



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Elektrik kabloları için halojensiz alev geciktirici kılıf malzemesi üretiminde kullanılan kompozit malzemede çinko borat, alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit kompozisyonunun optimizasyonu

Optimization of zinc borate, aluminum hydroxide and magnesium hydroxide composition in composite material used in the production of halogen-free flame retardant sheath material for electrical cables

Yazar(lar) (Author(s)): Sümeyya YILDIRIM¹, Orhan EREN², Merve KARLITEPE ÇETİNKAYA³, Murat GÜREK⁴, Bilal DEMİREL⁵

ORCID¹: 0000-0002-2639-7195

ORCID²: 0000-0002-1368-0944

ORCID³: 0000-0002-1085-6248

ORCID⁴: 0000-0001-5803-0550

ORCID⁵: 0000-0002-5390-0630

To cite to this article: Yıldırım S., Eren O., Çetinkaya K. M., Gürek M., Demirel., “Elektrik kabloları için halojensiz alev geciktirici kılıf malzemesi üretiminde kullanılan kompozit malzemede çinko borat, alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit kompozisyonunun optimizasyonu”, *Journal of Polytechnic*, 26(3): 1111-1119, (2023).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Yıldırım S., Eren O., Çetinkaya K. M., Gürek M., Demirel., “Elektrik kabloları için halojensiz alev geciktirici kılıf malzemesi üretiminde kullanılan kompozit malzemede çinko borat, alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit kompozisyonunun optimizasyonu”, *Politeknik Dergisi*, 26(3): 1111-1119, (2023).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1009770

Elektrik Kabloları için Halojensiz Alev Geciktirici Kılıf Malzemesi Üretiminde Kullanılan Kompozit Malzemede Çinko Borat, Alüminyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksit Kompozisyonunun Optimizasyonu

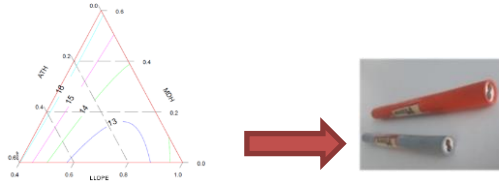
Optimization of Zinc Borate, Aluminum Hydroxide and Magnesium Hydroxide Composition in Composite Material Used in the Production of Halogen-Free Flame Retardant Sheath Material for Electrical Cables

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Halojen içermeyen alev geciktirici kablo kılıfı / Halogen-free flame retardant cable sheath
- ❖ Düşük duman yoğunluğu / Low smoke density
- ❖ Kablo kılıfındaki Çinko Borat, Alüminyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksit kullanımının optimizasyonu / Optimization of the use of Zinc Borate, Aluminum Hydroxide and Magnesium Hydroxide in the cable sheath

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Yanmazlık için en çok kullanılan Alüminyum Hidroksit, Magnezyum Hidroksit ve Çinko Borat malzemeleri deneysel tasarım yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen reçete ile kablo kılıf malzemesi üretilmiş ve kılıflama işlemi gerçekleştirilmiştir. / Aluminum Hydroxide, Magnesium Hydroxide and Zinc Borate materials, which are the most used for non-flammability, have been optimized using the experimental design method. With the recipe obtained as a result of the optimization, the cable sheathing material was produced and the sheathing process was carried out.



Şekil. Optimizasyon sonucu elde edilen kablo /Figure. The cable obtained as a result of optimization

Amaç (Aim)

Alev geciktirici kablo kılıfı üretimi için yanmazlık adına en çok tercih edilen Alüminyum Hidroksit, Magnezyum Hidroksit ve Çinko Boratın üçlü kullanımının optimizasyonu amaçlanmıştır. Deneysel tasarım metodu kullanılarak kombinasyonlar belirlenerek önce laboratuvar çalışmalarının sonrasında da prototip imalatın gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. / It is aimed to optimize the triple use of Aluminum Hydroxide, Magnesium Hydroxide and Zinc Borate, which are the most preferred for non-flammability for the production of flame retardant cable sheath. By using the experimental design method, the combinations were determined and it was aimed to realize the prototype production after the laboratory studies.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Çalışmalarda çok fazla parametre olması sebebi ile deneysel tasarım programı kullanılmıştır. Girdi ve çıktı değişkenleri girilerek sonuçların optimizasyonu belirlenmiştir. / Experimental design program was used in the studies because there were too many parameters. Optimization of the results was determined by entering the input and output variables.

Özgünlük (Originality)

Çalışmada alev geciktirici olarak kullanılan malzemelerin 3'lü kombinasyonu üzerinde çalışma yapılmıştır. /In the study, the triple combination of materials used as flame retardants was studied.

Bulgular (Findings)

Çalışmalar öncelikle laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen test bulguları kablo kılıflamasına uygun olduğu görülmüştür. /The studies were primarily carried out in a laboratory environment. The test findings obtained were found to be suitable for cable sheathing.

Sonuç (Conclusion)

Yapılan çalışmalar ile elde edilen ürün kablo kılıf testlerinden başarılı bir şekilde geçmiştir. /The product obtained with the studies has successfully passed the cable sheath tests.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Elektrik Kabloları için Halojensiz Alev Geciktirici Kılıf Malzemesi Üretiminde Kullanılan Kompozit Malzemede Çinko Borat, Alüminyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksit Kompozisyonunun Optimizasyonu

Araştırma Makalesi / Research Article

Sümeyya YILDIRIM^{1*}, Orhan EREN¹, Merve KARLITEPE ÇETİNKAYA¹, Murat GÜREK¹, Bilal DEMİREL²

¹HASÇELİK KABLO SAN. TİC. A.Ş. Kayseri, Türkiye

²Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Bölümü, Türkiye

(Geliş/Received : 14.10.2021 ; Kabul/Accepted : 18.01.2022 ; Erken Görünüm/Early View : 26.03.2022)

ÖZ

Bu çalışmada enerji dağıtım hatlarında kullanılan kılıf malzemelerinin katkılandırılması ile alev geciktirici kılıf malzemesinin üremi üzerine çalışılmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde Halogen Free Flame Retardant (HFFR) olarak en çok kullanılan malzemeler Alüminyum Hidroksit Al (OH)₃ (ATH), Magnezyum Hidroksit Mg (OH)₂ (MDH) olarak karşımıza çıkmıştır. Bu malzemelere ek olarak Çinko Borat malzemesinin yanmazlık özelliğinden yararlanılarak, 3 alev geciktirici malzeme ile çalışma yapılmıştır. Çalışmaların çekme dayanımı ve yüzde uzama ve LOI (Limiting Oxygen Index) sonuçlarının optimum sonuçları ve en uygun kombinasyonları için deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Deneysel tasarım yönteminin için ECHIP-7 programına tüm girdi parametreleri (çekme dayanımı ve yüzde uzama ve LOI) girilmiştir. Polimer matris olarak Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE) ve Etilen Vinil Asetat (EVA) kullanılmıştır. HFFR kılıf malzemesi için optimum bileşimin ağırlıkça% 40 Polimer, % 30 ATH ve % 30 MDH'ye sahip olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Optimum parametre kriterleri göz önüne alındığında, kompozisyonda ZB kullanımına gerek olmadığı da görülmüştür. Optimize edilen reçete kablo kılıflamasında kullanılarak kabloya elektriksel, mekanik ve yanma testleri uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: HFFR kablo bileşikleri, LLDPE, ATH, MDH, çinko borat, deneysel tasarım.

Optimization of Zinc Borate, Aluminum Hydroxide and Magnesium Hydroxide Composition in Composite Material Used in the Production of Halogen-Free Flame Retardant Sheath Material for Electrical Cables

ABSTRACT

This study focused on the production of the flame retardant sheath material used in electric distribution lines, that is produced by doping. When reviewing the studies carried out so far, Aluminium Hydroxide Al(OH)₃ (ATH), Magnesium Hydroxide Mg(OH)₂ (MDH) were found to be used as Halogen-Free Flame Retardant (HFFR) materials. In addition to these two compounds, the study was carried out with three flame retardant materials by using the flame retardant property of the Zinc Borate compound. In the study, the design of the experimental method was used to optimize the maximum tensile strength, elongation and Limiting Oxygen Index (LOI) of composites and define the most suitable composition. Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) and Ethylene Vinyl Acetate (EVA) were used as polymer matrices. The weight percent of Al(OH)₃, Mg(OH)₂, ZnB₂O₄ compounds were taken to be input variables, and the maximum tensile strength, elongation, and Limiting Oxygen Index values of the composites to be output variables for using in ECHIP-7 software that is a design of experiment program. At the end of the study, 40 %w of polymer, 30%w of ATH, and 30%w MDH was selected to be an optimum composition for the HFFR sheath material. Given the optimum parameters criteria, it was also seen that there is no need for Zinc Borate usage in the optimum composition. The optimum composition was used as cable sheath material, and electrical, mechanical, and burning tests were applied to the produced new cable.

Keywords: HFFR cable compounds, LLDPE, ATH, MDH, zinc borate, experimental design.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)Günümüzde enerji ihtiyacı hızla gelişen ülkelerin gelişimlerine paralel

olarak artmaktadır Enerji ihtiyacının artması ile enerji iletimi ve dağıtımına olan talep ile birlikte kablo kullanımı da artmaktadır. İnsan hayatı üzerinde vazgeçilmez bir payı olan enerji iletim kabloları evler, çalışma alanları, insanların topluca buldukları okul,

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : syildirim@hascelik.com.tr

yurt, hastane gibi yaşamın her alanını sinir ağı gibi kaplamaktadır. Kabloların bu kadar yaygın kullanımını tehlikeyi de beraberinde getirmektedir. Dünya genelinde meydana gelen yangınların büyük kısmı elektrik teçhizat kaynaklıdır. Bu bağlamda alev geciktirici, halojen içermeyen, duman yoğunluğu düşük kablo kullanımı insan hayatı ve çevre için büyük önem taşımaktadır.

Kablo kılıf ana malzemesi olarak kullanılan polimer malzemeler çok yüksek oranda hidrojen, karbon ve oksijen içeren bileşikler olduğundan çok kolay ve hızlı bir şekilde yanarlar. Bu malzemelerde, yüzey sıcaklığı belli bir değere ulaştığında piroliz başlamaktadır. Pirolizin yavaş olduğu durumlarda yanıcı gazlar açığa çıkmazken, artan sıcaklıkla birlikte piroliz hızı da artmakta ve yanıcı gazlar oluşmaktadır. Polimerin oluşturduğu bu yanıcı gazlar havadaki oksijenle etkileştiği anda malzeme bir kıvılcımla kendiliğinden yanmaktadır [1].

Yanma eyleminin gecikmesi için polimer matrisli kompozit malzemelerde, alev geciktirici olarak fosforlu, kabaran, azot bazlı, bor bazlı, silikonlu, halojenli ve inorganik katkıları kullanılmaktadır [2]. Bunların içerisinde inorganik mineral katkıların daha çok önüne çıktığı görülmektedir[3]. Halojen içeren alev geciktiriciler uzun yıllardır alev geciktirici poliolefinler üretmek için kullanılmışlardır. Ancak yanma sırasında ağır duman ve tehlikeli gazlar yaymaktadırlar. Son yıllarda, Alüminyum Trihidroksit (ATH) ve Magnezyum Dihidroksit (MDH) gibi halojen içermeyen alev geciktirici maddeler, halojen bazlı alev geciktiricilere alternatif olarak kabul edilmiştir [4-8]. Bor bazlı katkı maddelerinden olan çinko borat alüminyum hidroksit ile birlikte yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [9-16]. HFFR'lerin (Halojen içermeyen alev geciktirici) kullanımı, sağlık ve çevresel risklerle ilgili artan endişelerden dolayı yaygınlaşmıştır [17].

Alev geciktirici katkı maddelerinden beklenen ilk olarak geç tutuşurluk özelliğine sahip olması, korozif etkisinin en az seviyede olması ve sonrasında da içine katıldığı matris fazının işlenme özelliklerine uygun olması gerekmektedir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici dolgu maddeleri hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte ve oksijen indeksini azaltmaktadır[18]. Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarda %60 civarında alev geciktirici kullanımının yeterli miktarda alev geciktirici özelliği sağladığını kaydetmişlerdir [19-22].

Gupta ve Jain [23], Design of Experiments (DOE) deneysel tasarım metodunu kullanarak ATH'ın ve MDH'ın kablolarda kullanılmasına dair araştırma yapmışlardır ve bu malzemelerin kablo yalıtımında kopma dayanımı ve yüzde uzama gibi mekaniksel iyileştirmeler sağladığını tespit etmişlerdir.

Yılmaz ve arkadaşları, kablo endüstrisinde kullanılan alev geciktirici polimer matrisli kompozit malzeme üretimi üzerine deneysel bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada PE/EVA karışımı ile ATH'ın etkileşimi incelenmiştir ve EVA'nın LOI, kopma dayanımı ve

yüzde uzaması gibi özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür [24].

İbikcan ve Kaynak, ATH'ı ayrı ayrı Çinko Borat(ZB), Boron Oksit(BO) ve Borik Asit (BA) bileşikleriyle kablo yalıtım malzemesi olarak kullanmışlardır ve her birinin alev geciktirici özelliğini incelemişlerdir. Her üç bileşiğin de alev geciktirici özelliği açısından benzerlik gösterdiğini tespit edilmiştir [25].

Şener ve Demirhan MDH'nin ve XLPE(Çapraz bağlı Polietilen)'nin kablo endüstrisinde alev geciktirici özelliğini incelemek amacıyla darbe testi, LOI, duman yoğunluğu ve sıcakta basınç gibi bir takım testler yapmışlardır. Sonuç olarak MDH oranının artması ile alev geciktirici özelliğinin iyileştiği ancak yüzde uzamasının azaldığı görülmüştür [26].

Shen ve Olsen, üç farklı partikül boyutuna sahip ZB'yi EVA matrisinde ATH ve MDH ile ayrı ayrı katkılayarak alev geciktirici özelliğinin değişimini incelemişlerdir. En küçük partikül boyutuna sahip ZB ile ATH'ın EVA matrisinde katılanması ile en iyi alev geciktirici özelliği elde edilmiştir [27].

Yapılan başka bir çalışmada ağırlıkça % 65'ini ATH'ın oluşturduğu EVA matrisinde reçete elde edilmiştir. Bu reçetede diğer malzemelerin miktarları sabit kalmak şartıyla ATH miktarı kademeli olarak azaltılarak yerine ağırlıkça %3, 6, 9, 12 ve 15 oranlarında ZB eklenmiştir ve 5 adet numune hazırlanmıştır. Sadece alev geciktirici malzeme olarak ATH'ın kullanıldığı reçete ile ATH'ın ve ZB'nin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen reçetelerin alev geciktirici, duman yoğunluğu ve mekanik özellikler gibi birçok özelliği karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak ZB'nin reçete içerisindeki ağırlıkça oranının artması ile yukarıda belirtilen özelliklerin iyileştirildiği tespit edilmiştir [28].

Yıldırım ve Demirel, deneysel tasarım metodu olan ECHIP-7 programını kullanarak kablo yalıtımının alev geciktirici özelliğini incelemek için çift vidalı ekstrüder de tek ve çift çekim gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerin mekanik ve alev geciktirici özelliklerini karşılaştırılmıştır ve ekstrüderdeki çekim sayısının artması ile numunelerin LOI değerlerinde ve mekanik özelliklerinde azalmaların olduğu görülmüştür [29].

Yapılan çalışmada kullanımı en çok olan 3 alev geciktirici alüminyum trihidroksit, magnezyum dihidroksit ve çinko borat katkılı kılıf malzemesinin kablo sektöründe uygulanabilmesi için optimum şartlar laboratuvar ortamında çalışılan reçeteler ile değerlendirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan malzemelerin optimum değerleri için ECHIP-7 deneysel tasarım kullanılmıştır. Tüm kombinasyonlara mekanik ve yanma testleri uygulanarak sonuçlar incelenmiştir. Test sonuçlarına göre uygun görülen 5 kombinasyona ise SEM, SEM-EDX, XRD, FTIR ve TGA analizleri uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına ve program çıktı değişkenlerine göre belirlenen reçete ile kablo üretimi gerçekleştirilmiştir. Mekanik, elektriksel ve yanma testleri

kablo standartları gereği uygulanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Çalışma kapsamında alev geciktirici dolgu olarak ATH, MDH ve ZB, polimer matris ve mekanik özellikler (çekme dayanımı ve yüzde uzama) için LLDPE ve EVA, vizkozite düzenleyici olarak silikon masterbatch, çalışma sırasında ve depolama koşullarında ürünün bozulmaması için antioksidant ve tüm dolgu ve polimer malzemelerin bağlanması için coupling agent kullanılmıştır. Malzemeler ile ilgili ayrıntılı bilgiler Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Reçetede Kullanılan Malzeme Özellikleri (Material Properties Used in the Recipe)

Malzemeler	Marka	Partikül Büyükliği (μm)	MFI	Yoğunluk (g/cm^3)
Alüminyum Hidroksit (ATH)	AYPRAL 40CD	46	-	2,4
Magnezyum Hidroksit (MDH)	Nuova-HYDROFY GS 1,5	44	-	2,3
Çinko Borat (ZB)	Eti Maden	50	-	0,65
Lineer düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	Aramco - F2231	-	3,1	0,922
Etilen Vinil Asetat (EVA)	Repsol 2870C	-	7	0,95
Viskozite Düzenleyici (Silicon Masterbatch)	LYSI-01V	-	7,1	-
Bağlayıcı (Coupling Agent)	Pluss - OPTIM - E119	-	1	0,93
Koruyucu (Antioksidant)	Zirve Polimer Richnox 1010 - Richfos 168	-	-	0,65

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERİMENTAL STUDY)

Hazırlanacak reçetelerde malzeme çeşidinin fazla, konsantrasyon aralığının (20 – 60) geniş olması sebebiyle deneysel tasarım programı ECHIP-7 kullanılmıştır. Programa önemli kriterlerden olan malzeme çeşitleri ile bu malzemelerin minimum-maksimum oranları girdi değişkeni olarak yüklenmiştir ve quadratic deneysel tasarım metodu kullanılarak Çizelge 2’deki 20 adet kombinasyon elde edilmiştir. Bu çalışmada çıktı değişkenleri olarak maksimum çekme dayanımı ve yüzde uzama Limited oxygen index (LOI) değerleri seçilmiştir. Optimum malzeme konsantrasyonları da bu çıktı değişkenlere göre belirlenmiştir.

Toplam ağırlıkları reçetenin ağırlıkça oranının %9’u olacak şekilde ayarlanan coupling agent, silikon masterbatch ve antioksidant her reçeteye ilave edilmiştir.

Çizelge 2. Deneysel Tasarım Program Çalışma Listesi (Experimental Design Program Worklist)

Deneme	ZB(%)	MDH(%)	ATH(%)	Polimer(%)
4	30	0	30	40
6	0	0	60	40
8	0	30	0	70
2	30	30	0	40
5	0	30	30	40
11	0	40	0	60
7	30	0	0	70
10	0	0	0	100
3	0	60	0	40
1	60	0	0	40
13	0	40	20	40
4	30	0	30	40
9	0	0	30	70
14	0	20	0	8
12	0	20	20	60
5	0	30	30	40
2	30	30	0	40
15	40	0	20	40
1	60	0	0	40
3	0	60	0	40



Şekil 1. Çift vidalı ekstrüder kullanarak kompozit numunelerin karıştırılması (Mixing of composite samples using a twin screw extruder)

Kompozitlerin üretilmesinde Şekil 1’de de görüldüğü gibi çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. (Gülner Makine, Kayseri, Türkiye) Ekstrüder vida çapı 16 mm, boy/çap oranı $L/D=40$ ’tır. Üretim öncesinde malzemelere 2 saat süre ile 80°C derecede etüvde kurutma işlemleri yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli Ekstrüderde harmanlama işlemi 200 dev/dak vida hızında ve Çizelge 3’te belirtildiği gibi 175°C derecede çalışılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ATH bozularak su salınımı yapmaktadır [30].

Çizelge 3. Çift vidalı ekstrüder boyunca bölgesel sıcaklık dağılımları (Regional temperature distributions throughout the twin screw extruder)

Bölge Sıcaklıkları (°C)	Giriş	Bölge 1	Bölge 2	Bölge 3	Bölge 4	Bölge 5
	40	175	175	175	175	175

Granül formda elde edilen kompozit yapıları, laboratuvar tipi dikey enjeksiyon cihazı kullanılarak yanma ve mekanik testleri için gerekli numune basımları gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon kalıplama işlemi sırasında sıcaklık, basınç değerleri Çizelge 4'teki gibidir. Yapılan çalışmalarda EN 50396: Kablolarda – Elektriksel Olmayan Deney Metodları – Alçak Gerilim Enerji Kablolarda standardına [34] uygun olarak numune basımları yapılmıştır.

Çizelge 4. Enjeksiyon Kalıplama Makinesi Ayarları (Injection Molding Machine Settings)

	Bölge 1	Bölge 2	Bölge 3
Sıcaklık (°C)	170	170	170
Basınç (Bar)	10	30	20
Vida Dönme Hızı (m/s)	30	40	10
Dolum Miktarı (kg/cm ²)	Dog-Bone:30 LOI:20		

Çizelge 5. Deneysel tasarım programına göre hazırlanan numunelerin mekanik ve LOI test sonuçları (Mechanical and LOI test results of the samples prepared according to the experimental design program)

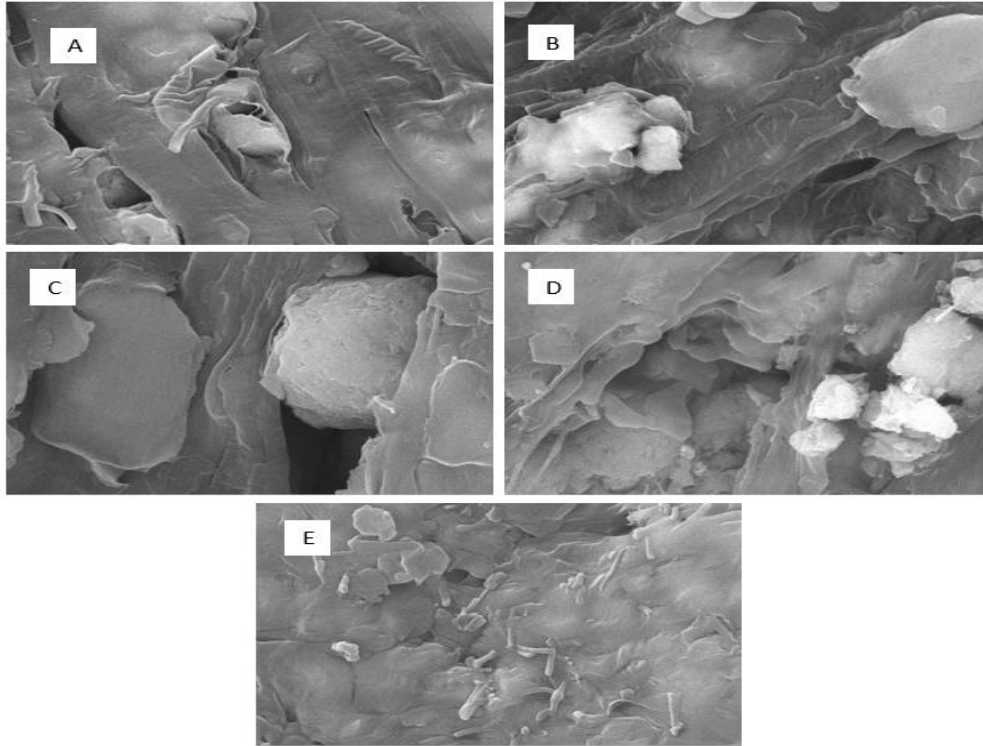
Deneme	ZB (%)	MDH (%)	ATH (%)	Polimer (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	LOI
4	30	0	30	40	15,64	8	31
6	0	0	60	40	19,08	26,8	29
8	0	30	0	70	17,15	44,4	22
2	30	30	0	40	17,15	10,6	33
5	0	30	30	40	17,41	20,3	32
11	0	40	0	60	16,39	24,6	24
7	30	0	0	70	13,08	43,6	23
10	0	0	0	100	14,9	209,6	16
3	0	60	0	40	14,71	55	31
1	60	0	0	40	16,55	25,2	32
13	0	40	20	40	16,77	16,6	30
4	30	0	30	40	14,9	22,6	32
9	0	0	30	70	16,8	16	20
14	0	20	0	80	15,18	85	19
12	0	20	20	60	17,2	39,2	23
5	0	30	30	40	20,22	16,1	32
2	30	30	0	40	17,17	19,9	33
15	40	0	20	40	16,6	15,6	31
1	60	0	0	40	13,81	17,5	33
3	0	60	0	40	15,68	18,6	31

4. TESTLER VE SONUÇLAR (TESTS AND RESULTS)

4.1. Örneklerin Mekanik Analizi, LOI Testi ve Karakterizasyonu (Mechanical Analysis of Samples, LOI Testing and Characterization)

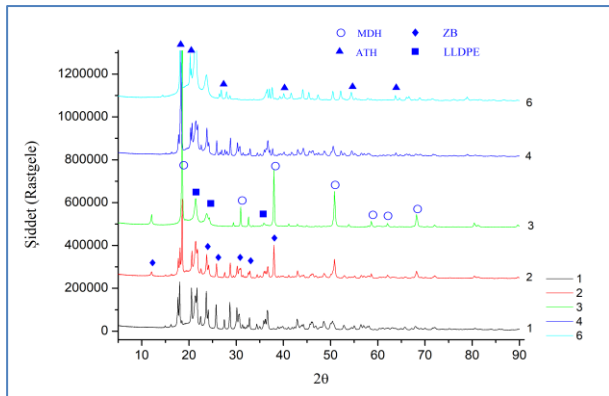
Numunelere, Zwick marka çekme kopma test cihazında mukavemet testleri, Fire Testing Technology markalı oksijen indeks test cihazında ise yanma testleri yapılmıştır. ECHIP – 7 programı ile elde edilen reçeteler formülasyonlarında dolgu malzemelerinin birbirleri arasındaki etkileşimi ve tek başına kullanıldığında etkilerinin görülmesi adına belirlenen 1., 2., 3., 4. ve 6. denemelere için SEM, XRD, TGA ve FTIR karakterizasyon analizleri yapılmıştır

Alev geciktirici özelliği kazandırması için kullanılan ATH, MDH ve ZB' nin reçete içerisindeki ağırlıkça yüzde oranlarının değişiminin LOI sonuçlarına etkisi Çizelge 5'te görülmektedir. Ürünlerin alev geciktirici özelliğe sahip olabilmesi için LOI değerinin minimum 29 olması gerekmektedir [42]. Bu nedenle Çizelge 5' te belirtilen denemelerde alev geciktirici malzemeler, reçete ağırlığının %20 – 60 arasında değişen farklı oranlarda kullanılmıştır [19-22]. Bu malzemelerin reçete içerisindeki yüzde oranlarının artması ile LOI değerleri de artmıştır, çekme dayanımında belirgin bir değişiklik görülmemiştir ve yüzde uzaması azalmıştır.



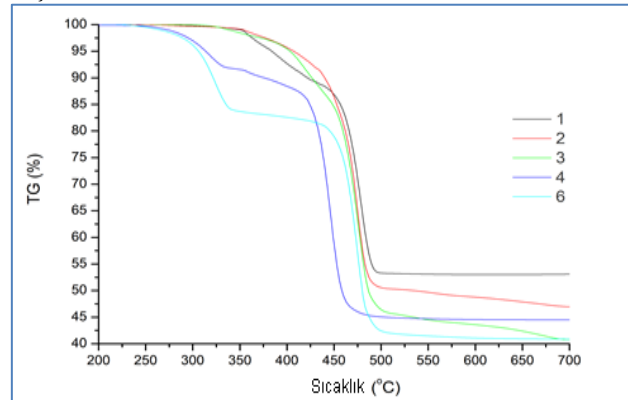
Şekil 2. Deneme 1, 2, 3, 4 ve 6' ya ait SEM Görüntüleri (SEM Images of Trials 1, 2, 3, 4 and 6)

SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere (Şekil. 2) katkı maddelerinin polimer matris içerisinde boşluklar oluşturduğu, bu boşlukların griffth teorisi gereği gerilim yoğunluğuna neden olduğu ve bu noktalarda kopmalara neden olduğu düşünülmektedir. Esasen yüzey aktif madde kullanımı ile inorganik dolgu ile organik matris arasındaki yüzey özellikleri modifiye edilerek mukavemet özellikleri iyileştirilebilir.



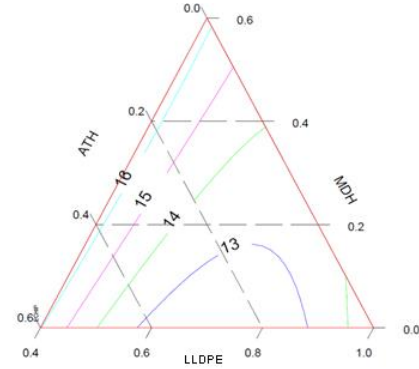
Şekil 3. Deneme 1, 2, 3, 4 ve 6' nin XRD sonuçları (XRD results of Trials 1, 2, 3, 4, and 6)

Şekil 3'de deneme 1,2,3,4 ve 6'ya ait kompozit numunelerin XRD paternleri görülmektedir. İlgili şekil incelendiğinde ,Lineer Düşük Yoğunluk Polietilen (LLDPE), Magnezyum Hidroksit (MDH), Alumünyum Hidroksit (ATH) ve Çinko Borat (ZB) bileşiklerine ait piklerin hemen hemen tamamının olması gerektiği yerde çıktıkları, buna bağlı olarak kullanılan katkı maddelerinin birbirleri ile herhangi bir kimyasal etkileşime girmedikleri görülmektedir. Diğer taraftan bazı piklerin çok hafif yerlerinin kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durumda katkı maddelerinin birbirleri üzerine sinerjik etkisi yaptıkları düşünülmektedir.

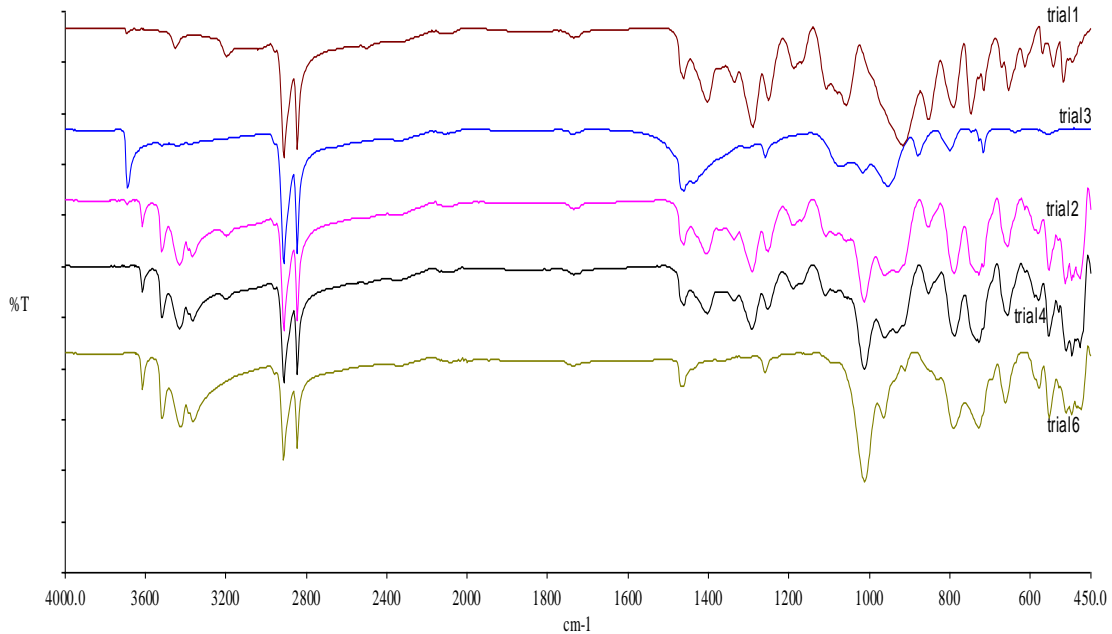


Şekil 4. Deneme 1, 2, 3, 4 ve 6' nin TGA Eğrileri (TGA Curves of Trials 1, 2, 3, 4 and 6)

Şekil 4' teki TGA eğrilerinde görüldüğü gibi 240-340°C sıcaklıkları arasında kompozitin ortalama %15-17 aralığında kütle kaybettiği ve bu kaybın ATH içerisindeki termal bozunmadan dolayı su kaybının olduğu düşünülmektedir. LLDPE'nin bozunduğu 445-500°C aralığında kütle kaybı yaklaşık %40 oranında gerçekleşmiştir. 1 numaralı TGA eğrisi takip edildiğinde 290-450°C aralığında çinko boratın su kaybına uğradığı ve kütle kaybının yaklaşık %16 civarında olduğu görülmüştür. 450-500°C aralığında ise LLDPE'nin tamamen bozunduğu söylenebilir. 240-340°C sıcaklıklarında ATH'ın su kaybına uğradığı diğer taraftan MDH ve ZB'nin ise 290°C civarında su kaybına başladığı Şekil 4' te görülmektedir. Buna göre MDH ve ZB'nin yüksek bozunma sıcaklığından dolayı yüksek sıcaklık dayanımı göstermesi gereken uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilirliği söylenebilir.



Şekil 6. Karesel analiz yöntemiyle optimum HFFR kablo malzemesi bileşimi (Optimum HFFR cable material composition by quadratic analysis method)
Şekil 6' da girdi değişkenleri olarak belirttiğimiz parametrelerin hepsini optimum düzeyde karşılayan



Şekil 5. Deneme 1, 2, 3, 4, 6' ya ait FTIR spektrumları (FTIR spectra of Trials 1, 2, 3, 4, 6)

5 reçeteye yaptırılan FTIR analizlerinde genel olarak PE varlığı görülmektedir. Farklı dolgu malzemeleri ile birlikte değişen pikler haricinde tüm sonuçlar tutarlı bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Reçetede kullanılan ATH, MDH ve ZB malzemelerinin bağlarına ait pikler Şekil 5' te görülmektedir. Al – O bağları 3444, 2919, 1635, 512; Mg – O bağları 3420, 1450 ve 426; Zn – O bağları 533, 721, 1018, 1461, 1561, 2845, 2912, 3398; son olarak B – O bağları ise 1320, 1260, 1075, 985 şiddetlerindeki piklerde görülmektedir [43 - 46].

4.2. Deney Tasarımı (DOE) ile Kompozitin Optimum Bileşimi

ECHIP-7 programı kullanılarak response surface (quadratic method) yöntemiyle tasarlanan deneylere ait mekanik ve LOI testleri gerçekleştirilmiş, maksimum çekme dayanımı ve yüzde uzama, LOI ve maliyet çıktı değişkenleri dikkate alınarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuç Şekil 6'da verilmiştir

reçeteye ait verilerin grafiği görülmektedir. Grafikte bulunan veriler ise Çizelge 6' da verilmiştir. ECHIP-7 girdi parametre değerlerini karşılayan reçetede toplamda % 60 oranında alev geciktirici malzeme olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6. Karesel analiz yöntemine göre optimum HFFR kablo malzemesi bileşimi (Optimum HFFR cable material composition according to the quadratic analysis method)

Malzeme	Miktar (%)
Polimer	30-50
MDH	20-40
ATH	20-40
ZB	0-10

Çizelge 7. Kablo Testleri, yapım ve sonuçları (Cable Tests, construction and results)

Test Adı	İlgili Standart	Sonuçlar	Yapılış - Standart Değerleri
İletkenlerin Direnci	TS EN 50395[33]	12,05 Ω/km	Yaklaşık 1,5 metre uzunluğundaki kablonun yalıtım kısmı çıkarıldıktan sonra direnç sehmasına bağlanmıştır. Numune bağlantı kolları yardımıyla sıkıştırılarak sehpaye yerleştirilir. Sıkıştırılan numune germe kolu yardımıyla gerdirilir. Ardından direnç ölçüm işlemi gerçekleştirilir. İletken direnci maksimum 12,1 Ω/km olmalıdır.
70 C' de yalıtım direnci	TS EN 50395[33]	6,61 M.Ω.km	5 metre uzunluğundaki kablo numunesi önceden ısıtılmış 70 °C' su içerisine her bir ucundan 25 cm uzunluğu suyun dışında kalacak şekilde suya daldırıldı ve 2 saat bekletildi. Ardından 500 V'luk DC gerilim ile su arasına uygulanmıştır. Gerilim uygulanmasından 1 dakika sonra her bir damarın yalıtım direnci ölçüldü. Elde edilen değer standartta belirtilen en küçük yalıtım direncinin altında olmamalıdır.
Yalıtımın D.A' ya uzun süreli dayanıklılığı	TS EN 50525[32]	GEÇTİ	5 metre uzunluğundaki kablo numunesi önceden ısıtılmış 60 °C' 10 g/l NaCl çözeltisine(%1 'lik tuzlu su çözeltisi) her bir ucundan yaklaşık 25 cm uzunluğu çözeltinin dışında kalacak şekilde daldırıldı. 220 V d.a. Besleme kaynağı 10 gün boyunca uygulandı. Yüzeyle hiçbir delinme ve hasar olmamalıdır.
Çekme Kopma dayanımı	TS EN 60811-201[34]	11,20 N/mm ² % 168	Yalıtım malzemesi ileteninden ayrılarak tüp biçimli ya da halter tipi numune hazırlanmıştır. Tüp biçimli numune için ortalama kalınlık ve dış çap değerleri, halter tipi numuneler için genişlik ve kalınlık değerleri hesaplanarak çekme cihazında 5 ya da 6 ölçüm yapıp ve ortalama değer bulundu. Ölçülen değerler standart içerisinde olması gerekmektedir. Minimum 11,20 N/ mm ² ve %125 olması gerekmektedir
Yaşlandırma öncesi çekme kopma dayanımı	TS EN 60811-401[35]	11,20 N/mm ² % 168	Yalıtım malzemesi ileteninden ayrılarak tüp biçimli ya da halter tipi numune hazırlanır. Hazırlanan numuneler 80 °C' etüvde 168 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırıldıktan sonra çekme cihazında testleri yapıldı. Yaşlandırma işleminden önce ölçülen değerler ile yaşlandırma işleminden sonra ölçülen değerler arasındaki değişimin max. ±%20 olması gerekmektedir.

Çizelge 7. Devamı: Kablo Testleri, yapım ve sonuçları (Cable Tests, construction and results)

Yüksek sıcaklıkta basınç deneyi	TS EN 60811-508[36]	%25	Kablonun çapına göre sıkıştırılacak kuvvet standartta bulunan formülle Kablonun çapına göre sıkıştırılacak kuvvet standartta bulunan formülle hesaplanmıştır. Ardından 80 °C' etüvde 4 saat boyunca hesaplanan kuvvet numuneye uygulanmıştır. 4 saat sonra ezilen yerin kalınlığının orijinal kalınlığının %50sini geçmemesi gerekmektedir.
Düşük sıcaklıkta bükme deneyi	TS EN 60811-504[37]	OLUMLU	Kablo dış çapı 12,5 mm'nin altında olan kablolarla uygulanmıştır. -15°C'de kablo çapının 4 ile 5 katı arasında mandrel yaklaşık 5 saniyede bir devir yapacak şekilde sabit bir hızla döndürülerek sarılmıştır. (Dönme sayısı için standarda bakılır.) Deney sonunda kabloda herhangi bir çatlak meydana gelmemelidir.
pH miktarı	TS EN 50267-2-2[38]	5,7	Min. 935 °C'ye çıkan ısı kabında yaklaşık 1 gram test numunesi 30 dakika boyunca yakıldı. Yanma sonucu oluşan gazlar damıtılmış su dolu yıkama şişelerine iletildi. Bu gazlar suyun pH değerini ve iletkenliğini değiştirir. Ph metre yardımıyla ph miktarı ölçüldü. Ph miktarı 4,3' ten daha az olmamalıdır.
pH İletkenlik	TS EN 50267-2-2[38]	4,2	Min. 935 °C'ye çıkan ısı kabında yaklaşık 1 gram test numunesi 30 dakika boyunca yakıldı. Yanma sonucu oluşan gazlar damıtılmış su dolu yıkama şişelerine iletildi. Bu gazlar suyun pH değerini ve iletkenliğini değiştirir. Ph metre yardımıyla ph iletkenliği ölçüldü. Ph iletkenliği 10 µS/mm ² geçmemelidir.
Soğukta darbe deneyi	TS EN 60811-1-4[39]	OLUMLU	Standartta kablo çapına göre belirtilen çekiç kütlesi 100 mm yükseklikten -5 °C' de kabloya darbe şeklinde uygulanmıştır. Kablonun yalıtım malzemesinde çatlama olmamalıdır.
Tek düşey kabloda deney	TS EN 60332-1-4[39]	OLUMLU	EN 60332-1-1 standardında belirtilen deney düzeneğinde kablolar çapına göre belirtilen sürede 1 kW alev kaynağı ile birlikte yakıldı. Sonuçlar; Yanma üst tutucuya olan mesafesinin 50 mm'den fazla olması, Yanma üst tutucuya olan alt mesafesinin ise 540 mm'den az olması gerekmektedir.
Duman emisyonu	TS EN 61034-2[41]	%86	Kablo çapına göre deney parçası sayısı belirlenmiştir. 27 m ³ odada standartta belirtilen ateş kaynağı ile alev 40 dakika boyunca numunelere uygulanmıştır. Fotosel yardımıyla ışık geçirgenliği hesaplanmıştır. Minimum %60 ışık geçirgenliği sağlanmalıdır.

Kablo kılıflaması sonrasında standartlar gereği elektriksel, mekanik ve yanmazlık testleri yapılmıştır. Çizelge 7' de görüldüğü üzere numuneler standartlarına uygun bir şekilde teste hazırlanarak gerekli test şartları altında uygulamalar yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen test sonuçları başarılı bir şekilde sonuçlanmıştır.

5. SONUÇ (CONCLUSION)

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda ATH, MDH ve ZB katkılı HFFR kompozitler çalışılmış olmasına karşın ilk defa bu çalışma ile üç katkı birlikte kullanılmış ve istatistikî analiz yöntemi olan Response Surface Method yöntemi ile bu üç katkının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Dolgu miktarlarının artması ile mekanik mukavemet üzerinde negatif etki oluşmuştur. Sadece ATH' in artması ile çekme dayanımı ve yüzde uzama özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür. ZB tek başına kullanıldığında alev geciktirici özelliğinin daha iyi olduğu görülmüştür.

Maksimum mukavemet, maksimum kopma uzamasında ve LOI değerini sağlayan kompozisyonun ağırlıkça Polimer, ATH, ve MDH olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan elde edilen kompozisyonun kablo kılıflama malzemesi olarak da kullanılabilmesi yapılan testlerden anlaşılmıştır. Yapılan kablo kılıflaması ve kablo testleri ile elektriksel, mekanik ve yanma özelliklerinin standart değerlerini karşıladığı görülmüştür.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Sümeyya YILDIRIM: Makale yazımını yapmıştır. Laboratuvar çalışmaları, kablo kılıf malzemesinin üretimi ve testler ile ilgilenmiştir. Karakterizasyon analizlerinin yaptırılması ve yorumlanmasını yapmıştır. Koordinasyonu sağlamıştır.

Orhan EREN: Makale yazımına katkı sağlamıştır. Laboratuvar çalışmaları, kablo üretimi ve testler ile ilgilenmiştir.

Merve KARLITEPE ÇETİNKAYA: Kablo üretimi elektriksel testler ile ilgilenmiştir. Makale yazımına katkı sağlamıştır.

Murat GÜREK: Kablo üretimi elektriksel testler ile ilgilenmiştir. Makale yazımına katkı sağlamıştır.

Bilal DEMİREL: Sürecin baştan sona kontrol edilmesi ve makalenin son hale gelmesini sağlamıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Hasçelik Kablo San. Ve Tic. A.Ş.' de gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma 5190071 proje numaralı 1505 Üniversite-Sanayi işbirliği kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Hasçelik Kablo' ya ve TÜBİTAK' a teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Laoutid F. , Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, P., "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. R*, 63: 100-25 (2009).
- [2] Yıldırım S. İletkenlerin İzolasyonunda Kullanılan Halojen İçermeyen, Alev Geciktiricili Polimer Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi, *Erciyes Üniversitesi*, (2020).
- [3] MUREIMK, R.J. , "Flame Retardants", *Industrial Minerals*, 364: 45-49, (1998).
- [4] Wang L. , Wang G., Jiang P., Research on the related properties of EVM/AL(OH)3/SiO2 composites Applied for halogen free flame retardant cable insulation and jacket, *Journal of Applied Polymer Science*, 120:368-378,(2011).
- [5] G.Wang, P.Jiang and Z.Zhu; *Polymer Composites*; 23: 691,(2002).
- [6] J.T.Yeh, M. J.Yang and S.H.Hsieh; *Polym Degrad Stb*; 61: 465,(1998).
- [7] Szep A, A. Szabo, N Toth , P Anna, G Marosi; *Polym Degrad Stb*;91: 593,(2006).
- [8] G. Beyer; *Fire Mater*; 25: 193,(2006).
- [9] Ning Y and Guo SY. Flame-retardant and smokesuppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate filled rigid PVC. *J Appl Polym Sci*; 77(14): 3119–3127, (2000).
- [10] Pi H, Guo SY and Ning Y. Mechanochemical improvement of the flame-retardant and mechanical properties of zinc borate and zinc borate—aluminum trihydrate-filled poly(vinyl chloride). *J Appl Polym Sci*; 89(3): 753–762,(2003).
- [11] Bourbigot S, Le Bras M, Leeuwendal R, et al. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polym Degrad Stabil*; 64(3): 419–425, (1999).
- [12] Carpentier F, Bourbigot S, Le Bras M, et al. Rheological investigations in fire retardancy: application to ethylenevinyl - acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polym Int*; 49(10): 1216–1221, (2000).
- [13] Genovese A and Shanks RA. Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate. *Polym Degrad Stabil*; 92(1): 2–13, (2007).
- [14] Carpentier F, Bourbigot S, Le Bras M, et al. Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer—magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polym Degrad Stabil*; 69(1): 83–92, (2000).
- [15] Liang JZ and Zhang YJ. A study of the flame-retardant properties of polypropylene/Al(OH)(3)/Mg(OH)(2) composites. *Polym Int*; 59(4): 539–542, (2010).

- [16] Chen XL, Yu J, Qin J, et al. Combustion behaviour and synergistic effect of zinc borate and microencapsulated red phosphorus with magnesium hydroxide in flame-retarded.
- [17] G. Beyer; *Fire Mater*; 25: 193,(2006).
- [18] HANCOCK, M. , Filled Thermoplastic. In: Rothon, R. , (Eds.), *Particulate-Filled Polymer Composites*, Longman Scientific And Technical, New York, USA, 279–316,(2003).
- [19] Rothon RN ,Hornsby PR. *Polym Degrad Stab*; 54 :383–5, (1996).
- [20] Jancar J,Kucera J, Vesely P. *J Mater Sci* ;26 :4883–7, (1991).
- [21] Wang J,Tung JF , Fuad MYA,Hornsby PR. *J Appl Polym Sci*; 60 :1425–3, (1996).
- [22] Tai CM , Li RKY. *J Appl Polym Sci* 2001; 80 : 2718–28.
- [23] Gupta V. , Jain D. Optimization of Halogen Free Flame Retardant Wire and Cable Compounds, *Plus Polymer*, India, (2016).
- [24] Yılmaz, M.C. , Ezdeşir, A., Ulutan, S., Tüzüm-Demir, A. P. 2013. Production of a polymeric composite material filled with halogen-free flame retardant. *Polymers and Polymer Composites*, 21:3, 133-138, (2013).
- [25] İbibikcan, E., Kaynak, C. Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials. *Journal of fire sciences*, 32(2): 99-120, (2014).
- [26] Sener, A.A. , & Demirhan, E. The investigation of using magnesium hydroxide as a flame retardant in the cable insulation material by cross-linked polyethylene. *Materials & Design*, 29(7): 1376-1379, (2008)
- [27] Shen KK and Olsen E. 2004. Borates as fire retardants in halogen-free polymers. In: *Fire and polymers IV—ACS symposium series 922*, Philadelphia,(2004).
- [28] Bourbigot, S. , Le Bras, M., Leeuwendal, R., Shen, K.K., Schubert, D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer degradation and stability*, 64(3), 419-425, (1999).
- [29] Yıldırım S. , Demirel B., Effect of extruder studies on combustion in the production of halogen free flame retardant polymer matrix composite production, *4.International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam*, Ankara, (2019).
- [30] Könnicke D, Kühn A, Mahrholz T, Sinapius M. “Polymer Nanocomposites Based on Epoxy Resin and ATH as a New Flame Retardant for CFRP: Preparation and Thermal Characterisation”. *Journal of Materials Science*, 46(21): 7046-7055, (2011).
- [31] TS EN 50395, Electrical Test Methods For Low Voltage Energy Cables, (2007).
- [32] TS EN 50525-1, Low Voltage Energy Cables Of Rated Voltages Up To And Including 450/750 V (U0/U) - Part 1: General Requirements, (2004).
- [33] TS EN 50396, Non Electrical Test Methods For Low Voltage Energy Cables, (2007).
- [34] TS EN 60811-201, Electric And Optical Fibre Cables - Test Methods For Non-Metallic Materials -Part 201: General Tests -Measurement Of Insulation Thickness (2013).
- [35] TS EN 60811-401, Electric And Optical Fibre Cables - Test Methods For Non-Metallic Materials - Part 401: Miscellaneous Tests - Thermal Ageing Methods - Ageing in An Air Oven, (2012).
- [36] TS En 60811-508, Electric and Optical Fibre Cables - Test Methods For Non-Metallic Materials - Part 508: Mechanical Tests - Pressure Test At High Temperature For Insulation And Sheaths, (2012).
- [37] Ts En 60811-504, Electric And Optical Fibre Cables - Test Methods For Non-Metallic Materials - Part 504: Mechanical Tests - Bending Tests At Low Temperature For Insulation And Sheaths, (2012).
- [38] Ts En 50267-2-2, Common Test Methods For Cables Under Fire Conditions – Tests On Gases Evolved During Combustion Of Materials From Cables – Part2.2: Procedures – Determination Of Degree Of Acidity Of Gases For Materials By Measuring Ph And Conductivity, (2001).
- [39] Ts En 60811-1-4, Insulating And Sheating Matters Of Electric Cables Common Test Methods Part 1 General Application Section 4 Test At Low Temperature, (1996).
- [40] Ts En 60332-1-2, Tests On Electric And Optical Fibre Cables Under Fire Conditions - Part 1-2: Test Or Vertical Flame Propagation For A Single Insulated Wire or Cable - Procedure For 1 Kw Pre-Mixed Flame, (2008).
- [41] Ts En 61034-2, Measurement Of Smoke Density Of Cables Burning Under Defined Conditions – Part 2: Test Procedure And Requirements.
- [42] Giúdice C. A., Benítez J. C., Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, 42 (1-2): 82-88, (2001).
- [43] Toledo R. R., Santoyo V. R., Sánchez D. M., Rosales M. M., Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Alby hydrolysis/precipitation method, *Nova Scientia*, N° 20, Vol. 10 (1), ISSN 2007 – 0705, 83 – 99, (2018).
- [44] Verghese M., Vishal S. K., Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* leaf extract and its antibacterial activity, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2018; 7(3): 1193-1200, (2018).
- [45] Yedurkar1 S., Maurya1 C., Mahanwar P., Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 5: 1-14, (2016).
- [46] Noorazlan A. M., Halimah Mohamed Kamari H. M., Siti Shafinas Zulkefly S. S., Mohamad D. W., Effect of Erbium Nanoparticles on Optical Properties of Zinc Borotellurite Glass System, *Journal of Nanomaterials* Volume, Article ID 940917, 8 pages, (2013).