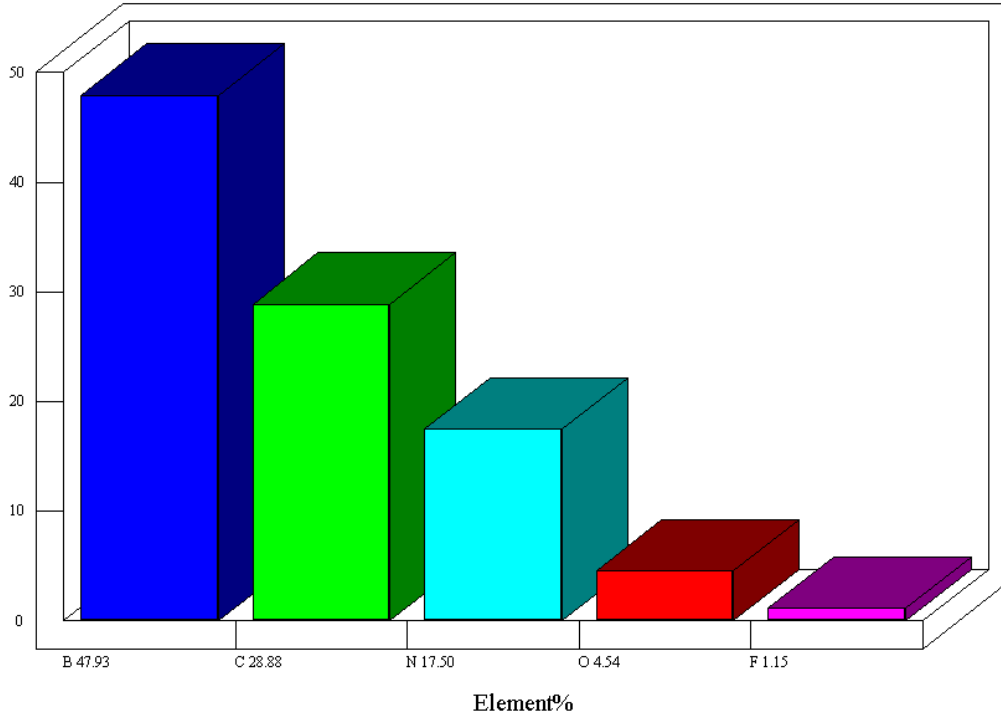


Fiat Linea, 2010, Metalik (Gümüş) Gri

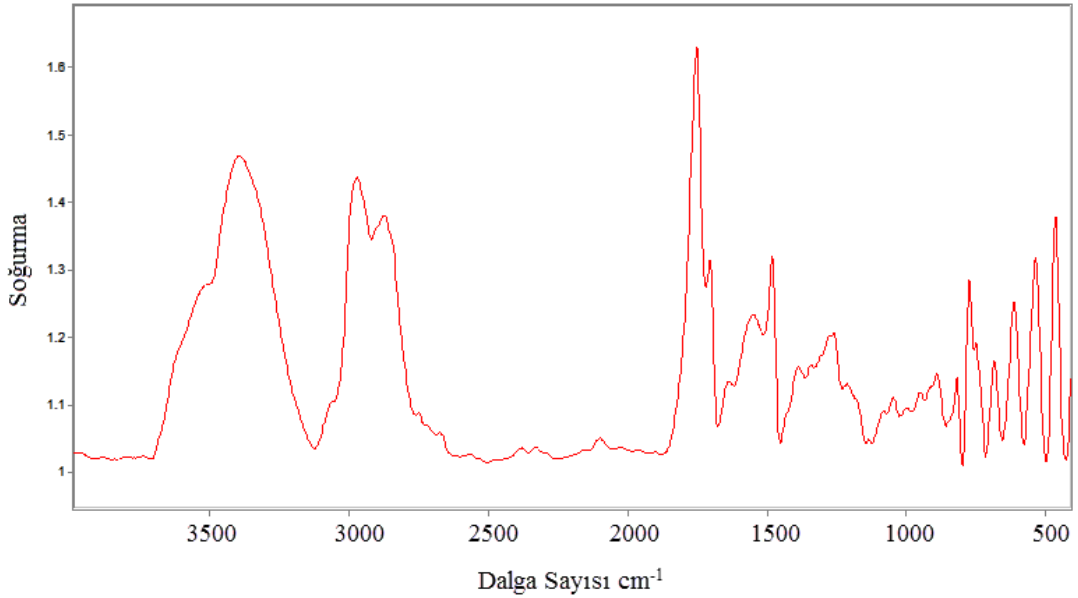
Şekil 4-33 Fiat Linea marka 2010 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-34 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

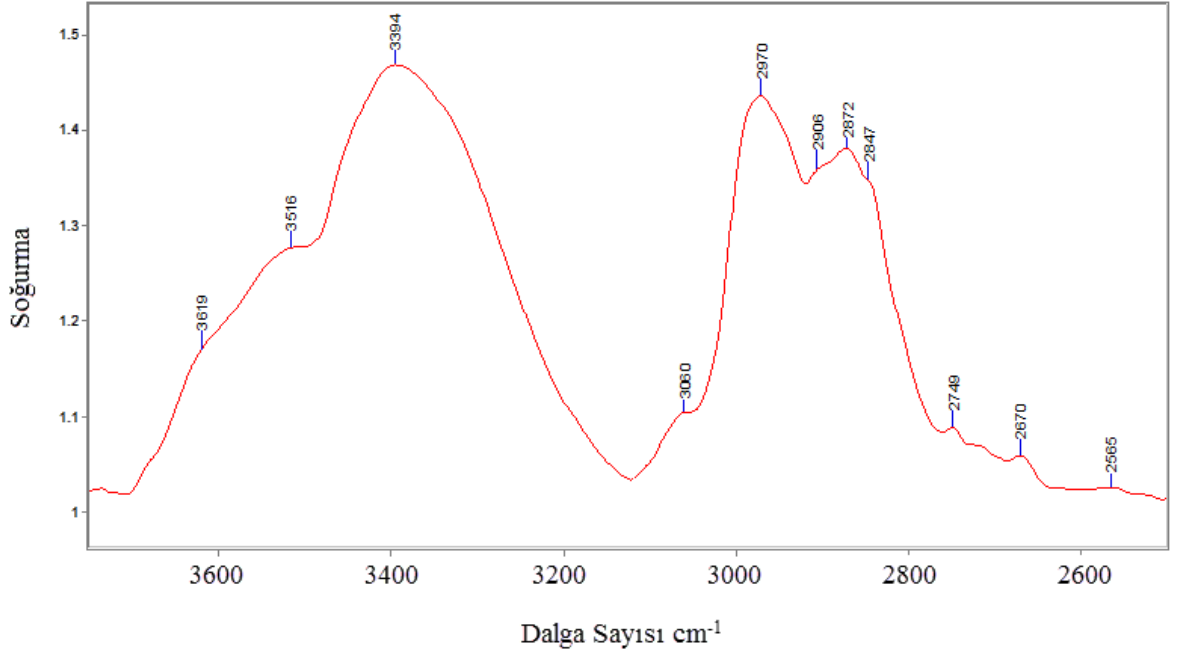


Şekil 4-35 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



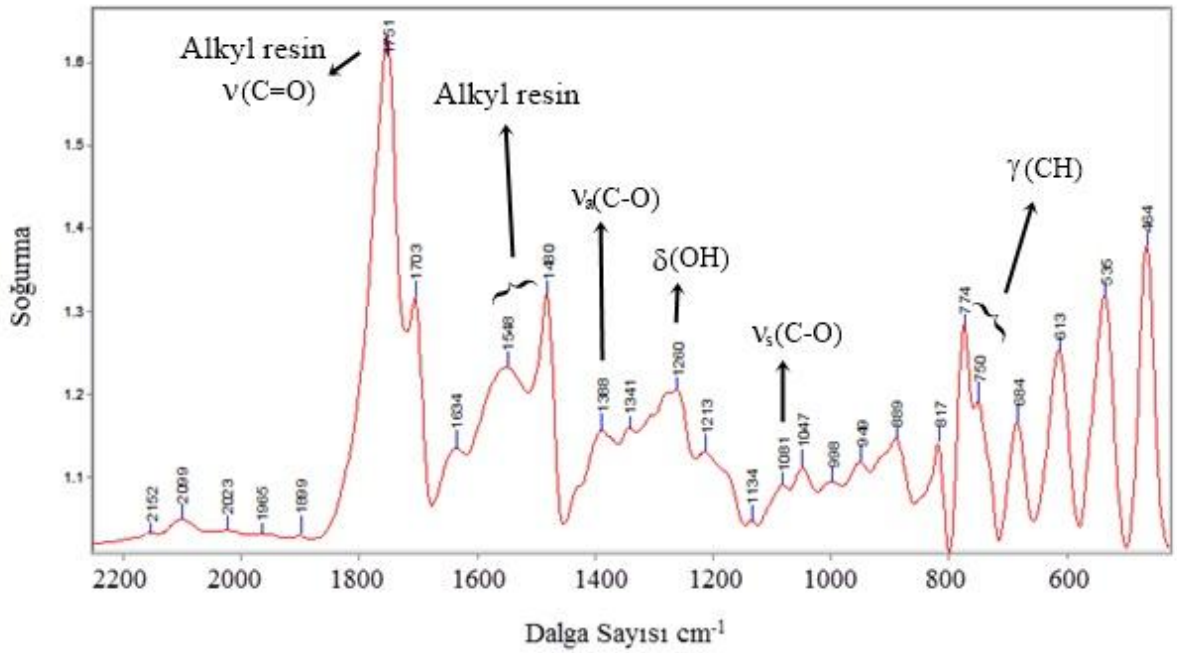
Volkswagen Caddy, 2008, Metalik Gri

Şekil 4-36 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri renkli boya gamının FT-IR spektrumu



Volkswagen Caddy, 2008, Metalik Gri

Şekil 4-37 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri renkli boya gamının 3600 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

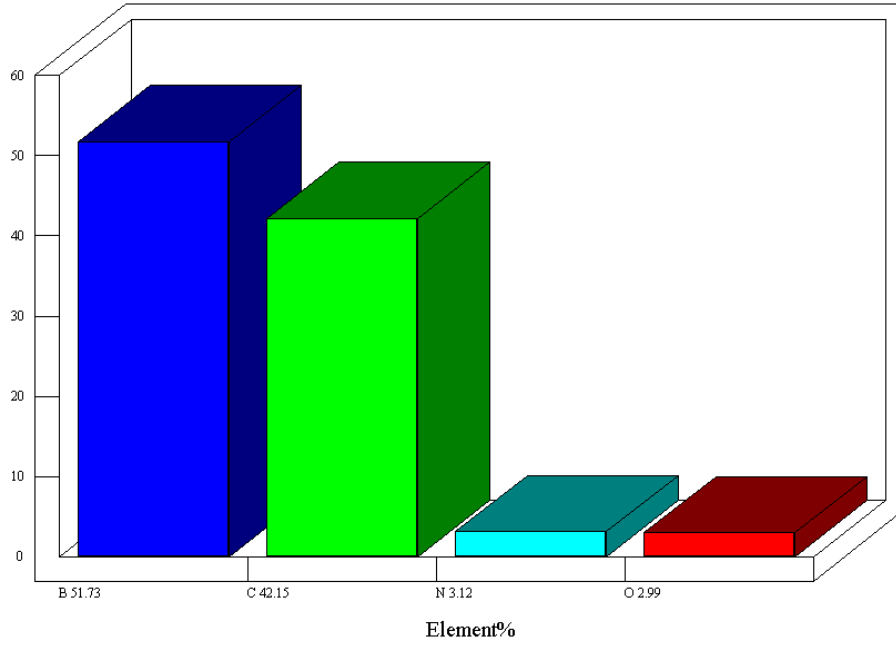


Volkswagen Caddy, 2008, Metalik Gri

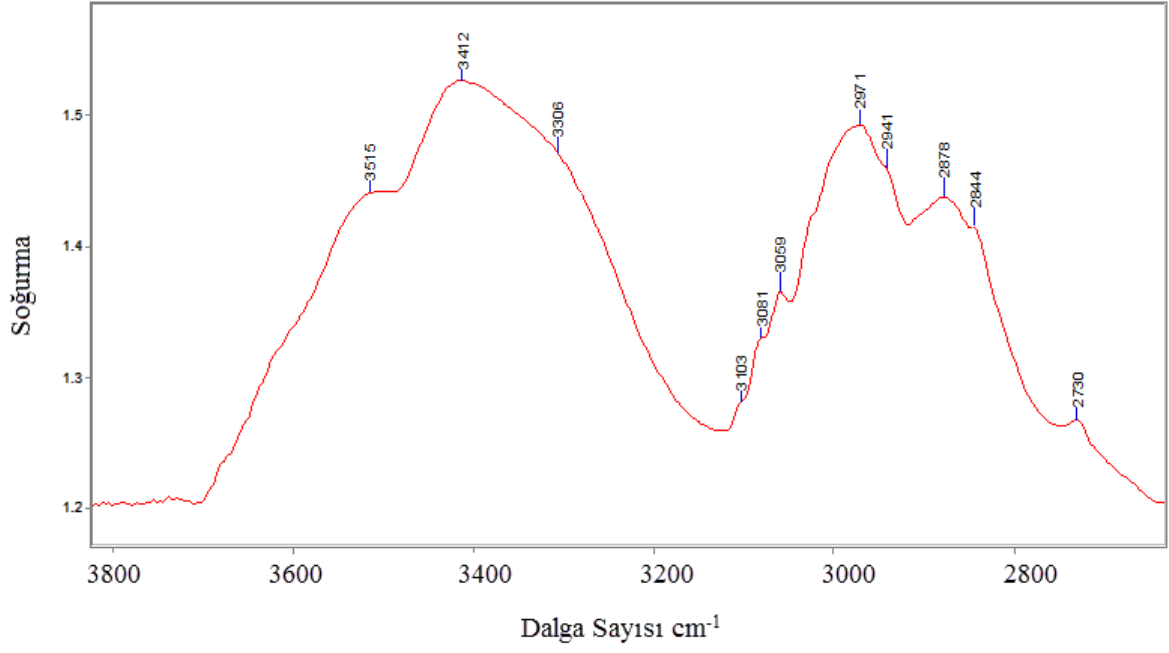
Şekil 4-38 Volkswagen Caddy marka 2008 model Metalik Gri renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-39 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

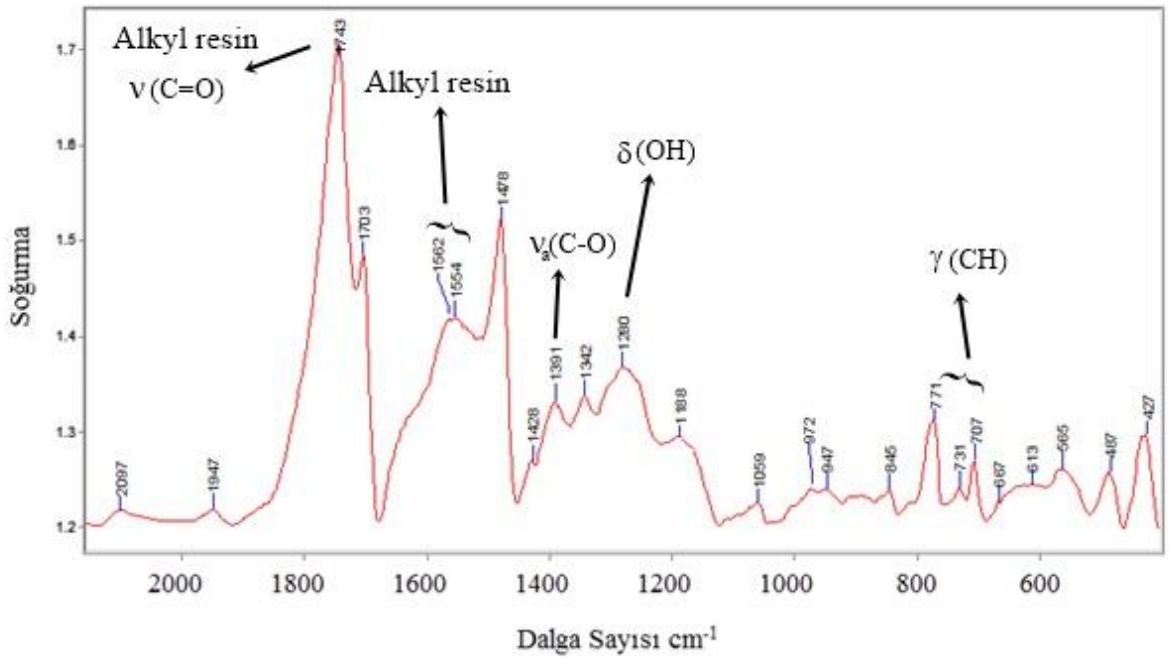


Şekil 4-40 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



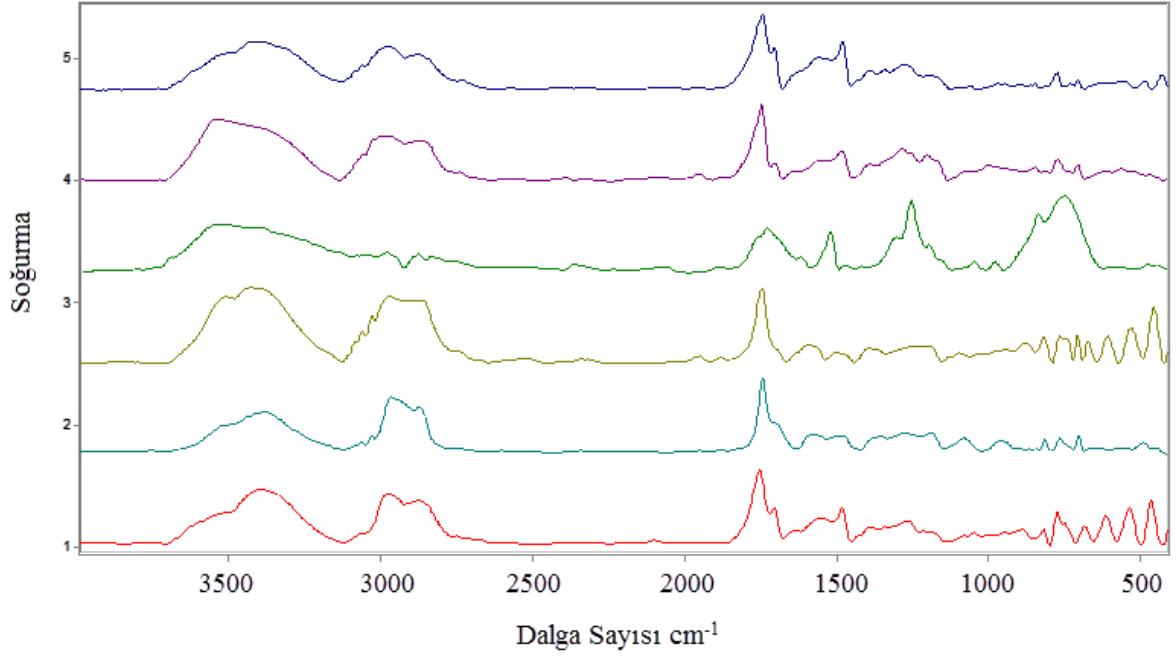
Toyota Corolla, 2009, Metalik (Gümüş) Gri

Şekil 4-41 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



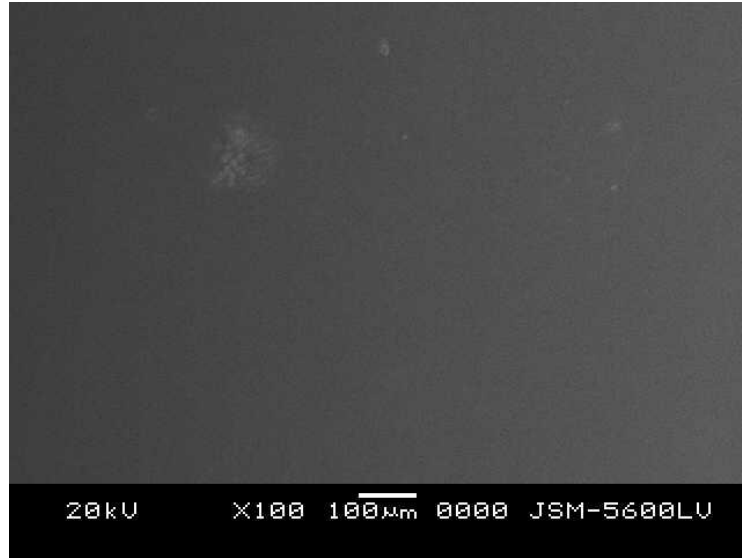
Toyota Corolla, 2009, Metalik (Gümüş) Gri

Şekil 4-42 Toyota Corolla marka 2009 model Metalik (Gümüş) Gri renkli boya gamının 2000 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

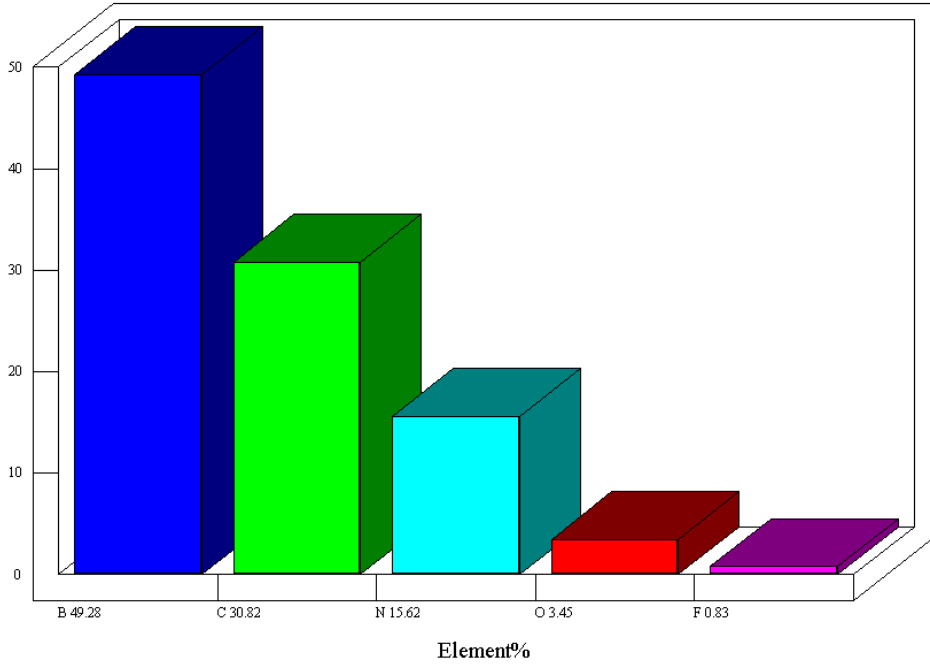


Yukarıdan aşağıya: Metalik Gri Renkli; Toyota Corolla (2009), Fiat Linea (2010), Ford Connect (2011), Opel Corsa (2012), Renault Megane (2007), Volkswagen Caddy (2008)

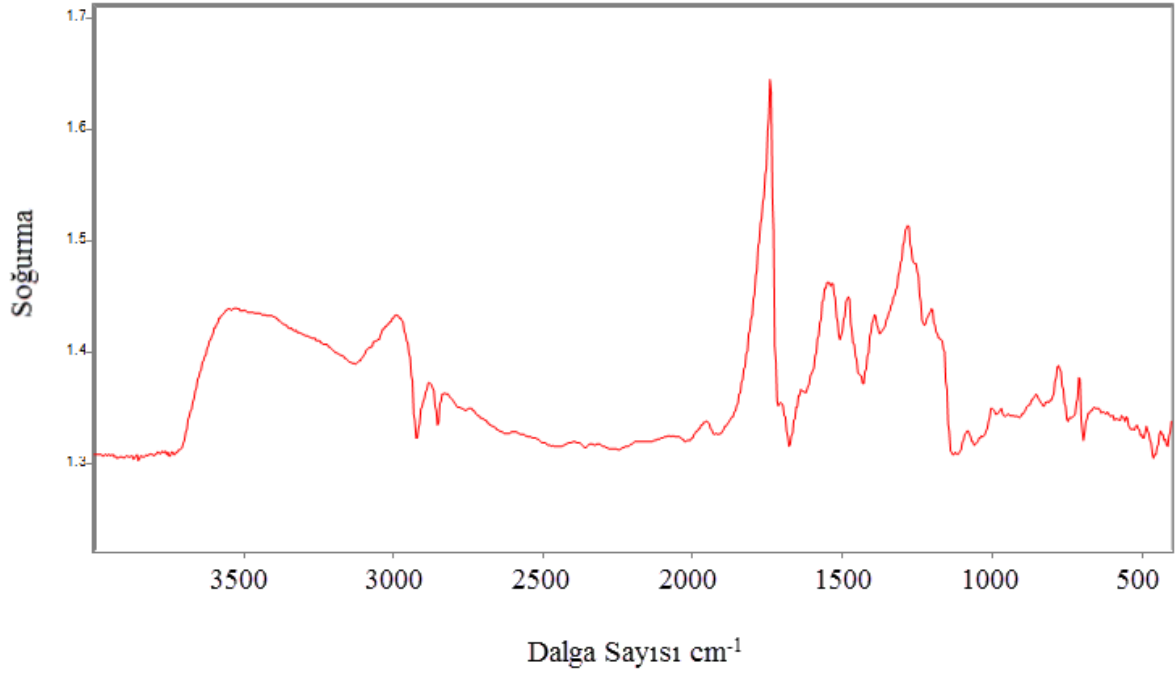
Şekil 4-43 Metalik Gri Renkli; Toyota Corolla (2009), Fiat Linea (2010), Ford Conect (2011), Opel Corsa (2012), Renault Megane (2007), Volkswagen Caddy (2008) marka araçların 3500 – 500 cm^{-1} arası FT-IR spektrumları



Şekil 4-44 Ford Connect marka 2011 Model Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

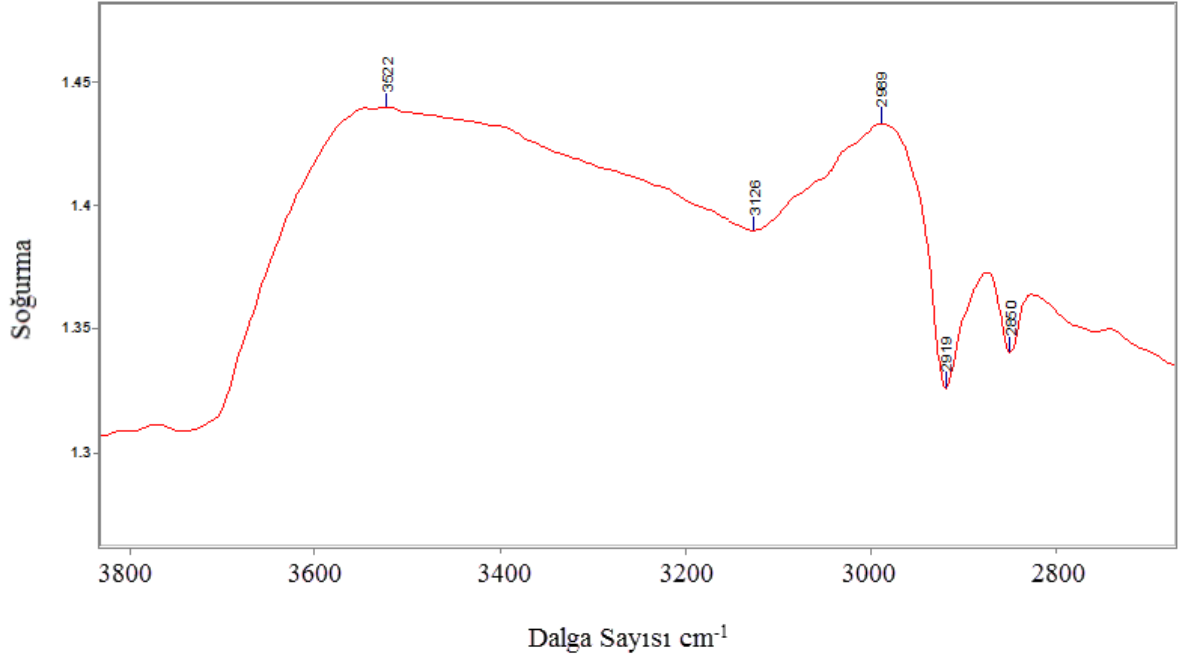


Şekil 4-45 Ford Connect marka 2011 Model Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



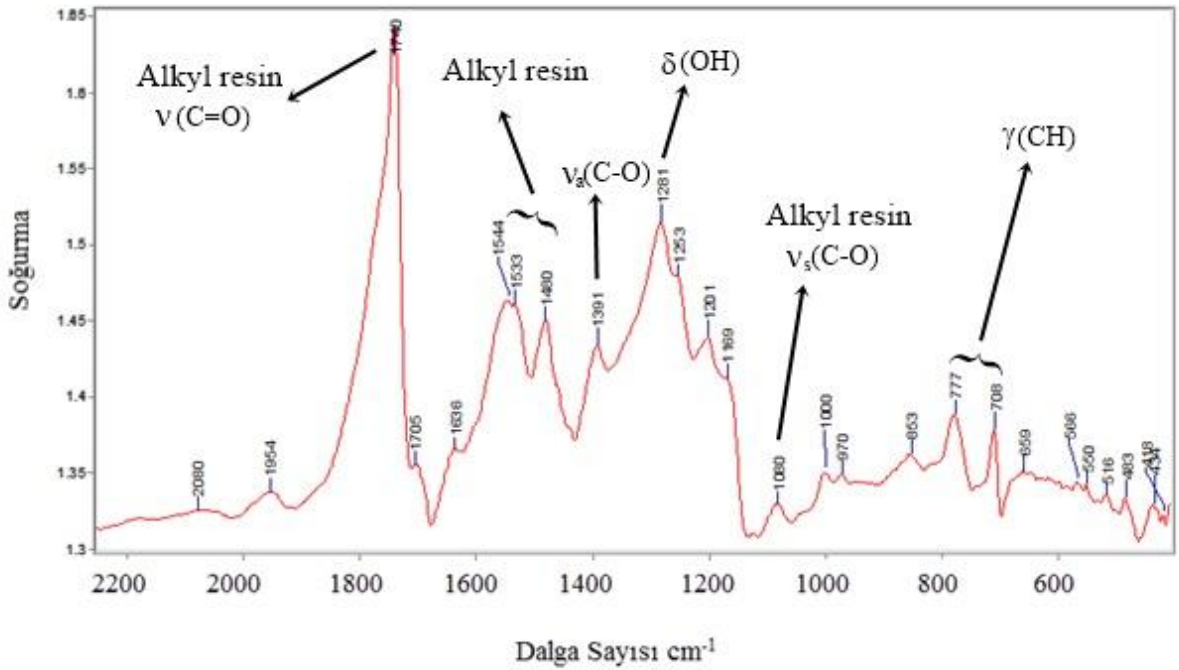
Ford Connect, 2011, Siyah

Şekil 4-46 Ford Connect marka 2011 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



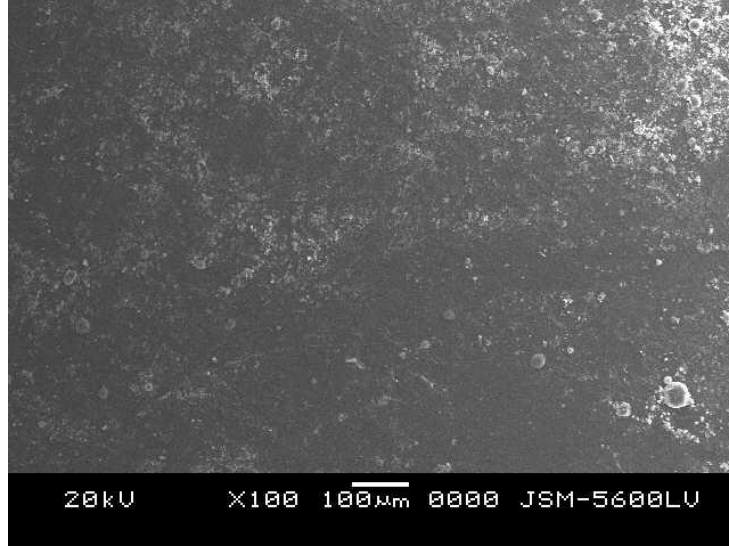
Ford Connect, 2011, Siyah

Şekil 4-47 Ford Connect marka 2011 model Siyah renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

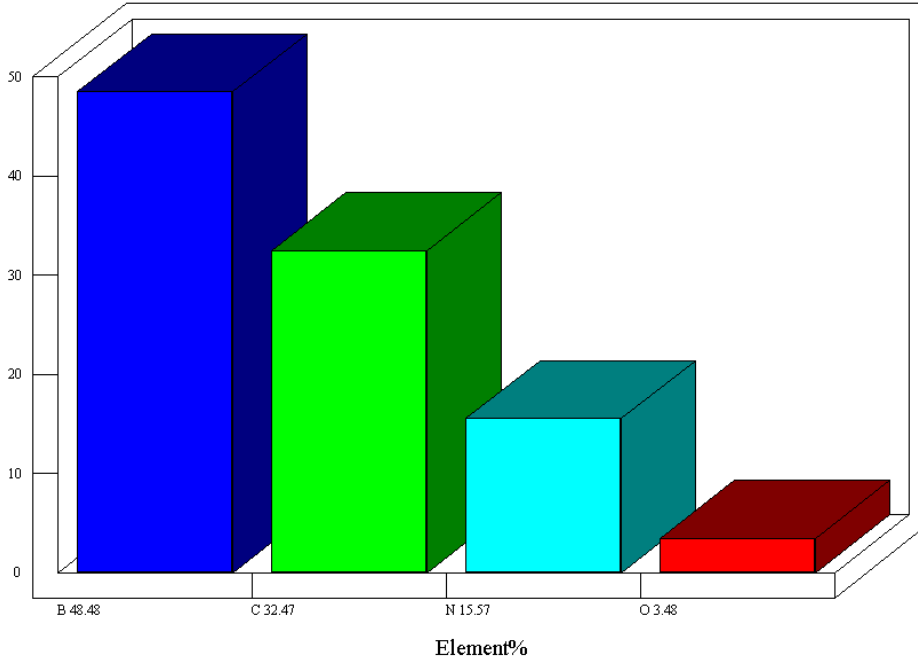


Ford Connect, 2011, Siyah

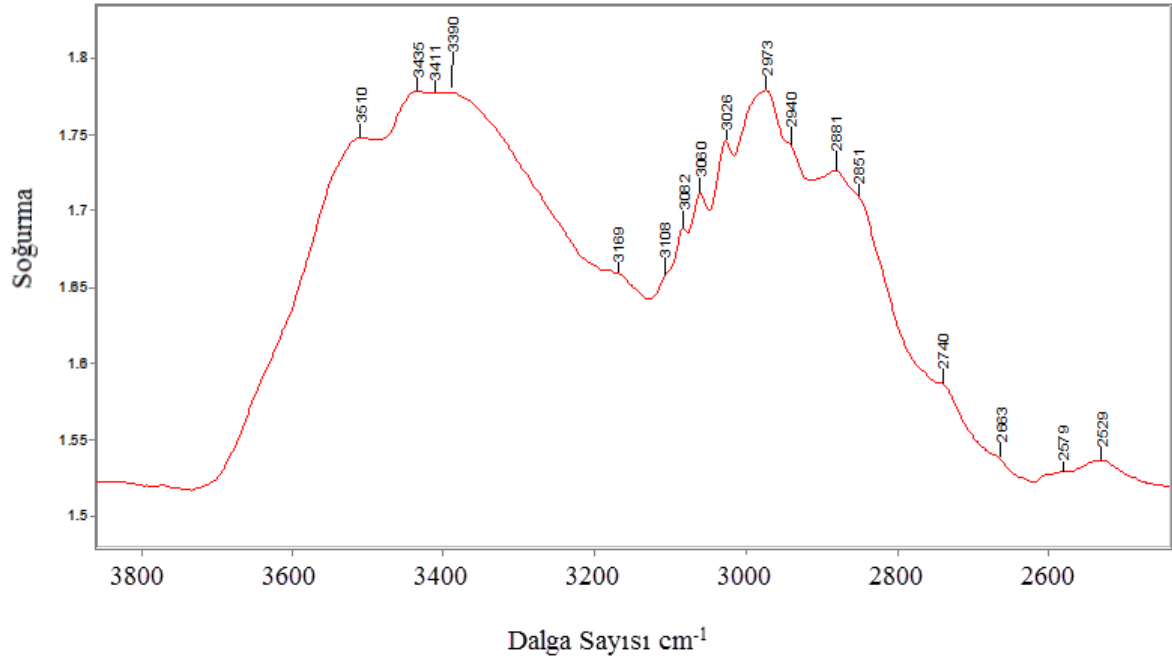
Şekil 4-48 Ford Connect marka 2011 model Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-49 Ford Connect marka 2009 Model Parlak Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

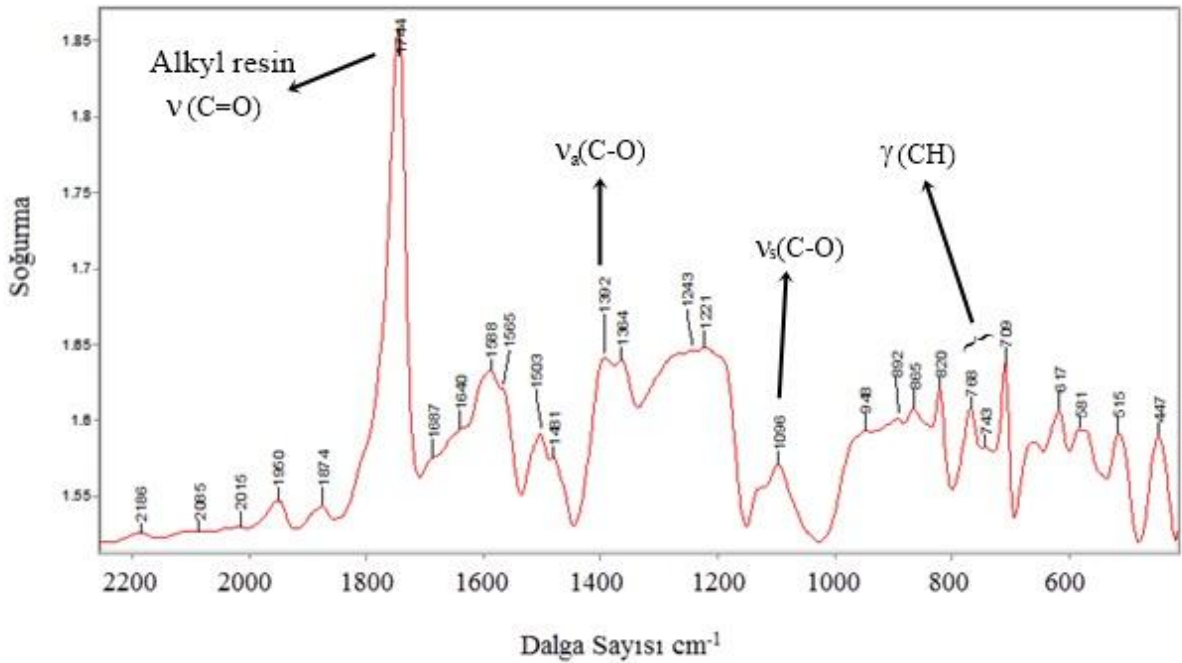


Şekil 4-50 Ford Connect marka 2009 Model Parlak Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



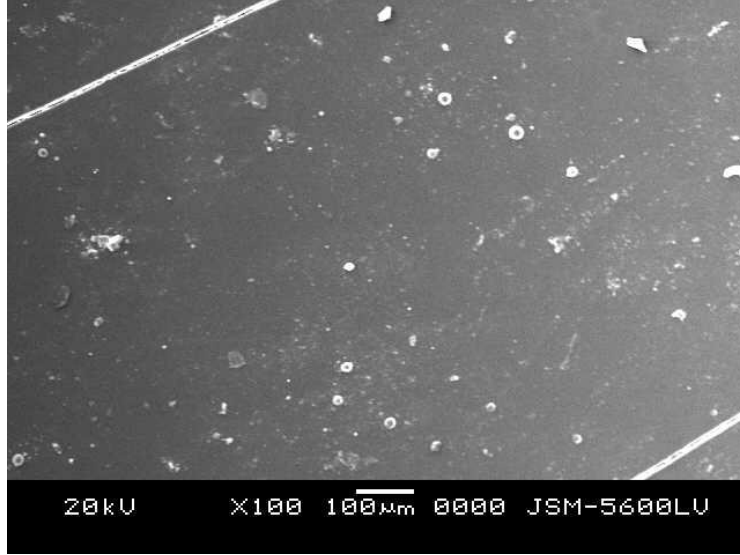
Ford Connect, 2009, Parlak Siyah

Şekil 4-51 Ford Connect marka 2009 model Parlak Siyah renkli boya gamının 3800 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

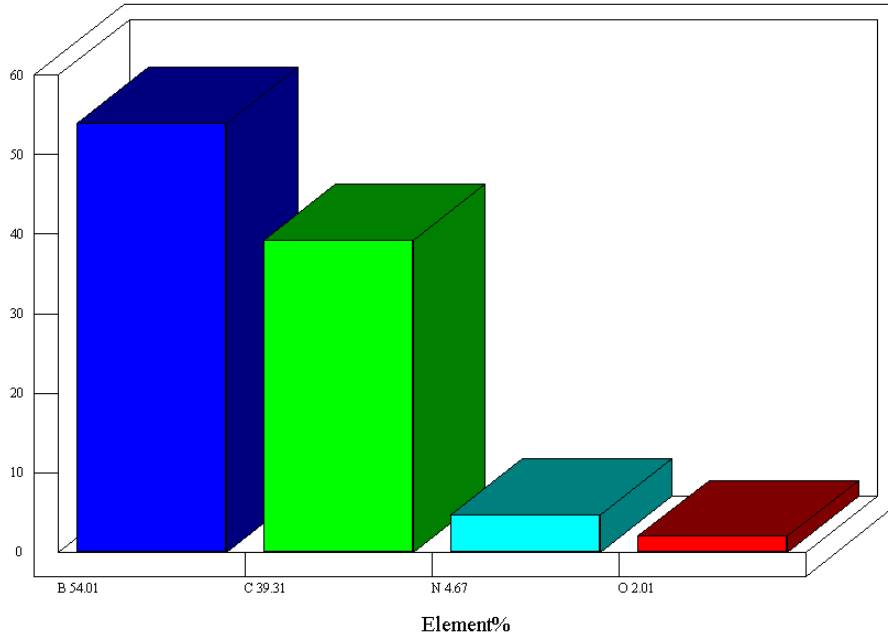


Ford Connect, 2009, Parlak Siyah

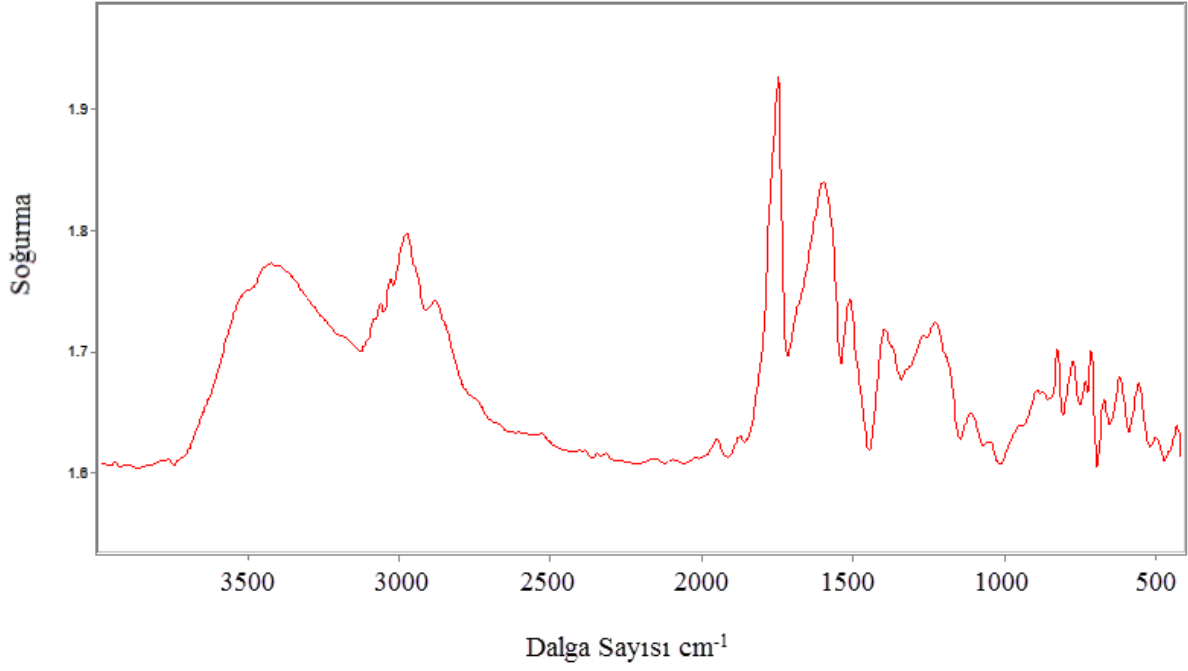
Şekil 4-52 Ford Connect marka 2009 model Parlak Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-53 Fiat Linea marka 2011 Model Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

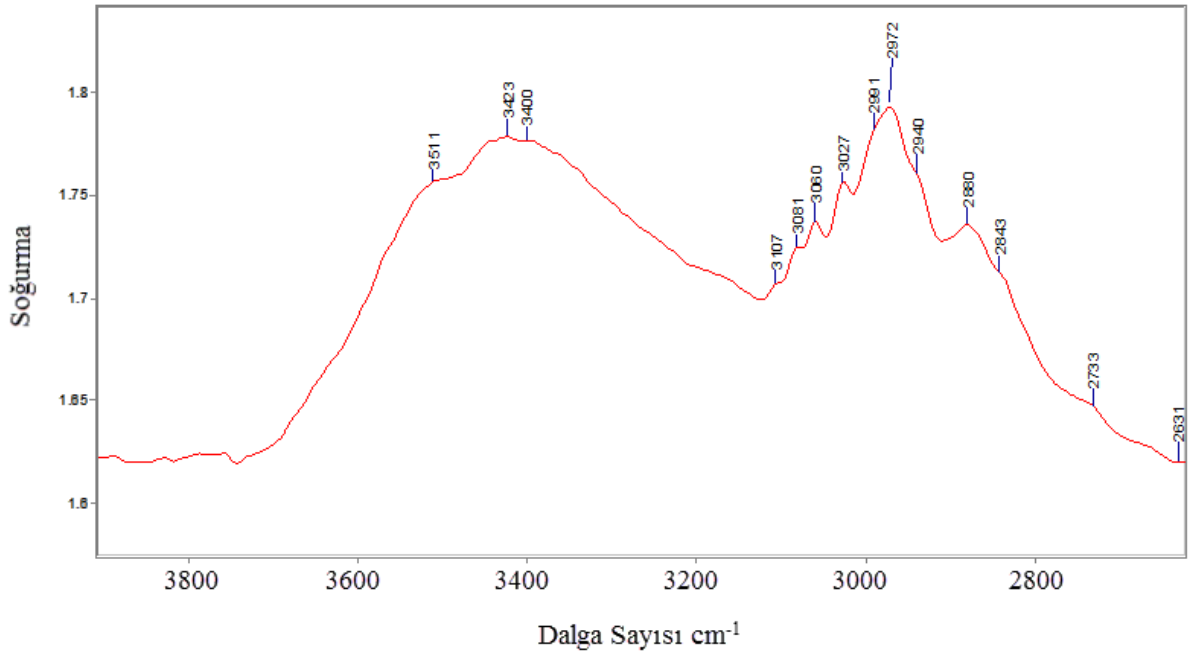


Şekil 4-54 Fiat Linea marka 2011 Model Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



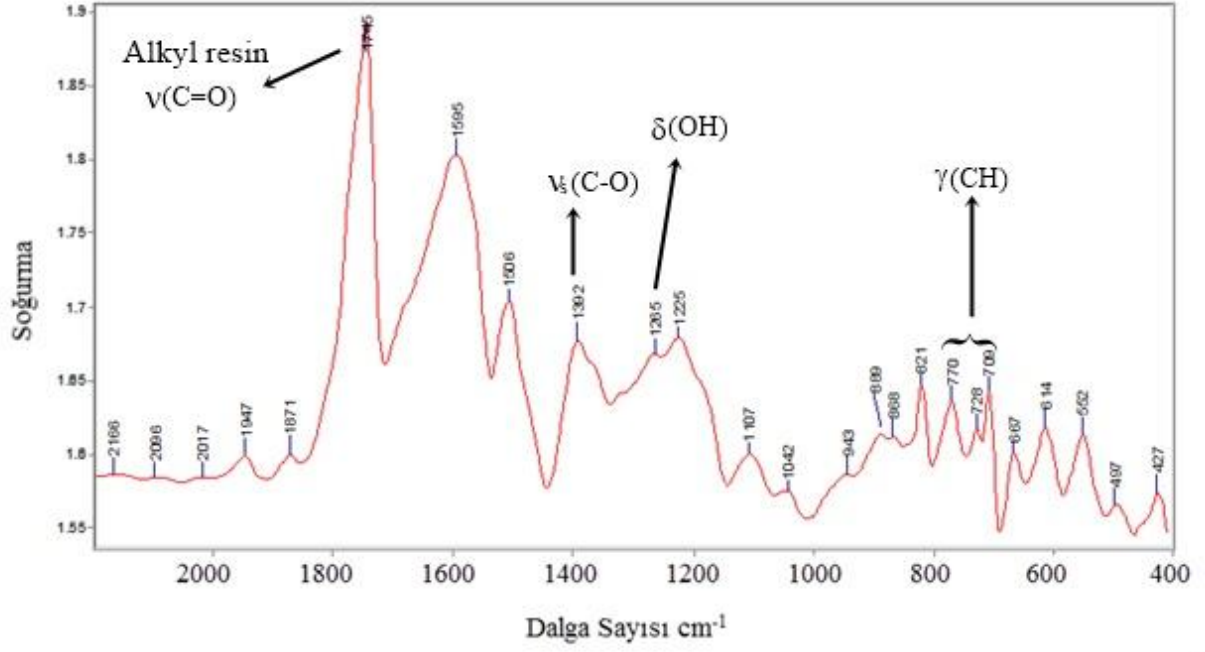
Fiat Linea, 2011, Siyah

Şekil 4-55 Fiat Linea marka 2011 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



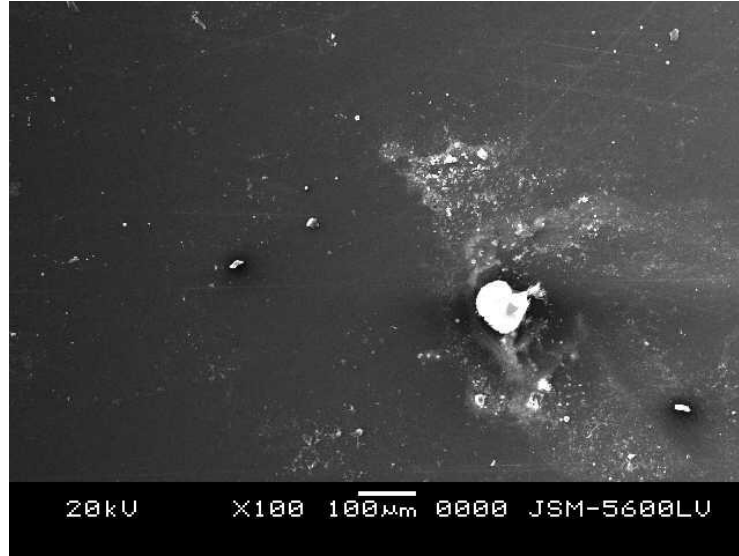
Fiat Linea, 2011, Siyah

Şekil 4-56 Fiat Linea marka 2011 model Siyah renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

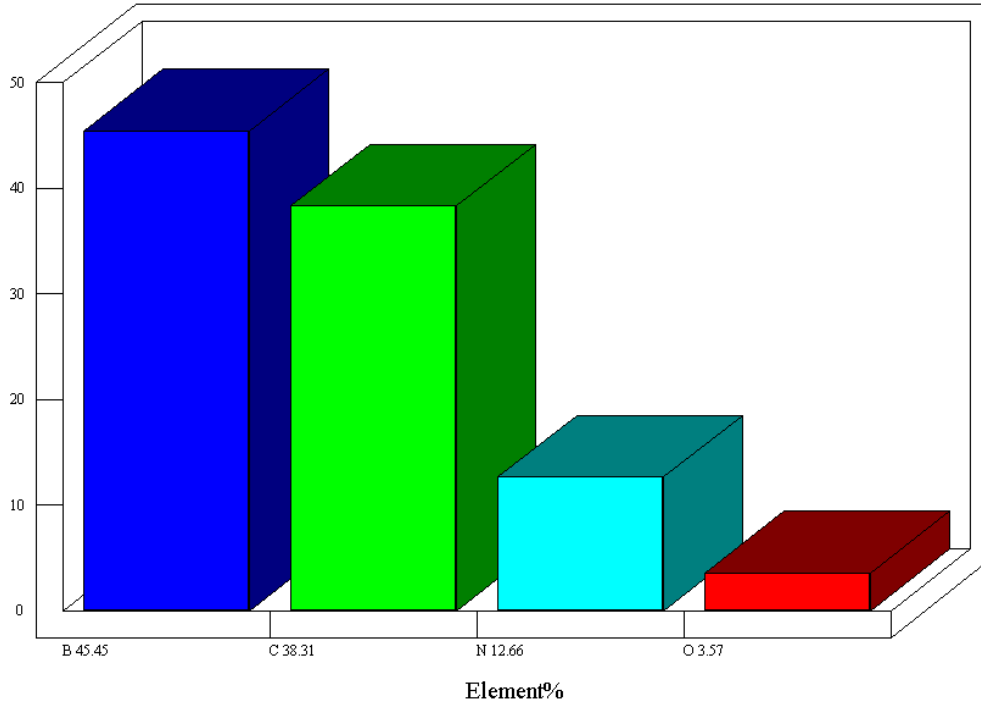


Fiat Linea, 2011, Siyah

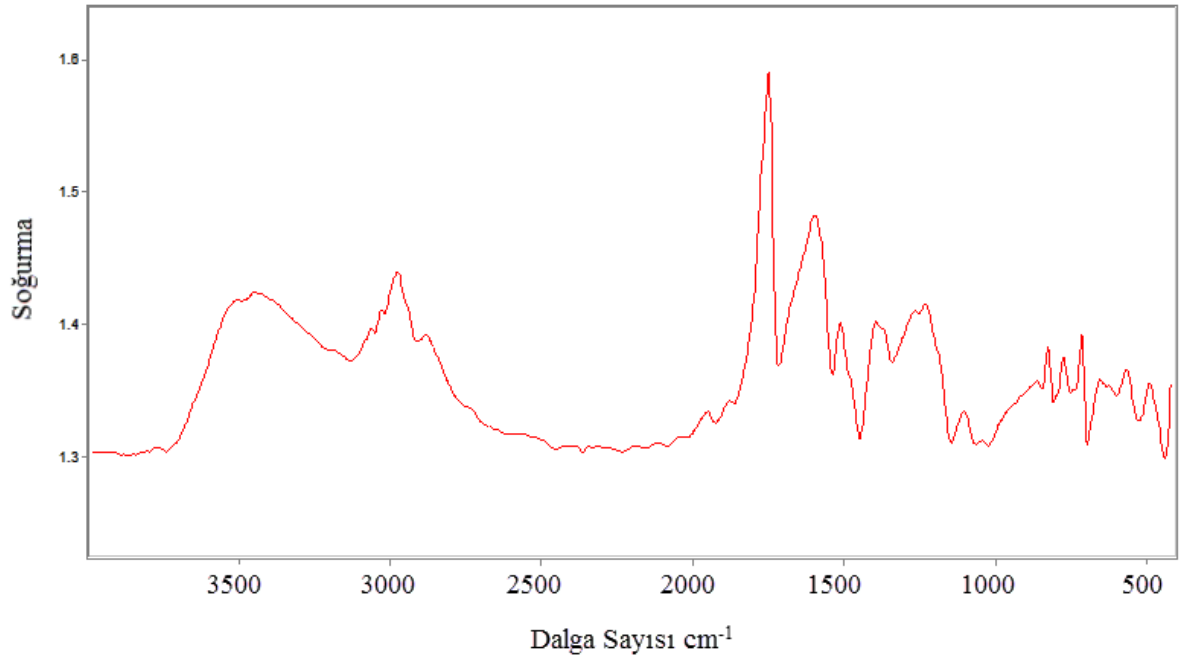
Şekil 4-57 Fiat Linea marka 2011 model Siyah renkli boya gamının 2000 – 400 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-58 Fiat Fiorino marka 2010 Model Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

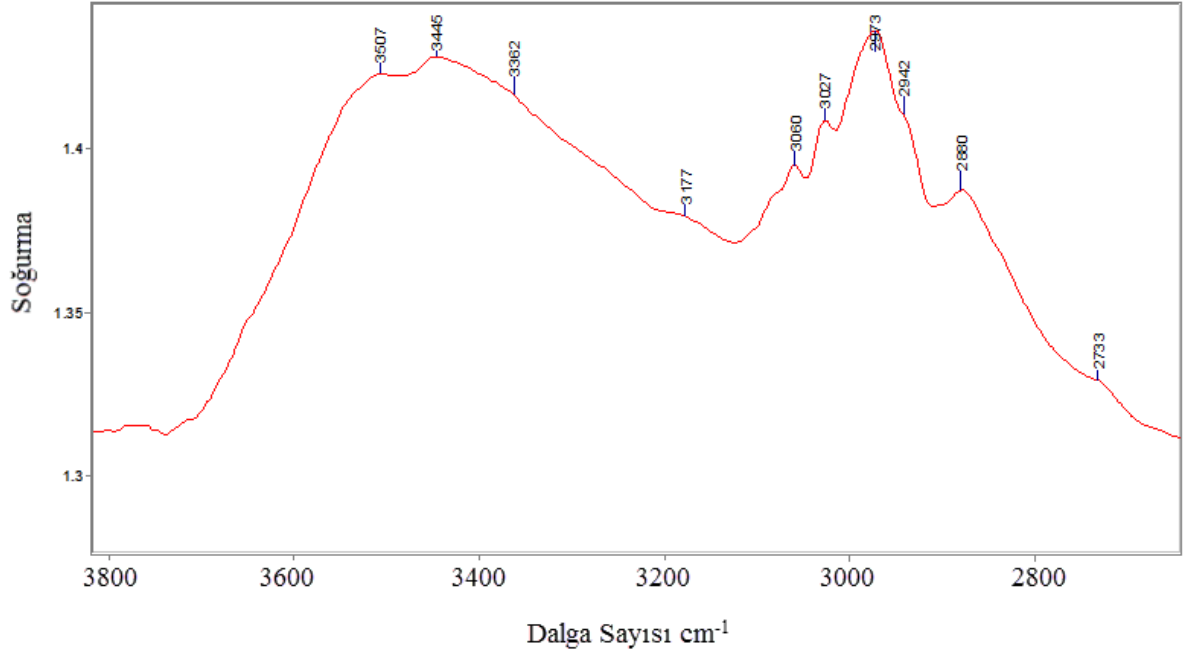


Şekil 4-59 Fiat Fiorino marka 2010 Model Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



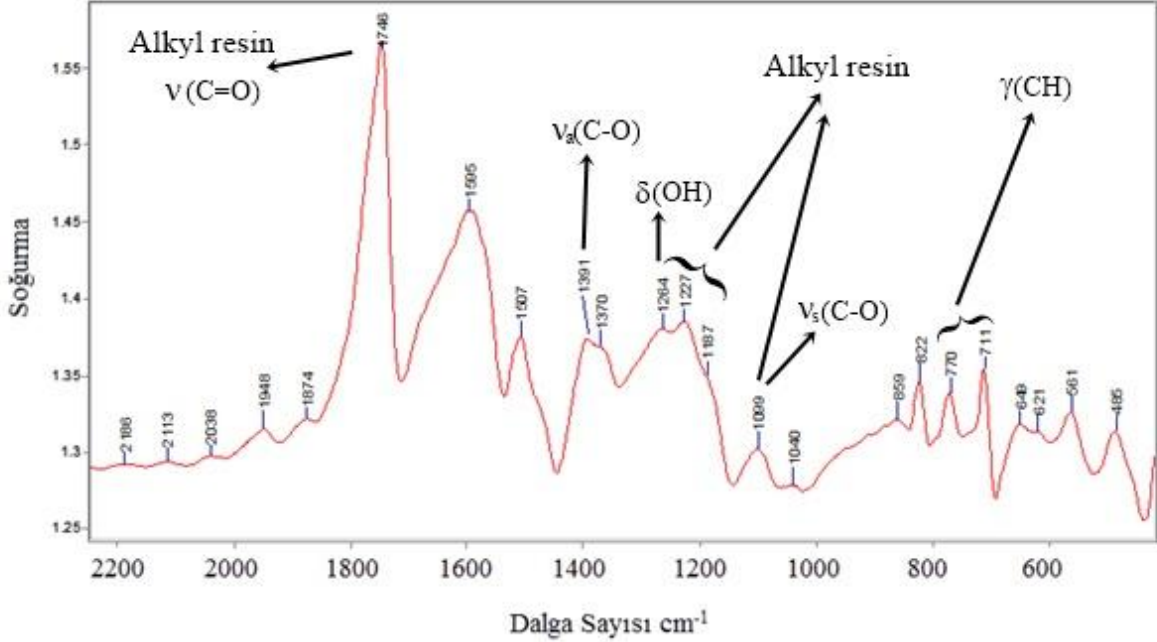
Fiat Fiorino, 2010, Siyah

Şekil 4-60 Fiat Fiorino marka 2010 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



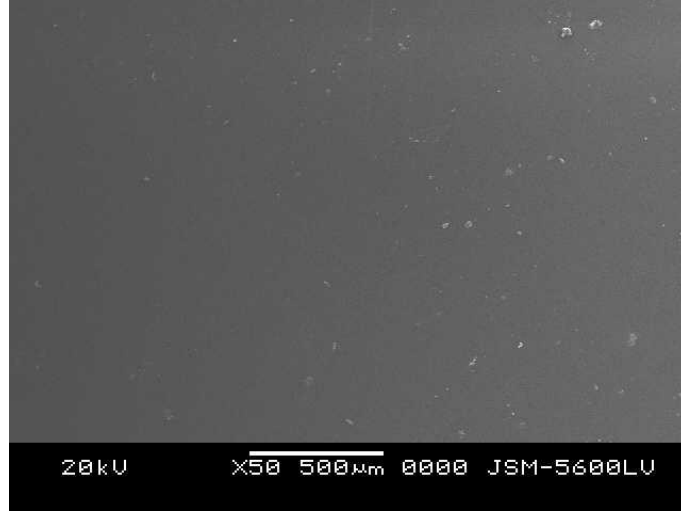
Fiat Fiorino, 2010, Siyah

Şekil 4-61 Fiat Fiorino marka 2010 model Siyah renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

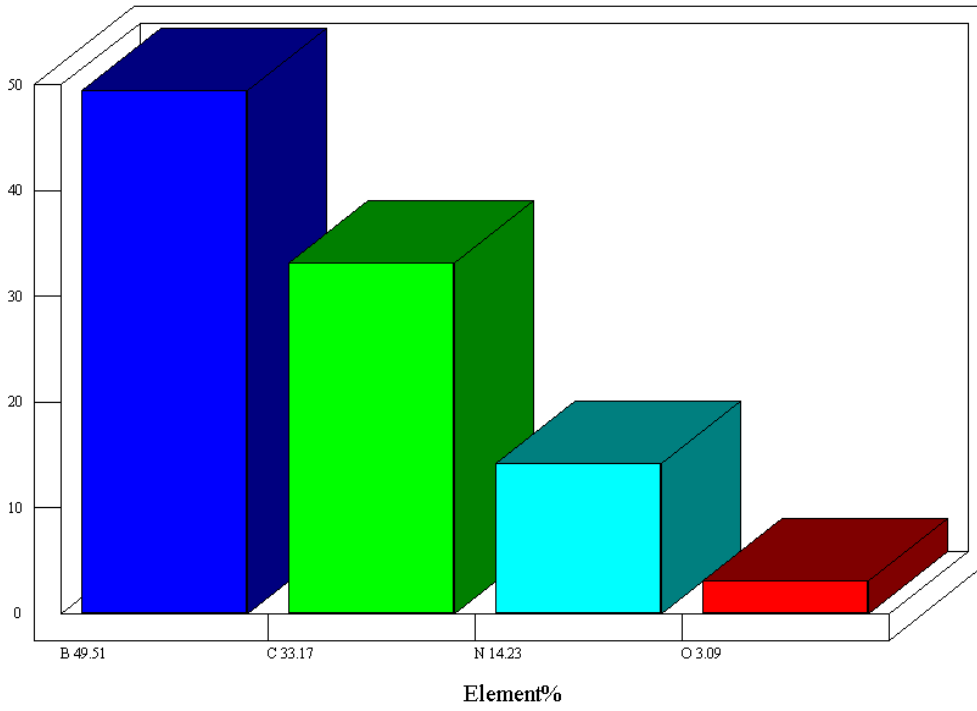


Fiat Fiorino, 2010, Siyah

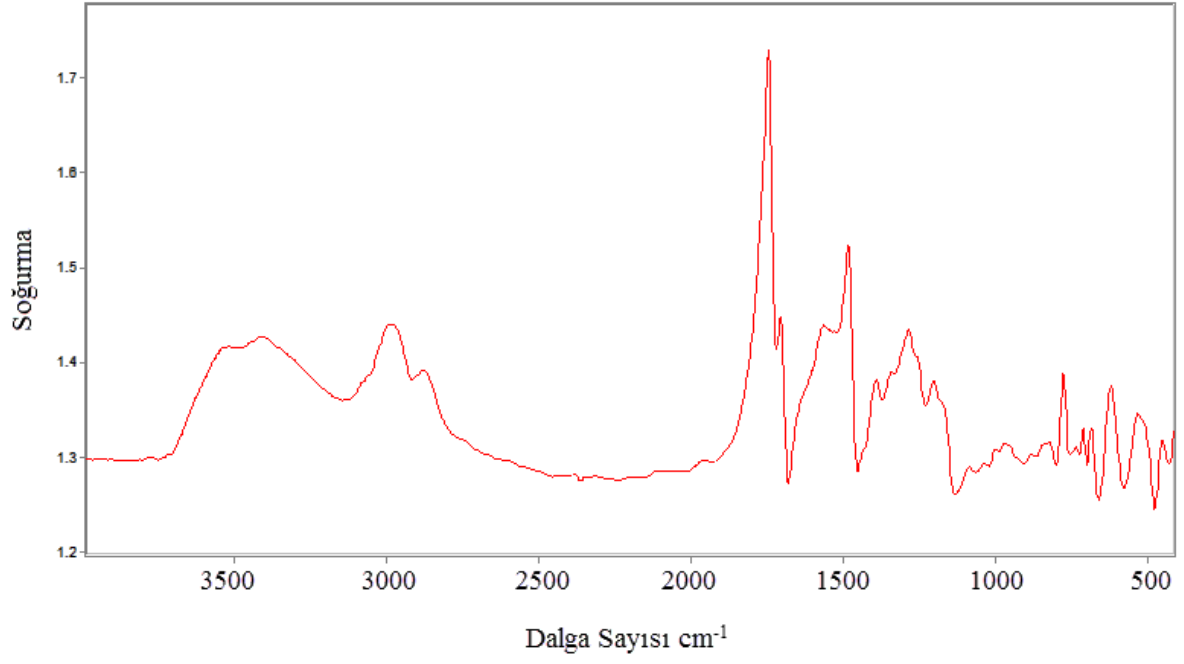
Şekil 4-62 Fiat Fiorino marka 2010 model Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-63 Hyundai Getz marka 2007 Model Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

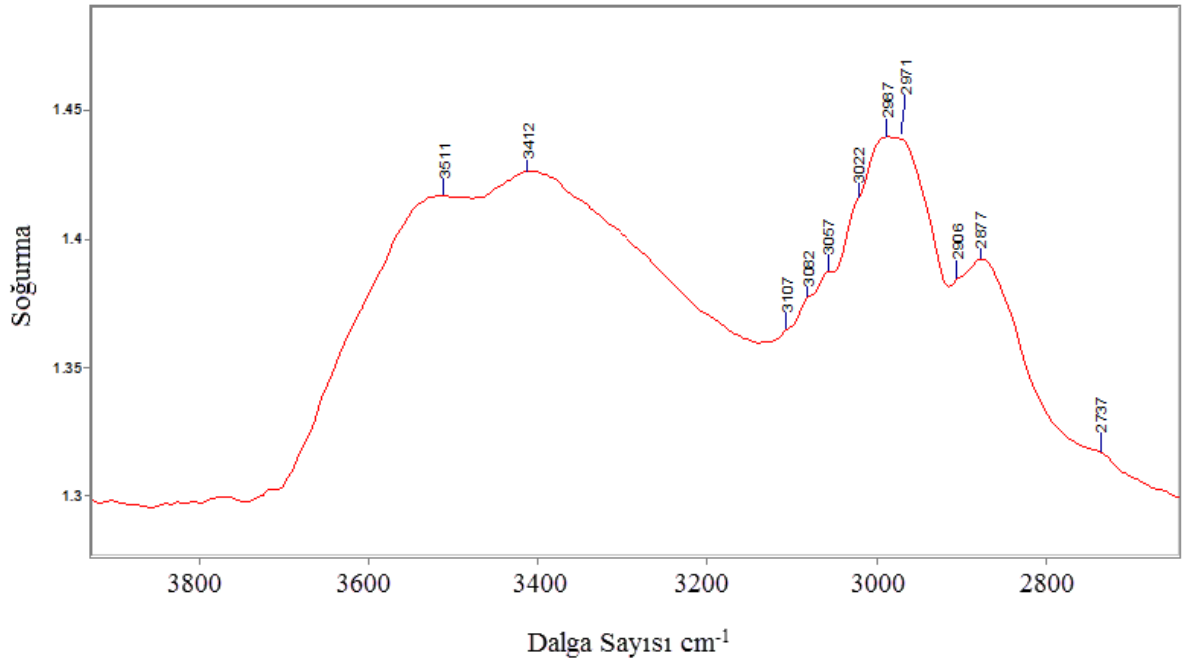


Şekil 4-64 Hyundai Getz marka 2007 Model Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



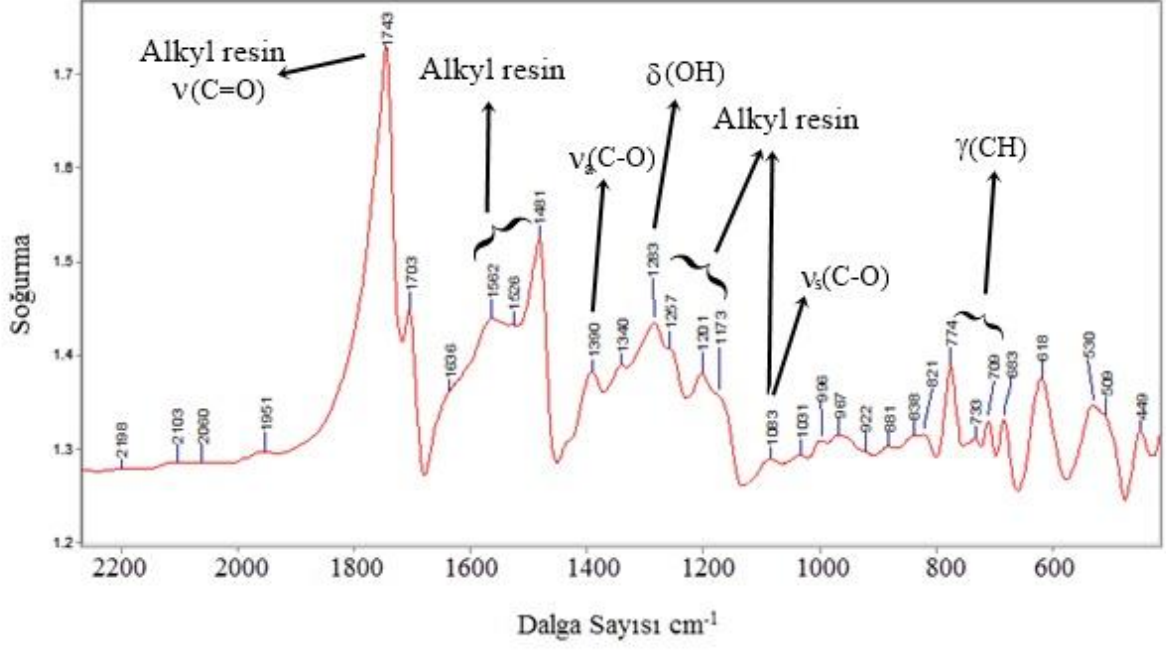
Hyundai Getz, 2007, Siyah

Şekil 4-65 Hyundai Getz marka 2007 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



Hyundai Getz, 2007, Siyah

Şekil 4-66 Hyundai Getz marka 2007 model Siyah renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

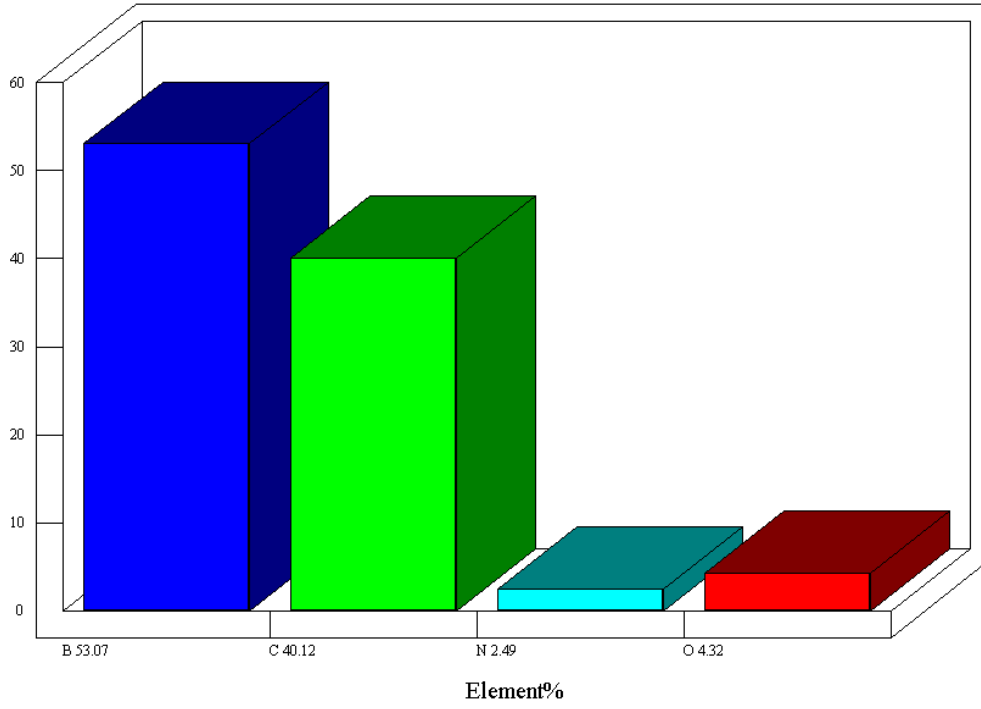


Hyundai Getz, 2007, Siyah

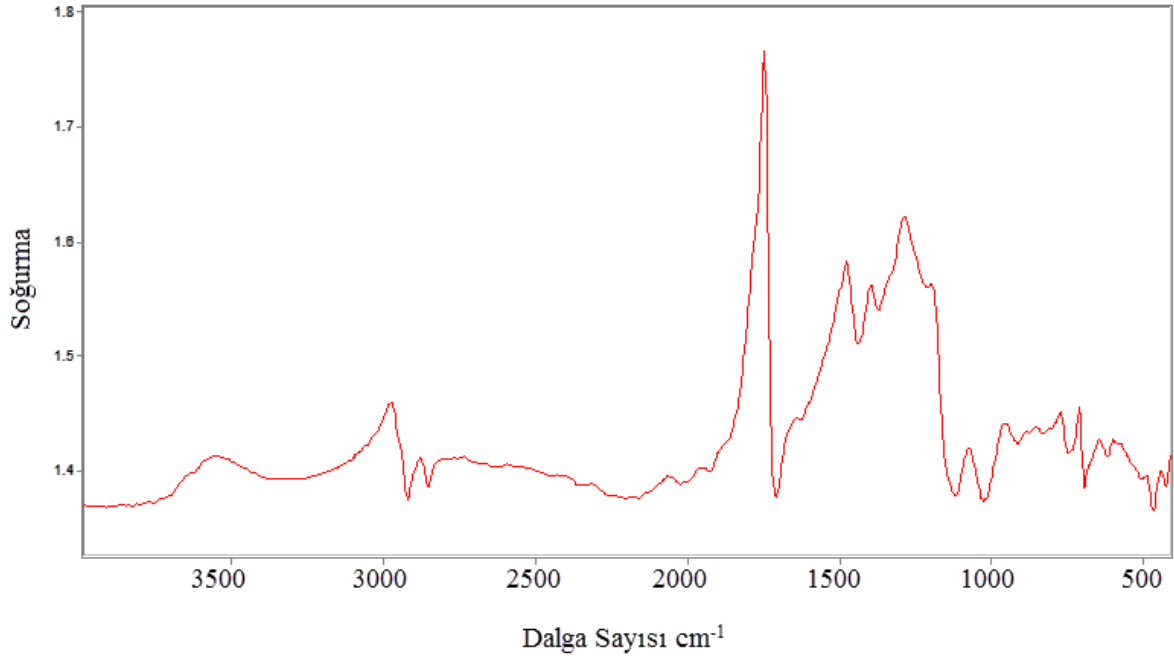
Şekil 4-67 Hyundai Getz marka 2007 model Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-68 2012 Model Toyota Corolla marka Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

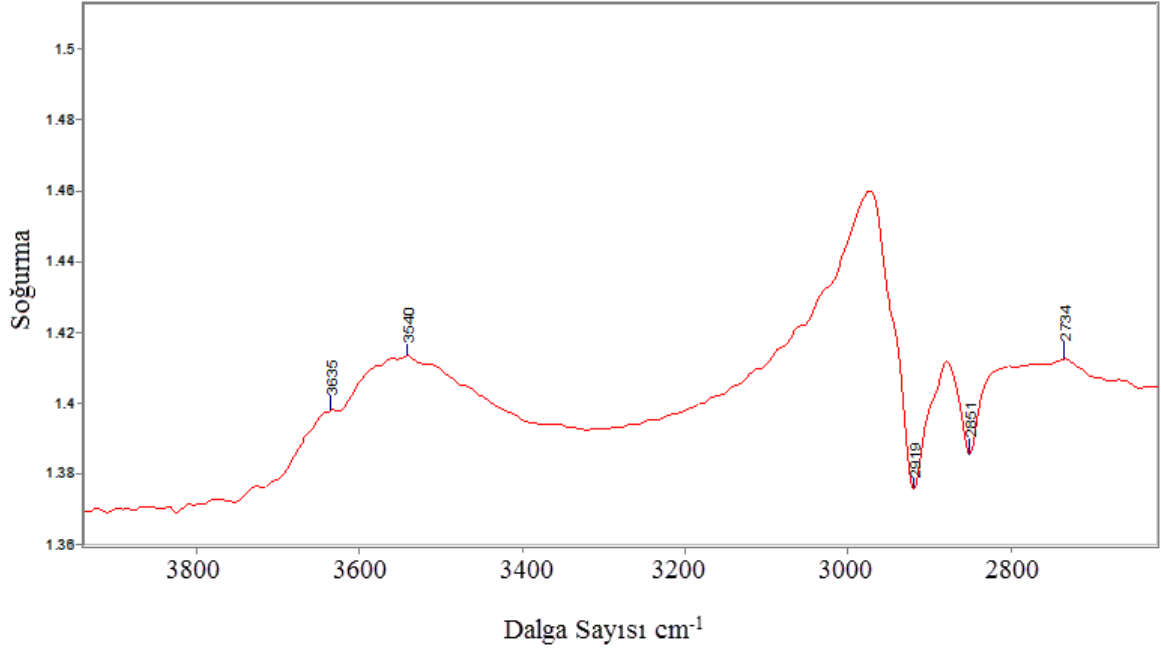


Şekil 4-69 2012 Model Toyota Corolla marka Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



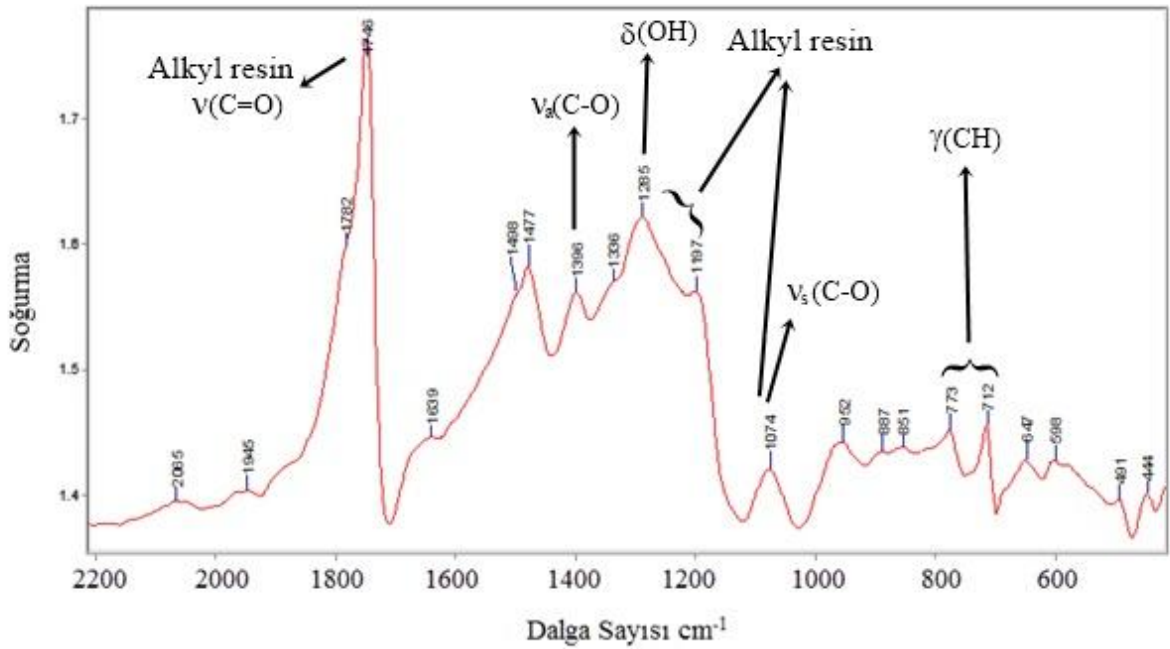
Toyota Corolla, 2012, Siyah

Şekil 4-70 Toyota Corolla marka 2012 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



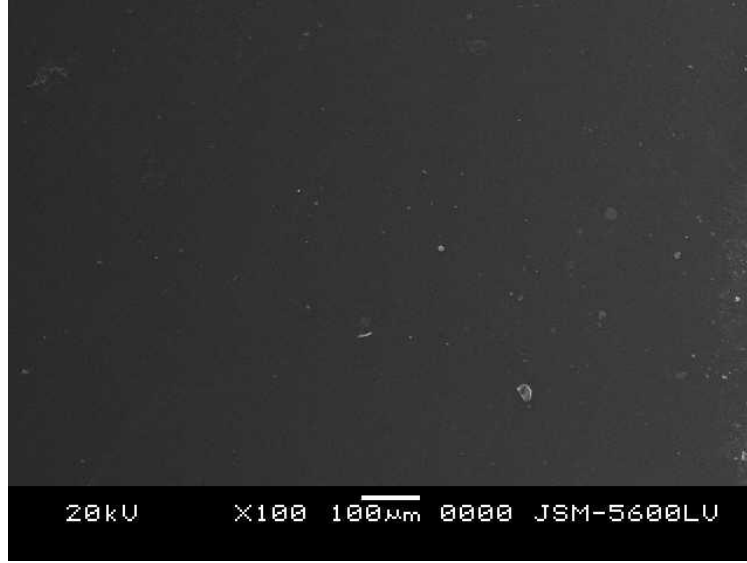
Toyota Corolla, 2012, Siyah

Şekil 4-71 Toyota Corolla marka 2012 model Siyah renkli boya gamının 3800 – 2800 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

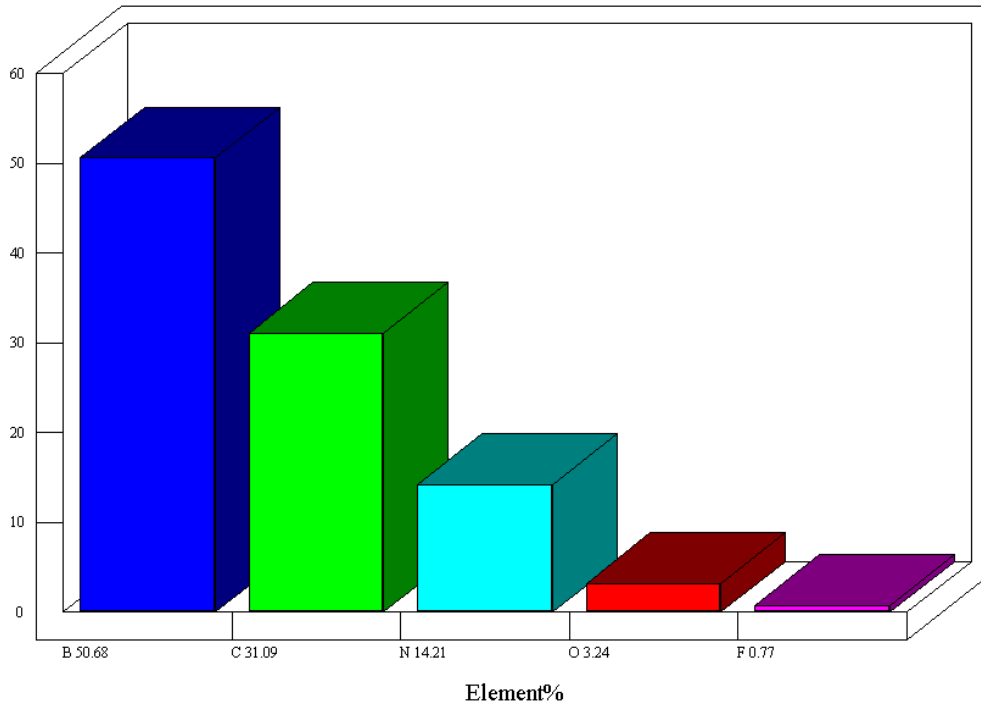


Toyota Corolla, 2012, Siyah

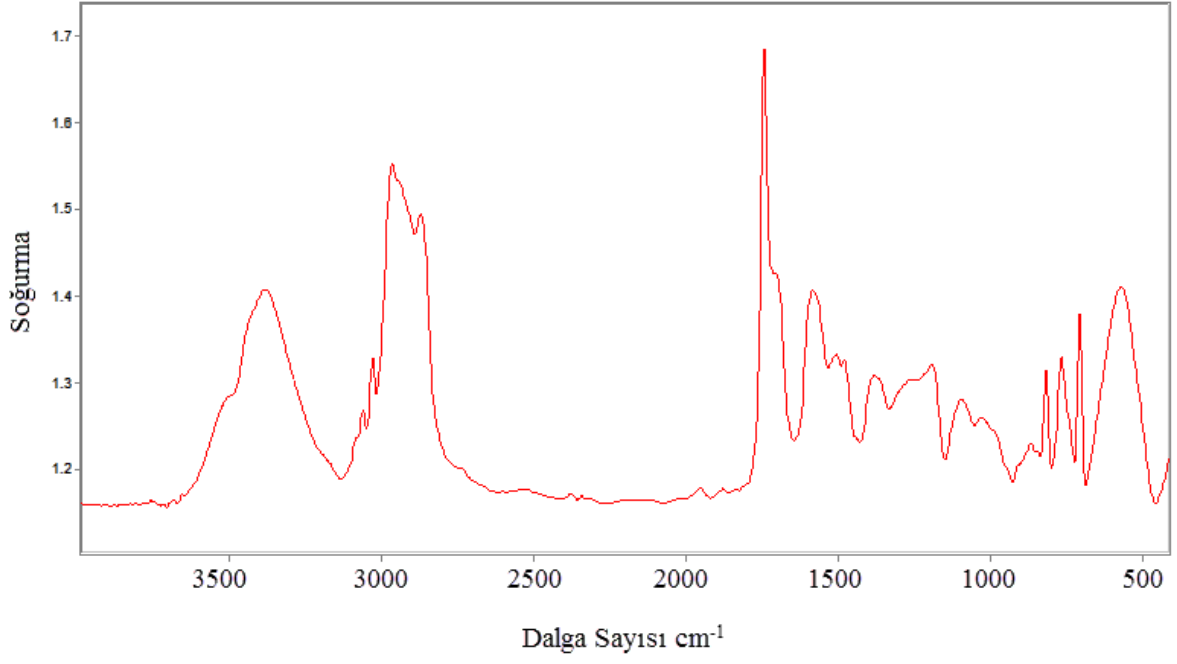
Şekil 4-72 Toyota Corolla marka 2012 model Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-73 2011 Model Fiat Doblo marka Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

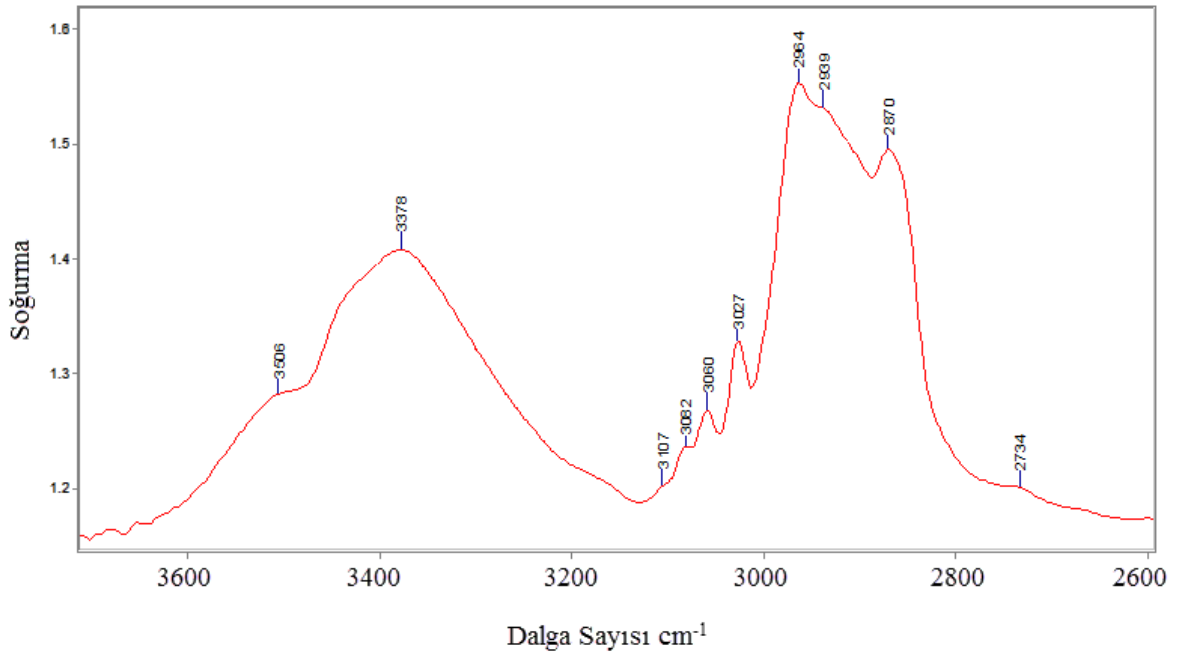


Şekil 4-74 2011 Model Fiat Doblo marka Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



Fiat Doblo, 2011, Siyah

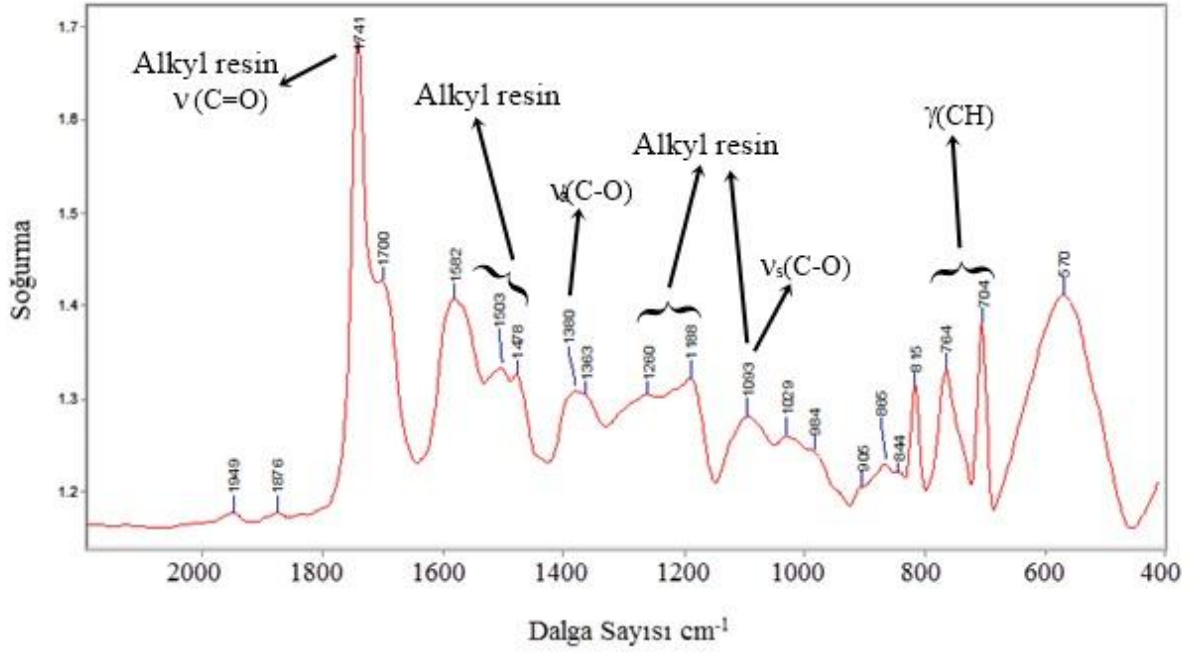
Şekil 4-75 Fiat Doblo marka 2011 model Siyah renkli boya gamının 3500 – 500 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Fiat Doblo, 2011, Siyah

Şekil 4-76 Fiat Doblo marka 2011 model Siyah

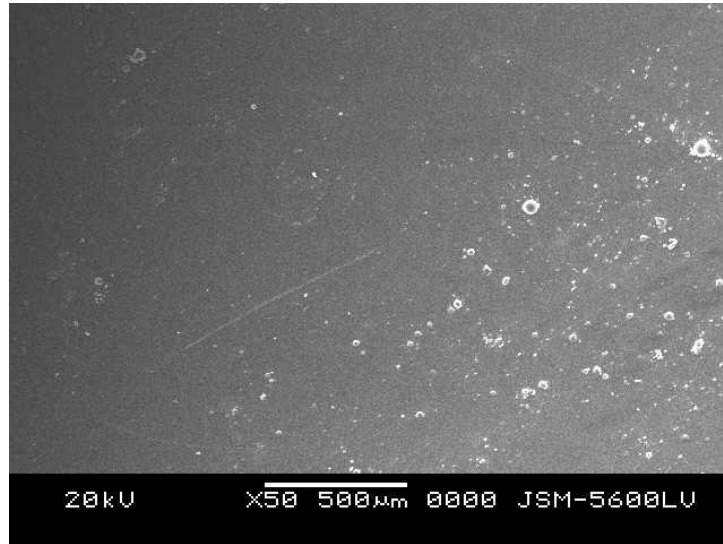
renkli boya gamının 3600 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Fiat Doblo, 2011, Siyah

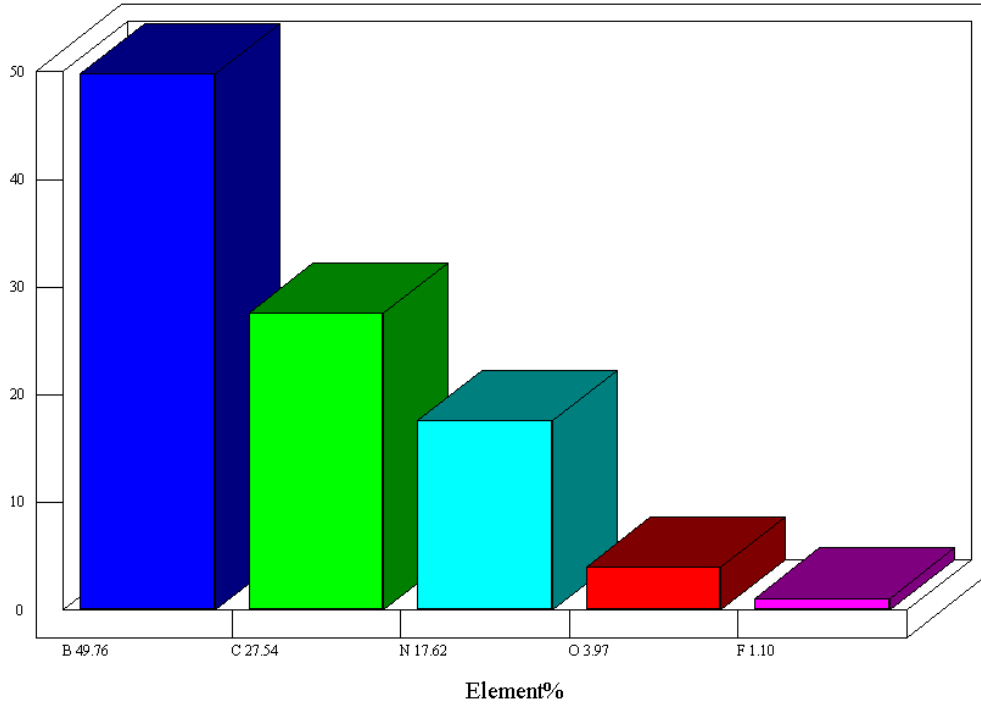
Şekil 4-77 Fiat Doblo marka 2011 model Siyah

renkli boya gamının 2000 – 400 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

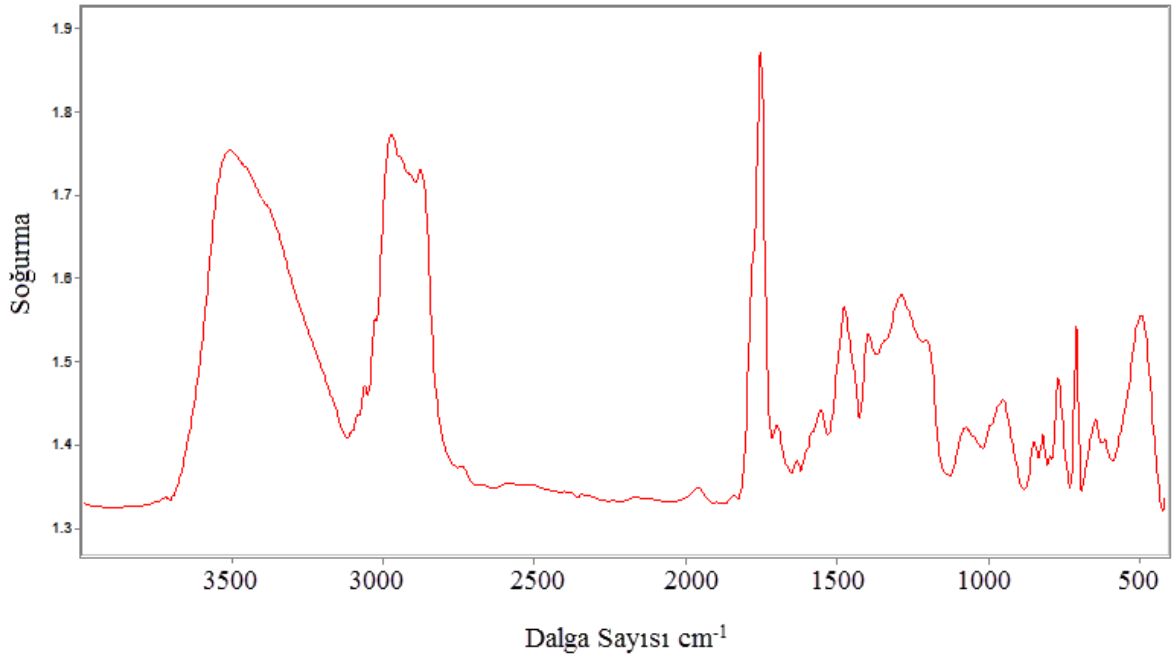


Şekil 4-78 2008 Model Peugeot 2006 marka Siyah

renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

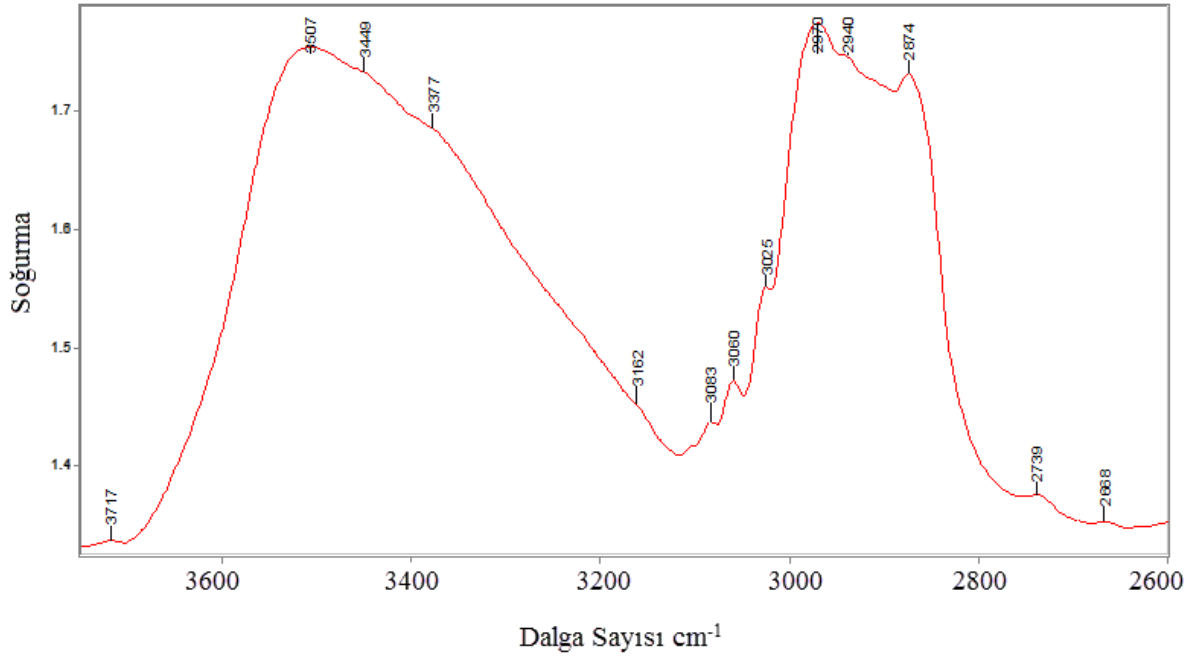


Şekil 4-79 2008 Model Peugeot 2006 marka Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



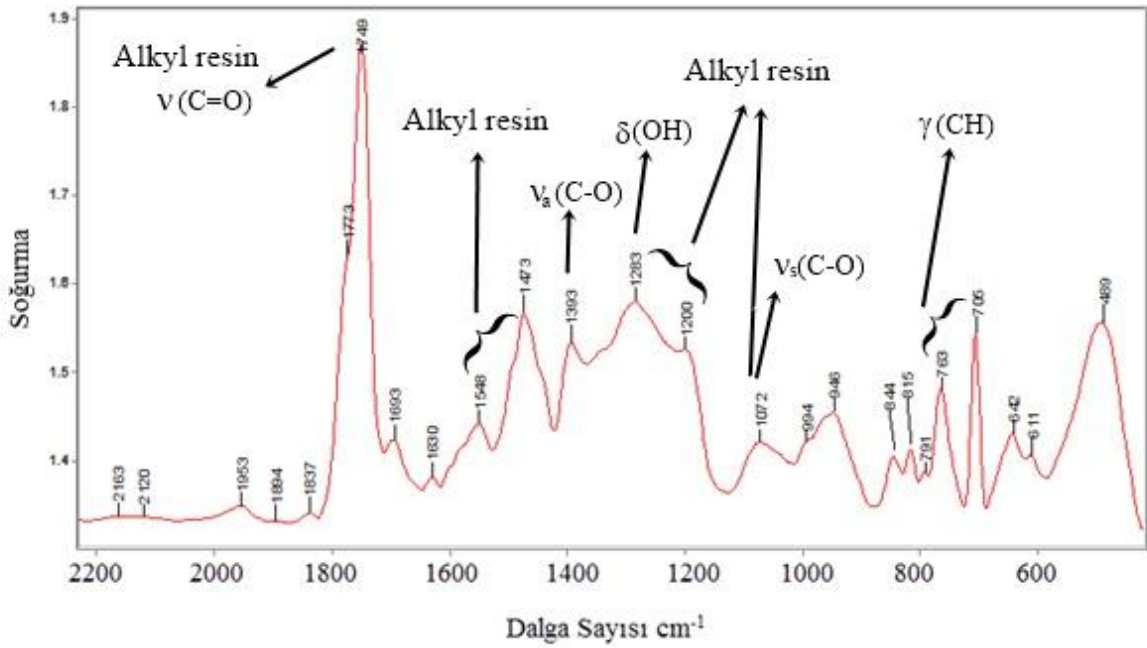
Peugeot 2006, 2008, Siyah

Şekil 4-80 Peugeot 2006 marka 2008 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



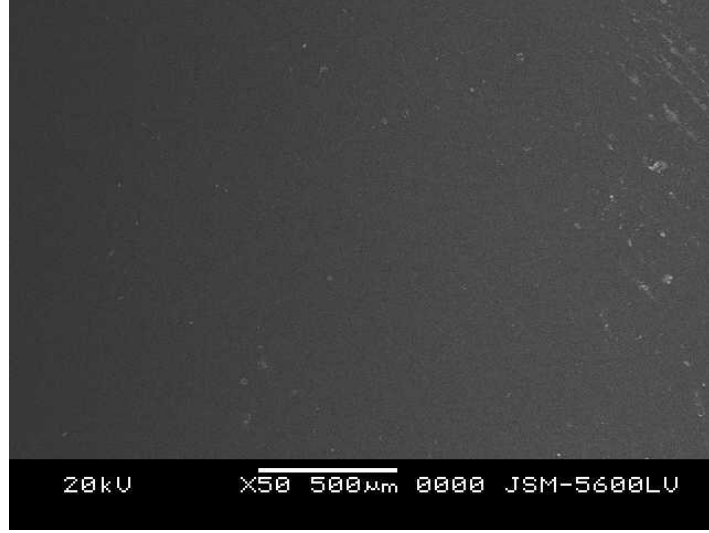
Peugeot 2006, 2008, Siyah

Şekil 4-81 Peugeot 2006 marka 2008 model Siyah renkli boya gamının 3600 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu

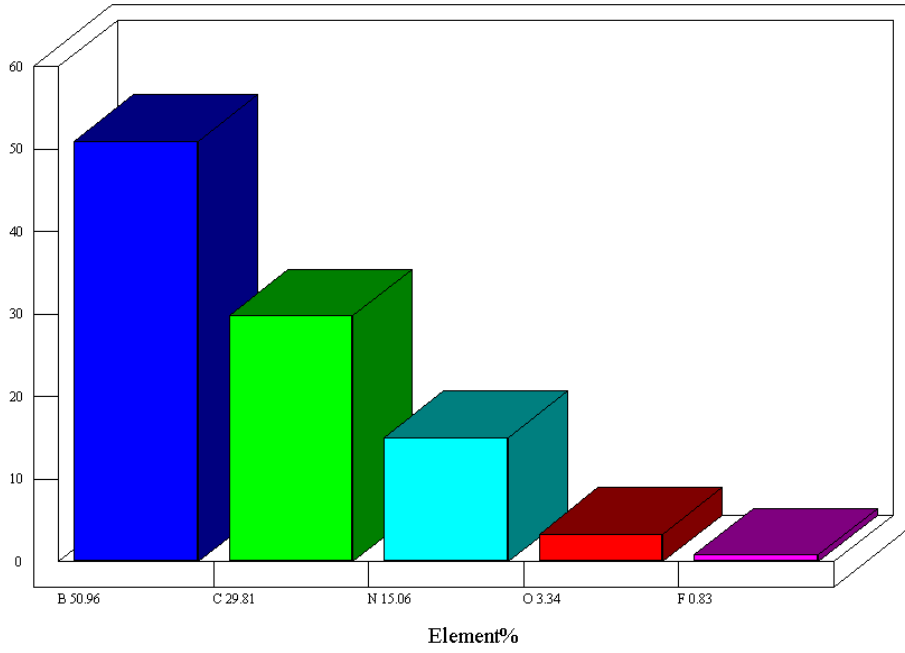


Peugeot 2006, 2008, Siyah

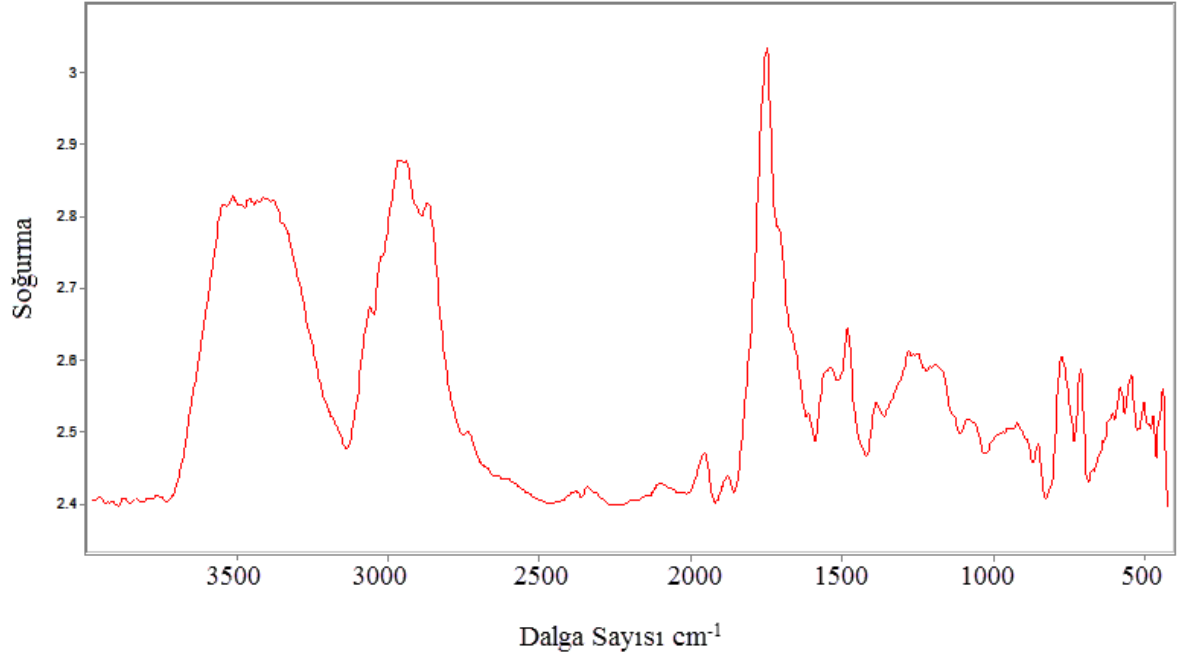
Şekil 4-82 Peugeot 2006 marka 2008 model Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Şekil 4-83 2004 Model Honda Civic marka Siyah renkli boya gamının elektron mikroskobu görünümü

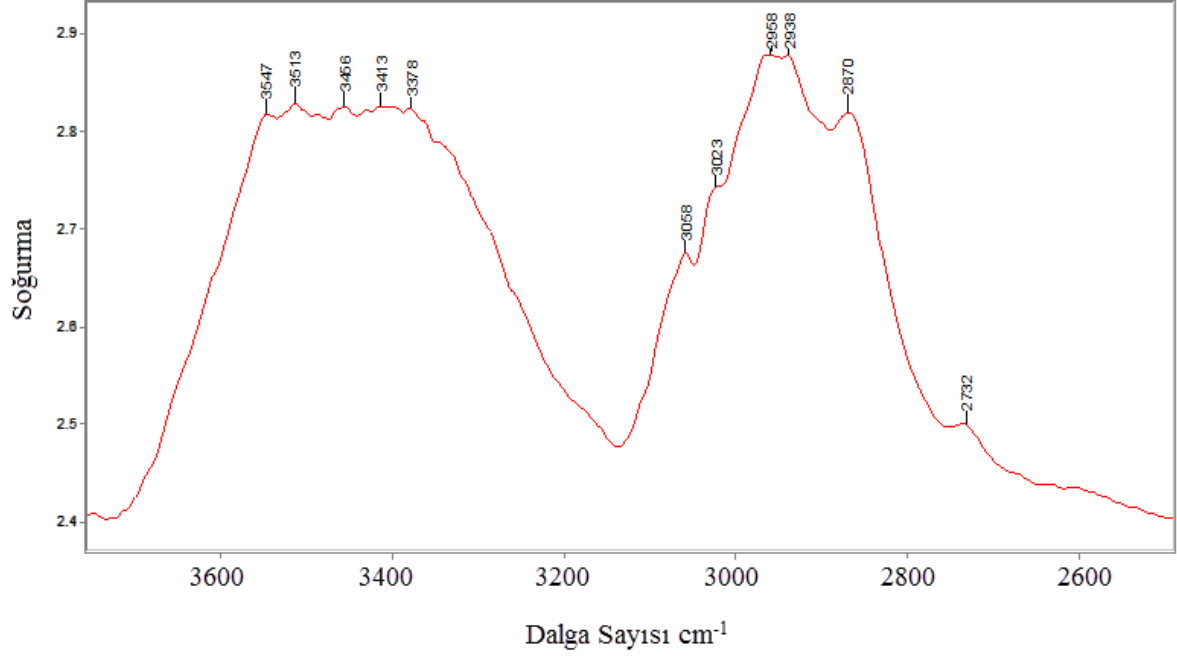


Şekil 4-84 2004 Model Honda Civic marka Siyah renkli boya gamının elementel analiz sonuçları



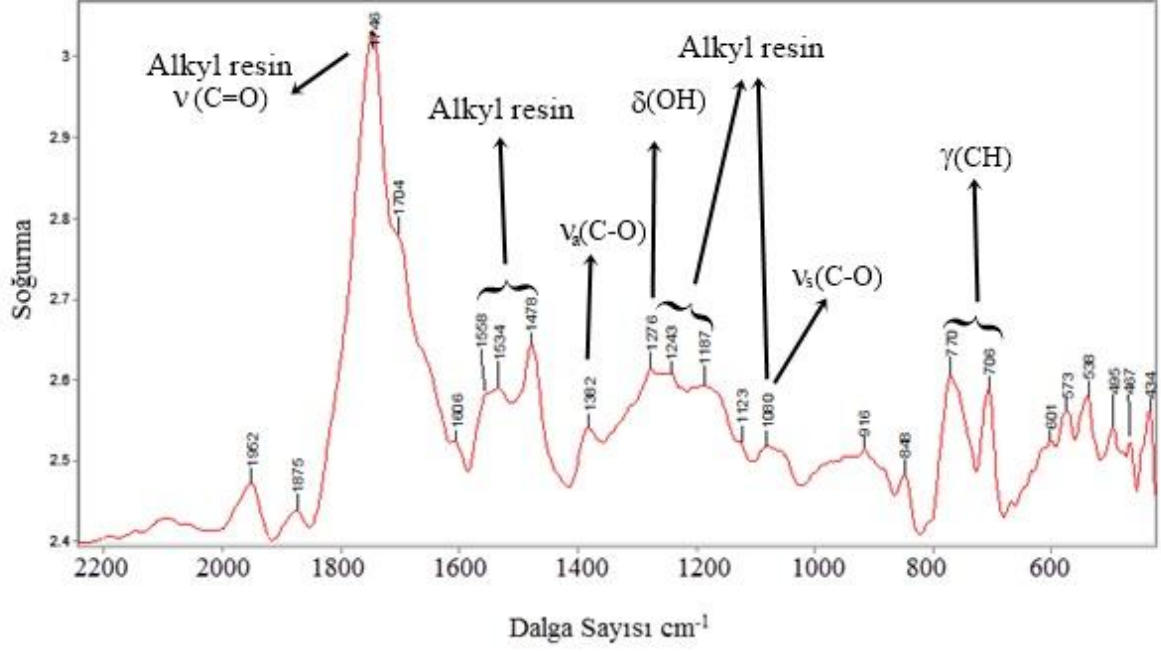
Honda Civic, 2004, Siyah

Şekil 4-85 Honda Civic marka 2004 model Siyah renkli boya gamının FT-IR spektrumu



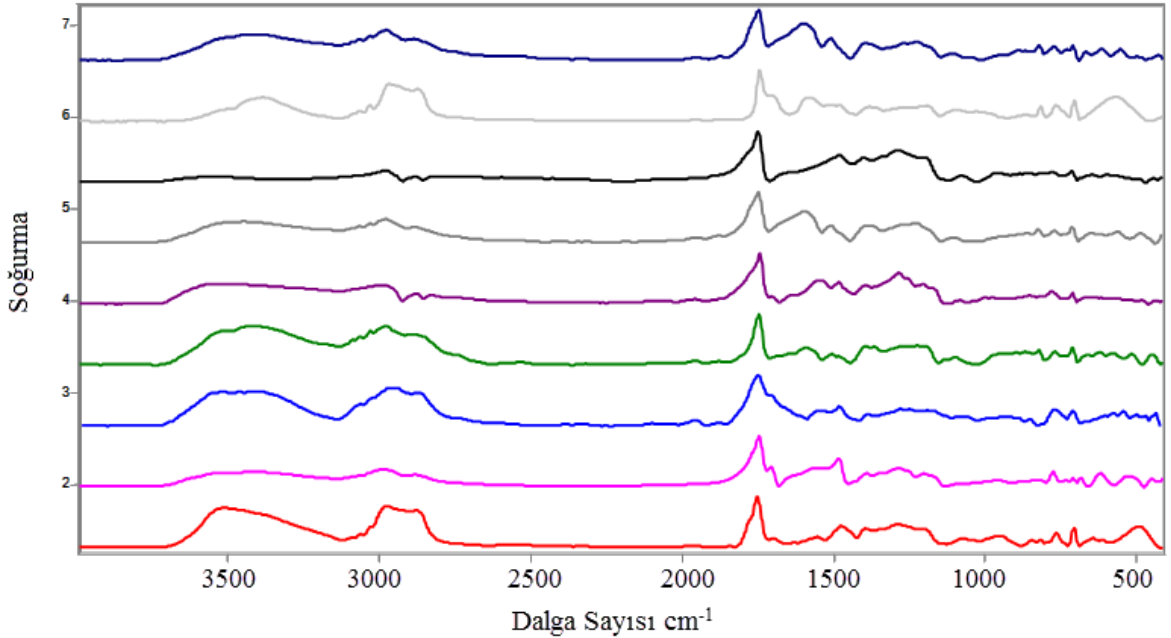
Honda Civic, 2004, Siyah

Şekil 4-86 Honda Civic marka 2004 model Siyah renkli boya gamının 3600 – 2600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



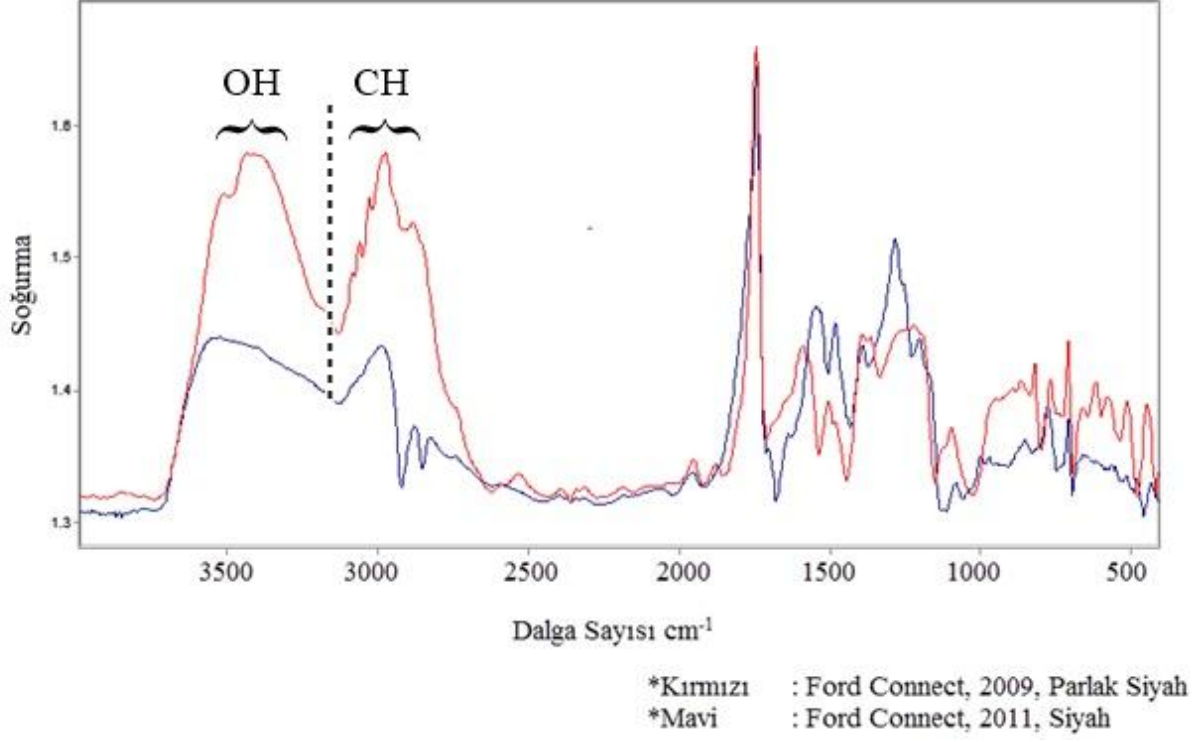
Honda Civic, 2004, Siyah

Şekil 4-87 Honda Civic marka 2004 model Siyah renkli boya gamının 2200 – 600 cm^{-1} arası FT-IR spektrumu



Yukarıdan aşağıya: Siyah Renkli; Fiat Linea (2011), Fiat Doblo (2011), Toyota Corolla (2011), Fiat Fiorino (2010), Ford Connect (2011), Ford Connect (*Parlak, 2009), Honda Civic (2004), Hyundai Getz (2007), Peugeot 2006 (2008)

Şekil 4-88 Siyah renkli; Fiat Linea (2011), Fiat Doblo (2011), Toyota Corolla (2011), Fiat Fiorino (2010), Ford Connect (2011), Ford Connect (*Parlak, 2009), Honda Civic (2004),



Şekil 4-89 2009 model Ford Connect marka parlak siyah rekli boya gamı ile 2011 model Ford Connect marka siyah renkli boya gamının $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ arası FT-IR spektrumu

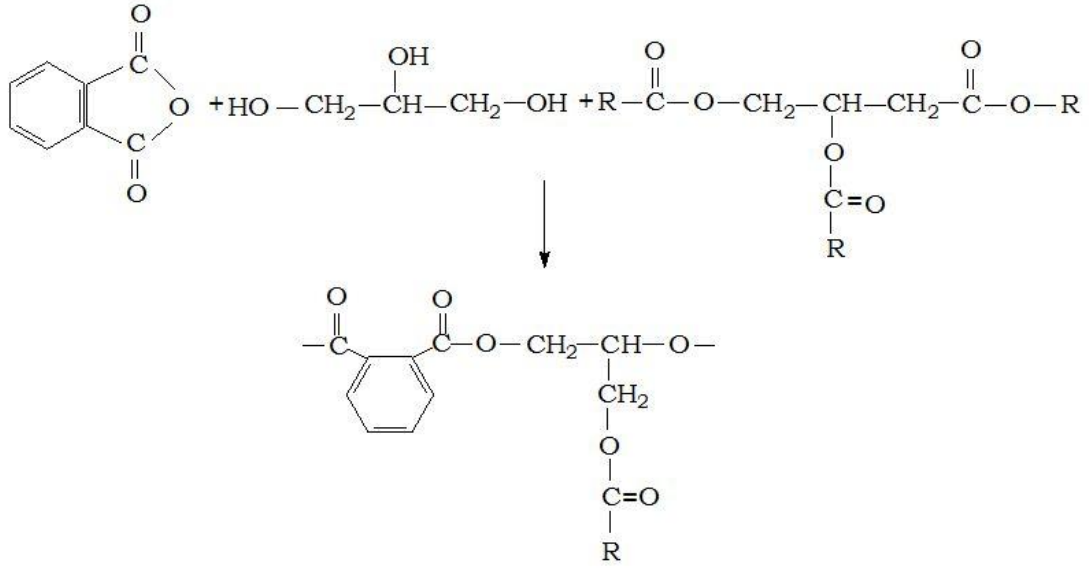
5 TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu çalışmada Tablo 5-2’de ayrıntılı olarak marka-model, renkleri ve üretim yılları belirtilen 18 adet aracın boya gamları incelenmiştir. Boya gamlarının elementel analizleri Elektron Mikroskobu’nda (SEM-EDX), molekül yapılarının incelenmesi ise İnfrared Spektroskopisi’nde (FT-IR) çalışılmıştır.

Boya gamlarının elektron mikroskobunda analizinde, 18 adet boya gamının her birinde yüksek oranda Bor (B) elementi gözlemlenmiştir. En yüksek Bor oranı olan boya gamı %54.01 oranla Fiat Linea marka, 2011 model, Siyah renkli araca ait boya gamıdır. Bor elementinden sonra en yüksek oranda Karbon (C) elementi gözlemlenmiştir. En yüksek Karbon elementine sahip boya gamı ise, %40.12 oranla Toyota Corolla marka, 2012 model, Siyah renkli araca ait boya gamıdır. Karbon elementini takip eden en yüksek oranda bulunan element ise Azot (N) elementidir. Renault Megane marka, 2007 model, Metalik gri renkli araca ait boya gamı ise Azot elementini yüzde olarak (%18.34) en yüksek oranda bulunduran boya gamıdır. Bor (B), Karbon (C), Azot (N) elementleri ile birlikte tüm araçların boya gamlarında ortak olarak bulunan bir diğer element Oksijen (O) elementidir. Yüzde olarak, en yüksek Oksijen elementi oranına sahip boya gamı Fiat Linea marka, 2010 model, Metalik (Gümüş) Gri renkli araca ait boya gamıdır (%9.44). 18 adet boya gamlarında ortak olarak gözlemlenen elementlerin dışında, Tablo 5.2.’de görüldüğü gibi 9 adet araca ait boya gamında Flor (F) elementi gözlemlenmiştir. En yüksek Flor elementine sahip boya gamı %2.02’lik oranla Fiat Linea marka, 2010 model, Metalik (Gümüş) Gri renkli araca ait boya gamı olduğu anlaşılmaktadır. Fiat Linea marka, 2010 model, Metalik (Gümüş) Gri renkli aracın boya gamında Kalsiyum (Ca) elementi %0.83 ve Titanyum (Ti) elementi %1.48 oranlarında olduğu görülmektedir.

Infrared Spektroskopisi yöntemiyle, 18 adet boya gamının molekül yapıları hakkında bilgi edindik. Bu sayede boya gamlarında hangi spektrum seviyesinde hangi bağların oluştuğunu (Tablo 5.1.) gözlemledik.

Alkyd resin maddesi, otomotiv sanayinde oldukça fazla kullanılan bir reçinedir. Araç markalarına göre kullanıldığı oran farklılık göstermektedir. Kullanım oranındaki farklılığa göre de boya gamına sağladığı etkinlik farklılaşmaktadır. Son kat boyalarda, astar boyalarda, vernik kısmında kullanılmakla beraber farklı aşamalarda da kullanılmaktadır. Boya gamına, dış şartlara dayanıklılık ve sertlik gibi özellikler kazandırmaktadır.



Şekil 5-1 Alkyd resin (Alkid reçinesi) formülü

Talk, boya gamlarında en çok kullanılan dolgu maddelerindedir. Araçların yüzeylerini sağlamlaştırmak ve aşınmalarını önleme amacıyla boyanın dış yüzeyinde kullanılmaktadır.

İnfrared Spektroskopisi'nde boya gamlarının incelenmesinde, bulgular bölümünde her bir şekilde ayrıntılı olarak gösterildiği gibi, alkyd resin (Alkid Reçinesi) ve talk maddelerini gözlemledik.

Joanna NIEZNANSKA (1999) yaptığı çalışmada toplamda 45 tane Fiat, Lada ve Citroen marka araçların boya gamlarını incelemiştir. Michael E. Singman'ın (2012) hazırladığı doktora tezinde, incelemelerini siyah, mavi, yeşil, kırmızı, gümüş, bronz ve beyaz renkli 1985 – 2006 yılları arasında üretilen farklı markalara ait 200 çeşit orijinal boya örneği üzerinde yapmıştır. Boya gamı kullanmamıştır. Janina Zieba-Palus (2013) yaptığı çalışmada gümüş renki Volvo marka araç üzerindeki boya gamını incelemiştir ve SEM-EDX analizi yapmamıştır. Sadece kazaya karışan araç ve kaza sonucu olaydan etkilenen şahıs üzerindeki boya kalıntılarını incelemiştir. Tadashi Mukai (2008) Japonya'da kullanılan mavi renkli 40 araç boyasını LDMS (laser desorption mass spectrometry) metoduyla çalışmıştır. Aynı yöntemle Sylwia Stachura (2007)'da çalışmalar yapılabileceğini söylemiştir. Edward M. Suzuki (2006), ABD'de bulunan (1974-1989) Nikel titanat ve krom titarat (sarı, sarı-turuncu) bulunan orijinal araba boyalarını FT-IR ve XRF yöntemleriyle incelemiştir. Yoshinori Nishiwaki (2009), SR-XRF (High-energy synchrotron radiation c-ray fluorescence spectrometry) yöntemiyle beyaz renkli otomotiv boyaları üzerinde çalışmalar yapmıştır. Janina Zieba-Palus (2006) ve Maja Skenderovska (2008) yoğunluklu olarak FT-IR çalışmışlardır. Biz yaptığımız bu çalışmada, tüm bu literatürden farklı olarak, daha önce çalışılmamış renk ve markalarda araçların boya gamları üzerinde çalışarak Adli Bilimlere katkı sağlamaya çalıştık.

Sonuç olarak; araba boyalarında pigment analizinin bir parmak izi gibi olduğunu gördük. Farklı renk, marka, model ve üretim yıllarına göre boya gamlarının moleküler ve elementel düzeyde kimliklendirilebileceğini tespit ettik. Çıplak gözle bakıldığında aynı renk gibi görünen farklı marka araçlardaki boya gamlarının moleküler ve elementel düzeyde yapılan analizlerinde

birbirlerinden farklı olduklarını saptadık. Hatta araçların markaları aynı olsa bile, aynı renk fakat üretim yılları farklı olan araçlara ait boya gamlarının da moleküler ve elementel düzeyde birbirlerinden farklı olduklarını gördük. Bu tez çalışmamızda 18 adet araca ait boya gamlarını inceledik. Bu sayı daha fazla arttırılabilir. Hatta Türkiye’de kullanılan araçlara ait boya gamlarının analizlerinin yapılarak, bu araçlara ait bir veri tabanı oluşturulursa; Adli vakalarda sıklıkla karşılaşılan, kaza sonrası kaçan ve ölümlü veya yaralamalı trafik kazalarına karışan araçların tespitine yönelik delil niteliğinde kullanılabilir.

Tablo 5-1 18 adet boya gamının spektrum çizelgesi

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	Frekans (cm ⁻¹)	Bağ
X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	3500–3200 (s,b)	O–H stretch, H–bonded
			X	X			X	X		X	X	X			X	X	X	3400–3250 (m)	N–H stretch
X		X	X	X	X	X	X		X	X	X			X	X	X	X	3300–2500 (m)	O–H stretch
X																		3330–3270 (n, s)	–C≡C–H: C–H stretch
X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	3100–3000 (s)	C–H stretch
X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	3100–3000 (m)	=C–H stretch
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	3000–2850 (m)	C–H stretch
		X			X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch
X																		2260–2210 (v)	C≡N stretch
			X			X	X			X	X	X	X			X		2260–2100 (w)	–C≡C– stretch
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	1760–1665 (s)	C=O stretch
	X	X								X								1680–1640 (m)	–C=C– stretch
X		X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	1650–1580 (m)	N–H bend
X		X			X					X	X	X						1600–1585 (m)	C–C stretch (in–ring)
X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	1550–1475 (s)	N–O asymmetric stretch
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X	X	X	X	1500–1400 (m)	C–C stretch (in–ring)
	X																	1470–1450 (m)	C–H bend
X	X	X		X	X					X		X			X		X	1370–1350 (m)	C–H rock
			X	X	X		X						X	X				1360–1290 (m)	N–O symmetric stretch
X	X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	1335–1250 (s)	C–N stretch
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	1320–1000 (s)	C–O stretch
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	1300–1150 (m)	C–H wag (–CH ₂ X)
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	1250–1020 (m)	C–N stretch
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	1000–650 (s)	=C–H bend
X	X	X	X		X		X	X		X	X		X		X	X	X	950–910 (m)	O–H bend
X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	910–665 (s, b)	N–H wag
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	900–675 (s)	C–H “oop”
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	850–550 (m)	C–Cl stretch
			X														X	725–720 (m)	C–H rock
X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		700–610 (b, s)	–C≡C–H: C–H bend

Tablo 5-2 18 adet boya gamının elementel analiz sonuçları

Sıra	Araç Marka, Model	Renk	Üretim Yılı	Elementel Analiz Oranları (%)						
				B	C	N	O	F	Ca	Ti
1	Opel Insignia	Beyaz	2011	51.62	32.94	12.58	2.87			
2	Renault Clio	Beyaz	2004	51.23	30.00	14.92	3.05	0.81		
3	Ford Fiesta	Beyaz	2011	51.72	30.18	14.20	3.15	0.75		
4	Ford Connect	Gri	2011	51.50	28.39	15.37	3.87	0.86		
5	Renault Magane	Metalik Gri	2007	52.80	26.69	18.34	2.17			
6	Opel Corsa	Metalik Gri	2012	53.10	38.92	3.21	4.76			
7	Fiat Linea	Metalik (Gümüş) Gri	2010	49.29	27.93	9.02	9.44	2.02	0.83	1.48
8	Volswagen Caddy	Metalik Gri	2008	47.93	28.88	17.50	4.54	1.15		
9	Toyota Corolla	Metalik (Gümüş) Gri	2009	51.73	42.15	3.12	2.99			
10	Ford Connect	Siyah	2011	49.28	30.82	15.62	3.45	0.83		
11	Ford Connect	Parlak Siyah	2009	48.48	32.47	15.57	3.48			
12	Fiat Linea	Siyah	2011	54.01	39.31	4.67	2.01			
13	Fiat Fiorino	Siyah	2010	45.45	38.31	12.66	3.57			
14	Hyundai Getz	Siyah	2007	49.51	33.17	14.23	3.09			
15	Toyota Corolla	Siyah	2012	53.07	40.12	2.49	4.32			
16	Fiat Doblo	Siyah	2011	50.68	31.09	14.21	3.24	0.77		
17	Peugeot 2006	Siyah	2008	49.76	27.54	17.62	3.97	1.10		
18	Honda Civic	Siyah	2004	50.96	29.81	15.06	3.34	0.83		

Kaynaklar

Akay, Atakan. *acikbilim*. 8 2014. <http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html> (2014 tarihinde erişilmiştir).

Akyüz, Prof. Dr. Sevim. «Ders Notları.» 2012.

armatmühendislik. 2 Eylül 2013.

http://www.armatmuhendislik.com/mantolama_boya/boya/BOYA_NEDiR.pdf (Eylül 2, 2013 tarihinde erişilmiştir).

Chang. *Basic Principles of Spectroscopy*. Mc Graw-Hill: Newyork, 1971.

Coleman, Patricia B. *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. London, Tokyo: CRC Press, 1993.

Çınar, Mehmet. *2, 4 ve 6-KLORONİKOTİNİK ASİT MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL ve TEORİK OLARAK İNCELENMESİ*. Afyon: Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, 2007.

Hyperphysics. <http://www.phy-astr.gsu.edu>. 10 11 2014. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html> (11 10, 2014 tarihinde erişilmiştir).

kansaialtan. Eylül 2008. http://www.kansaialtan.com/haber/boyaturk-dergisi-agustos/-eylul-2008_298 (Eylül 19, 2013 tarihinde erişilmiştir).

Kimya Teknolojisi Bağlayıcılar 1. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 2010.

Kimya Teknolojisi Pigmentler. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 2008.

Kimya Teknolojisi Pigmentler. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 2013.

Mukai, Tadashi. «Direct Identification of Various Copper Phthalocyanine Pigments in Automotive Paints and Paint Smears by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry.» *Journal Of Forensic Sciences*, 2008: 107-115.

Nieznanska, Joanna. «PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF CAR PAINTS COATS.» Yazan Joanna NIEZNAŃSKA, 77-94. Cracow, 1999.

Nishiwaki, Yoshinori. «Trace Elemental Analysis of Titanium Dioxide Pigments and Automotive White Paint Fragments for Forensic Examination Using High-Energy Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry.» *Journal Of Forensic Sciences*, 2009: 565-570.

optique-ingenieur. [/www.optique-ingenieur.org](http://www.optique-ingenieur.org). 11 11 2014. http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M02_C05/co/Contenu_23.html (11 11, 2014 tarihinde erişilmiştir).

Rao, Von C. N. R. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. USA: Academic Press, 1963.

Raymond Benedict Seymour, Herman Francis Mark. *Organic Coatings Their Origin and Development*. Miami Beach, Florida, USA, 1990.

Sigman, Michael E. *Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to Forensic Science: Analysis of Paint Samples*. Orlando: 1National Center for Forensic Science and Department of Chemistry, University of Central Florida, 2012.

Skenderovska, Maja. «APPLICATION OF MICRO-RAMAN AND FT-IR SPECTROSCOPY IN FORENSIC ANALYSIS OF AUTOMOTIVE TOPCOATS IN THE REPUBLIC OF MACEDONIA.» *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2008: 9-17.

Smith, Brian C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2011.

Stachura, Sylwia. «Identification of Organic Pigments in Automotive Coatings Using Laser Desorption Mass Spectrometry.» *Journal Of Forensic Sciences*, 2007: 595-603.

Suzuki, Edward M. «Infrared Spectra of U.S. Automobile Original Finishes. VII. Extended Range FT-IR and XRF Analyses of Inorganic Pigments In Situ—Nickel Titanate and Chrome Titanate.» *Journal Of Forensic Sciences*, 2006: 532-547.

Taek. 17 Eylül 2013. <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html> (Eylül 17, 2013 tarihinde erişilmiştir).

Ünal, Yrd. Doç. Dr. Osman. «Boya Malzemeleri.» *teknolojikarastirmalar*. 10 Eylül 2013. http://teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/yapi_malzemesi/icerik/boya.htm (Eylül 10, 2013 tarihinde erişilmiştir).

Wikipedia. <http://en.wikipedia.org>. 10 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential (10 2014 tarihinde erişilmiştir).

Wodward. *Introduction to the theory of molecular vibration and vibrational spectroscopy*. Los Angeles: Oxford, 1972.

Yurdakul, Prof. Dr. Şenay. *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri*. Ankara: Gazi Yayınevi, 2010.

Zie_a-Palus, Janina. «Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes.» *Journal Of Moleculer Structure*, 2006: 286-292.

Ziezba-Palus, Janina. «Application of Infrared and Raman Spectroscopy in Paint Trace Examination.» *Journal Of Forensic Sciences*, 2013: 1359-1363.