

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Cilt 20 Sayı 2 Aralık 2018 ISSN 1301-7985



Journal of Balıkesir University
Institute of Science and Technology

Volume 20 Number 2 December 2018 ISSN 1301-7985

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Cilt 20 Sayı 2 Aralık 2018



BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Yazışma Adresi:

BAUN FBE Dergisi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 10145 Çağış / Balıkesir

Telefon: (266) 612 10 77

Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr

İnternet Adresi : <http://fbed.balikesir.edu.tr>

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Cilt 20 Sayı 2 Aralık 2018

ISSN 1301-7985
eISSN 2536-5142



Journal of Balıkesir University
Institute of Science and Technology

Volume 20 Number 2 December 2018

ISSN 1301-7985
eISSN 2536-5142

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 20 SAYI: 2

Aralık 2018

ISSN 1301-7985
eISSN 2536-5142

Sahibi Balıkesir Üniversitesi Adına: Prof. Dr. Kerim ÖZDEMİR
Balıkesir Üniversitesi Rektörü

Editörler :

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Hasan TUNER	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Fırat EVİRGEN	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Umut OKKAN	Balıkesir Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nuray GEDİK	Balıkesir Üniversitesi

Yayın Kurulu :

Prof. Dr. M. Sedat KABDAŞLI	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Serdar KALE	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Ramazan KÖSE	Dumlupınar Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin KÜÇÜKÖZER	Balıkesir Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal LEBLEBİCİOĞLU	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI	Uludağ Üniversitesi
Prof. Dr. İlyas UYGUR	Düzce Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal YÜRÜMEZOĞLU	Dokuz Eylül Üniversitesi
Prof. Dr. Metin DEMİRTAŞ	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Aslan Deniz KARAOĞLAN	Balıkesir Üniversitesi

Yazışma Adresi: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış Yerleşkesi
10145, Balıkesir
Tel: (0266) 612 10 77 Faks: (0266) 612 10 78
Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr
İnternet Adresi: <http://fbed.balikesir.edu.tr>

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 20 SAYI: 2

Aralık 2018

ISSN 1301-7985
eISSN 2536-5142

AMAÇ VE KAPSAM

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisinin amacı; Fen bilimleri, Mühendislik bilimleri ve Fen-Matematik Eğitimi alanlarında yapılan özgün araştırma makaleleri, kısa makaleleri, derlemeleri bu alanlarda saygın akademik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlamaktır.

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, bilimsel ve hakemli bir dergi olup 1999 yılından bu yana yılda iki kez (haziran ve aralık aylarında) düzenli olarak yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizcedir.

YAYIM İZİNİ

Bireysel kullanım dışında, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'nde yayımlanan makaleler ve bu makalelerde yer alan şekiller ve tablolar yazılı izin olmaksızın çoğaltılamaz. Bilimsel makalelerde akademik usullere uygun atıf yapılmak sureti ile alıntı yapılabilir.

YAZILARIN BİLİMSEL VE HUKUKİ SORUMLULUĞU

Yayımlanan yazıların bilimsel ve hukuki sorumluluğu yazarlarına aittir. Editör, Yardımcı Editörler ve Yayın Kurulu üyeleri dergideki hatalardan veya kullanımından kaynaklanan sonuçlardan dolayı sorumluluk kabul etmez.

Yazışma Adresi: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış Yerleşkesi
10145, Balıkesir
Tel: (0266) 612 10 77 Faks: (0266) 612 10 78
Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr
İnternet Adresi: <http://fbed.balikesir.edu.tr>

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and 3D Crystal Structure of New Ni(II)-ion-pair complex

Yeni Ni(II) iyon-çifti kompleksinin sentezlenmesi ve 3D kristal yapısı 1-7

Hülya KARA

Dönel yaylar ile mesnetlenmiş bir karbon nanotüpün yerel olmayan Timoshenko kiriş teorisine göre serbest titreşim analizi

Free vibration analysis of a rotationally restrained carbon nanotube via nonlocal Timoshenko beam theory 8-21

Mustafa Özgür YAYLI

Güneş pilleri için ZnO'nun yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi: Ab-initio çalışması

Investigation of structural and electronic properties of ZnO for solar cells: An ab-initio study 22-33

Cihan KÜRKÇÜ, Ziya MERDAN

Mikrodalga destekli reaktörde pilot ölçekli rafine ve atık ayçiçek yağından biyodizel üretimi

Pilot scale biodiesel production from refined and waste sunflower oils in microwave assisted reactor 34-50

Veli Gökhan DEMİR, Nadir İLTEN, Hakan Serhad SOYHAN

Kuzeydoğu Anadolu Bölgesi ekolojik koşullarında yetişen bazı tıbbi bitkilerin biyokimyasal içeriği ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi

Determination of the biochemical content and antioxidant properties of some medical plants grown in the North East Anatolia Region ecological conditions 51-60

Zehra Tuğba MURATHAN

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Wind and wave climate in the vicinity of Bozcaada

Bozcaada çevresinde rüzgar ve dalga iklimi

61-71

Nuray GEDİK, Dilek ÇAPANOĞLU BACANLI

**Kuzey Marmara Otoyolunda dere köprüsü tasarımı ve uygulaması:
Alemdağ dere köprüsü örneği**

Design and implementation of stream bridge in Northern Marmara
Highway: Alemdag stream bridge

72-88

Fatih Süleyman DENİZOLGUN, Yavuz Selim GÜÇLÜ, Zekai ŞEN

**Kablosuz güç transferinde manyetik bağlaşımdaki çevrimlerin
endüktanslarının çıkarımı**

Extraction of inductances for coupled coils in wireless power transfer

89-97

Seyit Ahmet SİS

**Length-weight relationships, reproduction, Hepatosomatic index of
the lesser spotted catshark, *Scyliorhinus canicula* [L.] the sea of
Marmara, Turkey**

Marmara Denizi'nde benekli kedi balığı, *Scyliorhinus canicula* [L.]'nin
hepatosomatik indeksi, üremesi, boy-ağırlık ilişkisi

98-108

Hatice TORCU KOÇ, Zeliha ERDOĞAN

**Studies on phenol-keto tautomerism, metal ion binding, and free
radical scavenging properties of newly synthesized naphthalene-
based tetraimine Schiff base**

Yeni sentezlenmiş naftaldimin-temelli tetraimin Schiff bazında fenol-
keto tautomerliğinin, metal iyon bağlama ve serbest radikal süpürme
özelliklerinin çalışılması

109-123

Özlem ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and enantiomeric recognition studies of triazine-based chiral fluorescent compounds

Triazin bazlı kiral floresans bileşiklerin sentezi ve enantiyomerik tanınma çalışmaları 124-134

Erkan HALAY, Selahattin BOZKURT

Applications of differential transformation method to solve systems of ordinary and partial differential equations

Adi ve kısmi diferansiyel denklem sistemlerinin çözümü için diferansiyel dönüşüm yönteminin uygulamaları 135-156

Ümit SARP, Firat EVİRGEN, Sebahattin İKİKARDEŞ

CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklığa bağlı oluşan oksitlenme özelliklerinin incelenmesi

Investigation of the oxidation properties of CuAl-based shape memory alloys depending on the temperature 157-163

Mediha KÖK, Şahin ATA, Zehra Deniz YAKINCI

Edremit Körfezi (Kuzey Ege Denizi, Türkiye)'nden avlanan Trachurus trachurus (L., 1758)'un bazı üreme özellikleri

Some reproductive characteristics of Trachurus trachurus, (Linneaus, 1758) from Edremit Bay (Northern Aegean Sea, Turkey) 164-176

Gülçin ULUNEHİR AYDIN, Zeliha ERDOĞAN

İş güvenliği uzmanlığı sisteminin gelişimi üzerine bir alan çalışması

A field study about the development of occupational safety expertise system 177-190

**Özge AKBOĞA KALE, Seyyit Ümit DİKMEN,
Gürkan Emre GÜRCANLI, İrem BAYRAM, Selim BARADAN**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Zincblende yapıdaki $Tl_xIn_{1-x}As$ 'ın örgü sabitleri ve eğilme parametrelerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile incelenmesi

Investigation of lattice constants and bowing parameters of $Tl_xIn_{1-x}As$ in zincblende structure by Density Functional Theory 191-200

Sinem ERDEN GÜLEBAĞLAN

Length-weight and length-length relationships of the European bitterling, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782) inhabiting inland waters of Samsun Province

Samsun bölgesi iç sularında yaşayan acı balık, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782)'un boy-ağırlık ve boy-boy ilişkileri 201-210

Semra SAYGIN, Melek ÖZPİÇAK, Aykut AYDIN, Enes HANÇER, Savaş YILMAZ, Nazmi POLAT

Various types of fixed-point theorems on S-metric spaces

S-metrik uzaylar üzerinde sabit-nokta teoremlerinin çeşitli türleri 211-223

Nihal TAŞ

Neonikotinoid insektisit thiamethoxamın *Oreochromis niloticus*'ta oksidatif stres parametreleri üzerine etkisi

Effect of neonicotinoid insecticide thiamethoxam on oxidative stress parameters in *Oreochromis niloticus* 224-234

Özgür FIRAT, Tüzin AYTEKİN

Gıdalarda koruyucu katkı maddesi olarak kullanılan sodyum benzoat ve potasyum sorbat karışımının genotoksik potansiyelinin mikronukleus testi ile belirlenmesi

Determination of genotoxic potential of food preservative mixture of sodium benzoate and potassium sorbate by micronucleus test 235-245

Sevcan MAMUR, Nazmiye ATASEVEN, Fatma ÜNAL, Deniz YÜZBAŞIOĞLU

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

La katkılı ZnS kuantum noktalarının SILAR yöntemi ile sentezlenmesi ve onların özelliklerinin incelenmesi

Synthesis of La doped ZnS quantum dots by SILAR method and investigation of their properties

246-254

**Arzu EKİNCİ, Muhammed GÜNBAT, Sabit HOROZ,
Ömer ŞAHİN**

Fen bilimleri dersi 8.sınıf öğrencilerinin “kimyasal bağlar” konusundaki başarılarına ve derse yönelik tutumlarına drama destekli öğretimin etkisi

The effect of drama-assisted instruction on 8th-grade science students' achievement on “chemical bonds” and their attitudes towards the course

255-272

**Ayşenur YILDIRIM, Ayşe Gül ŞEKERCİOĞLU,
Hasene Esra YILDIRIR**

Doymuş suyun bazı termofiziksel özellikleri için basit korelasyonlar

Simple correlations for some thermophysical properties of saturated water

273-281

Mustafa GÜNEŞ, Neslihan ÇOLAK-GÜNEŞ

Hydration properties of boron modified active belite cement concrete

Borlu aktif belit çimentolu betonun hidrasyon özellikleri

282-292

**Abdulkadir Cüneyt AYDIN, Abdulkadir KAN,
İlker FAYETORBAY, Ali ÖZ**

Gri kurt optimizasyon algoritması ile iki boyutlu dizilim yazılımının geliştirilmesi

Development of two-dimensional nesting software with grey wolf optimizer algorithm

293-306

**Fatih Ahmet ŞENEL, Asım Sinan YÜKSEL, Fatih GÖKÇE,
Tuncay YİĞİT**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Independent sets of axioms for boolean algebras

Boole cebirleri için bağımsız aksiyom kümeleri 307-314

Tahsin ÖNER

Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımı ile biyokütle pirolizinin incelenmesi

Investigation of biomass pyrolysis by using spectral methods combined with thermal analysis 315-329

Gamzenur ÖZSİN

Fırçasız DA motorunun hız kontrolünde PI katsayılarının Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyonu

Pareto-based multi-objective optimization of PI coefficients for speed control of brushless DC motor 330-346

**Haris CALGAN, Ramazan YAMAN, Erdem İLTEN,
Metin DEMİRTAŞ**

Çelik payandalarla güçlendirilmiş Tokat Deveci Hanı'nın sismik analizi

Seismic analysis of Tokat Deveci Inn reinforced with steel buttresses 347-360

Murat ÇAVUŞ, Şahin SÖZEN

Liquid limit determination of various sand clay mixtures by Casagrande and fall cone test methods

Düşen koni ve Casagrande deneyleri ile çeşitli kum-kil karışımlarında likit limit hesaplaması 361-371

Eyyüb KARAKAN, Süleyman DEMİR

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Aktivite tanımlama için en etkin vücut bölgelerinin belirlenmesi

Determination of the most effective human body regions for activity recognition

372-381

Gökmen AŞÇIOĞLU, Yavuz ŞENOL

Analytical solutions to the advection-diffusion equation with the Atangana-Baleanu derivative over a finite domain

Sonlu bir bölge üzerinde Atangana-Baleanu türevli adveksiyon-difüzyon denkleminin analitik çözümler

382-395

Derya AVCI, Aylin YETİM

Kord bezi ile takviye edilmiş polyeester kompozitlerin kırılma özelliklerinin incelenmesi

Investigation of fracture properties of cord fabric reinforced polyester composites

396-400

İlyas KARTAL

Explicit relations for the modified degenerate Apostol-type polynomials

Modifiye dejenere Apostol-tipi polinomlar için kesin bağıntılar

401-412

Burak KURT

Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği

Methylene blue adsorptions and kinetics onto nano clay (halloysite) surface from aqueous solutions

413-424

Aydın TÜRKYILMAZ

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Sezgisel önermeler lojigi için semantikler

Semantics for intuitionistic propositional logic 425-436

Süleyman POLAT, Mehmet TERZİLER

The special gaps of Arf numerical semigroups with small multiplicity

Küçük katlılıklı Arf sayısal yarıgrupların özel boşlukları 437-459

Meral SÜER, Burak Yasin YALÇIN

Genişletilmiş modüler grubun $\bar{H}_{3,3}$ alt grubu ve Fibonacci sayıları

The subgroup $\bar{H}_{3,3}$ of extended modular group and Fibonacci numbers 460-466

Furkan BİROL, Özden KORUOĞLU, Bilal DEMİR

Conchoid curves and surfaces in Euclidean 3-Space

3-boyutlu Öklid uzayında Conchoid eğri ve yüzeyleri 467-481

Betül BULCA, S. Neslihan ORUÇ, Kadri ARSLAN

Bir rüzgar enerji santralindeki rüzgar türbinlerinin yerleşimlerinden kaynaklanan güç kayıplarının hesaplanması

Calculation of wake losses due to placements of wind turbines in a windfarm 482-494

Melike Sultan KARASU AŞNAZ, Bedri YÜKSEL

Agrega olarak mermer atığı kullanımının bitümlü sıcak karışımların nem hasarı üzerindeki etkisi

The effect of using waste marble as aggregate on moisture damage of hot mix asphalt 495-507

Murat OKUBAY, Baha Vural KÖK, Mustafa Sinan YARDIM, Mehmet YILMAZ

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Silisyum alaşımlı çeliklerde indüklenen anizotropinin manyetik domain yapısına göre incelenmesi

Investigation of induced anisotropy in silicon alloy cores based on magnetic domain structure 508-519

Taylan GÜNEŞ

Investigation of LEPS potential energy surface for the interaction of a Pt(111) surface with a hydrogen atom

Pt (111) yüzeyi ile hidrojen atomunun etkileşimi için LEPS potansiyel enerji yüzeyinin incelenmesi 520-532

Can Doğan VURDU

La2O3 takviyesinin ve mekanik alaşımlamanın basınçsız sinterlenmiş Al15Si2,5Cu0,5Mg kompozitlerinin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkisi

Effect of La2O3 reinforcement and mechanical alloying on the microstructural and mechanical properties of pressureless sintered Al15Si2.5Cu0.5Mg composites 533-545

Emre TEKOĞLU, Duygu AĞAOĞULLARI, Hasan GÖKÇE, M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

Ortalama farksal gelişim algoritması ile bilineer sistem kimliklendirme

Bilinear system identification with average differential evolution algorithm 546-560

Burhanettin DURMUŞ

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Derleme Makalesi / Review Article

Akıllı evler için sesli komut algılama yöntemleri

Voice command recognition methods for smart houses

561-568

Hüseyin GÜNEŞ, Sabri BİÇAKCI

Nano materyal içerikli katkıların yakıt özelliklerine ve motor performansına etkileri

Effect of additives including nano materials on fuel properties and engine performance

569-590

İsmet SEZER

Termoplastik matrisli karbon elyaf takviyeli kompozit malzemelerin kaynaklanmasında indüksiyonla ısıtmanın etkileri

Effects of induction heating in welding of carbon fiber reinforced thermoplastic composites

591-604

Öner Haşim OLGUN, Uğur ÇAVDAR

Synthesis and 3D crystal structure of new Ni(II)-ion-pair complex

Hulya KARA^{1,2*}

¹Department of Physics, Faculty of Art and Science, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

²Department of Physics, Faculty of Art and Science, Muğla Sıtkı Kocman University, Muğla, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 17.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 22.02.2018

Abstract

The new Ni(II) ion-pair complex, [BzTPP][Ni(dto)₂] [(dto)²⁻ = dithiooxalate and (BzTPP)⁺ = benzyltriphenylphosphonium] was synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction method. The crystal structure analysis indicates that complex crystallizes in the monoclinic space group P2₁/c and its asymmetric unit consists of discrete one [BzTPP]⁺ organic cation and one-half of [Ni(dto)₂]²⁻ complex anion. The nickel atom is four coordinate and square planar coordination geometry. In the crystal structure, the organic cations and inorganic anions are linked with the intermolecular C–H...O hydrogen bonds as well as C–H... π and π – π interactions which form 3D crystal structures and ensure the lattice stability.

Keywords: Ni(II) complex, crystal structure, dithiooxalate.

Yeni Ni(II) iyon-çifti kompleksinin sentezlenmesi ve 3D kristal yapısı

Özet

Yeni Ni(II) iyon-çifti kompleksi, [BzTPP][Ni(dto)₂] [(dto)²⁻ = ditioksalat ve (BzTPP)⁺ = benziltripenilfosfonyum] sentezlendi ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile karakterize edildi. Kristal yapı analizi kompleksin monoklinik uzay grubu P2₁/c'de kristallendiğini ve asimetric biriminde birbirinden ayrı olarak [BzTPP]⁺ organik katyonu ve [Ni(dto)₂]²⁻ kompleks anyonun yarısından oluştuğunu göstermektedir. Nikel atomu dört koordinatlıdır ve kare düzlem koordinasyon geometrisine sahiptir. Kristal yapıda, organik katyonlar ve inorganik anyonlar moleküller arası C–H...O hidrojen

* Hulya KARA, hkara@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-2032-8930>

bağlarıyla ve C–H··· π ve π – π etkileşimleriyle birbirlerine bağlanırlar, buda üç boyutlu kristal yapının oluşmasını ve kafes yapının kararlılığını sağlar.

Anahtar kelimeler: Ni(II) kompleksi, kristal yapı, ditiooksalat.

1. Introduction

Recently, the transition metal complexes with S donor ligands has attracted great interest among researchers since the applications of these complexes in catalysis, and bioinorganic chemistry [1–3]. One of these S donor ligands is the dithiooxalate dianion which is a multifunctional ligand which has unique coordination properties due to the presence of four donor atoms and the possibilities of charge delocalization on its atoms [4]. Besides that, Nickel(II) potassium-dithiooxalate, $K_2Ni(dto)_2$, complexes have been widely studied due to their highly delocalized extending system, extremely versatile set of structural properties and their various chemical and physical properties in catalysis, optics and magnetism [5,6]. We and others have previously reported some organic cations as counterions of $[M(dto)_2]^{2-}$ ($M = Cu, Ni, Fe, Pd$ or Pt ion) anions as well as the use of the $[M(dto)_2]^{2-}$ dianionic tecton as a hydrogen bond acceptor [7–9]. These organic cations tunes the stacking pattern and overlapping mode of the $[M(dto)_2]^{2-}$ anions and obtains some molecular materials with unusual magnetic properties [8,10].

In view of this wide interest, and as a part of our research on complexes of the dithiooxalate ligand, in this paper, a new Ni(II) ion-pair complex, $[BzTPP][Ni(dto)_2]$ was synthesized and the single crystal x-ray structure was described in terms of C–H···O hydrogen bonds as well as C–H··· π and π – π interactions observed in the crystal give rise to 3D structure. To the best of our knowledge, this Ni(II) ion-pair complex, $[BzTPP][Ni(dto)_2]$, is described here for the first time.

2. Experimental

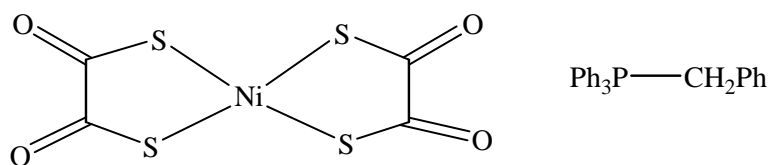
2.1. Materials and measurements

All chemical reagents and solvents were purchased from Aldrich and used without further purification. Elemental (C, H, N) analyses were run on a LECO, CHNS–932 analyzer with standard methods. Single crystal x-ray diffraction measurement was made on three-circle CCD diffractometers using graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at 273 K. The intensity data were integrated using the SAINT program [11]. Absorption, Lorentz and polarisation corrections were applied. The structures were solved by direct methods and refined using fullmatrix least-squares against F^2 using OLEX2 [12]. All non-hydrogen atoms were assigned anisotropic displacement parameters and refined without positional constraints. Hydrogen atoms were included in idealised positions with isotropic displacement parameters constrained to 1.2 times the U_{equiv} of their attached carbon atoms. Detail of the supramolecular π -interactions were calculated PLATON 1.17 program [13].

2.2. Synthesis of the complex

The salts $K_2[Ni(dto)_2]$ ($dto =$ dithiooxalate) was synthesized according to the published procedure [14]. The complex was prepared by combination of $K_2[Ni(dto)_2]$ and benzyltriphenylphosphonium chloride ($[BzTPP]Cl$) in 1:1 molar ratio in water (20 ml).

The red crystals that formed was filtered off, washed with distilled water and dried air. The schematic view of the complex is outlined in Scheme 1. Yield: 79.8 %. Anal. Calcd (%) for $C_{54}H_{44}NiO_4P_2S_4$: C, 64.48; H, 4.41; Found: C, 64.72; H, 4.44.



Scheme 1. The schematic view of complex.

3. Result and discussion

3.1. Description of the Single Crystal Structure

The crystal data and refinement parameters are given in Table 1, whereas selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) are listed in Table 2. Potential hydrogen Bonds (\AA , $^\circ$), short ring-interactions with Cg-Cg Distances and X-H...Cg (Pi-Ring) interactions are also given in Table 3. The molecular structure of **1** which crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ is depicted in Figure 1. The asymmetric unit of complex **1** consists of discrete one organic $[BzTPP]^+$ cation and one-half of $[Ni(dto)_2]^{2-}$ complex anion, with the nickel atom lying on a centre of symmetry. The coordination geometry about the nickel atom is four coordinate and square planar. All bond and angles are in good agreement with the literature data reported for various salts of $[Ni(dto)_2]^{2-}$ (Table 2) [2,4,5]. The $[Ni(dto)_2]^{2-}$ complex anion is almost planar and the dihedral angle between the strictly planar NiS_4 group and the $S_2C_2O_2$ ligand mean plane is 5.38° . This deviation is due to the C-H...O hydrogen bonds between three rings attached to P1 and the oxygen atoms O1 and O2 as well as the π - π interactions between the aromatic cations and the dithiooxalate groups (Table 3). In the crystal structure, the molecules are linked with intermolecular C-H...O hydrogen bonds which form 3D structure (Table 3, Fig. 2) as well as C-H... π and π - π interactions (Fig.3).

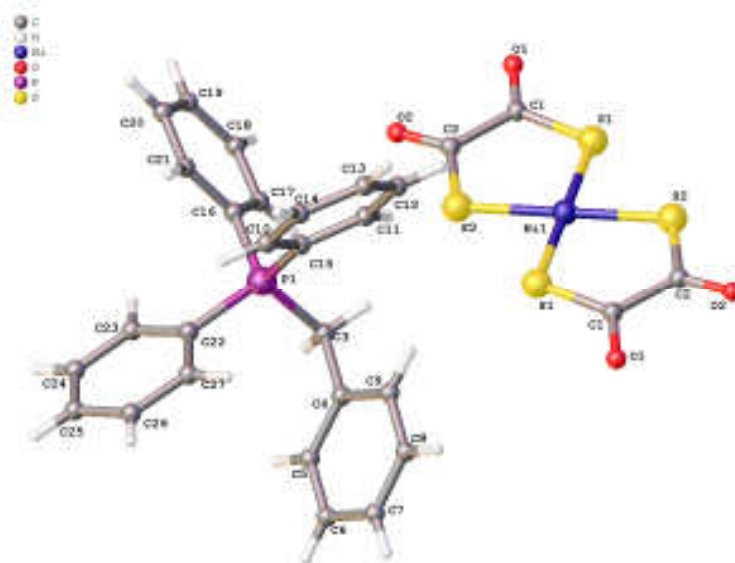


Figure 1. ORTEP plot showing the molecular structure of the complex.

Table 1. Crystal data and refinement parameters

CCDC No	1816848
Chemical formula	$C_2Ni_{0.5}O_2S_2 \cdot C_{25}H_{22}P$
M_r	502.89
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	273
a, b, c (Å)	8.8517 (18), 16.759 (3), 15.608 (3)
β (°)	96.50 (3)
V (Å ³)	2300.5 (8)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.72
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	7392, 4344, 3490
R_{int}	0.023
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.649
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.033, 0.073, 0.93
No. of reflections	4344
No. of parameters	295
No. of restraints	0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.56, -0.39

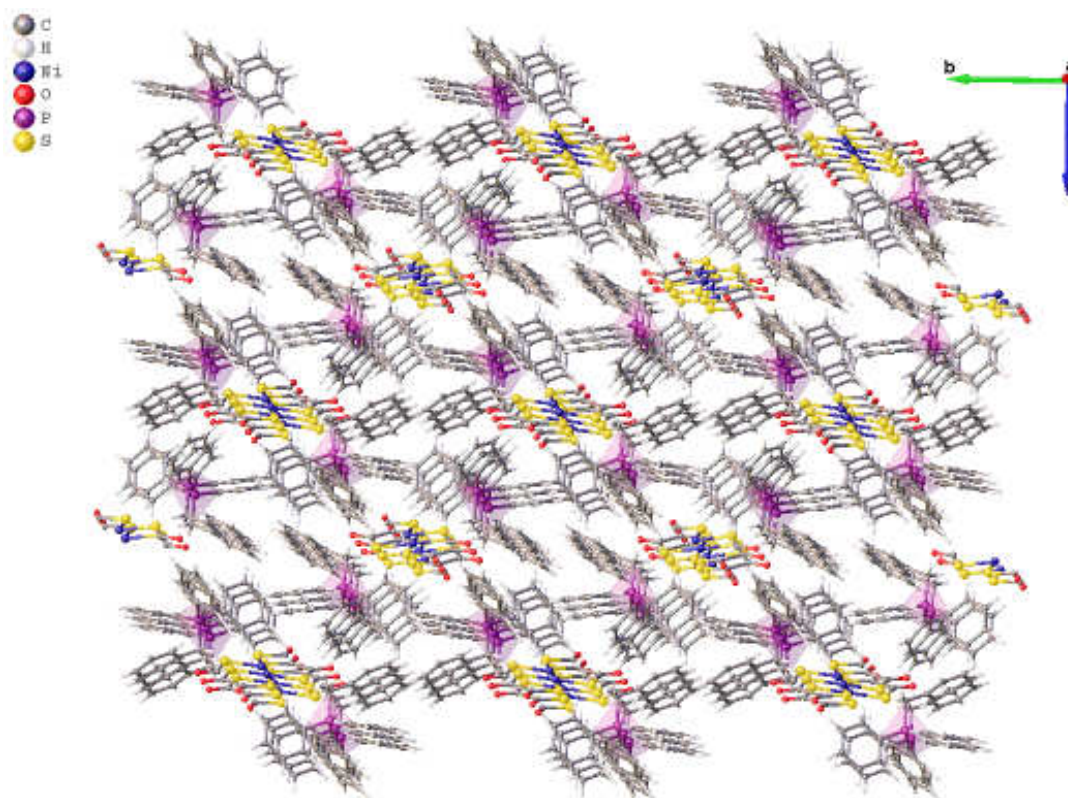


Figure 2. A view of 3D structure of complex.

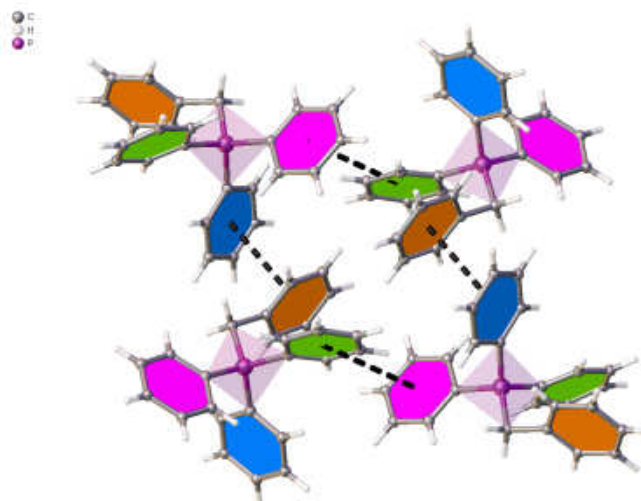

 Figure 3. A view of π - π interaction in the crystal structure.

 Table 2. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Ni1—S1	2.1712 (7)	O2—C2	1.224 (2)
Ni1—S2	2.1708 (8)	P1—C3	1.803 (2)
S1—C1	1.730 (2)	P1—C10	1.798 (2)
S2—C2	1.726 (2)	P1—C16	1.789 (2)
O1—C1	1.223 (3)	P1—C22	1.793 (2)
S1 ⁱ —Ni1—S1	180.0	C16—P1—C3	111.49 (10)
S2 ⁱ —Ni1—S1	92.00 (2)	C16—P1—C10	107.67 (9)
S2—Ni1—S1	88.00 (2)	C16—P1—C22	107.97 (10)
C1—S1—Ni1	106.42 (9)	C22—P1—C3	109.15 (10)
O1—C1—S1	124.08 (18)	C22—P1—C10	111.78 (10)
C10—P1—C3	108.81 (9)		
Ni1—S1—C1—O1	-172.91 (16)	P1—C10—C11—C12	179.20 (16)
Ni1—S1—C1—C2 ⁱ	8.76 (16)	P1—C10—C15—C14	-179.76 (16)
Ni1—S2—C2—O2	177.15 (16)	P1—C16—C17—C18	-179.85 (15)
Ni1—S2—C2—C1 ⁱ	-1.14 (16)	P1—C16—C21—C20	178.96 (15)
P1—C3—C4—C5	98.2 (2)	P1—C22—C23—C24	179.75 (18)
P1—C3—C4—C9	-82.5 (2)	P1—C22—C27—C26	179.46 (15)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z+2$.

 Table 3. Potential hydrogen Bonds (\AA , $^\circ$), short ring-interactions with Cg-Cg Distances and C-H...Cg (Pi-Ring) interactions.

D—H...A*	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symmetry Code
C3—H3A...O1	0.97	2.39	3.347(3)	168	-1+x,y,z
C15—H15...O2	0.93	2.31	3.163(3)	151	-x,1/2+y,3/2-z
C21—H21...O1	0.93	2.57	3.438(3)	155	-1+x,1/2-y,-1/2+z
C26—H26...Cg(3)	0.93	2.98	3.719(3)	138	-x,1/2+y,3/2-z
Cg(I)...Cg(J)					
Cg(1)...Cg(2)			3.776(1)		x,1/2-y,1/2+z
Cg(2)...Cg(1)			3.776(1)		x,1/2-y,-1/2+z
Cg(1)...Cg(4)			4.710(2)		x,y,z
Cg(3)...Cg(4)			4.945(2)		-x,1/2+y,3/2-z
Cg(4)...Cg(1)			4.712(2)		x,y,z

D: Donor, A: Acceptor, Cg(I): Plane number I (=ring number in () above), Cg(1): C4-C5-C6-C7-C8-C9, Cg(2): C10-C11-C12-C13-C14-C15, Cg(3): C16-C17-C18-C19-C20-C21, Cg(4): C22-C23-C24-C25-C26-C27.

4. Conclusion

A new Ni(II) ion-pair complex, [BzTPP][Ni(dto)₂] is discovered and characterized in the solid state. The asymmetric unit of complex **1** consists of discrete one organic [BzTPP]⁺ cation and one-half of [Ni(dto)₂]²⁻ complex anion. The [Ni(dto)₂]²⁻ complex anion is almost planar and the nickel atom is square planar geometry. In the crystal structure, there are an extended hydrogen bonds network of the type C–H···O between the hydrogen atoms of C3, C15 and C21 of the benzyltriphenylphosphonium cation and two oxygen atoms of the same dithiooxalate anion. The ions are also linked by means of strong C–H···π and π–π interactions (3.776 - 4.955 Å).

5. Supplementary data

Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; fax: +44 1223 336033) and are available free of charge on request, quoting the Deposition No. CCDC 1816848.

References

- [1] Wilkinson, G., Gillard, R.D., and McCleverty, J.A., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, New York, (1987).
- [2] Roman, P., Luque, A., Beitia, J.I. and Guzman-Miralles, C., Preparation, chemical characterization and structural studies of 3-aminopyridinium salts of dithiooxalate ligand complexes, [M(S₂C₂O₂)₂]²⁻ (M = Ni^{II}, Pd^{II} or Pt^{II}), **Polyhedron**, 11, 1883–1890, (1992).
- [3] Okazawa, A., Yoshida, J., Kida, N., Kashima, I., Murata, W., Enomoto, M. and Kojima, N., Study on spin configuration in photoresponsive iron mixed-valence complexes by Mössbauer spectroscopy, **Hyperfine Interact**, 226, 351–357, (2014).
- [4] Coucouvanis, D., Baenziger, N.C. and Johnson, S.M., Metal Complexes as Ligands. II. The Synthesis, Structure Determination, and Bonding Characteristics of Certain Tin(IV) Halide Adducts of the Nickel(II) and Palladium(II) Dithiooxalato Complexes, **Journal of the American Chemical Society**, 95, 3875–3886, (1973).
- [5] Hijazi, A., Kemmegne-Mbouguen, J.C., Floquet, S., Mayer, R., Marrot, J., Artero, V. and Cadot, E., Capture of the Complex [Ni(dto)₂]²⁻ (dto²⁻ = Dithiooxalato Ligand) in a Mo₁₂ Ring: Synthesis, Characterizations, and Application toward the Reduction of Protons, **Inorganic Chemistry**, 50, 9031–9038, (2011).
- [6] König, J., Kelling, A., Schilde, U. and Strauch, P., [μ₂-O,O',O'',O'''-Bis(1,2-dithiooxalato-S,S')nickel(II)]bis[-O,O'-bis(1,2-dithiooxalato-S,S')-nickel(II) pentaquaholmium(III)]hydrate, [Ho₂Ni₃(dto)₆(H₂O)₁₀], **Molbank**, M895, (2016).
- [7] Kara, H., Adams, C.J., Orpen, A.G. and Podesta, T.J., Pyridinium boronic acid salts in crystal synthesis, **New Journal of Chemistry**, 30, 1461–1469, (2006).
- [8] Kara, H., Adams, C.J., Schwarz, B. and Orpen, A.G., The use of [Fe(dithiooxalate)₂ (NO)]²⁻ as a tecton in crystal engineering, **Crystal**

- Engineering Communications**, 13, 5082–5087, (2011).
- [9] Adams, C.J., Crawford, P.C., Guy Orpen, A. and Podesta, T.J., Cation and anion diversity in $[M(\text{dithiooxalate})_2]^{2-}$ salts: structure robustness in crystal synthesis, **Dalton Transactions**, 4078–4092, (2006).
- [10] Ferrando-Soria, J., Vallejo, J., Castellano, M., Martínez-Lillo, J., Pardo, E., Cano, J., Castro, I., Lloret, F., Ruiz-García, R. and Julve, M., Molecular magnetism, *quo vadis?* A historical perspective from a coordination chemist viewpoint, **Coordination Chemistry Review**, 339, 17–103, (2017).
- [11] SMART, Copyright 1989–1999, Bruker AXS, Madison, WI, USA; SAINT, Bruker AXS, Madison, WI, USA.
- [12] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. and Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, **Journal of Applied Crystallography**, 42, 339–341, (2009).
- [13] Spek, A.L., Structure validation in chemical crystallography, **Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography**, 65, 148–155, (2009).
- [14] Gray, A.P., Platz, R.D., Henderson, T.R., Chang, T.C.P., Takahashi, K. and Dretchen, K.L., Approaches to protection against nerve agent poisoning. (Naphthylvinyl)pyridine derivatives as potential antidotes, **Journal of Medicinal Chemistry**, 31, 807–814, (1988).

Dönel yaylar ile mesnetlenmiş bir karbon nanotüpün yerel olmayan Timoshenko kiriş teorisine göre serbest titreşim analizi

Mustafa Özgür YAYLI*

Uludağ Üniversitesi Müh. Fak. İnşaat Müh. Böl., Görükle kampüsü, Bursa

Geliş Tarihi (Received Date): 24.11.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.09.2018

Özet

Bu çalışmada dönel yaylar ile mesnetlenmiş bir karbon nanotüpün değişik sınır şartları için çözümü incelenmiştir. Küçük boyut etkisini problemin çözümüne dahil etmek için yerel olmayan elastisite teorisi kullanılmış ve Timoshenko kiriş teorisinde uygulanan kabuller göz önünde tutulmuştur. Yatay yer değiştirme fonksiyonu olarak Fourier sinüs serisi seçilmiştir. Sınır koşullarında esneklik sağlanması bakımından bir matematiksel dönüşüm olarak adlandırılan Stoke dönüşümü yüksek mertebeden sınır koşullarına uygulanmıştır. Matematiksel hesaplardan sonra içinde yay sabitleri ve boyut parametresi de bulunan bir katsayılar matrisi elde edilmiştir. Bu katsayılar matrisinin öz değerleri serbest titreşim frekanslarını vermektedir. Söz konusu katsayılar matrisinin doğal titreşim frekanslarını bulabilme yeteneği bir çok matematiksel örnekte test edilmiş ve literatürde bulunan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Çözülen örneklerden titreşim frekanslarının dönel yay sabitlerine ve yerel olmayan parametreye bağlı olarak değiştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Karbon nanotüp; dönel yay; serbest titreşim; Stoke dönüşümü, Fourier sinüs serisi.

Free vibration analysis of a rotationally restrained carbon nanotube via nonlocal Timoshenko beam theory

Abstract

In this study an investigation has been performed for a carbon nanotube with rotationally restrained boundary conditions. In order to examine the small size effect, nonlocal elasticity with Timoshenko beam assumptions have been used to solve the problem. Lateral deflection function has been chosen as a Fourier sine series. Stoke

* Mustafa Özgür YAYLI, ozguryayli@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3778-3232>

transformation has been applied to the higher order boundary conditions. A coefficient matrix including nonlocal and spring parameters is derived after some mathematical calculations. The eigen values of this matrix gives the free vibration frequencies. The capabilities of present coefficient matrix has been tested through several numerical examples and compared the results available in the literature. From the solved samples, the vibration frequencies have been reached as a result of the change depending on the rotational spring constants and the non-local parameter.

Keywords: Carbon nanotube, rotational restraints, free vibration, Stoke transformation, Fourier sine series.

1. Giriş

Yapı ve makine sistemlerinin boyutları mikro veya nano ölçekte olduğunda; klasik elastisite teorisi gerekli olan statik ve dinamik analizler için yetersiz kalmaktadır. Boyut etkisinin göz önüne alınmak zorunda olduğu nano veya mikro ölçekli yapılarda daha hassas sonuçlar elde etmek için mutlaka yüksek mertebeden elastisite teorileri kullanmak gereklidir. Son yıllarda yüksek mertebeden elastisite teorileri küçük boyuttaki makina veya yapı parçalarının analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teorilerden bazıları (yerel olmayan elastisite teorisi) yapıyı zayıflatıcı etkilere sahipken bazıları ise yapıyı güçlendirici özelliklere sahiptir (değiştirilmiş gerilme çifti teorisi, gradyan elastisite teorisi). Literatürde bulunan ve araştırmacılar ilgisini çeken mikro ve makro boyutta ortaya çıkan farklılıklar günümüzde yoğun bir şekilde incelenmektedir. Chong ve Lam [1] epoksinin büyük ölçüde boyuta bağlı olduğunu gözlemlemiştir. McFarland ve Colton [2] nano ölçekte yaptığı çalışmalarda; klasik elastisite teorisi kullanmanın uygun olmadığını üzerinde durmuştur.

Öncelikli olarak nano boyuttaki malzemeler ile deney yapmak oldukça pahalı ve son derece zahmetlidir. Dolayısıyla teorik çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Teorik çalışmaların büyük çoğunluğu elbetteki deneysel çalışmaların yerini tutamaz ama büyük maliyetler gerektiren deneysel çalışmalara ışık tutabilir. Uygulamalı matematiği ve yüksek mertebeden elastisite teorilerini içeren bir çok teorik çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışmalar üç ana bölümde kategorilendirilebilir. Bunlar hibrit (atomik-sürekli) [3–5], sürekli [6–8] ve atomik [9,10] ortam mekanikleridir. Klasik elastisite teorisi çok fazla hesaplama zahmeti gerektirmemekle birlikte hibrit ve atomik yöntemler ile büyük ölçüde benzerlik taşımaktadır [11,12]. Son yıllarda bir çok yüksek mertebeden elastisite teorileri ön plana çıkmıştır bunlar gerilme çifti teorisi [13,14], yerel olmayan elastisite [15], yüzey elastisite [16] ve gradyan elastisite teorileridir [17]. Yang ve ark. [18] değiştirilmiş gerilme çifti teorisini geliştirmiştir. Bu teoriden sonra değiştirilmiş gerilme çifti elastisite teorisi ve gradyan elastisite teorileriyle; nano ve micro ölçekteki yapıların statik dinamik ve stabilite analizleri değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir [19-25].

Literatür taramasından görüleceği gibi çalışmaların çoğunda sınır koşulları rijit olarak alınmıştır. Bilindiği gibi rijit sınır koşulları sadece özel durumlarda söz konusudur ve uygulama aşamasında sınır koşullarının rijit olması çoğu zaman mümkün değildir. Hareket edebilir sınır koşullarıyla ilgili özellikle nano ölçekli yapılarda yapılan bilimsel çalışma sayısı oldukça azdır. Bu çalışmada Fourier serileri ve Stoke dönüşümü kullanılarak deforme olabilir sınır koşullarında nano ölçekteki bir Timoshenko kirişinin

yerel olmayan elastisite teorisine göre titreşim analizi yapılmıştır. İlerleyen bölümlerde deforme olabilir sınır koşullarını da kapsayan bir katsayılar matrisi elde edilmiştir. Bu katsayılar matrisinin öz değerleri titreşim frekanslarını vermektedir. Çalışma kapsamında elde edilmiş olan katsayılar matrisi özellikle sınır koşullarının değişiminde esneklik sağlamaktadır. Ayrıca literatürde sıklıkla bulunan rijit sınır koşullarına ait çözümler hesaplanacak determinantta bulunan yay sabitlerine özel değerler verilerek elde edilebilmektedir.

2. Teorik alt yapı

2.1 Problemin formülasyonu

Şekil 1’de gösterilmiş olan basit ve dönel yaylar ile mesnetlenmiş bir Timoshenko kirişini göz önüne alalım. Bu çalışmada boyut etkisini göstermek için Eringen [15] tarafından öne sürülen yerel olmayan elastisite teorisi kullanılacaktır. Yerel olmayan elastisite ve Timoshenko kiriş teorisine göre hareket denklemleri aşağıda verilmiştir [26].

$$EI \frac{d^2 \phi}{dx^2} - K_s GA \left(\phi + \frac{dy}{dx} \right) + I \rho \omega^2 \phi - \gamma^2 \left(\rho A \omega^2 \frac{dy}{dx} + I \rho \omega^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} \right) = 0 \quad (1)$$

$$K_s GA \left(\frac{d\phi}{dx} + \frac{d^2 y}{dx^2} \right) + A \rho \omega^2 y = 0 \quad (2)$$



Şekil 1. Basit ve dönel yaylar ile mesnetlenmiş bir Timoshenko nano kirişi.

burada; y düşey doğrultaki yer deyiştirmedir. ϕ enkesitin eğilmeden kaynaklanan eğimini temsil etmektedir. EI ise eğilme rijitliğini göstermektedir. G kayma modülü, A enkesit alanı, ω açısal frekans, I atalet moment, E elastisite modülü ve ρ kütle yoğunluğudur. K_s terimi ise Timoshenko kiriş teorisinde kullanılan düzeltme katsayısıdır ve doğrudan enkesit geometrisiyle ilgilidir. (1) denkleminin x 'e göre türevi alınır;

$$EI \frac{d^3 \phi}{dx^3} - K_s GA \left(\frac{d\phi}{dx} + \frac{d^2 y}{dx^2} \right) + I \rho \omega^2 \frac{d\phi}{dx} - \gamma^2 \left(\rho A \omega^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + I \rho \omega^2 \frac{d^3 \phi}{dx^3} \right) = 0 \quad (3)$$

bulunur. Bu çalışmada herhangi bir titreşim modu için yatay yer deyiştirme fonksiyonu ve eğim ifadesi aşağıdaki iki formülasyonla gösterilmiştir.

$$y(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \delta_0 & x = 0 \\ \delta_L & x = L \\ \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & 0 < x < L \end{array} \right\}. \quad (4)$$

$$\phi(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \vartheta_0 & x = 0 \\ \vartheta_L & x = L \\ \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & 0 < x < L \end{array} \right\}. \quad (5)$$

burada L karbon nanotüpün boyudur. (4) ve (5) denklemlerindeki Fourier sabitleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$C_n = \frac{2}{L} \int_0^L y(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad (6)$$

$$D_n = \frac{2}{L} \int_0^L \phi(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad (7)$$

2.2 Stoke dönüşümü

Bu alt bölümde; öncelikli olarak Stoke dönüşümünün nasıl gerçekleştirildiği hakkında teorik alt yapı gösterilecektir [27-30]. Timoshenko kiriş teorisinin yerel olmayan elastisitede hareket denklemini çözmek için bir çok çalışma mevcuttur. Ancak hareketli sınır koşullarını problemin çözümünde göstermek için bu çalışmada Stoke dönüşümü kullanılmıştır. (4) denklemi bir kez türetilirse;

$$y'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n C_n \cos(\alpha_n x) \quad (8)$$

bulunur. Burada α_n katsayısı aşağıdaki formdadır:

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{L}, \quad (9)$$

(8) denklemi Fourier kosinüs serisi gibi gösterilebilir.

$$y'(x) = \frac{f_0}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} f_n \cos(\alpha_n x), \quad (10)$$

(10) denklemindeki katsayılar aşağıda verilmiştir.

$$f_0 = \frac{2}{L} \int_0^L y'(x) dx = \frac{2}{L} [y(L) - y(0)], \quad (11)$$

$$f_n = \frac{2}{L} \int_0^L y'(x) \cos(\alpha_n x) dx \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (12)$$

Kısmi integrasyon uygulayarak aşağıdaki ifadeler elde edilebilir.

$$f_n = \frac{2}{L} [y(x) \cos(\alpha_n x)]_0^L + \frac{2}{L} \left[\alpha_n \int_0^L y(x) \sin(\alpha_n x) dx \right], \quad (13)$$

$$f_n = \frac{2}{L} [(-1)^n y(L) - y(0)] + \alpha_n C_n, \quad (14)$$

ve sonuç olarak birinci türev sınır koşulları ayrıklaştırılmış halde aşağıdaki gibi bulunur.

$$\frac{dy(x)}{dx} = \frac{\delta_L - \delta_0}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\alpha_n x) \left(\frac{2((-1)^n \delta_L - \delta_0)}{L} + \alpha_n C_n \right) \quad (15)$$

Yukarıda özetlenmiş olan matematiksel yöntem Stoke dönüşümü olarak ifade edilir. Benzer şekilde yüksek mertebeden türevler Stoke dönüşümü uygulanarak aşağıdaki gibi kolaylıkla bulunabilir.

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} = - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin(\alpha_n x) \left(\frac{2((-1)^k \delta_L - \delta_0)}{L} + \alpha_n C_n \right) \quad (16)$$

$$\frac{d^3 y(x)}{dx^3} = \frac{\delta_L - \delta_0}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\alpha_n x) \left(\frac{2((-1)^n \delta_L - \delta_0)}{L} - \alpha_n^2 \left(\frac{2((-1)^n \delta_L - \delta_0)}{L} + \alpha_n C_n \right) \right) \quad (17)$$

$$\frac{d^4 y(x)}{dx^4} = - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin(\alpha_n x) \left(\frac{2((-1)^n \delta_L - \delta_0)}{L} - \alpha_n^2 \left(\frac{2((-1)^n \delta_L - \delta_0)}{L} + \alpha_n C_n \right) \right) \quad (18)$$

Benzer şekilde Stoke dönüşümü uygulanarak; (5) denkleminde verilmiş olan Fourier kosinüs serisi de sınırlar için ayrıklaştırılabilir.

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n D_n \sin(\alpha_n x) \quad (19)$$

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{\mathcal{G}'_L - \mathcal{G}'_0}{L} - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(\alpha_n x) \left(\frac{2((-1)^n \mathcal{G}'_L - \mathcal{G}'_0)}{L} - \alpha_n^2 D_n \right), \quad (20)$$

$$\frac{d^3 \phi(x)}{dx^3} = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin(\alpha_n x) \left(\frac{2(\mathcal{G}'_0 - (-1)^n \mathcal{G}'_L)}{L} + \alpha_n^2 D_n \right) \quad (21)$$

2.3 Fourier katsayılarının bulunması

(16), (17), (18), (19), (20) ve (21) denklemleri (2) ve (3) denklemlerinde yerlerine yazılırsa, C_n, D_n katsayıları aşağıdaki gibi bulunur.

$$C_n = \frac{2GK_s \alpha_n \Gamma_1 (\vartheta'_0 - (-1)^{1+n} \vartheta'_L)}{L(GK_s (-A\rho\omega^2 + \alpha_n^4 \Gamma_1) + \rho\omega^2 (I\rho\omega^2 + \alpha_n^2 \Gamma_2))} \quad (22)$$

$$D_n = \frac{2(\rho\omega^2 - GK_s \alpha_n^2) \Gamma_1 (\vartheta'_0 + (-1)^{1+n} \vartheta'_L)}{L\rho\omega^2 (I\rho\omega^2 - \alpha_n^2 \Gamma_1) + GLK_s (\alpha_n^4 \Gamma_1 - \rho\omega^2 \Gamma_3)} \quad (23)$$

burada;

$$\Gamma_1 = EI - \gamma^2 I \rho \omega^2 \quad (24)$$

$$\Gamma_2 = -EI + \gamma^2 I \rho \omega^2 - G(A\gamma^2 + I)K_s \quad (25)$$

$$\Gamma_3 = A + (A\gamma^2 + I)\alpha_n^2 \quad (26)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

2.4 Timoshenko kiriş teorisinde yerel olmayan sınır koşulları

Şekil 1' deki Timoshenko kiriş teorisinde yerel olmayan sınır koşulları [26] dönele yayları da içerecek şekilde aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\theta_0 \frac{d\varphi(x)}{dx} = EI \vartheta'_0 - \gamma^2 (\rho A \omega^2 y + \rho I \omega^2 \vartheta'_0), \quad (27)$$

$$y = 0, \quad x = 0, \quad (28)$$

$$\theta_L \frac{d\varphi(x)}{dx} = EI \vartheta'_L - \gamma^2 (\rho A \omega^2 y + \rho I \omega^2 \vartheta'_L), \quad (29)$$

$$y = 0, \quad x = L, \quad (30)$$

burada θ_0 ve θ_L sırasıyla sınırlardaki dönele yay sabitleridir. (19), (13), (22), (23) ve (17) denklemleri (27)-(30) denklemlerinde yerlerine yazılırsa aşağıdaki iki denklem takımı bulunur.

$$(-\Lambda_1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_0 \Lambda_1 \Lambda_2}{\Lambda_3 + \Lambda_4}) \vartheta'_0 + (\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_0 \Lambda_1 \Lambda_2 (-1)^{1+n}}{\Lambda_3 + \Lambda_4}) \vartheta'_L = 0 \quad (31)$$

$$(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_L \Lambda_1 \Lambda_2 (-1)^{1+n}}{\Lambda_3 + \Lambda_4}) \vartheta'_0 + (-\Lambda_1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_L \Lambda_1 \Lambda_2}{\Lambda_3 + \Lambda_4}) \vartheta'_L = 0 \quad (32)$$

burada;

$$\Lambda_1 = EI - \gamma^2 I \rho \omega^2 \quad (33)$$

$$\Lambda_2 = L^2 \rho \omega^2 - Gn^2 \pi^2 K_s \quad (34)$$

$$\Lambda_3 = L^2 \rho \omega^2 (-E I n^2 \pi^2 + (L^2 + n^2 \pi^2 \gamma^2) I \rho \omega^2) \quad (35)$$

$$\Lambda_4 = G (B n^4 \pi^4 - (L^2 + n^2 \pi^2 \gamma^2) \times (A L^2 + n^2 \pi^2 I) \rho \omega^2) K_s \quad (36)$$

şeklinde gösterilmiştir. (31) ve (32) denklemleri matris formunda aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} \\ \chi_{21} & \chi_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{G}'_0 \\ \mathcal{G}'_L \end{bmatrix} = 0, \quad (37)$$

burada;

$$\chi_{11} = -\Lambda_1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_0 \Lambda_1 \Lambda_2}{\Lambda_3 + \Lambda_4} \quad (38)$$

$$\chi_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_0 \Lambda_1 \Lambda_2 (-1)^{1+n}}{\Lambda_3 + \Lambda_4}, \quad (39)$$

$$\chi_{21} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_L \Lambda_1 \Lambda_2 (-1)^{1+n}}{\Lambda_3 + \Lambda_4}, \quad (40)$$

$$\chi_{22} = -\Lambda_1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L\theta_L \Lambda_1 \Lambda_2}{\Lambda_3 + \Lambda_4}, \quad (41)$$

şeklinde ifade edilmiştir. (37) denklemindeki katsayılar matrisinin özdeğerleri determinantın sıfıra eşitlenmesiyle bulunur;

$$\det |\chi_{ij}| = 0 \quad (i, j = 1, 2). \quad (42)$$

(42) denkleminde elde edilecek karakteristik denklemin kökleri θ_0 ve θ_L parametrelerinin çeşitli değerleri için bulunabilir. Bulunacak özdeğerler Timoshenko kiriş teorisine göre yerel olmayan kirişlerin serbest titreşim frekansları olacaktır. θ_0 ve θ_L parametrelerine sonsuz büyük değerler verilirse ankastre mesnetli nanotüplerin frekansları bulunur. θ_0 ve θ_L parametreleri sıfır olursa basit mesnetli nanotüplerin frekansları elde edilir. Görüldüğü gibi kurulan formülasyonla çeşitli sınır şartlarındaki nanotüplerin frekansları kolaylıkla bulunabilmektedir.

3. Sayısal sonuçlar

Bu bölümde önceki kısımlarda elde edilmiş olan formülasyonlar uygulanarak çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca dönel yay sabitlerine özel değerler vermek suretiyle klasik sınır koşulları için de sonuçlar elde edilebilir. Örnek olarak yay sabitleri ($\theta_0 = 0, \theta_L = 0$) alınır, (42) denkleminin basit mesnetli karbon nanotüplerin çözümü için kullanılabilir. Benzer şekilde yay sabitleri ($\theta_0 = \infty, \theta_L = \infty$) olarak yazılırsa; iki tarafı ankastre karbon nanotüpün açısal frekansları bulunabilir.

3.1 Sayısal örnekler

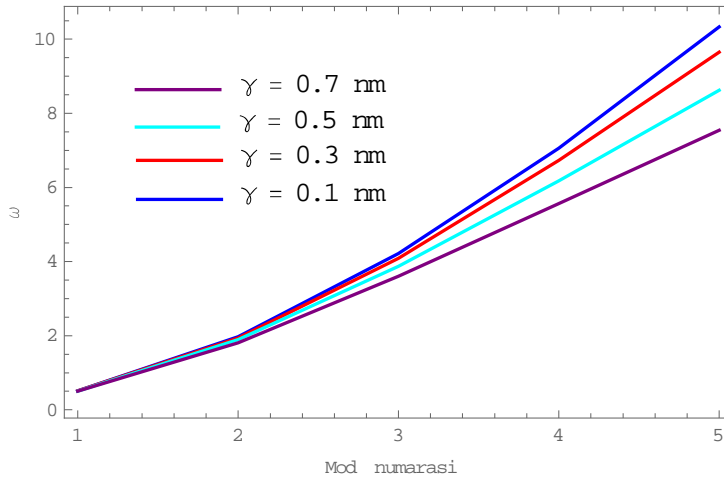
Bu alt bölümde çeşitli sayısal örnekler; kurulan formülasyonla çözülmüştür. Sayısal analizlerde $E = 1$ TPa, $K_s = 9/10$ olarak alınmıştır. Literatürle uyumlu olarak, $\rho = 2.3$ g cm³ alınmıştır [26]. Karbon nanotüpün çap ve uzunluk oranı $d/L = 1/10$ seçilmiştir.

Çözülmüş olan örneklerin tamamında $\theta_0 = \theta_L = 0.01$ nN/nm alınmıştır. Çeşitli yerel olmayan parametreler için çözümler bulunarak Şekil 2 'de gösterilmiştir. Bu örnekten yerel olmayan etkilerin yüksek modlarda daha ön plana çıktığı gözlenmiştir. Söz konusu sonuçlar literatür ile uyumludur.

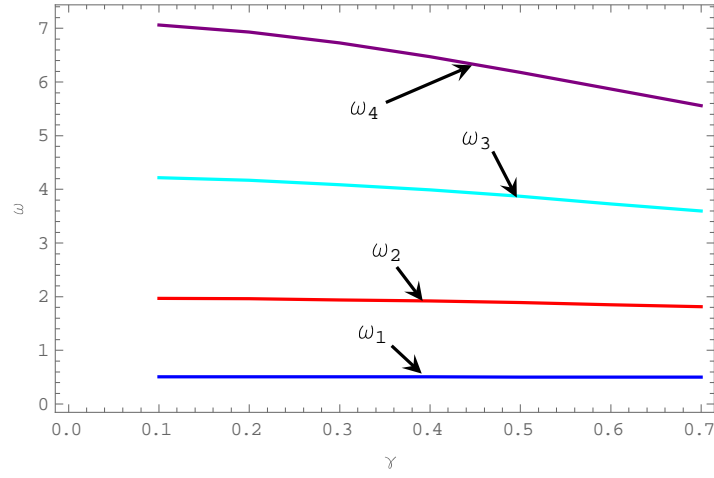
(42) denkleminde görüleceği gibi determinantı oluşturan elemanlar sonsuz serilerden oluşmaktadır ve serilerde kullanılacak terim sayısının seçilmesi büyük önem arz etmektedir. İkinci örnekte çeşitli terim sayıları kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4-5' te şematik olarak sunulmuştur. Söz konusu sayısal çalışmada farklı terim sayılarıyla (42) denkleminde verilmiş olan determinant hesaplanmış ve ilk iki mod için grafiksel olarak karşılaştırma yapılmıştır. Bu örnekte sabit yerel olmayan parametre değeri için düşey yer değiştirme fonksiyonları ilk iki mod için çizdirilmiş ve kullanılacak terim sayısı test edilmiştir. Şekil 4-5' ten görüldüğü gibi ilk 50 terimin kullanılması her iki mod için de yeterlidir ve yeterli hassasiyete sahiptir. Bu aşamadan sonra terim sayısının artırılması sadece hesaplama zahmeti getirecektir.

Son örnekte farklı yerel olmayan parametrelerin ilk dört mod üzerindeki etkileri tartışılmıştır. İlk dört mod için düşey yer değiştirme fonksiyonları elde edilerek Şekil 6-9 da grafiksel olarak verilmiştir. Bu grafiklerden yüksek modlarda yerel olmayan etkilerin ön plana çıktığı ve belirginleştiği gözlenmiştir. Problemi klasik elastisite teorisine göre çözmek için küçük boyut etkisini göz önüne alan yüksek mertebeden elastisite teorilerinin kullanılmasının zorunlu olduğu söz konusu şekillerden ortaya çıkmaktadır. Özellikle yüksek modlarda klasik elastisite teorisi oldukça hatalı sonuçlar vermektedir. Benzer şekilde farklı yay sabitleri için yerel olmayan etkilerin katkıları incelenmiştir ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Literatürden bilindiği gibi yerel olmayan etkilerin yüksek modlarda daha ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada yapılan çözümlerde de yerel olmayan parametrenin yüksek modlara etkisi daha fazladır. Aşağıdaki şekillerden görüldüğü gibi terim sayısının belli bir değerinden sonra titreşim frekansları aynı değerde kalmaktadır. Terim sayısı için sonsuz bir değer alındığında çözümler kapalı olacaktır. Çözümlerin yapılması için Fortran programlama dilinde bir program yazılmış ve sayısal veriler problemde kullanılan parametrelerin çeşitli değerlerine göre elde edilmiştir.

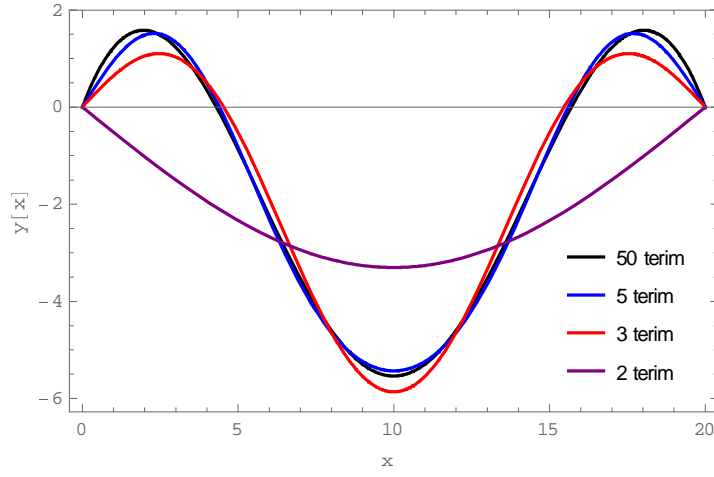
Literatürde bulunan çalışmaları bir çoğunda sınır koşulları olarak ya basit mesnetli Timoshenko kirişleri kullanılmış veya rijit sınır koşullarına sahip çubuklar tercih edilmiştir [31,32]. Sınır koşullarının rijit seçilmesinin temel nedeni analitik çözüm için gerekli olan fonksiyonların kolay önerilebilir olmasıdır. Ancak gerçek fiziksel nesnelere bulunan sınır koşulları hiç bir zaman rijit olmayacaktır. Bu çalışmada gerçek fiziksel bir problem çözmek için rijit olmayan sınır koşulları tercih edilmiştir.



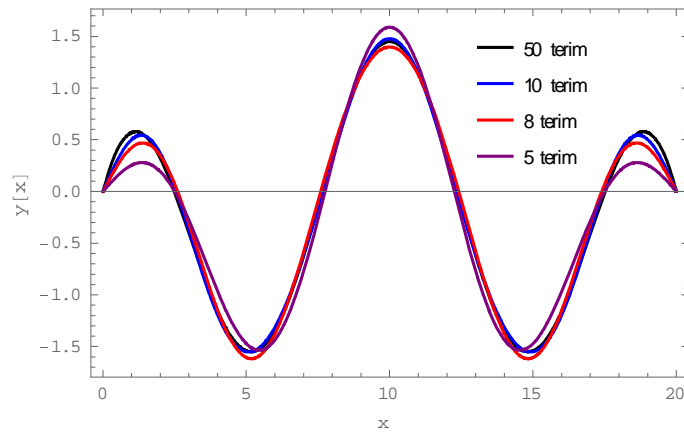
Şekil 2. Farklı modlara ait açısal frekansların farklı yerel olmayan parametre değerleri için değişimi.



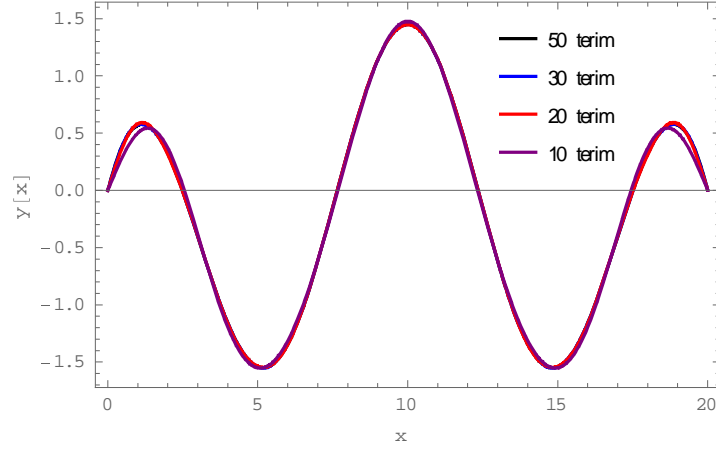
Şekil 3. İlk dört açılal frekansın yerel olmayan parametreye bağlı değişimi.



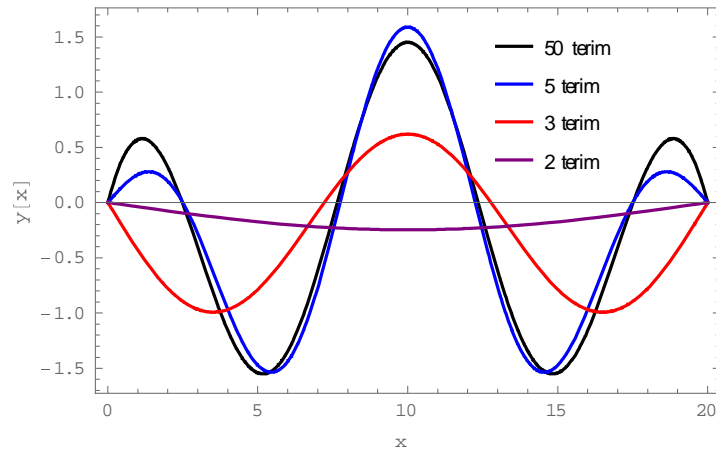
Şekil 4.a. Birinci mod için farklı terim sayıları ile bulunmuş olan sonuçlar (2,3,5 ve 50 terim).



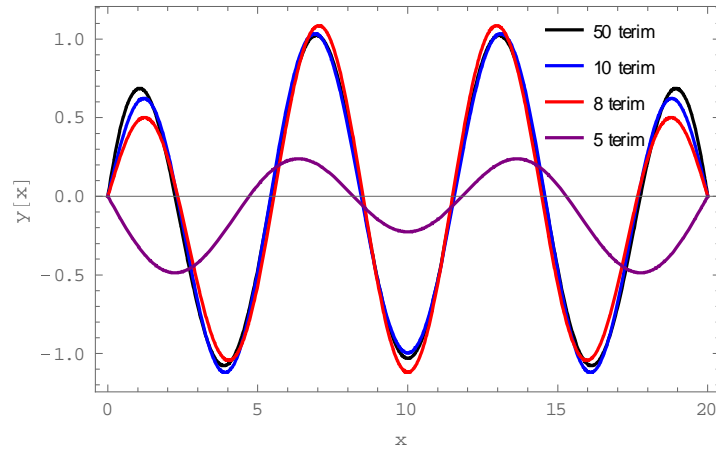
Şekil 4.b. Birinci mod için farklı terim sayıları ile bulunmuş olan sonuçlar (5, 8, 10 ve 50 terim).



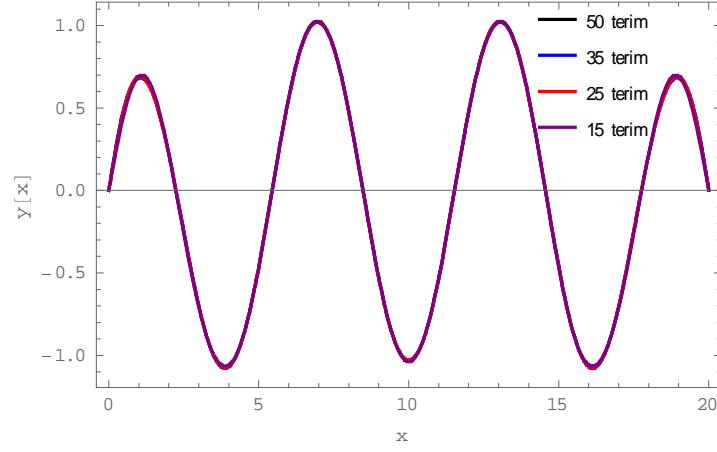
Şekil 4.c. Birinci mod için farklı terim sayılarıyla bulunmuş olan sonuçlar (10, 20, 30 ve 50 terim).



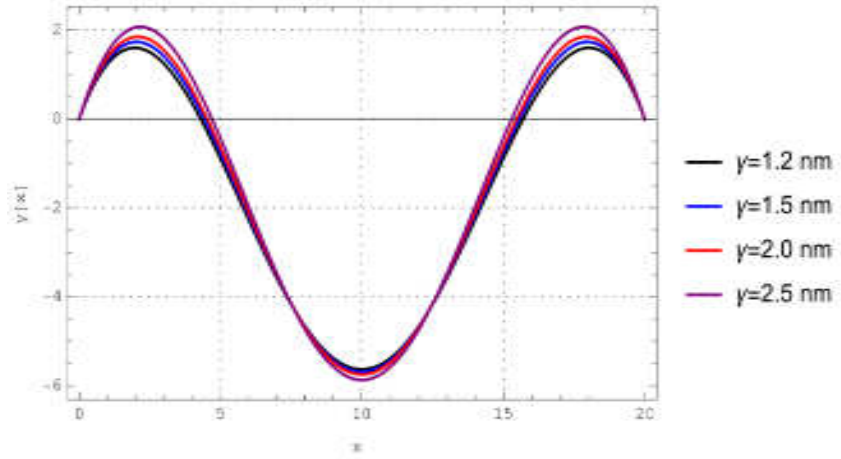
Şekil 5a. İkinci mod için farklı terim sayılarıyla bulunmuş olan sonuçlar (2,3,5 ve 50 terim).



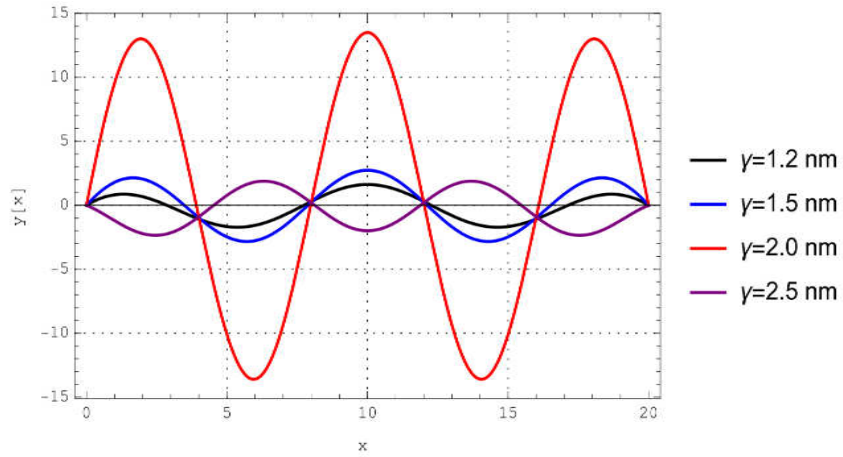
Şekil 5b. İkinci mod için farklı terim sayılarıyla bulunmuş olan sonuçlar (5,8,10 ve 50 terim).



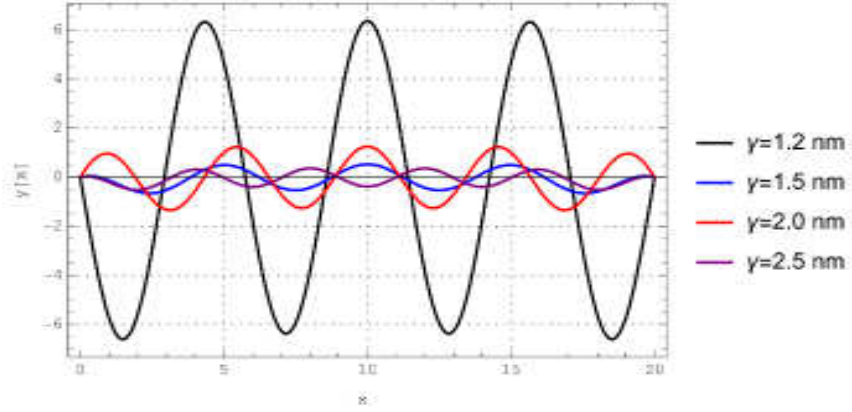
Şekil 5c. İkinci mod için farklı terim sayılarıyla bulunmuş olan sonuçlar (15, 25, 35 ve 50 terim).



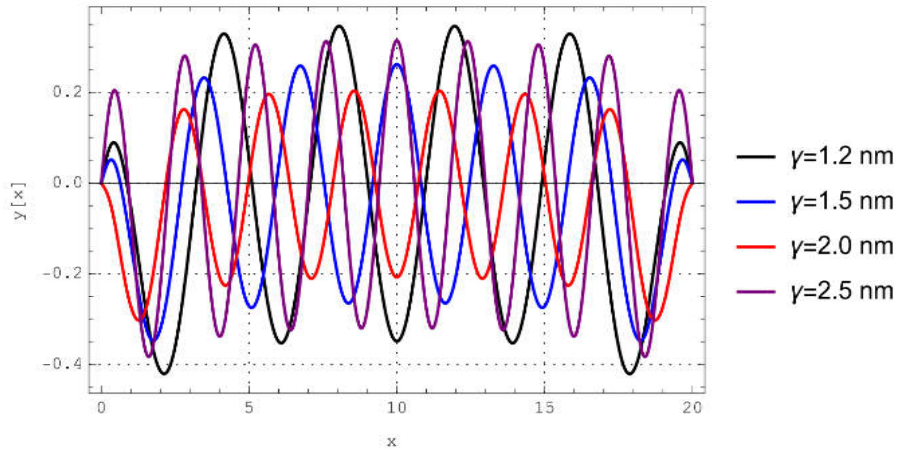
Şekil.6. Farklı yerel olmayan parametrelerin birinci moda etkisi.



Şekil 7. Farklı yerel olmayan parametrelerin ikinci moda etkisi.



Şekil.8. Farklı yerel olmayan parametrelerin üçüncü moda etkisi.



Şekil.9. Farklı yerel olmayan parametrelerin dördüncü moda etkisi.

4. Sonuçlar

Basit ve dönel yaylar ile mesnetlenmiş Timoshenko kirişlerinin yerel olmayan elastisite teorisine göre titreşim analizleri incelenmiştir. Yatay yer değiştirme ve eğim fonksiyonu olarak sırasıyla Fourier sinus ve kosinüs serileri seçilmiştir. Bu serilere Stoke dönüşümleri uygulanmış ve problemi yöneten denklemlerde yerlerine yazılmıştır. Bu şekilde Fourier katsayıları elde edilmiştir. Bulunmuş olan katsayılar yüksek mertebeden sınır koşullarında yerlerine yazılarak katsayılar matrisi elde edilmiştir. Bu katsayılar matrisinin öz değerleri titreşim frekanslarını vermektedir. Bulunan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Bulunan katsayılar matrisi farklı sınır koşulları için titreşim frekanslarını vermektedir.
- Klasik yöntemlerde olduğu gibi her defasında yeni sınır koşulu yazılarak yeni denklem çözmeye ihtiyaç duyulmadan doğrudan sonuca gidilmektedir.
- Titreşim davranışının yay sabitlerine bağlı olduğu gösterilmiştir.
- Boyut etkisi sert yaylarda daha fazla ortaya çıkmaktadır.
- Bu metodla herhangi bir zamandaki yatay deplasman doğrudan bulunabilecektir
- Kullanılan terim sayısı arttıkça bulunan sonuçlar birbirine çok yaklaşmaktadır ve bu da kullanılan yöntemin doğruluğunu ispatlamaktadır.

- Yüksek modlarda daha fazla terim kullanmanın gerekli olduğu şekiller ile gösterilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Chong, A.C.M., Lam, D C C., Strain gradient plasticity effect in indentation hardness of polymers, **Journal of Materials Research**, 14, 4103-4110, (1999).
- [2] McFarland, A.W., Colton, J.S., Role of material microstructure in plate stiffness with relevance to micro cantilever sensors, **Journal of Micromechanics Microengineering**, 15, 1060-1067, (2005).
- [3] Bodily, B.H., Sun, C.T., Structural and equivalent continuum properties of single-walled carbon nanotubes, **International Journal of Materials and Product Technology**, 18(4-6), 381-397, (2003).
- [4] Li, C., Chou, T.W., A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes, **International Journal of Solids and Structures**, 40(10), 2487-2499, (2003) .
- [5] Li, C., Chou, T.W., Single-walled carbon nanotubes as ultrahigh frequency nanomechanical resonators, **Physical Review B**, 68(7), 073405, (2003).
- [6] Aydogdu, M., Axial vibration of the nanorods with the nonlocal continuum rod model, **Physica E**, 41, 5, 861-864, (2009).
- [7] Pradhan, S.C., Phadikar, J. K., Small scale effect on vibration of embedded multilayered graphene sheets based on nonlocal continuum models, **Physics Letters A**, 373, 11, 1062- 1069, (2009).
- [8] Reddy, J.N., Pang, S.D., Nonlocal continuum theories of beams for the analysis of carbon nanotubes, **Journal of Applied Physics**, 103, 2, 023511, (2008).
- [9] Ball, P., Roll up for the revolution, **Nature**, 414, 6860, 142-144, (2001).
- [10] Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., de Heer, W.A., Carbon nanotubes-the route toward applications, **Science**, 297, 5582, 787-792, (2002).
- [11] Wang, C.M., Tan, V.B C., Zhang, Y.Y., Timoshenko beam model for vibration analysis of multi-walled carbon nanotubes, **Journal of Sound and Vibration**, 294, 4, 1060-1072, (2006).
- [12] Wang, Q., Vardan, V. K., Characteristics of carbon nanotubes, **International Journal of Solids and Structures**, 43, 254-265, (2005).
- [13] Toupin, R.A., Elastic materials with couple-stresses, **Archieve of Rational Mechanics and Analysis**, 11, 385-414, (1962).
- [14] Mindlin, R.D., Tiersten, H.F., Effects of couple-stresses in linear elasticity, **Archieve of Rational Mechanics and Analysis**, 11, 415-448, (1962).
- [15] Eringen, A.C., Nonlocal polar elastic continua, **International Journal of Engineering Science**,. 10, 1-16, (1972).
- [16] Gurtin, M. E., Weissmuller, J. Larche, F., The general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium, **Philosophical Magazine**, 78, 1093-1109, (1998).
- [17] Aifantis, E.C., Strain gradient interpretation of size effects. **International Journal of Fracture**, 95, 1-4, (1999).
- [18] Yang, F., Chong, A.C.M., Lam, D.C., Tong, P., Couple stress based strain gradient theory for elasticity. **International Journal of Solids and Structures**. 39 2731-2743, (2002).

- [19] Park, S.K., Gao, X.L., Bernoulli-Euler beam model based on a modified couple stress theory, **Journal Micromechanics Microengineering** 16, 2355–2359, (2006).
- [20] Ma, H.M., Gao, X.L., Reddy, J.N., A microstructure-dependent Timoshenko beam model based on a modified couple stress theory, **Journal of the Mechanics and Physics of Solids** 56, 3379–3391, (2008).
- [21] Simsek, M., Dynamic analysis of an embedded microbeam carrying a moving microparticle based on the modified couple stress theory. **International Journal of Engineering and Science**. 48, 1721–1732, (2010).
- [22] Akgoz, B., Civalek, O., Strain gradient elasticity and modified couple stress models for buckling analysis of axially loaded micro-scaled beams. **International Journal of Engineering Science**. 49, 11, 1268-1280, (2011).
- [23] Kahrobaiyan, M.H., Asghari, M., Rahaeifard, M., Ahmadian M. T., A nonlinear strain gradient beam formulation. **International Journal of Engineering Science**, 49, 1256–1267, (2011).
- [24] Artan, R., Tepe, A., Nonlocal effects in curved single-walled carbon nanotubes, **Mechanics of Advanced Materials and Structures**, 18, 347–351, (2011).
- [25] Xu, L.Z., Jia, X.L., Electromechanical dynamics for micro beams. **International Journal of Structural Stability and Dynamics**, 6(2), 233–251, (2006).
- [26] Wang, C.M., Zhang, Y.Y., He, X.Q., Vibration of nonlocal Timoshenko beams. **Nanotechnology**.18, 10, 105401. (2007).
- [27] Yayli, M.Ö., An analytical solution for free vibrations of a cantilever nanobeam with a spring mass system, **Int J Eng Appl Sci**, 7(4), 10-18, (2016).
- [28] Yayli, M.Ö., Buckling analysis of a rotationally restrained single walled carbon nanotube. **Acta Physica Polonica A**. 127(3), 678-683, (2015).
- [29] Yayli, M.Ö., A compact analytical method for vibration analysis of single-walled carbon nanotubes with restrained boundary conditions, **Journal of Vibration and Control**. 22, 10, 2542-2555, (2016).
- [30] Yayli, M.Ö., Buckling analysis of a cantilever single-walled carbon nanotube embedded in an elastic medium with an attached spring, **Micro & Nano Letters**. 12, 4, 255-259, (2017) .
- [31] Benzair, A., Tounsi, A., Besseghier, A., Heireche, H., Moulay, N., Boumia, L. The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 41(22), 225404 (2008).
- [32] Ke, L.L., Yang, J., Kitipornchai, Nonlinear free vibration of functionally graded carbon nanotube-reinforced composite beams, **Composite Structures**, 92(3), 676-683, (2010).

Güneş pilleri için ZnO'nun yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi: Ab-initio çalışması

Cihan KÜRKÇÜ^{1, *}, Ziya MERDAN²

¹Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kırşehir

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara

Geliş Tarihi (Received Date): 11.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 13.04.2018

Özet

ZnO bileşiğinin kristal yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile geliştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) kullanılarak yüksek hidrostatik basınç altında 100 GPa'ya kadar çalışıldı. Çevre koşullarında ZnO, uzay grubu $P6_3mc$ olan wurtzite (B4) tipi yapıda kristalleşir. Bu yapı üzerine artan basınç uygulandığında, ZnO'nun B4 yapısı uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl (B1) tipi yapıya dönüşmüştür. Bu çalışmada elde edilen faz geçişinin deneysel sonuçlarla uyumunu araştırmak için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar sonucu faz değişiminin 9 GPa civarında gerçekleştiği sonucuna varıldı. Bu sonucun literatür ile uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca ZnO'nun elektronik özellikleri de incelendi. B4 ve B1 yapıları için band aralıkları sırası ile 0.7 eV ve 1.95 eV olarak elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Yapısal faz geçişi, DFT, ab-initio moleküler dinamik, güneş pili.

Investigation of structural and electronic properties of ZnO for solar cells: An ab-initio study

Abstract

The crystal structure of the ZnO compound was studied up to 100 GPa under high hydrostatic pressure using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA). Under ambient conditions, ZnO crystallizes in wurtzite (B4) type structure with space group $P6_3mc$. When increased pressure is applied to this structure, the B4 structure of ZnO is transformed into the NaCl (B1) type structure, which is the space group $Fm\bar{3}m$. Total energy and enthalpy calculations were carried

* Cihan KÜRKÇÜ, ckurkcu@ahievran.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3597-1950>
Ziya MERDAN, ziyamerdan@gazi.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-6255-4242>

out to investigate the phase transition obtained in this study with experimental results. These calculations are the result of a phase change of around 9 GPa. This result was found to be in accordance with the literature. The electronic properties of ZnO have also been studied. B4 and B1 band gaps were 0.7 eV and 1.95 eV, respectively.

Keywords: Structural phase transition, DFT, ab-initio molecular dynamics, solar cell.

1. Giriş

Çeşitli alanlardaki teknolojik öneminden dolayı (fotovoltaik, piezoelektrik yüzey akustik dalga cihazları, varistör, optik dalga kılavuzları, gaz sensörleri, seramik vb.) ZnO'nun özellikleri, son yıllarda, birçok deneysel ve teorik çalışmaya konu olmuştur [1-13]. Fotovoltaiklerde, ZnO filmleri, bakır indiyum-diselenid [14] veya amorf silikondan [15] oluşan ince film güneş pillerinde n-tipi iletken cam olarak kullanılırlar. Yeni nesil güneş pilleri için düşük maliyetli bir materyaldir. Aynı zamanda ZnO'nun yüksek basınç davranışı teorik olarak da ilgi çekmeyi başarmıştır [8, 16-18]. Temel malzeme fiziğinin yanı sıra Jeofizik alanında da ZnO'nun yüksek basınç davranışı üzerine devam eden bir ilgi vardır. [2]

ZnO'da basınca bağlı faz geçişi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, ZnO'nun B4 fazının yaklaşık 10 GPa'da B1 fazına dönüştüğünü ortaya koymuştur [19] ve daha sonra bu dönüşüm Jamieson [20] ve Yu ve ark. [21] tarafından doğrulanmıştır. Desgreniers, B4 → B1 geçişi için geçiş basıncının (Pt) 9.1 ± 0.2 GPa olduğunu ve hacimde % 16.7'lik bir çöküşün olduğunu bildirdi [3]. Enerji Dağılımlı X-ışınları Kırınımı (EDX) çalışmaları ise B4 → B1 geçişinin oda sıcaklığında yaklaşık 9.8 GPa'da meydana geldiğini göstermiştir [22, 23]. Buna ek olarak, ZnO'nun özellikleri son yıllarda çeşitli teorik çalışmalara konu olmuştur [1, 17, 18, 24, 25]. Önceden yapılan yüksek basınçlı yapısal hesaplamalar çoğunlukla B4'ten B1'e faz dönüşümüne odaklanmıştır. Gaussian-tipi orbitallerin doğrusal kombinasyonu (LCGTO) Hartree-Fock (HF) yöntemi, 8.57 GPa olarak geçiş basıncını bildirmiştir [17]. ZnO'nun elastik ve yapısal özellikleri tam potansiyel Lineer Muffin-tin Orbital metodu (FP-LAPW) ile araştırılmıştır [24]. Son zamanlarda, B4'ten B1 ve B3 fazlarına geçişin yanı sıra ZnO'nun üç fazdaki (B4, B1, B3) yapısal parametreleri, hem yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) hem de genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) ile yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) çerçevesinde sunuldu [25]. Ayrıca ZnO'nun düşük ve yüksek basınç fazları için elektronik özellikleri incelendi ve her iki fazının da yarıiletken özellik gösterdiği bulundu.

Bu makalenin amacı, Siesta paket programını kullanarak ZnO'nun yapısal ve elektronik özelliklerinin diğer teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırmalı ve literatür eksikliğini tamamlayıcı bir çalışma sağlamasıdır.

2. Yöntem

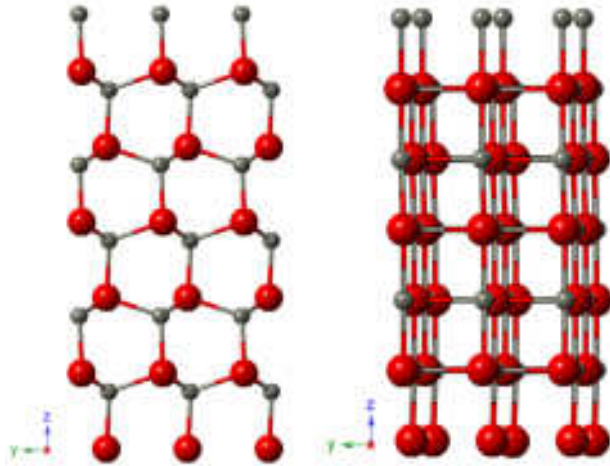
ZnO'nun wurtzite tipi yapısının yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teori çerçevesinde ab-initio metodu kullanılarak incelendi. Çalışmada ab-initio kod olarak SIESTA [26] paket programı kullanıldı. Yaklaşım olarak GGA uygulandı ve

Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27] değiş tokuş-korelasyon fonksiyonu parametreleri “double ζ (DZ) basis set” ile hesaba katıldı.

Elektronik bant yapıları, toplam durum yoğunluk ve kısmi durum yoğunluğu hesaplamaları için Troullier-Martins’in [28] norm-koruyucu pseudo-potansiyeli kullanıldı. Çalışmada cut off enerjisi yapılan optimizasyonlar sonucunda 300 Ryd olarak yeterli görüldü. Enerji hacim arasındaki ilişkiyi hesaplayabilmek için B4 ve B1 yapıları için kristal yapıların birim hücrelerinden faydalanıldı. Brillouin bölgesi entegrasyonu için sırası ile uzay gurubları $P6_3mc$ ve $Fm\bar{3}m$ için $8 \times 8 \times 6$ ve $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack (MP) [29] mesh kullanıldı. Simulasyon hücreleri $2 \times 3 \times 3$ supercell kullanılarak periyodik bağ koşullarında 72 atomdan oluşturuldu. Basınç, Parrinello-Rahman [30] tekniği ile sisteme uygulanarak kademeli olarak 10 GPa’lık artışlarla artırıldı. Her bir simülasyon adımını analiz edebilmek için KPLOT [31] programı ve RGS [32] algoritması kullanıldı. Bunlar, analiz edilen bir yapının uzay grubu, atom pozisyonları ve örgü parametreleri hakkında detaylı bilgi vermektedir. Her bir moleküler dinamik (MD) zaman adımı için 1.0 femtosaniye kullanıldı. Ayrıca faz dönüşümleri ve mekanizmalarını görselleştirmek için Crystallmaker programından faydalanıldı.

3. Bulgular

KPLOT programını kullanarak her bir uygulanan basınç değerinde ZnO’nun yapısı analiz edildi ve hekzagonal yapısının 30 GPa’ya kadar korunduğu gözlemlendi. 30 GPa’da yapılan analiz sonucunda hekzagonal B4 tipi yapıdan kübik B1 tipi yapıya bir faz dönüşümünün olduğunu gözlemledik. Bu dönüşüm sonunda elde ettiğimiz kararlı fazlar Şekil 1’de gösterildi ve bu yapılara ait geçiş basınç değerleri, örgü parametreleri, hacim değerleri, bulk modülü ve bulk modülün türevi değerleri diğer teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılmalı olarak Tablo 1’de verildi.



Şekil 1. ZnO’nun kristal yapıları: Sıfır basınçta $P6_3mc$ fazı (sol) ve 30 GPa’da $Fm\bar{3}m$ fazı (sağ).

Sabit basınç MD simülasyonlarında tahmin edilen geçiş basınç değerleri (30 GPa) genelde deneysel sonuçlardan (ortalama 9 GPa) elde edilenlerden fazla çıkmaktadır.

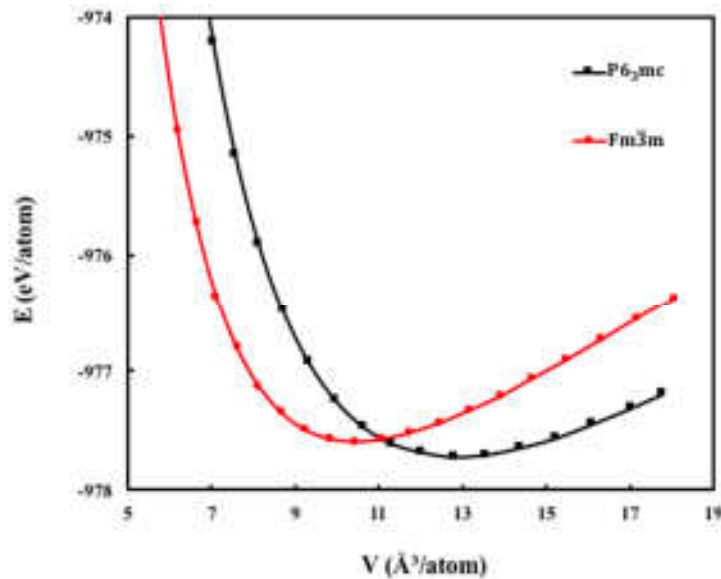
Bunun sebebi de, sistemlerin, bir fazdan bir başka faza geçerken dikkate değer bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalmalarından kaynaklanmaktadır. Simüle edilmiş sistemler faz geçişi elde edebilmek için bu enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bundan dolayı da fazlaca basınca maruz kalacaktır. Bundan dolayı bir sonraki aşama da, ZnO'nun yüksek basınç fazlarının kararlılığını çalışmak için enerji-hacim hesaplamalarını dikkate aldık. Hesaplanan toplam enerji-hacim ilişkileri eşitlik 1'de verilen 3. derece Birch-Murnaghan [33, 34] durum denkleminde uyduruldu ve Şekil 2'de gösterildi.

$$P = 1.5B_0 \left[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 + 0.75(B'_0 - 4) \left[(V/V_0)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

Burada P, basınç, V, hacim, V₀, B₀ ve B'₀ ise sıfır basınçta sırasıyla, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir.

Tablo 1. ZnO'nun B4 ve B1 yapıları için geçiş basınç değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri.

Fazlar	P _T (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B ₀ (GPa)	B' ₀	Kaynaklar
P6 ₃ mc	0	3.2896	3.2896	5.2829	49.51	168.43	4.17	Bu Çalışma [35] [7] [9] [5] [2] [1] [6]
		3.1900	3.1900	5.1800	49.18	146.00		
		3.2562	3.2562	5.2563				
		3.1950	3.1950	5.1200		161.60	4.53	
		3.2890	3.2890	5.3080		128.20		
		3.1841	3.1841	5.1550		145.90	3.72	
		3.2077	3.2077	5.1636	46.00	168.40	4.34	
		3.1832	3.1832	5.1482	45.16	164.36	3.77	
Fm $\bar{3}$ m	9.00	4.1746	4.1746	4.1746	72.75	201.84	4.49	Bu Çalışma [35] [7] [9] [5] [2] [1] [6]
		4.2300	4.2300	4.2300	79.90	223.00		
		4.2120	4.2120	4.2120				
		4.2170	4.2170	4.2170		208.00	4.80	
		4.3390	4.3390	4.3390		165.00		
		4.2110	4.2110	4.2110		210.10	4.44	
		4.2230	4.2230	4.2230	75.20	209.60	4.46	
		4.2100	4.2100	4.2100	74.63	229.83	3.67	



Şekil 2. ZnO bileşiğinin elde edilen kararlı fazlarının enerji-hacim grafiği.

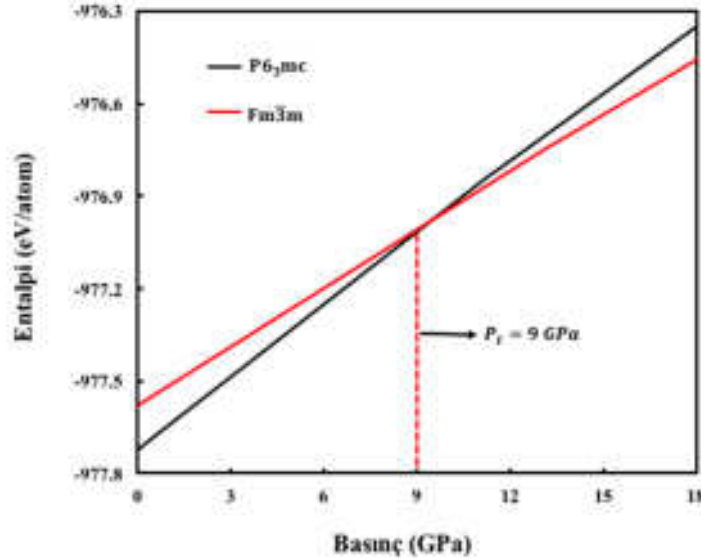
Verilen basınç ve sıcaklık değerinde en termodinamik kararlı fazın hangisi olduğuna karar vermek için Gibbs serbest enerjisini kullandık. Gibbs serbest enerjisi eşitlik 2’de verildiği gibidir.

$$G = E_{\text{tot}} + PV - TS \quad (2)$$

Burada E, P, V ve S sırasıyla, toplam enerji, basınç, hacim ve entropidir. Yapmış olduğumuz teorik çalışmalar, 0 K sıcaklıkta başarılıdır. Bu yüzden “TS” terimi ihmal edildi. Böylece, Gibbs serbest enerjisi G, eşitlik 3’de verilen entalpiye eşit oldu.

$$H = E_{\text{tot}} + PV \quad (3)$$

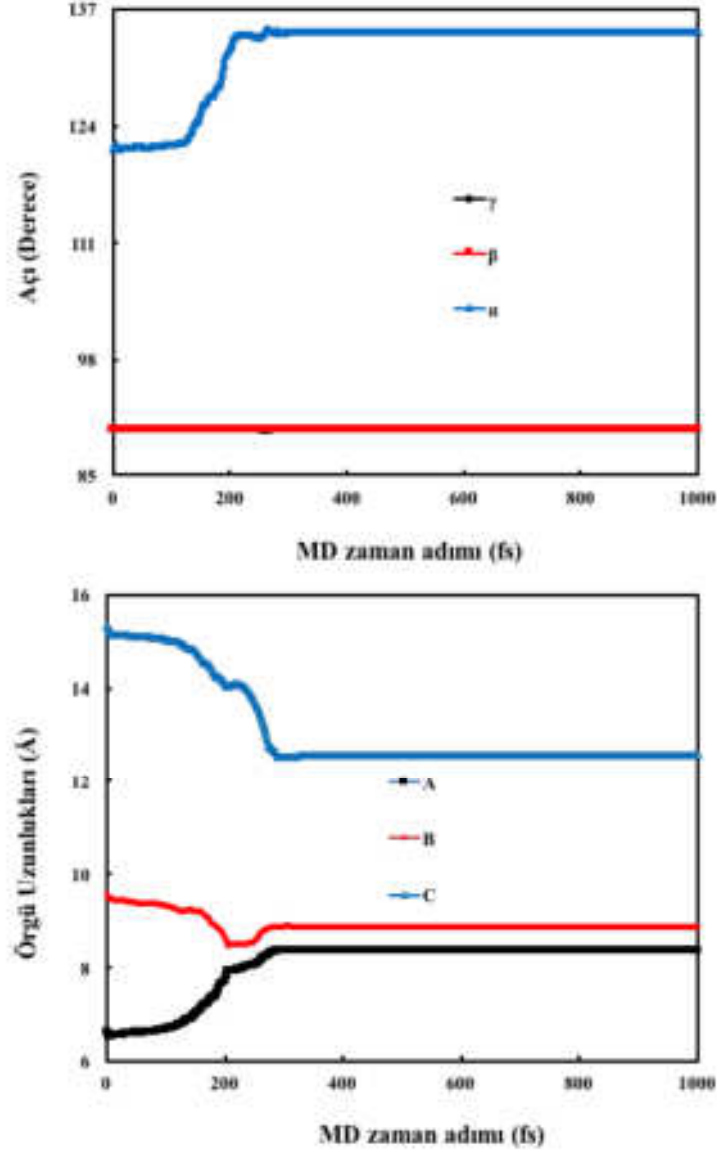
Burada $P = -\partial E_{\text{tot}} / \partial V$. Entalpi hesaplamaları genellikle, deneysel sonuçlarla uyum halinde olan geçiş basıncı değerlerini verir. İki entalpi eğrisinin kesişimi, bu iki faz arasındaki basınç ihtiva eden faz geçişini gösterir. Geçiş basıncını belirleyebilmek için basıncın fonksiyonu olarak ZnO’nun elde edilen fazları için Şekil 3’de görüldüğü gibi entalpi eğrisini çizdik. Entalpi eğrisini çizerken enerji-hacim verilerini kullandık.



Şekil 3. Basıncın fonksiyonu olarak ZnO’nun kararlı fazları için entalpi grafiği.

Şekil 3’den de görüldüğü gibi ZnO’nun uzay grubu P6₃mc olan hekzagonal yapısı ile uzay grubu Fm₃m olan kübik yapısı arasında geçiş basıncı yaklaşık 9 GPa olarak elde edilmiştir. Tablo 1.’den de görüldüğü gibi deneysel ve diğer teorik çalışmalarla entalpi hesabı sonucu elde ettiğimiz geçiş basıncı değeri iyi uyum halindedir.

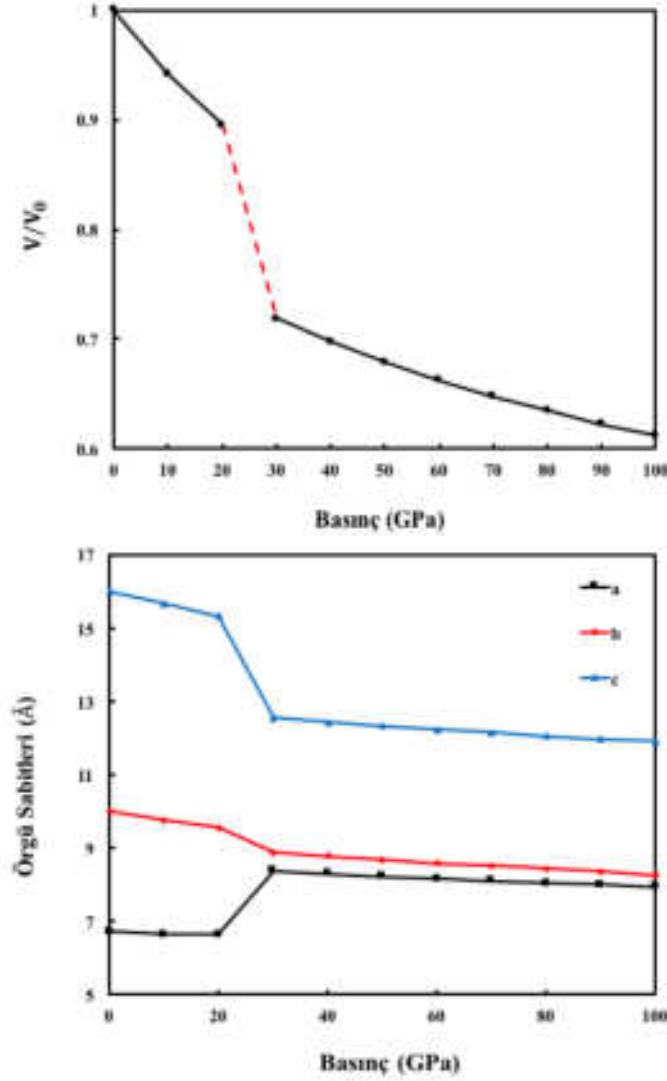
Faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için simulasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simulasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultuları boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} ile gösterildi. \vec{A} ile \vec{B} vektörleri arasındaki açı γ , \vec{A} ile \vec{C} vektörleri arasındaki açı β ve \vec{B} ile \vec{C} vektörleri arasındaki açı α ile ifade edildi. Örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simulasyon adımlarına göre değişimi, Şekil 4’de 30 GPa için gösterildi.



Şekil 4. ZnO'nun 30 GPa'da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının her bir MD zaman adımına göre değişimi grafiği.

Şekil 4'den görüldüğü gibi, γ ve β açılarında herhangi bir değişim söz konusu olmamışken α açısında yaklaşık 250 fs'ye kadar dikkate değer bir değişim olmuş böylece yaklaşık 136 fs'ye kadar artmıştır. Sonrasında ise simülasyon boyunca sabit kalmıştır. Örgü uzunluklarında ise A, B ve C değerleri yaklaşık 250 fs'ye kadar değişmiş sonrasında ise simülasyon boyunca sabit kalmıştır. Açı ve uzunluktaki bu değişimler bize faz dönüşümünün gerçekleştiğinin ispatı niteliğindedir.

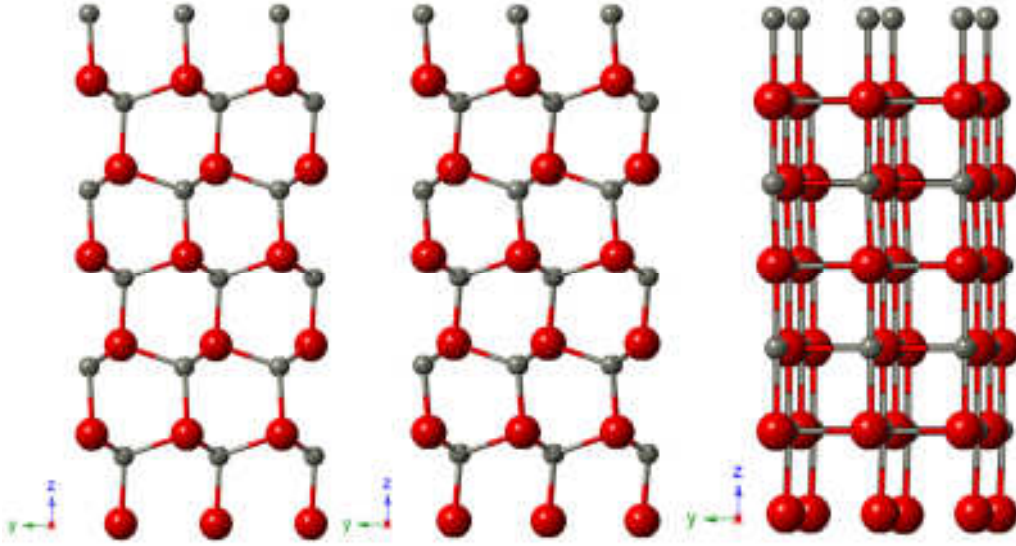
ZnO'da B4→B1 faz geçişinin termodinamik doğasını belirleyebilmek için Şekil 5'de basınç-hacim ve basınç-örgü sabitleri ilişkilerini çizdik. 30 GPa'da B1 tipi yapı karakterize edilir. Bu bulgu, B4 yapıdan B1 tipi bir yapıya birinci derece faz dönüşümünün 20 GPa ve 30 GPa arasında olduğunu göstermektedir. Sonrasında B1 yapısının uygulanan basınca nasıl tepki vereceğini görebilmek için basınç değerini 100 GPa'ya kadar arttırdık ancak başka faz dönüşümüne rastlayamadık.



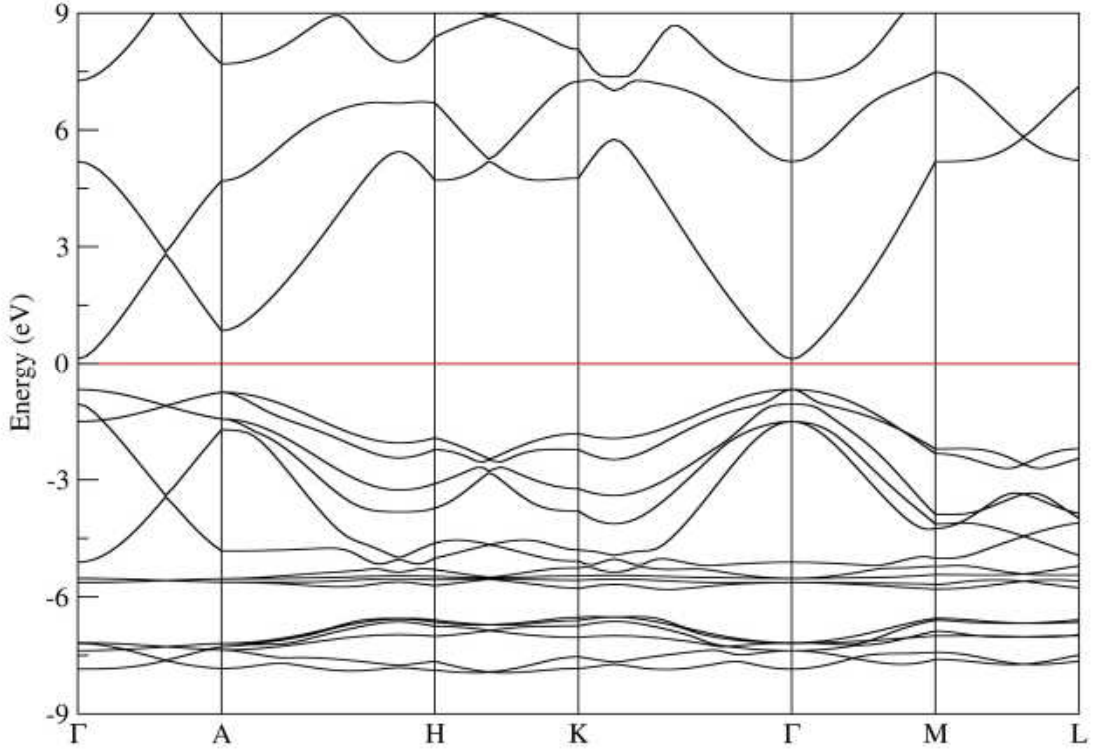
Şekil 5. Basıncın fonksiyonu olarak simülasyon hücre hacminin ve örgü sabitlerinin değişimi grafiği.

Şekil 5’den de görüldüğü gibi hacim ve örgü sabitleri, basınç değeri 20 GPa’dan 30 GPa’ya artırıldığında belirgin bir şekilde değişmiştir. Bu değişimin sebebi 30 GPa’da malzemenin $P6_3mc$ fazının $Fm\bar{3}m$ fazına dönüşmesinden dolayıdır. Bu dönüşüm sırasında hacim değerinde meydana gelen büyük çöküş ise bize faz geçişinin birinci dereceden olduğunu göstermektedir.

30 GPa’da elde edilen bu faz değişimi esnasında herhangi bir ara durum olup olmadığı tespit edebilmek için B1 yapısının her bir minimizasyon adımı detaylı olarak KPLLOT programı ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda, ZnO’nun $P6_3mc$ fazı 110. adımda, uzay grubu $Cmc2_1$ olan ortorombik bir yapıya ve sonrasında 290. adımda uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıya dönmüştür. Elde edilen bu ortorombik yapının örgü sabitleri $a= 3.3577$, $b= 5.2531$, $c = 5.0043$ dir. Şekil 6’da kübik yapının oluşumu görülmektedir.



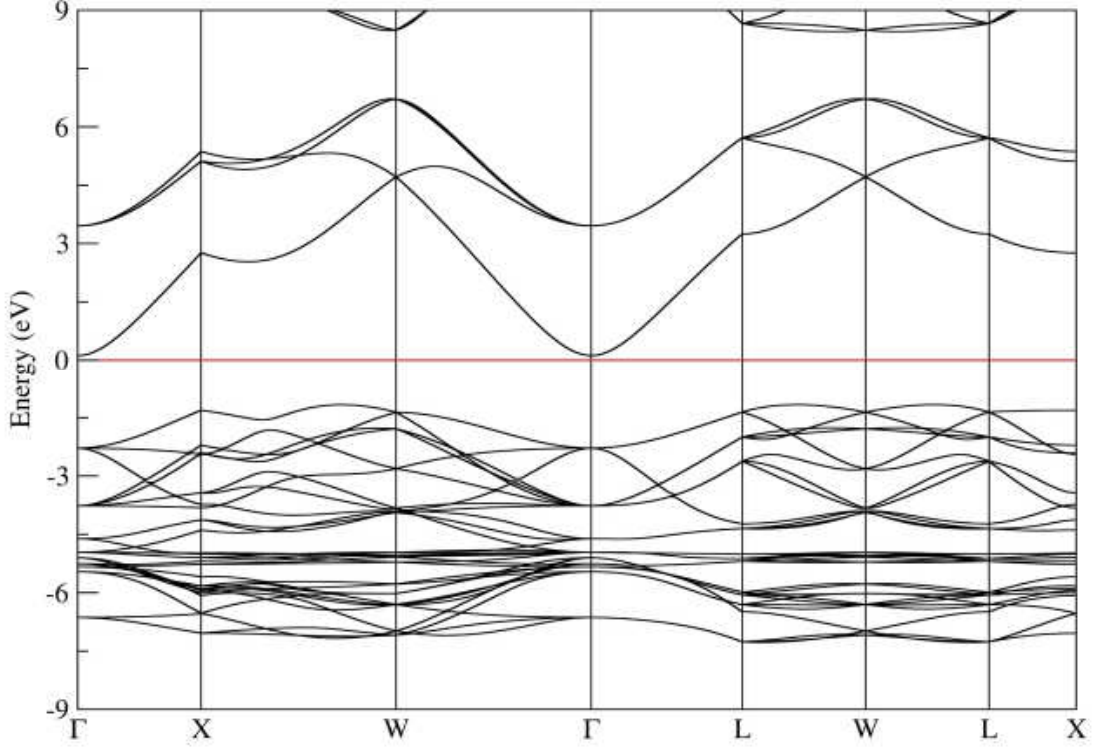
Şekil 6. 30 GPa'da kübik yapının oluşumu.



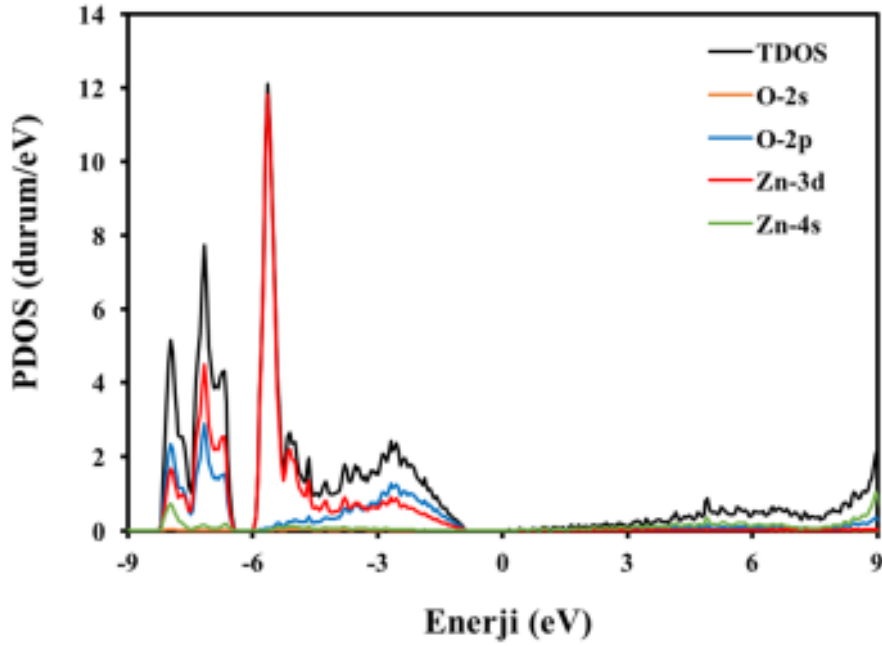
Şekil 7. ZnO'nun B4 yapısı için hesaplanan elektronik bant yapısı eğrisi.

B4 ve B1 yapıları için hesaplanan elektronik bant yapısı eğrileri sırası ile Şekil 7 ve Şekil 8'de yüksek simetri yönleri boyunca verildi ve enerjinin bir fonksiyonu olarak gösterildi. Fermi enerjisi seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. Simetri noktaları B4 fazı için Γ -M-K- Γ -A-L-H ve B1 fazı için Γ -X-W- Γ -L-W-L-X olarak seçildi. Elektronik bant yapısı grafiklerinden görüldüğü gibi valans bandı, Fermi Enerjisi seviyesinin altına, iletim bandı ise üstüne yerleşmiştir. Sonuçlarımız, ZnO'nun 0 GPa'da yaklaşık 0.70 eV'lik [1, 2, 5, 9, 11, 35] bir bant aralığı ile doğrudan bant geçişine karşılık geldiğini göstermektedir. Çünkü valans bandının maksimumu ve iletim bandının

minimumu aynı simetri noktasındadır [Γ]. 30 GPa'da ise ZnO'nun B1 fazının, 1.99 eV'lik [1, 2, 5, 9, 11, 35] bir bant aralığı ile dolaylı bant geçişine karşılık geldiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ZnO'nun her iki fazı için de valans bandı ile iletim bandı arasında bir bant aralığı mevcuttur ki bu iki yapının da yarıiletken özellik gösterdiği anlamına gelir.

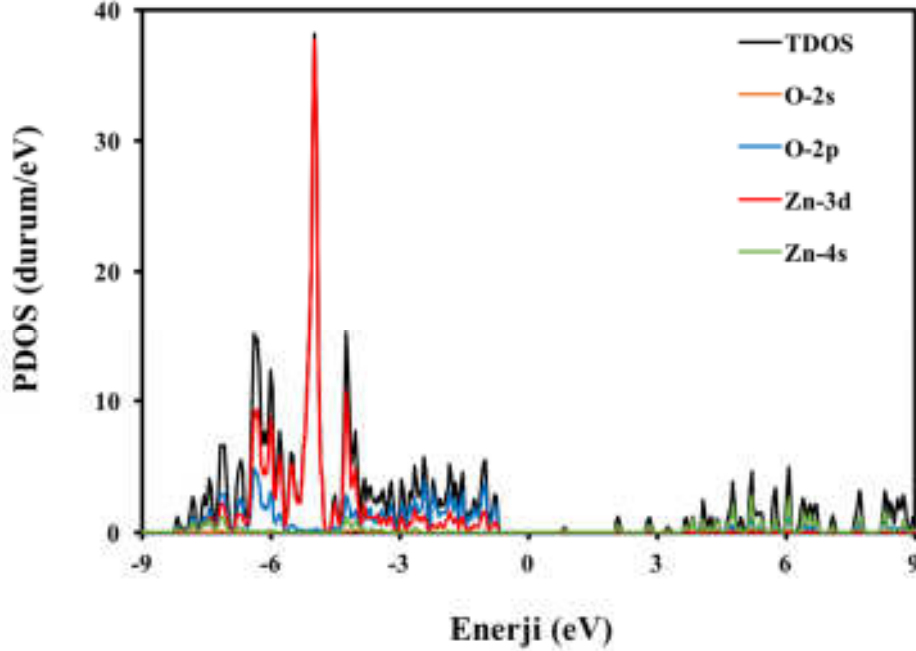


Şekil 8. ZnO'nun B1 yapısı için hesaplanan elektronik bant yapısı eğrisi.



Şekil 9. ZnO'nun B4 yapısı için hesaplanan kısmi durum yoğunluğu grafiği.

ZnO'nun elektronik doğası hakkında daha fazla bilgi elde etmek için kısmi durum yoğunluğunu (PDOS) hesapladık. Şekil 9 ve Şekil 10'den görüldüğü gibi ZnO'nun elde edilen her iki kararlı fazı için de en büyük katkının 0 - (-9) aralığında Zn-3d ve 0 - (+9) aralığında Zn-4s den geldiği görülmüştür.



Şekil 10. ZnO'nun B1 yapısı için hesaplanan kısmi durum yoğunluğu grafiği.

4. Sonuç

Özetle, sıfır sıcaklıkta 0 ile 100 GPa arasında değişen yüksek hidrostatik basınç altında ZnO'nun yapısal ve elektronik özellikleri moleküler dinamik simülasyonları kullanılarak incelenmiştir. Faz geçiş mekanizmasını $P6_3mc \rightarrow Fm\bar{3}m$ olarak elde ettik. Yapılan detaylı analizler sonucunda $P6_3mc \rightarrow Fm\bar{3}m$ faz geçişi esnasında uzay grubu $Cmc2_1$ olan ortorombik bir ara durum elde edildi. Bu ara durum yaptığımız literatür çalışmaları sonucunda ilk defa bu çalışmada görülmüştür. Ayrıca, ZnO'nun elektronik özelliklerini inceledik ve $P6_3mc$ ve $Fm\bar{3}m$ fazları için bant aralıklarını sırasıyla yaklaşık olarak 0.70 eV ve 1.99 eV olarak elde ettik.

Kaynaklar

- [1] Amrani, B., Chiboub, I., Hiadsi, S., Benmessabih, T. ve Hamdadou, N., Structural and electronic properties of ZnO under high pressures, **Solid State Communications**, 137, 7, 395-399, (2006).
- [2] Cui, S., Feng, W., Hu, H., Feng, Z. ve Wang, Y., Structural and electronic properties of ZnO under high pressure, **Journal of Alloys and Compounds**, 476, 1, 306-310, (2009).
- [3] Desgreniers, S., High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, **Physical Review B**, 58, 21, 14102, (1998).

- [4] Dong, X., Liu, F., Xie, Y., Shi, W., Ye, X. ve Jiang, J., Pressure-induced structural transition of ZnO nanocrystals studied with molecular dynamics, **Computational Materials Science**, 65, 450-455, (2012).
- [5] Kuang, F.G., Kuang, X.Y., Kang, S.Y., Zhong, M.M. ve Mao, A.J., A first principle study of pressure-induced effects on phase transitions, band structures and elasticity of zinc oxide, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 23, 63-71, (2014).
- [6] Maouche, D., Saoud, F.S. ve Louail, L., Dependence of structural properties of ZnO on high pressure, **Materials Chemistry and Physics**, 106, 1, 11-15, (2007).
- [7] Pu, C., Tang, X. ve Zhang, Q., First principles study on the structural and optical properties of the high-pressure ZnO phases, **Solid State Communications**, 151, 21, 1533-1536, (2011).
- [8] Recio, J., Blanco, M., Luana, V., Pandey, R., Gerward, L. ve Olsen, J.S., Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO, **Physical Review B**, 58, 14, 8949, (1998).
- [9] Saeed, Y., Shaukat, A., Ikram, N. ve Tanveer, M., Structural and electronic properties of rock salt phase of ZnO under compression, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 69, 7, 1676-1683, (2008).
- [10] Saoud, F.S., Plenet, J.C. ve Henini, M., Band gap and partial density of states for ZnO: Under high pressure, **Journal of Alloys and Compounds**, 619, 812-819, (2015).
- [11] Schleife, A., Fuchs, F., Furthmüller, J. ve Bechstedt, F., First-principles study of ground-and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs, **Physical Review B**, 73, 24, 245212, (2006).
- [12] Usuda, M., Hamada, N., Kotani, T. ve van Schilfgaarde, M., All-electron GW calculation based on the LAPW method: Application to wurtzite ZnO, **Physical Review B**, 66, 12, 125101, (2002).
- [13] Xin-Yu, Z., Zhou-Wen, C., Yan-Peng, Q., Yan, F., Liang, Z., Li, Q., Ming-Zhen, M., Ri-Ping, L. ve Wen-Kui, W., Ab initio comparative study of zincblende and wurtzite ZnO, **Chinese Physics Letters**, 24, 4, 1032, (2007).
- [14] Stolt, L., Hedström, J., Kessler, J., Ruckh, M., Velthaus, K.O. ve Schock, H.W., ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance, **Applied Physics Letters**, 62, 6, 597-599, (1993).
- [15] Ikeda, T., Sato, K., Hayashi, Y., Wakayama, Y., Adachi, K. ve Nishimura, H., Surface microstructures of ZnO coated SnO₂: F films, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 34, 1-4, 379-384, (1994).
- [16] Karzel, H., Potzel, W., Köfferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G.M., Mitchell, D.W., Das, T.P., Blaha, P., Schwarz, K. ve Pasternak, M.P., Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures, **Physical Review B**, 53, 17, 11425, (1996).
- [17] Jaffe, J. ve Hess, A., Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, **Physical Review B**, 48, 11, 7903, (1993).
- [18] Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z. ve Hess, A.C., LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, **Physical Review B**, 62, 3, 1660, (2000).
- [19] Bates, C.H., White, W.B. ve Roy, R., New high-pressure polymorph of zinc oxide, **Science**, 137, 3534, 993-993, (1962).
- [20] Jamieson, J.C., The phase behavior of simple compounds, **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, 3, 201-203, (1970).

- [21] Yu, S., Spain, I. ve Skelton, E., High pressure phase transitions in tetrahedrally coordinated semiconducting compounds, **Solid State Communications**, 25, 1, 49-52, (1978).
- [22] Decremps, F., Zhang, J., Li, B. ve Liebermann, R.C., Pressure-induced softening of shear modes in ZnO, **Physical Review B**, 63, 22, 224105, (2001).
- [23] Decremps, F., Zhang, J. ve Liebermann, R., New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO, **EPL (Europhysics Letters)**, 51, 3, 268, (2000).
- [24] Ahuja, R., Fast, L., Eriksson, O., Wills, J. ve Johansson, B., Elastic and high pressure properties of ZnO, **Journal of Applied Physics**, 83, 12, 8065-8067, (1998).
- [25] Saib, S. ve Bouarissa, N., Structural parameters and transition pressures of ZnO: ab-initio calculations, **Physica Status Solidi (b)**, 244, 3, 1063-1069, (2007).
- [26] Ordejón, P., Artacho, E. ve Soler, J.M., Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, **Physical Review B**, 53, 16, R10441, (1996).
- [27] Perdew, J.P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, **Physical Review Letters**, 77, 18, 3865, (1996).
- [28] Troullier, N. ve Martins, J.L., Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, **Physical Review B**, 43, 3, 1993, (1991).
- [29] Monkhorst, H.J. ve Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, **Physical Review B**, 13, 12, 5188, (1976).
- [30] Parrinello, M. ve Rahman, A., Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study, **Physical Review Letters**, 45, 14, 1196, (1980).
- [31] Hundt, R., Schön, J.C., Hannemann, A. ve Jansen, M., Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures, **Journal of Applied Crystallography**, 32, 3, 413-416, (1999).
- [32] Hannemann, A., Hundt, R., Schön, J. ve Jansen, M., A new algorithm for space-group determination, **Journal of Applied Crystallography**, 31, 6, 922-928, (1998).
- [33] Birch, F., Finite elastic strain of cubic crystals, **Physical Review**, 71, 11, 809, (1947).
- [34] Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 30, 9, 244-247, (1944).
- [35] Zagorac, D., Schön, J., Zagorac, J. ve Jansen, M., Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties, **Physical Review B**, 89, 7, 075201, (2014).

Mikroalgalar destekli reaktörde pilot ölçekli rafine ve atık ayçiçek yağından biyodizel üretimi

Veli Gökhan DEMİR^{1,*}, Nadir İLTEN¹, Hakan Serhad SOYHAN²

¹Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir

²Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Serdivan, Sakarya

Geliş Tarihi (Received Date): 31.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 05.06.2018

Özet

Kimyasal bir reaksiyon olan transesterifikasyon, biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Mikroalgalar ısıtma sistemi kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında, konvansiyonel sistemlere kıyasla büyük oranda hız ve verim artışı sağlandığı bilinmektedir. Yapılan literatür taramasında, mikroalgalar teknolojisi ile gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinin yalnızca laboratuvar ölçeklerinde sınırlı kaldığı, henüz pilot ya da büyük ölçekte bir üretimin gerçekleştirilemediği görülmüştür. Bu çalışmada; tasarlanıp imal edilen mikroalgalar destekli biyodizel reaktörü kullanılarak, bazik transesterifikasyon yöntemi ile mikroalgalar ışıtma altında rafine ve atık ayçiçek yağlarından pilot ölçekte biyodizeller üretilmiştir. Deneylerde sabit reaksiyon koşulları (6:1 molar metanol:yağ, %1.0 KOH ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{yağ}}$), 60°C) altında reaksiyon süresinin transesterifikasyon tamamlanma oranı ve temel biyodizel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, rafine ayçiçek yağlarından hem mikroalgalar ışıtma altında, hem de reaktördeki konvansiyonel ısıtma sistemi (elektrikli rezistans) kullanılarak biyodizel numuneleri üretilmiş, böylece iki metodun net olarak kıyaslanması sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; mikroalgalar ısıtma sistemi kullanımında rafine ayçiçek yağı transesterifikasyonun 5 dakika sonunda tamamlandığı, konvansiyonel ısıtma sistemi kullanımında ise 60 dakika sonunda dahi yeterli ester içeriğine sahip biyodizelin üretilmediği ve reaksiyonun tamamlanabilmesi için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir. Atık ayçiçek yağı kullanımında ise belirlenen reaksiyon koşullarında istenen düzeyde dönüşümünün sağlanamadığı, ancak literatürdeki benzer konvansiyonel transesterifikasyon reaksiyonlarına göre çok daha kısa sürede ve daha yüksek verimle metil ester elde edilebildiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Rafine ayçiçek yağı, atık ayçiçek yağı, mikroalgalar, biyodizel.

* Veli Gökhan DEMİR, veligokhandemir@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-5667-1909>

Nadir İLTEN, nilten@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4009-5078>

Hakan Serhad SOYHAN, hsoyhan@sakarya.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3723-9640>

Pilot scale biodiesel production from refined and waste sunflower oils in microwave assisted reactor

Abstract

Transesterification, which is a chemical reaction, is the most commonly used method in biodiesel production. It is known that in transesterification reactions, using microwave heating system increases the reaction rate and efficiency in comparison with the conventional systems. According to the literature review, it is seen that biodiesel productions using microwave technology are limited only with the laboratory scales, and no pilot or large scale productions have not been realized yet. In this study, pilot scaled biodiesels are produced from refined and waste sunflower oils with base-catalyzed transesterification method under microwave irradiation by using the designed and manufactured microwave assisted reactor. In the experiments, under constant reaction conditions (6: 1 molar methanol:oil, 1.0% KOH ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{yağ}}$), 60 °C), the effect of the reaction time on the transesterification completion rate and the main biodiesel properties are examined. In addition, the biodiesel samples are produced from refined sunflower oil both with the microwave system and conventional heating system (by electric resistance) which is located in the reactor, thus a clear comparison of the two methods is obtained. According to the results, it is found that the refined sunflower transesterification is completed at the end of the 5 minutes by using microwave heating system, however the biodiesel having desired ester content level can not be produced even in 60 minutes, and longer reaction times are needed in order to complete the reaction by using conventional heating system. It is also observed that with the use of waste sunflower oil, under the defined reaction conditions, the conversion at the desired level cannot be achieved, however the methyl esters can be obtained in a much shorter time and in a higher efficiency than the similar conventional transesterification reactions existing in the literature.

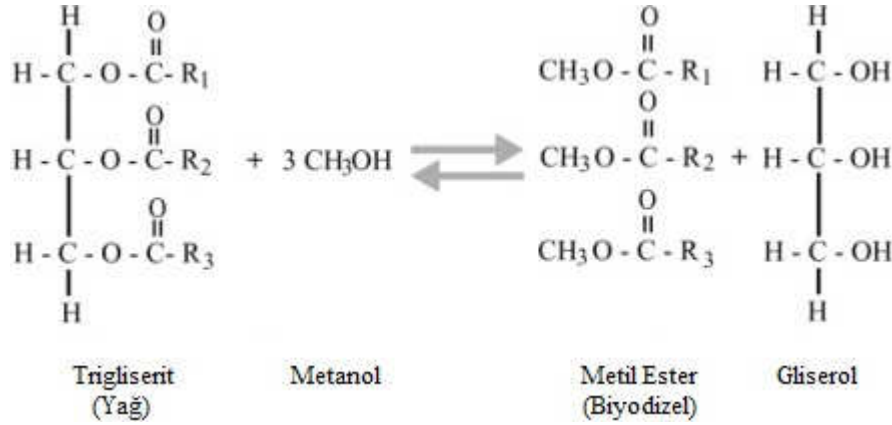
Keywords: Refined sunflower oil, waste sunflower oil, microwave, biodiesel.

1. Giriş

Gün geçtikçe azalan fosil yakıt rezervleri, artan enerji ihtiyacı ve çevresel kaygılar enerji üretiminde petrol, kömür gibi fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını teşvik etmektedir. Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyele sahip olan kaynak türüdür. Biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar içerisinde, dizel motorlarda kullanılan motorine alternatif en önemli yakıt biyodizeldir [1]. Motorine benzer yakıt karakteristiğine sahip olan biyodizel, dizel motorlarda kısmi modifikasyonlarla ya da modifikasyon yapılmadan direkt olarak kullanılabilir [2]. Biyodizel, genellikle 16 - 20 aralığında karbon atomu içeren hidrokarbon zincirlerinden meydana gelmektedir ve biyodizel ağırlığının yaklaşık % 11'i O₂'den oluşmaktadır [1, 3]. Biyodizelin yapısında bulunan O₂, yanma odasındaki oksidant miktarını artırarak HC ve CO emisyonlarında önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Ayrıca biyodizelin aromatik ve sülfür bileşiği içermemesi, egzoz

emisyonlarında poliaromatik hidrokarbon (PAH) ve PM-İs seviyesinin oldukça düşük çıkmasına neden olmaktadır [4].

Biyodizel genellikle bitkisel yağlardan veya hayvansal yağlardan üretilen, uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri olarak ifade edilmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel yağların çeşidi, yağ bitkisinin yetiştirildiği bölgenin iklimsel ve coğrafi özelliklerine göre değişmektedir. Örneğin; Amerika Birleşik Devletlerinde en yaygın kullanılan hammadde soya fasulyesi yağı iken, Avrupa’da kanola (kolza) yağı, tropikal bölge ülkelerinde ise palmye yağıdır [5]. Biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan yöntem, kimyasal bir ester dönüşüm reaksiyonu olan transesterifikasyondur. Bu yöntemde yağların bir katalizör varlığında metanol gibi kısa zincirli bir alkol ile tepkimeye sokularak yeniden esterleşmesi sağlanır. Böylece yağın yapısında bulunan yoğun ve viskozitesi çok yüksek olan gliserol uzaklaştırılır ve moleküler ağırlığı üç kat, viskozitesi ise yaklaşık sekiz kat oranında azaltılmış olan yağ asidi metil esterleri (YAME) diğer adıyla biyodizel elde edilmiş olur [6]. Şekil 1’de gösterdiği üzere ideal bir transesterifikasyon reaksiyonunda; 1 mol yağ, 3 mol metanol ile reaksiyona girerek 3 mol metil ester ve 1 mol reaksiyon yan ürünü olan gliserol oluşturmaktadır.



Şekil 1. Transesterifikasyon reaksiyonu gösterimi.

Transesterifikasyon reaksiyonunu hızlandırmak ve ester (biyodizel) dönüşümünü artırmak için genellikle asit, baz (alkali) ya da enzim gibi katalizör çeşitleri kullanılmaktadır. Diğer katalizörlere göre çok hızlı olan baz katalizörler; düşük reaksiyon sıcaklığı ve alkol miktarı gereksinimi ve daha az korozif olması (aside göre) gibi özelliklerinden dolayı ticari biyodizel üretimlerinde (transesterifikasyon ile) çok yaygın olarak tercih edilmektedir [3]. Asit katalizörler ise genellikle yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren (>%0.5) yağların esterlerine dönüştürüldüğü esterifikasyon reaksiyonlarında (ön iyileştirme) kullanılır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında etanol, isopropanol ve bütanol gibi alkoller kullanılabilir de diğer alkollere kıyasla yüksek verimli dönüşüm sağlaması ve düşük maliyeti gibi avantajlarından dolayı en yaygın tercih edilen alkol türü metanoldür [7].

Konvansiyonel sistemler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında karşılaşılan; düşük seçicilik oranı, uzun reaksiyon ve faz ayrımı (biyodizel-gliserol) süreleri ve reaksiyon karışımının ısıtılması için harcanan yüksek enerji miktarı gibi olumsuzluklar araştırmacıları biyodizel üretimlerinde mikrodalga ısıtma gibi alternatif ısıtma sistemlerini kullanmaya yöneltmiştir [8, 9]. Elektromanyetik bir dalga türü olan mikrodalga, elektromanyetik dalga spektrumunun 300 MHz – 300 GHz bandındaki

frekans grubunu ifade etmektedir. Geniş bir kullanım alanına sahip mikrodalga, kimyasal sentezlemede kullanılan reaktörlerin genelinde ve tüm ev tipi mikrodalga fırınlarda 12.25 cm dalga boylu 2450 MHz frekans değerinde kullanılmaktadır [10]. Mikrodalga teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda; reaksiyon süresinin çok kısılması, yan reaksiyonları azalması ve verim artışı, kimyasal maddelerin direkt olarak ısıtılması, ısıtmanın doğrudan ve merkezden gerçekleştirilmesiyle ısıtmada enerji kaybının azalması gibi avantajlar elde edilmektedir [11, 12]. Hernando ve ark [13] mikrodalga ısıtma altında gerçekleştirdikleri bazik transesterifikasyon optimizasyon çalışmasında, soya ve kanola yağından 1 ila 5 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda %97'ye varan biyodizel verimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar, mikrodalga ile gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinin konvansiyonel sistemlere göre çok daha hızlı gerçekleştiğini ve reaksiyon sonunda daha az yan ürün oluştuğunu raporlamışlardır. Azcan ve Danişman [14] mikrodalga sentez ünitesi kullanarak gerçekleştirdikleri bazik pamuk yağı biyodizel dönüşümlerinde, 7 dakika sonunda en yüksek dönüşüm verimi (%92.7) ve en yüksek ester içeriğine (%99.7) sahip pamuk yağı metil esterini elde etmişlerdir. Araştırmacılar aynı reaksiyon koşullarında (1.5% KOH, 6:1 molar metanol:yağ, 60°C) gerçekleştirdikleri konvansiyonel üretim ile benzer reaksiyon çıktılarını 30 dakikalık reaksiyon ile ulaşabilmişlerdir. Encinar ve ark [15] soya fasulyesi yağından hem konvansiyonel hem de mikrodalga destekli gerçekleştirdikleri bazik transesterifikasyonlar ile biyodizel üretmişlerdir. 6:1 molar oranında metanol, %1 KOH varlığında yürütülen reaksiyonlarda; mikrodalga ısıtma ile 3 dakika, konvansiyonel ısıtma ile ise 60 dakika sonunda optimum yakıt özelliklerine sahip biyodizel numuneleri elde edilmiştir. Suryanto ve ark. [16] yaptıkları çalışmada, hindistancevizi yağından mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretimi için optimum reaksiyon koşullarının; 6:1 metanol:yağ oranı, yağın ağırlıkça %1'i kadar NaOH, 100 W mikrodalga çıkış gücü ve 5 dakika reaksiyon süresi olduğunu aktarmışlardır. Benzer birçok çalışmada, mikrodalga teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen bazik transesterifikasyon reaksiyonları ile konvansiyonel metotlara göre çok kısa sürelerde ve yüksek verimde biyodizel üretilbildiği belirtilmektedir. Ancak yapılan literatür taramalarında, mikrodalga'nın büyük hacimlerde kullanılmasını engelleyen sınırlandırmalar (genellikle mikrodalga'nın kısıtlı dalma derinliği ve güvenlik sorunları) neticesinde bu çalışmaların yalnızca küçük ölçekte ve laboratuvar koşullarında gerçekleştirilebildiği görülmüştür.

Bu doğrultuda çalışmanın amacı, pilot ölçekte üretim yapabilen bir mikrodalga destekli biyodizel reaktörü tasarlayıp imal etmek ve bu reaktörde bazik transesterifikasyon yöntemi kullanarak temel yakıt özellikleri EN 14214 Avrupa biyodizel standartlarına uygun biyodizel üretmek olarak belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda; imal edilen reaktörde, Türkiye'de en çok üretimi gerçekleştirilen yağ olan ayçiçek yağı ve bu yağın kızartma işleminde kullanılması sonucu oluşan atık ayçiçek yağı kullanılarak mikrodalga ısıtma altında ayçiçek yağı metil esterleri üretilmiştir. Deneylerde sabit reaksiyon koşulları (6:1 molar metanol:yağ, %1.0 KOH ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{yağ}}$), 60°C) kullanılarak, reaksiyon süresinin transesterifikasyon tamamlanma oranı ve temel biyodizel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, mikrodalga ve konvansiyonel metotlar ile aynı şartlar altında, aynı reaktörde ayçiçek yağından biyodizel üretimleri gerçekleştirilerek iki metodun net olarak kıyaslanması sağlanmıştır.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Mikrodalga destekli biyodizel reaktörü

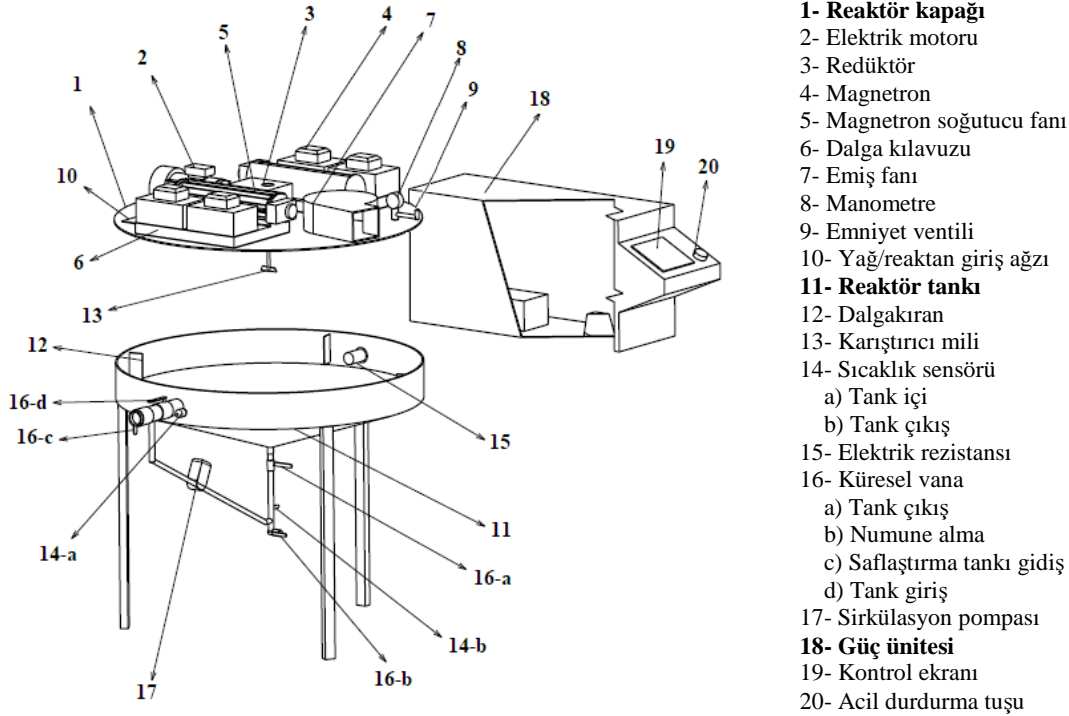
Bir bütün olarak biyodizel üretim sistemi, güvenlik boşluğuyla beraber 60 L dolum kapasitesi olan mikrodalga destekli reaktör ve saflaştırma ünitesinden oluşmaktadır. Saflaştırma ünitesinde konvansiyonel biyodizel üretim sistemlerinde yaygın olarak kullanılan sulu yıkama metodu ile saflaştırma işlemi yapılmaktadır. Sistemde sulu yıkamanın tercih edilme nedeni, bu tekniğin biyodizelin saflaştırılması için en iyi yöntemlerden biri olarak gösterilmesi ve sulu yıkama ünitesi kurulumunun alternatif sistemlere nazaran daha basit ve düşük maliyetli oluşudur [17]. Üniteye yıkama işlemi; su tankında ısıtılan suyun (ort. 55 °C), saflaştırma tankı içinde karıştırılmakta olan ham biyodizelin üzerine duşlama yöntemiyle püskürtülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Yıkanan biyodizelin kurutulması yine bu ünite içerisinde, elektrikli rezistans kullanılarak yapılmaktadır. Biyodizel üretim sisteminin ana ünitesi olan reaktör ise güç ünitesi, reaktör kapağı ve reaktör tankı bileşenlerinden oluşmaktadır. Güç ünitesinde; yüksek gerilim transformatörleri ve diyotları, kondansatörler, kontaktörler, PLC sistemi ve reaktör kontrolünün sağlandığı kontrol ekranı bulunmaktadır. Reaktör kapağında; mikrodalgaların üretildiği, 2.45 GHz frekansta çalışan 0.9 kW gücünde 4 adet magnetron, mikrodalgaları yönlendiren dalga kılavuzları, emiş fanı, manometre, emniyet ventili, mekanik karıştırıcı (elektrik motoru+redüktör) ve yağ/reaktan giriş ağzı bulunmaktadır. Reaktörde asıl (mikrodalga) ve alternatif (konvansiyonel) olmak üzere 2 adet ısıtma sistemi vardır. Reaktör kontrol ekranından ısıtma sistemi ve reaksiyon sıcaklığı seçilebilmektedir. Elektrik rezistanslı konvansiyonel ısıtma sistemi, aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilecek mikrodalga ve konvansiyonel üretim metodlarının mukayese edilebilmesi ve mikrodalga ısıtma sisteminin arızası durumunda alternatif ısıtma sistemi olarak kullanılabilmesi için reaktöre eklenmiştir. Reaktör tankı tasarım olarak mikrodalganın büyük hacimlerde kullanımını sınırlandırıcı özelliklerinden dolayı konvansiyonel reaktörlerden bazı farklılıklar içermektedir. Mikrodalgalar etki ettiği maddelerin dielektrik özelliklerine göre değişen, penetrasyon derinliği olarak da bilinen farklı dalma derinliklerine sahiptir. Mikrodalga teknolojisinin büyük hacimlerde etkin ve yaygın olarak kullanılamamasının temel nedeni, genellikle çok kısa uzunluk değerlerinde olan dalma derinleridir (d_d). Mikrodalga kullanımda dikkat edilmesi ve mikrodalga teknolojisinin kullanıldığı sistemlerde göz önünde bulundurulması gereken diğer bir nokta, mikrodalganın metal malzemeler gibi yansıtıcı yüzeylere veya sivri noktalara etki ettiğinde meydana gelebilen ark oluşumlarıdır. Bu kıstaslar hesaba katılarak pilot ölçekteki biyodizel reaktörü tasarımı yapılmıştır. Tablo 1'de 2.45 GHz mikrodalga frekansında, genel olarak sıvı bitkisel yağların 25°C ve 60°C sıcaklıklardaki ortalama dielektrik özellikleri (ϵ' , dielektrik sabiti; ϵ'' , dielektrik kayıp faktörü) ve dalma derinlikleri verilmiştir. Bu değerler göz önüne alınarak reaktör, tam kapasite doldurulduğunda tank içi sıvı yüksekliği 25 cm olacak şekilde tasarlanmıştır.

Tablo 1. 2.45 GHz m.dalga frekansında bitkisel yağların ort. dielektrik özellikleri [18].

Sıcaklık	ϵ'	ϵ''	d_d (cm)
25°C	2.5	0.1	23.7
60°C	2.6	0.2	19.5

Endüstriyel mikrodalga ünitelerinde (kurutucular, fırınlar vb.) ark oluşumunun önlenmesi ve güvenli çalışma ortamının oluşturulması için cihazların iç hacimleri

genellikle koruyucu boya ile boyanmaktadır. Biyodizel üretiminde kullanılan metanol ve asit/baz katalizörlerin boyayı çözücü ve aşındırıcı etkisi vardır. Bu nedenle reaktör iç hacmi ve reaktör tank bileşenleri koruyucu boya yerine endüstride “teflon” adıyla bilinen, mikrodalgayı geçirgen politetrafloroetilen polimer malzeme ile kaplanmıştır. Kullanılacak ortamın özelliklerine ve temas ettiği yüzeye göre teflon malzemenin çeşidi, dolayısıyla da karakteristik özellikleri değişmektedir. Reaktörde tercih edilen teflon çeşidi; akışkanın hızına asgari düzeyde etki eden yüzey pürüzlülüğü olan, yüksek abrasiv ve kimyasal aşınma direncine sahip, 205°C’eye kadar yüksek sıcaklık değerlerine dayanıklı ve metallere iyi derece tutunabilen Whitfort Xylan®cf 884 marka ve modelidir. Konvansiyonel biyodizel reaktörlerde etkin bir karıştırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için genellikle tek bir karıştırma sisteminin kullanılması yeterli görülmektedir. Ancak tasarlanan reaktörde hem hızlı ve homojen bir karışım elde etmek, hem de mikrodalganın tüm karışıma etkiyebilmesi için mekanik karıştırıcı (280 d/d) ve sirkülasyon pompasının (60 L/m) eşzamanlı olarak çalıştırıldığı bir karıştırma sistemi tercih edilmiştir. Şekil 2’de reaktör ana gövdesinin tasarımı için çizilen, reaktör bileşenlerinin gösterildiği patlatılmış teknik resim; Şekil 3’te ise teflon kaplanmış reaktör iç hacmi ve bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 2. Pilot ölçekli mikrodalga destekli biyodizel reaktörü tasarımı.



Şekil 3. Teflon malzeme ile kaplanan reaktör iç hacmi ve bileşenleri.

2.1. Biyodizel üretimi

2.1.1. Kullanılan yağ ve kimyasallar

TUİK'in yayınladığı, 2011-2016 yıllarını kapsayan Türkiye'nin 5 yıllık yağlık bitki üretim verilerine göre, Türkiye'de son yıllarda en çok yetiştirilen yağlı tohum bitkisi ayçiçeğdir [19]. Dolayısıyla, biyodizel üretimlerimizde bitkisel yağ olarak rafine ayçiçek yağı (RAY) ve Balıkesir yöresinde çokça tüketilen lokma adlı hamur işi yiyeceğin kızartma işleminde kullanılan atık ayçiçek yağı (AAY) kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkol olarak metanol, baz katalizör olarak ise KOH tercih edilmiştir. Deneylerde kullanılan yağların yağ asidi kompozisyonları ve bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir. Yağların ortalama molekül ağırlıkları yağ asit kompozisyonlarına göre hesaplanmıştır.

Tablo 2. Biyodizel üretiminde kullanılan yağların yağ asidi kompozisyonları.

				Yağ çeşidi	
				RAY	AAY
Yağ Asidi	Lipit Sayısı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	Kütlesel (%)	
Mistirik	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	0.09	0.07
Palmitik	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	5.33	6.29
Palmitoleik	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.41	0.12	0.10
Heptadekanoik	C17:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.14	0.03
Heptadesenoik	C17:1	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.44	0.09	-
Stearik	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	3.46	3.91
Oleik	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	37.13	28.58
Linoleik	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	52.01	57.04
Linolenik	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.43	0.43	0.05
Araşidik	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.53	0.17	0.27
Gadoleik	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.51	-	0.13

Tablo 2. (Devamı).

Behenik	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.58	0.66	0.71
Lignoserik	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.64	0.14	0.24

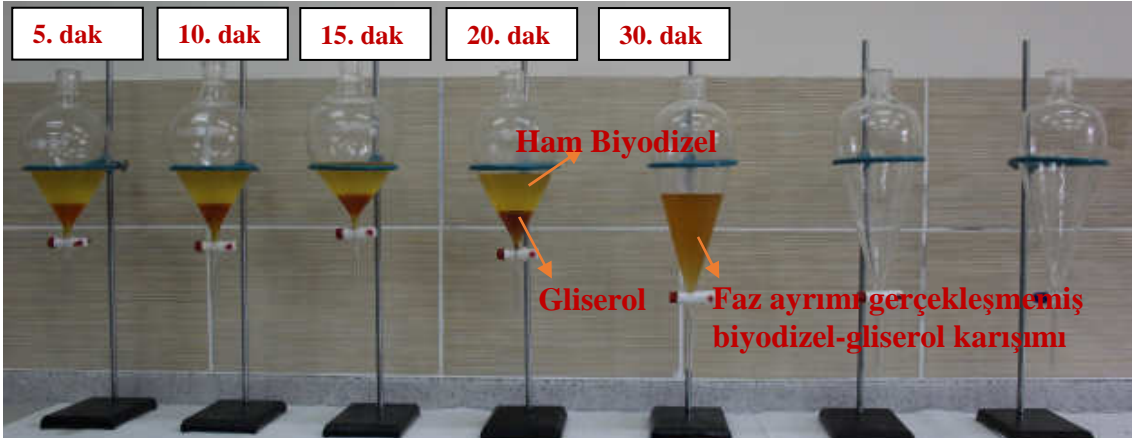
Tablo 3. Deneyleerde kullanılan yağların özellikleri.

Özellik	Birim	Özellik değeri	
		RAY	AAV
Yoğunluk (15°C)	g/cm ³	0.921	0.925
Viskozite (40°C)	mm ² /s	32.57	36.47
Asit değeri	mgKOH/g	0.26	0.69
Alt ısıtıl değeri	kJ/kg	39482	39212
Su içeriği	mg/kg	264	356
Ortalama molekül ağırlığı	g/mol	879.59	879.14

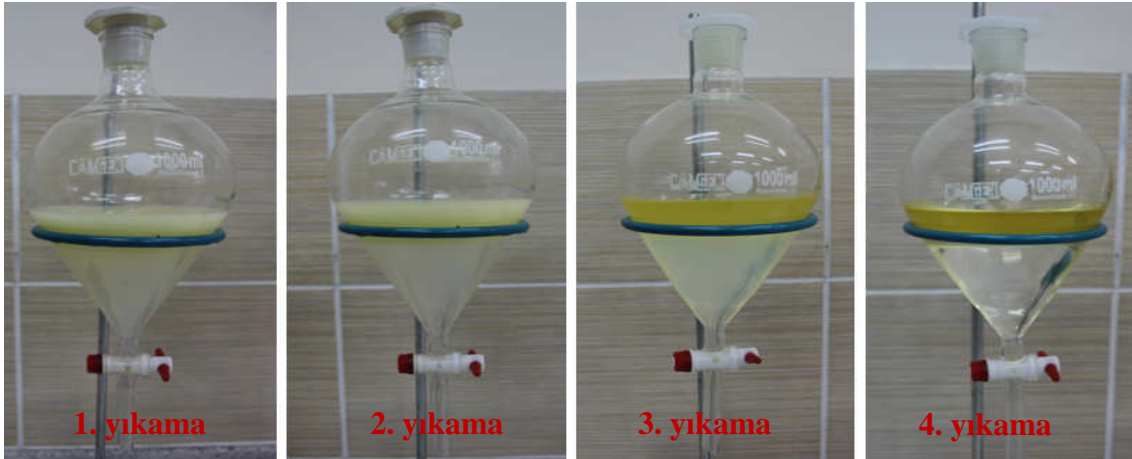
2.1.2. Üretim yöntemi

Asit değeri (<1.0 mgKOH/g) ve su içeriği (<500 mg/kg) uygun aralıklarda olan bitkisel kökenli yağlar (atık ya da kullanılmamış) için optimum transesterifikasyon parametreleri birçok çalışmada; 6:1 metanol:yağ oranı ve %1 bazik katalizör olarak önerilmektedir [20-22]. Deneyleerde kullanılan RAY ve AAV'nin asit değeri ve su içeriği sınır değerlerin altında olduğu için biyodizel üretimleri önerilen reaksiyon parametrelerinde ve metanolün kaynama noktasının biraz altındaki 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tüm üretimlerde yağ miktarı 33 kg olarak alınmış, kimyasal malzemelerin miktarları yağ ağırlığına göre hesaplanmıştır. Biyodizel üretiminde öncelikle AAV filtre edilerek, içerisinde bulunan yabancı maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. RAY için filtre işlemi uygulanmamıştır. Metanol ve KOH'den meydana gelen metoksit karışımını oluşturmak için hesaplanan miktardaki KOH, metanolün içine dökülmüş ve homojen bir metoksit karışımı elde etmek için karıştırma işlemi uygulanmıştır. Reaktör içine doldurulmuş olan yağ reaksiyon sıcaklığının (60°C) biraz üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılmış ve oda sıcaklığında hazırlanan metoksit karışımı, ısıtılan yağ içine dökülmüştür. Daha sonra yağ ve metoksitten oluşan karışımın birbiri ile tamamen etkileşme girmesi ve mikrodalga karışımı homojen şekilde etki etmesi için karıştırma işlemi başlatılmıştır. Karıştırma işlemiyle beraber reaksiyonun başladığı kabul edilmiştir. Üretilen biyodizelin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişen ester içeriği ve üretim verimi değerlerinden transesterifikasyonun tamamlanma derecesini tespit etmek ve biyodizelin temel yakıt özellikleri olan yoğunluk ve kinematik viskozitesini ölçmek için mikrodalga destekli reaksiyonların 5., 10., 15., 20., 30., 45. ve 60. dakikalarında reaktörden 300 g ağırlığında numuneler alınmıştır. Konvansiyonel ısıtmanın kullanıldığı üretimde ise reaksiyonun daha yavaş ilerleyeceği beklenildiğinden reaksiyonun 15., 30., 45. ve 60. dakikalarında numuneler alınmıştır. Literatürdeki konvansiyonel üretimlerde optimum reaksiyon süresinin 60 dakika olmasından dolayı deneyleerde reaksiyonu süresi 60 dakika (maks) ile sınırlandırılmıştır. Numuneler reaktörden alındıktan sonra soğuk su banyosunda soğutulmuş (reaksiyonun durması için) ardında da ayırma hunilerine transfer edilerek dinlendirme adımına geçilmiştir. Kısa bir dinlenme süresinin sonra biyodizel-gliserol faz ayrışması meydana gelmiş, daha yoğun olan gliserol ayırma hunisinin alt kısmına çökelmiştir. Dinlendirme sonunda çökelen gliserol fazı ortamdaki uzaklaştırılarak ham biyodizel elde edilmiştir.

Biyodizel numunelerinin dinlendirme işlemi ve oluşan fazlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Ardından, ham biyodizelin safsızlıklarından (gliserol, tri-di-mono gliserit vb.) arındırılması için saflaştırma adımına geçilmiştir. Biyodizel ağırlığının üçte biri kadar su, 55°C sıcaklığa kadar ısıtılarak ham biyodizelin üzerine dökülmüş ve oluşan yeni karışım çalkanarak suyun safsızlıkları absorbe etmesi sağlanmıştır. Sonraki adımda suyun çökmesi için yeniden dinlendirme işlemine geçilmiş, yoğunluk farkından dolayı dibeye çöken su biyodizelden uzaklaştırılmıştır. Yıkama prosesi aynı işlem sırasıyla her numuneye 4 defa uygulanmıştır. Ham biyodizelin 1. ve 4. yıkama işlemleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, ham biyodizel içerisinde yüksek miktarda bulunan safsızlıklar ilk yıkama sonunda oluşan atık su renginin beyaza yakın olmasına neden olmuştur. Son yıkama sonunda ise atık su içinde eser miktarda safsızlık olduğu için suyun rengi belirgin şekilde berraklaşmıştır. Saflaştırılan biyodizel, su ve metanol artıklarının buharlaştırılması için ETÜV fırınında 110 °C'de kurutulmuştur. Son adım olarak ise biyodizel filtrelenerek yakıt analizlerinin yapılması için stoklanmıştır.



Şekil 4. Ham biyodizel-gliserol faz ayrımı.



Şekil 5. Ham biyodizelin yıkama aşamaları.

2.1.1. Yağ ve biyodizel özelliklerinin belirlenmesi

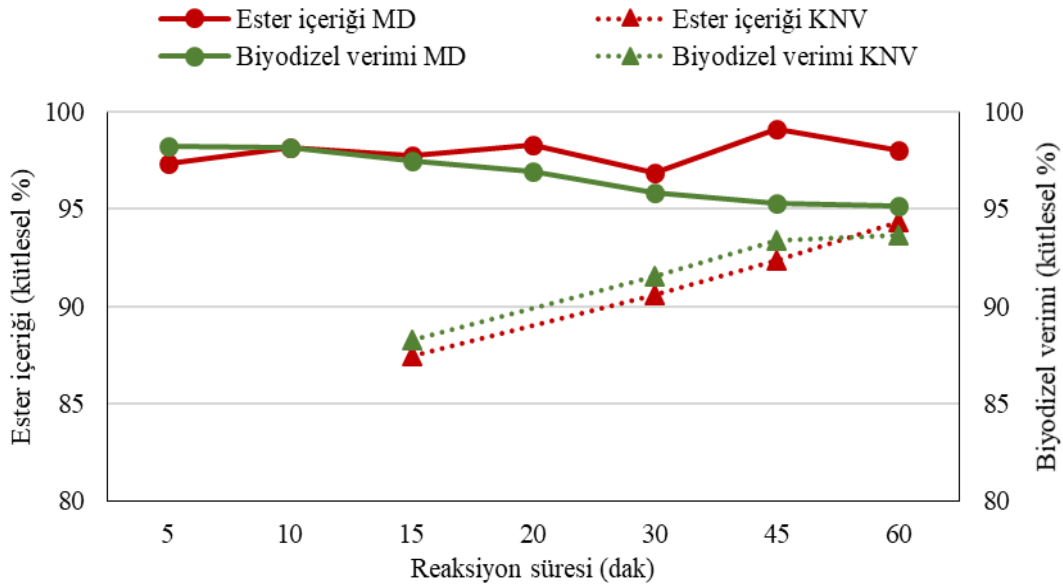
Deneylerde kullanılan yağların ve üretilen biyodizel numunelerinin yoğunlukları ISO 4787, kinematik viskoziteleri EN ISO 310, asit sayısı değerleri ise EN 14104 standartlarında belirtilen yöntemlerce Balıkesir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Biyoyakıt Laboratuvarında ölçülmüştür. Biyodizel verimi, elde edilen biyodizel

miktarının kullanılan yağ ağırlığına oranlanmasıyla ($m_{\text{biyodizel}}/m_{\text{yağ}}$) hesaplanmıştır. RAY'ın yağ asit kompozisyon içeriği üretici firmadan temin edilmiş, AAY'nin ise TÜBİTAK MAM Gıda Enstitüsü laboratuvarlarında ölçülmüştür. Yağların ortalama molekül ağırlıkları yağ asit kompozisyonlarına göre hesaplanmıştır. Yağların su içeriği ve biyodizel numunelerinin metil ester içerikleri, hizmet alımı yoluyla TS EN ISO/IEC 17025:2012 standardına göre akredite olan Malatya Üniv. Akaryakıt ve Petrol Araştırma Laboratuvarlarında, EN 14214'te belirtilen ilgili test metoduna göre tespit edilmiştir.

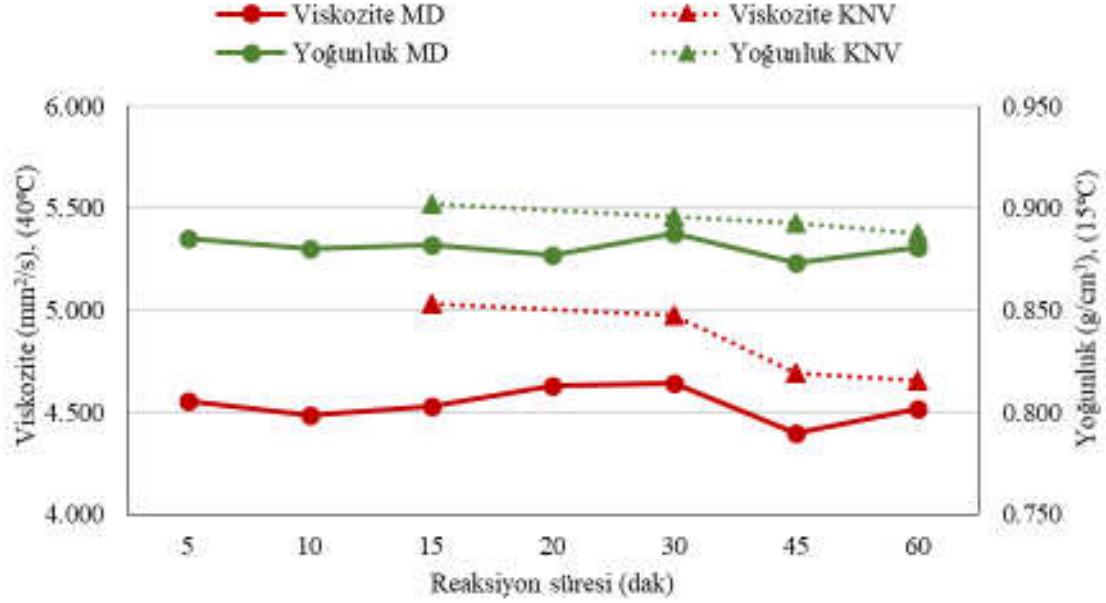
3. Sonuçlar ve değerlendirme

3.1. RAY'dan biyodizel üretimi

Mikrodalga ve konvansiyonel yöntemler ile; 6:1 molar metanol:yağ, ağırlıkça %1 KOH ve 60°C reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen RAY'dan pilot ölçekte biyodizel üretimleri için transesterifikasyon süresine bağlı değişen biyodizel numunelerinin temel yakıt özellikleri Şekil 6, Şekil 7 ve Tablo 4'te gösterilmiştir.



Şekil 6. Reaksiyon zamanına bağlı ester içeriği ve dönüşüm veriminin değişimi.



Şekil 7. Reaksiyon zamanına bağlı viskozite ve yoğunluğun değişimi.

Tablo 4. Reaksiyon zamanına bağlı RAY biyodizel yakıt özelliklerinin değişimi.

Reaksiyon süresi	Yoğunluk (15°C) (gcm ⁻³)		Viskozite (40°C) (mm ² s ⁻¹)		Ester içeriği (kütle %)		Biyodizel verimi (kütle %)	
	EN 14214 standardı limitleri							
	0.860-0.90		3.5-5.0		min. 96.5		-	
	MD	KNV	MD	KNV	MD	KNV	MD	KNV
5	0.885	-	4.554	-	97.38	-	98.21	-
10	0.880	-	4.483	-	98.14	-	98.18	-
15	0.882	0.902	4.529	5.029	97.79	87.48	97.46	88.31
20	0.877	-	4.628	-	98.30	-	96.92	-
30	0.888	0.896	4.641	4.974	96.88	90.60	95.83	91.56
45	0.873	0.893	4.395	4.695	99.13	92.40	95.31	93.42
60	0.881	0.888	4.515	4.655	98.01	94.33	95.14	93.67

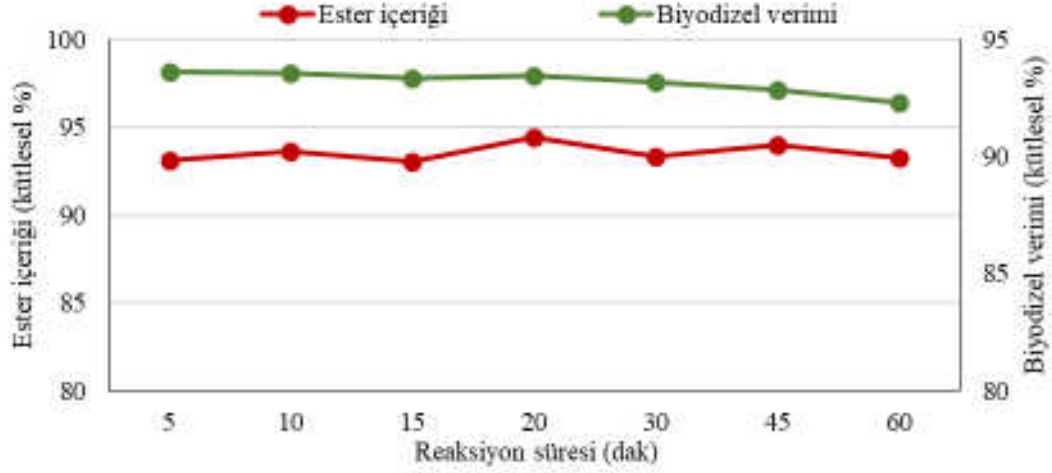
Şekil 6'daki grafik ve Tablo 4'deki veriler incelendiğinde; mikrodalga ışıma altında RAY'dan 5 dakikalık transesterifikasyon ile üretilen biyodizelin ester içeriği oranının, Avrupa Birliği Biyodizel Standartları EN 14214'te belirtilen asgari sınırın (%96.5) üzerinde olduğu ve bu değer reaksiyon süresi ile neredeyse hiç değişmediği görülmektedir. Reaksiyonun 5. dakikasında %97.38 olan ester içeriği değeri, 30. dakikada %96.88, en uzun reaksiyon süresi olan 60. dakikada ise %98.01 olarak ölçülmüştür. Bu veriler, metil ester dönüşümünün 5. dakikada pik noktasına ulaştığını ve reaksiyonun büyük ölçüde tamamlandığını göstermektedir. Reaksiyon süresine bağlı ester içeriğindeki eser miktardaki değişimlerin, yapılan ölçüm hatalarından ve saflaştırma proseslerinde (ayırma hunilerinin çalkalanması) aynı hassasiyetin uygulanamamasından kaynaklandığı söylenebilir. Birçok çalışmada, konvansiyonel metotlar ile benzer reaksiyon parametrelerinde gerçekleştirilen ayçiçeği yağı transesterifikasyonlarının çok daha uzun sürelerde tamamlandığı rapor edilmiştir.

Örneğin; Freedman ve ark. [3], 6:1 molar alkol ve bazik katalizör (KOH veya NaOH) kullanımında ayçiçek yağı ve diğer bitkisel yağların 60 °C ve üstü sıcaklıklarda 60 dakikada, 32 °C sıcaklıkta ise 240 dakikada %99 oranında metil, etil ve bütil esterlerine dönüşebildiklerini belirtmişlerdir. Konvansiyonel metot ile üretimin gerçekleştirildiği bir başka çalışmada, 60 dakikalık bazik transesterifikasyon ile %96.6 ester içeriğine sahip ayçiçek metil ester elde edilmiştir [23]. Bir diğer çalışmada ise Alptekin ve ark. [24], 6:1 molar metanol ve ağırlıkça %1 KOH kullanarak ayçiçek yağından %97.1 ester içeriğine sahip biyodizeli 240 dakikalık transesterifikasyon ile üretmişlerdir. Diğer taraftan mikrodalga altında üretilen numunelerin biyodizel verimleri incelendiğinde; bu değerlerin reaksiyonun ilk dakikalarında daha yüksek, ilerleyen reaksiyon zamanlarında ise kısmi bir düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir. 5. (%98.21) ve 60. dakika (%95.14) arasında yaklaşık %3'lük bir fark oluşmuştur. Benzer sonuçların elde edildiği çalışmalarda, bu durumun transesterifikasyon tamamlandıktan sonra devam ettirilen reaksiyonlarda meydana gelen hidroliz reaksiyonu ile esterlerin serbest yağ asitlerine (SYA) ve sabuna dönüşmesinden, ayrıca artan reaksiyon süresi ve sıcaklığı ile gliserol çözünürlüğünün artmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [25, 26]. 5. dakika sonunda hesaplanan verim değeri, benzer reaksiyon koşullarında konvansiyonel metotlar ile gerçekleştirilmiş çalışmalarda elde edilen verim değerinin birçoğundan daha yüksek bulunmuştur. Ayçiçek yağından bazik transesterifikasyon ile biyodizel üretimlerinde; Dias ve ark. [27] 60 dakikada yaklaşık %97, Tomasevic ve Marinkovic [28] 30 dakikada > 90%, Rashid ve ark. ise [29] 60 dakikada %97.1'lik biyodizel verimi elde edebilmişlerdir. Şekil 7 ve Tablo 4'teki yoğunluk ve viskozite (kinematik) değerleri incelendiğinde, 5 dakikalık reaksiyon sonunda üretilen biyodizel numunesinin EN 14214 biyodizel standartlarına uyumlu yoğunluk ve kinematik viskozite değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Reaksiyon 5 dakika sonunda tamamlandığı için daha sonra alınan numunelerin yoğunluk ve viskozite değerlerinde bir değişme yaşanmamıştır. Tüm bu verilere göre; mikrodalga ışına altında, 6:1 molar oranda metanol ve %1 KOH kullanımıyla gerçekleştirilen 60°C'deki pilot ölçekli RAY transesterifikasyonunun 5 dakika sonunda tamamlandığı ve konvansiyonel metotlara göre çok hızlı sayılabilecek bu sürede içinde EN 14214 standartlarında biyodizel üretilebileceği görülmüştür.

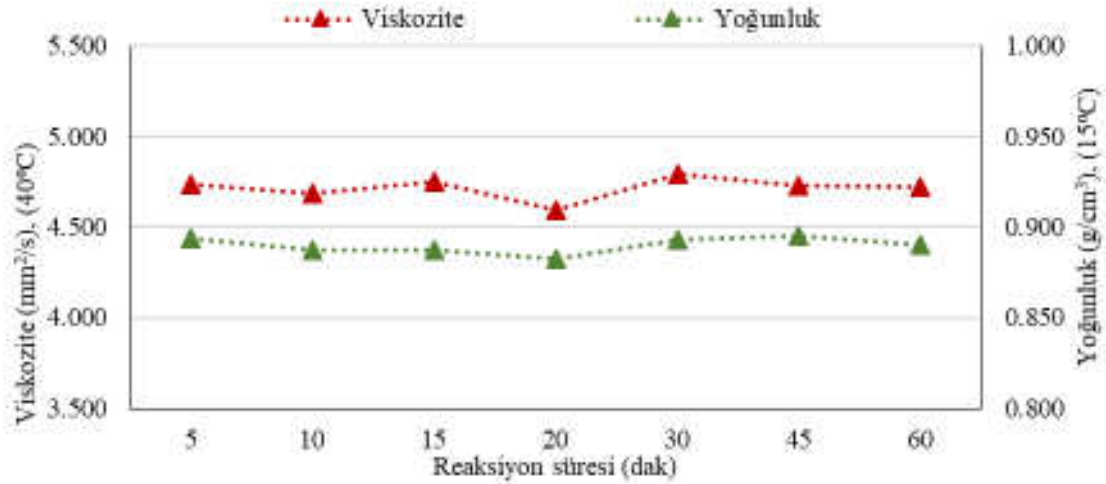
Konvansiyonel metotlar ile aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde, ester içeriği ve biyodizel verim değerlerinin reaksiyon süre ile paralel olarak arttığı anlaşılmaktadır. Reaksiyonun 15. dakikasında %87.48 olan ester içeriği, 60. dakika sonunda %94.33'e kadar artış göstermiş ancak bu değer EN 14214 standardı dışında kalmıştır. Kademeli olarak artan ester içeriğinin %96.5 bandına ulaşması için reaksiyonun daha uzun sürdürülmesi gerektiği görülmüştür. Biyodizel verimi de ester içeriğine benzer olarak reaksiyon süresiyle artış eğilimi göstermiş; 15. dakikada %88.31 olarak hesaplanan bu değer, 60. dakika sonunda %93.67 olarak bulunmuştur. Yapılan ölçümlerde, biyodizel numunelerinin yoğunluk ve kinematik viskozite değerleri 15 dakikalık üretim için standart dışında bulunmuştur. 30 dakikada üretilen numunenin viskozite değeri 5 mm²/s'lik standart değerinin hemen altında 4.974 mm²/s olarak, yoğunluk değeri ise 0.896 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Artan süre ile biyodizel numunelerindeki ester içeriği oranının dolayısıyla saflık derecelerinin artması yoğunluk ve özellikle viskozite değerlerinde iyileşmeye neden olmuştur. Reaksiyonun 60. dakikası için bu değerler kinematik viskozite için 4.655 mm²/s, yoğunluk için ise 0.888 g/cm³'e kadar düşmüştür.

3.1. AAY'den biyodizel üretimi

Mikrodalga ışınım altında; 6:1 molar metanol:yağ, ağırlıkça %1 KOH ve 60°C reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen AAY'den pilot ölçekte biyodizel üretimi için transesterifikasyon süresine bağlı değişen biyodizel numunelerinin temel yakıt özellikleri Şekil 8, Şekil 9 ve Tablo 5'te gösterilmiştir.



Şekil 8. Reaksiyon zamanına bağlı ester içeriği ve dönüşüm veriminin değişimi.



Şekil 9. Reaksiyon zamanına bağlı kinematik viskozite ve yoğunluğun değişimi.

Tablo 5. Reaksiyon zamanına bağlı AAY biyodizel yakıt özelliklerinin değişimi.

Reaksiyon süresi	Yoğunluk (15°C) (gcm ⁻³)	Viskozite (40°C) (mm ² s ⁻¹)	Ester içeriği (kütlesel %)	Biyodizel verimi (kütlesel %)
	EN 14214 standardı limitleri			
	0.860-0.90	3.5-5.0	min. 96.5	-
5	0.894	4.732	93.11	93.61
10	0.887	4.685	93.64	93.55
15	0.887	4.746	93.02	93.34
20	0.882	4.592	94.41	93.45

Tablo 5. (Devamı).

30	0.893	4.793	93.35	93.15
45	0.895	4.731	93.98	92.87
60	0.890	4.719	93.27	92.31

Şekil 8 ve Tablo 5'teki verilere göre; tüm numune ester içeriklerinin %93.02 ila %94.41 aralığındaki sabit sayılabilecek değerlerde seyrettiği ve reaksiyon süresiyle bağlantılı bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir. Biyodizel verim değerlerinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi de ester içeriklerine çok benzer bir karakteristik göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda en düşük biyodizel verimi %92.31, en yüksek biyodizel verimi ise %93.45 olarak bulunmuştur. Bu değerlerden reaksiyonun 5 dakikada denge konumuna geldiği ve ürün yönünde daha fazla ilerleyemediği anlaşılmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında istenen dönüşüm (>%95) ve EN 14214 standartlarında şart koşulan %96.5 ester içerik değerlerine ulaşamamasının nedeni, AAY'nin kullanılmamış yağlara göre yağ kalitesinin düşük olması olarak yorumlanabilir. Atık yağların kullanılmamış yağlara göre daha yüksek olan serbest yağ asidi (SYA) ve sabunlaşma değeri, reaksiyonda ester içeriği ve dönüşüm verimini azaltan faktörler olarak bilinmektedir. Atık yağ içindeki SYA reaksiyon karışımında bulunan baz katalizörü harcar ve sabun oluşumuna neden olur. Sabun oluşumuyla azalan katalizör miktarı reaksiyonun katalitik verimi düşürür [30]. Karışım içindeki sabun ise ester ürünlerini azaltır ayrıca esterin gliserolün ve suyun ayrıştırılmasını da zorlaştırır [31]. AAY metil esterlerinin yoğunluk ve kinematik viskoziteleri, RAY metil esterlerine göre daha büyük değerlerde ölçülse de, tüm numunelerin bu özelliklerinin EN 14214 standartlarında uygun olduğu tespit edilmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında mikrodalga ışıma altında üretilen AAY biyodizel numunelerinin ortalama yoğunluk ve kinematik viskozite değerleri sırasıyla 4.714 mm²/s ve 0.890 g/cm³; RAY biyodizel numunelerinin ise 4.535 mm²/s ve 0.881 g/cm³'tür. AAY'den üretilen biyodizelin yakıt özellikleri ve reaksiyon veriminin RAY gibi olmasa da bu değerlerin; literatürde bulunan, konvansiyonel metotlar ile küçük ölçekte atık yağlar ya da pilot ölçekte atık veya kullanılmamış yağlar kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonlardan elde edilen ester içeriği ve biyodizel verim değerlerine çok yakın veya daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin, Atapour ve ark. [32] gerçekleştirdikleri biyodizel üretimlerinde, optimum bazik transesterifikasyon parametrelerinde atık kızartma yağından 45 dakika sonunda %92.05 biyodizel verimi elde edebilmişlerdir. Sabudak ve ark [33], 50 L hacimli bir biyodizel reaktörü kullanarak, ön iyileştirme işlemi uyguladıkları atık kızartma yağından bazik transesterifikasyon ile 60 dakika sonunda sulu yıkama saflaştırma işlemi ile birlikte %95.6 ester içeriğine sahip biyodizel üretmiştir. Yapılan bir başka pilot ölçekli (241 L reaktör hacmi) çalışmada ise kullanılmamış nötr pamuk yağından 120 dakikalık bazik transesterifikasyon ile ancak %86.12 ester içeriğine sahip biyodizel üretilmiştir [34]. Sonuç olarak mikrodalga altında AAY transesterifikasyonunda konvansiyonel metotlara kıyasla çok daha kısa sürede benzer sonuçlar elde edilse de, EN 14214 standartlarına uygun biyodizel üretimi gerçekleştirilememiştir. Bunun sağlanması için mevcut katalizör miktarının (%1.0) artırılması, farklı katalizör çeşitlerinin kullanılması ya da yağa ön iyileştirme uygulanması gibi yöntemler denenmesi gerektiği düşünülmüştür.

4. Sonuçlar

Mikroalgalar ısıtma sistemi pilot ölçekli bir biyodizel reaktörüne adapte edilmiştir. Tasarlanan reaktörde; mikroalgalar ışına altında, rafine ayçiçek yağından 5 dakikalık transesterifikasyon ile temel yakıt özellikleri EN 14214 standartlarına uygun biyodizel üretilmiştir. Aynı reaktörde, aynı reaksiyon koşulları kullanılarak gerçekleştirilen konvansiyonel üretimde ise 60 dakikalık reaksiyon sonunda dahi mikroalgalar ısıtma ile elde edilen 5 dakikalık üretim çıktıklarına ulaşamamıştır. Mikroalgalar ısıtma sistemi kullanılarak atık ayçiçek yağı ile gerçekleştirilen üretimlerde, konvansiyonel metotlara göre daha iyi sonuçlar alınsa da, EN 14214 standartlarına uygun metil esterlerin üretilmesi için reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi gerektiği görülmüştür. Sonuç olarak bu çalışma ile birçok laboratuvar ölçekli biyodizel üretim çalışması tarafından aktarılan mikroalgalar kullanım avantajlarının, ticari olarak kullanılabilen bir sistemde de elde edilebileceği gösterilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Karabaş, H., Ayçiçek yağı metil esterinin donma ve parlama noktaları üzerine etkili olan parametrelerin belirlenmesi, **Toprak Su Dergisi**, 2(1), (2013).
- [2] Fernando, S., Hall, C., Jha, S., NO_x reduction from biodiesel fuels, **Energy & Fuels**, 20(1), 376-382, (2006).
- [3] Freedman, B., Pryde, E., Mounts, T., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 61(10), 1638-1643, (1984).
- [4] Özsezen, A.N. ve Çanakçı, M., Biyodizel ve karışımlarının kullanıldığı bir dizel motorda performans ve emisyon analizi, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 15(2), 173-180, (2009).
- [5] Knothe, G., **Current perspectives on biodiesel**, Palmas (Colombia), (2003).
- [6] Şanlı, H. ve M. Çanakçı, Dizel motorlar için yükselen bir alternatif yakıt: biyodizel, http://www.emo.org.tr/ekler/48a38cd25abeab0_ek.pdf, (14.01.2018).
- [7] Meher, L., Sagar, D.V., Naik, S., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10(3), 248-268, (2006).
- [8] Kanişkar, A., Balasubramanian, S., Lima, M., Boldor, D., A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves, **Bioresource technology**, 102(17), 7896-7902, (2011).
- [9] Nomanbhay, S. ve Ong, M.Y., A review of microwave-assisted reactions for biodiesel production, **Bioengineering**, 4(2), 57, (2017).
- [10] Motasemi, F. ve Ani, F.N., A review on microwave-assisted production of biodiesel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16(7), 4719-4733, (2012).
- [11] Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., Mikroalgalar ile materyaller arasındaki termal olan ve olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikroalgalar kimyası, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 8(3), 395-405, (2002).
- [12] Jermolovicus, L.A., et al., Microwave fast-tracking biodiesel production, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 122, 380-388, (2017).

- [13] Hernando, J., Leton, P., Matia, M.P., Novella, J., Alvarez-Builla, J., Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes, **Fuel**, 86(10), 1641-1644, (2007).
- [14] Azcan, N. ve Danisman, A., Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, **Fuel**, 86(17), 2639-2644, (2007).
- [15] Encinar, J., Gonzalez, J., Martínez, G., Sánchez, N., Pardo, A., Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system, **Fuel**, 95, 386-393, (2012).
- [16] Suryanto, A., Suprpto, S., Mahfud, M., The production of biofuels from coconut oil using microwave, **Modern Applied Science**, 9(7), 93, (2015).
- [17] Dubé, M., Tremblay, A., Liu, J., Biodiesel production using a membrane reactor, **Bioresource technology**, 98(3), 639-647, (2007).
- [18] Robinson, R.K., **Encyclopedia of Food Microbiology**. Academic press. (2014).
- [19] Bitkisel Üretim İstatistikleri, (2017).
<https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>, (26 Nisan 2017),
- [20] Shahbazi, M.R., Khoshandam, B., Nasiri, M., Ghazvini, M., Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil—characterization, kinetics model, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 43(4), 504-510, (2012).
- [21] Pullen, J. ve Saeed, K., Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME, **Fuel Processing Technology**, 130, 127-135, (2015).
- [22] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 252(1), 107-112, (2006).
- [23] Karabaş, H., Ayçiçek yağı biyodizelinin ester dönüşüm oranı üzerine etkili olan parametrelerin optimizasyonu, **Adnan Menderes Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi**, 10(1), 1-5, (2013).
- [24] Alptekin, E. ve Canakci, M., Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends, **Fuel**, 88(1), 75-80, (2009).
- [25] Chen, K.-S., Lin, Y.-C., Hsu, K.-H., Wang, H.-K., Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system, **Energy**, 38(1), 151-156, (2012).
- [26] Leung, D. ve Guo, Y., Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, **Fuel Processing Technology**, 87(10), 883-890, (2006).
- [27] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C., Almeida, M.F., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, **Fuel**, 87(17), 3572-3578, (2008).
- [28] Tomasevic, A. ve Siler-Marinkovic, S., Methanolysis of used frying oil, **Fuel Processing Technology**, 81(1), 1-6, (2003).
- [29] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S., Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis, **Biomass and bioenergy**, 32(12), 1202-1205, (2008).
- [30] Özsezen, A., Atık palmiye yağından üretilen biyodizelin motor performans ve emisyon karakterleri üzerine etkisinin incelenmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007).
- [31] Canakci, M. ve Özsezen, A.N., Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel, **Gazi University Journal of Science**, 18(1), 81-91, (2005).

- [32] Atapour, M., Kariminia, H.-R., Moslehabadi, P.M., Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil, **Process Safety and Environmental Protection**, 92(2), 179-185, (2014).
- [33] Sabudak, T. ve Yildiz, M., Biodiesel production from waste frying oils and its quality control, **Waste Management**, 30(5), 799-803, (2010).
- [34] Demir, B., Küçük ölçekli bir biyodizel sisteminin oluşturulması, elde edilen pamuk yağı metil esterinin motor performans testleri, enerjetik ve ekserjetik değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, (2009).

Kuzeydoğu Anadolu Bölgesi ekolojik koşullarında yetişen bazı tıbbi bitkilerin biyokimyasal içeriği ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi

Zehra Tuğba MURATHAN *

Ardahan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü 75000, Ardahan, Türkiye.

Geliş Tarihi (Received Date): 27.12.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.09.2018

Özet

Türkiye coğrafik yapısı, iklimsel özellikleri ve konumundan ötürü çok zengin bir bitki örtüsüne sahiptir. Bu bitki çeşitliliğinin içerisinde çok sayıda tıbbi ve aromatik bitkiyi de barındırmaktadır. Bu çalışmada ülkemizin Kuzey Doğu Anadolu bölgesinde yer alan Ardahan ilinde yetişen, halk arasındaki adlarıyla kımı (*Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm.), madımak, (*Polygonum cognatum* Meissn.), evelik (*Rumex crispus* L.), aslan pençesi (*Allcemilla sericata* Rchb.) ve çuha (*Primula veris* L.) bitkilerinin bazı biyoaktif bileşen içerikleri ve antioksidan özellikleri belirlenmiştir. Bitkilerin yaprak örnekleri Mayıs ayında toplanarak laboratuvara getirilmiş ve taze örneklerle hazırlanan ekstraktlarla analizler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada toplam fenolik madde ve toplam flavanoid madde içeriği ile 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) (% 91,9), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (% 58.9) ve Demir(III) iyonu indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) (770,8 µmol Fe II/g) metodlarına göre antioksidan aktivitesi en yüksek olan bitkinin *Allcemilla sericata* Rchb. olduğu belirlenmiştir. Bitki türlerinin toplam askorbik asit içeriklerinin 118,5 ile 387,7 mg/100g değerleri arasında olduğu ve en yüksek değer in *Anthriscus sylvestris* (L.) bitkisinde olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Antioksidan, askorbik, fenolik, flavanoid, tıbbi bitki.

Determination of the biochemical content and antioxidant properties of some medical plants grown in the North East Anatolia Region ecological conditions

* Zehra Tuğba MURATHAN, ztugbaabaci@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-1468-7240>

Abstract

Turkey has a very rich vegetation, due to its geografic structure and climatic conditions. This plant diversity contains many medicinal and aromatic plants. In this study, it has been identified some bioactive compounds contents and antioxidant activities of *Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm., *Polygonum cognatum* Meissn., *Rumex crispus* L., *Allcemilla sericata* Rchb. and *Primula veris* L. grown in the Ardahan centre located in the North East Anatolia Region of our country. The areal parts collected in May, brought to the laboratory and the analysis were performed with extracts prepared from fresh samples. The highest total phenolic, total flavonoid contents, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) (% 91.9), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (% 58.9) and Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) (770.8 $\mu\text{mol Fe II/g}$) activities was detected in *Allcemilla sericata* Rchb. It was determined that total ascorbic acid contents of plant species was between 118.5 and 387.7 mg/100g, *Anthriscus sylvestris* (L.) had the highest total ascorbic acid content.

Keywords: Antioxidant, ascorbic, phenolic, flavonoid, medical plant.

1. Giriş

Bitkiler zengin biyoaktif bileşen içeren kaynaklardır. Birçok bitki yapısındaki bu bileşenlerden ötürü ilaç yapımında kullanılmaktadır. Aynı zamanda tıbbi özellikteki bu bitkilerin kendisi veya saf bitkisel bileşenleri de tedavi veya koruma amaçlı kullanılmaktadır. Bitkilerde bulunan terpenler, alkaloidler, fenil propanoidler ve flavanoidler gibi maddeler sekonder metabolit olarak adlandırılmakta ve birçoğu ilaç olarak kullanılmaktadır. *Papaver* sp. türlerinde bulunan morfin, *Artemisia* sp. türlerinde bulunan artemisin veya *Glycine max* L. türünde bulunan genistein bu bileşenlere örnek olarak verilebilir [1]. Tıbbi bitkilerin tedavi amaçlı kullanımının yaklaşık 50,000 yıllık tarihi olduğu düşünülmektedir [2]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) [3] özellikle az gelişmiş ülkelerde yaşayan insanların % 80'inden fazlasının bitkisel tedavi yöntemlerini kullandığını bildirmiştir. Dünya genelinde 1990'lı yıllardan sonra doğal ürünlere olan talebin artışıyla birlikte tıbbi bitkiler önem kazanmıştır. Günümüzde tıbbi bitkiler piyasasının yıllık yaklaşık 60 milyar dolarlık bir rakama sahip olduğu tahmin edilmektedir [4].

Ülkemiz çok zengin bir bitki örtüsüne sahiptir. Ülkemizde tıbbi amaçlı kullanılan bitki sayısı tam olarak bilinmemekle birlikte 500 civarında olduğu tahmin edilmektedir [5]. Bu bitkilerden bazıları *Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm., *Polygonum cognatum* Meissn., *Rumex crispus* L., *Allcemilla sericata* Rchb. ve *Primula veris* L.'dir.

1.1.Kımı (*Anthriscus sylvestris* L. Hoffm.) bitkisi

Anthriscus sylvestris L. *Apiaceae* familyasına ait yabancı bir bitki türüdür [6]. Yapısında terpenoid, fenolik, flavanoid yapıda birçok bileşen içerdiği belirlenmiştir [7]. Bitki ağrı kesici, idrar söktürücü, ateş düşürücü ve öksürük kesici olarak bilinmektedir [8]. Aynı zamanda antimikrobiyal ve antitümör özellikte olduğu da bildirilmiştir [9]. Bitki Kuzeydoğu Anadolu Bölgesinde yemeği, turşusu ve çorbası yapılarak tüketilmektedir. Aynı zamanda bitkinin toprak altı kısmındaki yumrular atol olarak adlandırılmakta, kabuğu soyularak; çiğ veya pişmiş halde tüketilmektedir.

1.2. Madımak (*Polygonum cognatum* Meissn.) bitkisi

Latince adı *Polygonum cognatum* olan madımak bitkisi Türkiye'nin birçok bölgesinde yetişmekte, son zamanlarda tarımı da yapılmaktadır [10]. Gövdesi toprak üstünde yatay duran, pembe çiçekli, elips şeklinde yaprakları olan kısa saplı bir bitkidir [11]. Halk arasında bezmece otu, kuşekmeği, kuşdili, kuş pidesi, çoban ekmeği gibi adlarla da adlandırılmaktadır [12]. Bitki zengin fenolik içeriğine sahiptir [13]. Bitkinin idrar söktürücü ve kan glikoz seviyesini düşürücü etki yaptığı bildirilmiştir [14]. Ülkemizin birçok bölgesinde yemeği yapılarak tüketilmektedir. Bitkinin genç sürgünleri kurutularak veya konservesi yapılarak saklanmaktadır.

1.3. Evelik (*Rumex crispus* L.) bitkisi

Polygonaceae familyasının bir üyesi olan *Rumex crispus* kültürü yapılmadığı halde dünyanın birçok yerinde geniş bir yayılım alanına sahip bir bitkidir [15]. Bitkinin çiçek, kök ve yaprakları ağrı, egzama, sindirim problemleri, soğuk algınlığı, grip, ateş gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır [5]. Ayrıca bitkinin kök ekstraktlarının romatizmal hastalıkların ve hemoroidin tedavisinde kullanıldığı, laksatif ve kan temizleyici olduğu bildirilmiştir [16]. Bitkinin genç yaprakları ilkbahar aylarında toplanarak sebze olarak tüketilmektedir [5].

1.4. Aslan Pençesi (*Allcemilla sericata* Rchb.) bitkisi

Rosaceae familyasında yer alan *Alchemilla* L. cinsinin dünyada 1000'den fazla türü mevcuttur. Bu taksonlardan yaklaşık 50'si Türkiye florasında doğal olarak yetişmektedir. 8 taksonun ise endemik olduğu bilinmektedir [17, 18]. Aslanpençesi bitkisi Anadolu'da halk tıbbında sıklıkla kullanılan bir bitkidir. Bitkinin özellikle yaprakları ve çiçekleri kullanılmaktadır [19]. Bitki genellikle dermatolojik ve kozmetik amaçlarla, çiçeklenme periyodu boyunca, Mayıs ayından Haziran ayının sonuna kadar toplanmaktadır. Bitki ayrıca yaraların, egzamanın, iltihaplı dokuların tedavisinde kullanılmaktadır [20].

1.5. Çuha (*Primula veris* L.) bitkisi

Primulaceae familyasının bir üyesi olan *Primula veris*'in yaprak, kök ve çiçeklerinin farmakolojik özelliklere sahip olduğu uzun yıllardır bilinmektedir. Bitki halk tarafından idrar söktürücü, antimikrobiyal, antifungal, sedatif, iltihap giderici ve balgam söktürücü olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bitkinin çiçekleri ve köklerinin fenolik asitler ve flavanoidler yönünden zengin olduğu, bronşit, öksürük ve nezleyle karşı kullanıldığı bilinmektedir [21, 22].

Bu çalışmanın amacı Ardahan bölgesinde yetişen bazı tıbbi bitkilerin (*Anthriscus sylvestris*, *Polygonum cognatum*, *Rumex crispus*, *Allcemilla sericata* ve *Primula veris*) bazı biyokimyasal içerikleri ile antioksidan aktivitelerinin belirlenmesidir.

2. Materyal ve metot

2.1. Bitki materyali

Anthriscus sylvestris, *Polygonum cognatum*, *Rumex crispus*, *Allcemilla sericata* ve *Primula veris* bitkilerinin toprak üstü kısımları Mayıs ayında Ardahan Çamlıçatak mevkiinden toplanmıştır (Tablo 1). Bitkilerin sistematik teşhisleri Flora of Turkey and The East Aegean Island'a göre yapılmıştır [23]. Analiz için toplanan örnekler polietilen torbalar içerisinde laboratuara getirilerek ekstrakt hazırlanmaya kadar +4°C'de bekletilmiştir.

Tablo 1. Örneklerin toplandığı kordinat, lokalite ve rakımlar.

	Kordinat	Lokalite	Rakım(m)
<i>Anthriscus sylvestris</i> (L.) Hoffm.	N 41°07'46,5'' E 42°47'17,5''	Çamlıçatak/Ardahan	1902
<i>Polygonum cognatum</i> Meissn.	N 41°07'42,6'' E 42°47'12,9''	Çamlıçatak/Ardahan	1903
<i>Rumex crispus</i> L.	N 41°07'42,2'' E 42°47'14,9''	Çamlıçatak/Ardahan	1903
<i>Allcemilla sericata</i> Rchb.	N 41°07'42,0'' E 42°47'24,2''	Çamlıçatak/Ardahan	1891
<i>Primula veris</i> L.	N 41°07'44,3'' E 42°47'25,2''	Çamlıçatak/Ardahan	1892

2.2. Bitki ekstraktlarının hazırlanması

Taze örnekler küçük parçalara ayrılmış ve 2 g bitki örneği 20 ml metanol ile homojenize edilmiş ve 24 saat çalkalamalı etüvde, 4 °C'de bekletilmiştir. Daha sonra 10 dk 5000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Alınan süpernatant toplam fenolik madde, toplam flavanoid madde ve antioksidan kapasite analizlerinde kullanılmıştır. Askorbik asit tayini için aynı ekstraksiyon metodu uygulanmış ancak çözücü olarak okzalik asit kullanılmıştır.

2.3. Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde tayini Spanos ve Wrolstad [24]'a göre Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 200 µl ekstrakt, 1000 µl folin-ciocalteu ve 800 µl (% 7.5) Na₂CO₃ cam tüp içerisine eklenerek karışım oda sıcaklığında 2 saat inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda absorbans spektrofotometrede 750 nm'de % 50 etanol-su karışımına karşı ölçülmüştür. Örneklerin toplam fenolik madde içerikleri gallik asit standardı kullanılarak mg/100 g cinsinden hesaplanmıştır.

2.4. Toplam flavanoid madde tayini

Toplam flavanoid madde tayini Quettier ve ark. [25]'nin yöntemine göre belirlenmiştir. 1 ml ekstrakt 1 ml %2'lik AlCl₃ ile karıştırılarak, oda sıcaklığında ve karanlıkta 1 saat inkübe edilmiştir. Örneklerin absorbansı 415 nm'de spektrofotometre ile belirlenmiş ve rutin standardı kullanılarak hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak mg/100 g cinsinden hesaplanmıştır.

2.5. Toplam askorbik asit tayini

Toplam askorbik asit tayini Şahin [26]'e göre spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Bir cam tüpe 100 µl süpernatant 400 µL % 0,4'lük okzalik asit ve 4,5 ml 2,6-diklorofenolindofenol çözeltisi eklenmiş ve absorbans değerleri 520 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Örneklerdeki askorbik asit miktarı kalibrasyon grafiği kullanılarak mg/100 g cinsinden hesaplanmıştır.

2.6. Antioksidan kapasite tayini

Örneklerin antioksidan kapasiteleri DPPH (2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl-hydrate), ABTS (2,2-Azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic Acid) ve FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

2.6.1.DPPH metodu

4 ml DPPH solüsyonu (0,1 N) 1 ml ekstrakt ile birleştirilerek, 30 dk karanlık bir ortamda, oda sıcaklığında, çalkalayıcıda bekletilmiştir. Absorbans ölçümleri

spektrofotometrede 515 nm'de yapılmıştır. Antioksidan kapasite %DPPH=(Akontrol-Aörnek)/Akontrol x100 formülüyle hesaplanmıştır [27, 28].

2.6.2.ABTS metodu

ABTS yöntemi Re ve ark. [29]'na göre yapılmıştır. 7 mM ABTS ve 2,45 mM potasyum per sülfat ile 1:1 oranında stok solüsyon hazırlanmış ve 16 saat oda sıcaklığında karanlık ortamda inkübe edilmiştir. Analizler için stok solüsyon absorbansı 734 nm'de $0,7 \pm 0,05$ olana kadar etanolle dilüe edilmiştir. 150 µl örnek 2,85 ml ABTS solüsyonuyla karıştırılmış ve 6 dk oda sıcaklığında inkübe edildikten sonra 734 nm'de absorbansı ölçülmüştür. Antioksidan kapasite %ABTS=(Akontrol-Aörnek)/Akontrol x 100 formülüyle hesaplanmıştır.

2.6.3.FRAP metodu

FRAP yöntemi Benzie ve Strain [30]'e göre yapılmıştır. FRAP ajanı 25 ml sodyum asetat tamponu (300 mM, pH3,6), 2.5 ml TPZT solüsyonu (40 mM HCl içerisinde 10 mM) ve 2,5 ml FeCl₃6H₂O (20 mM) karışımıyla hazırlanmıştır. Ajan 37 °C'de su banyosunda ılıtılmış ve 900 µl'si bir küvete alınarak başlangıç absorbans değeri okunmuştur. Dilüe (1:4 v/v su) örneğin 100 µl'si küvete alınmış ve üzerine 3 ml FRAP ajanı eklenmiştir. 4 dk sonra absorbans 593 nm'de ölçülmüştür. Standart eğri FeSO₄ solüsyonu kullanılarak hazırlanmıştır (100-1000 µl). Sonuçlar µmol Fe (II)/g cinsinden hesaplanmıştır.

2.7.Veri analizleri

Çalışmada her bir analiz üç tekrar şeklinde yapılmış ve ortalama değerleri alınmıştır. Örneklerin ortalama değerleri ve standart sapmaları SPSS 16,0 paket programı aracılığı ile hesaplanmıştır. Gruplar arasındaki farklılıklar Duncan [31] çoklu karşılaştırma testi ile $p < 0,05$ önem düzeyinde belirlenmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

Fenolik bileşikler bir halkaya bağlı bir veya birden fazla hidroksil grubu içermektedirler. Bu yapıları sayesinde radikal süpürücü yeteneğe sahiptirler [32]. Fenolik bileşiklerin insanlarda mutageniz ve kanser oluşumuna karşı koruyucu etkisinin olduğu bilinmektedir [33]. Bu özelliklerinden dolayı fenolikler bitkilerin en önemli bileşenlerindedir. Bitki örneklerinin toplam fenolik, toplam flavanoid ve toplam askorbik asit içerikleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Farklı bitki örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde içerikleri 80,7 ile 427,2 mg/100g değerleri arasında değişmektedir. En yüksek içerik *A. sericata*'da en düşük içerik ise *R.crispus*'ta belirlenmiştir. Demir ve ark. [34] *P.veris* etanol ekstraktlarında toplam fenolik madde içeriğinin 122,8 µg/g olduğunu tespit etmiştir. Araştırmacılar bu ekstraktlardaki fenolik madde ile antioksidan kapasite arasında ilişki bulamamışlardır. Başka bir çalışmada *A. sericata* kurutulmuş bitkisinin ekstraktlarında fenolik madde içeriği 96,43 mg/g olarak bildirilmiştir [35]. Çoruh ve ark. [36] *R.crispus*'un kurutulmuş toprak üstü kısmının ekstraktlarında fenolik madde içeriğinin 56,31 µg/mg olduğunu tespit etmişlerdir.

Tablo 2. Bitki örneklerinin bazı biyoaktif bileşenleri.

	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/100g)	Toplam Flavanoid Madde Miktarı (mg/100g)	Toplam Askorbik asit Miktarı (mg/100g)
<i>Anthriscus sylvestris</i> (L.) Hoffm.	290,1±9,4 b	23,2±1,1 a	387,7±25,2 a
<i>Polygonum cognatum</i> Meissn.	223,6±11,4 b	26,17±1,4 a	211±2,5 c
<i>Rumex crispus</i> L.	80,7±6,6 d	26,60±1,8 a	246,8±61,4 b
<i>Allcemilla sericata</i> Rchb.	427,2±13,3 a	29,52±1,2 a	257,7±68,7 b
<i>Primula veris</i> L.	172,7±16,4 c	22,88±2,7 a	118,5±37,7 d

Aynı sütunda gösterilen farklı harfler (a-d) Duncan çoklu karşılaştırma testine göre istatistiksel olarak farklılıkları göstermektedir (p<0,05).

Tıbbi bitkiler flavanoidler gibi bazı sekonder metabolitleri doğal olarak çeşitli amaçlar için üretmekte ve bünyelerinde biriktirmektedirler [37]. Flavanoidler günlük diyetle büyük miktarlarda tüketilmektedirler. Bu maddelerin antiinflamatuvar, antibakteriyel, antiviral, antialerjik ve antitümör etkilere sahip oldukları bildirilmiştir [38]. Tablo 2’de görüldüğü gibi bitki örneklerinin toplam flavanoid madde içerikleri istatistiksel olarak önem arz etmemektedir. En yüksek değer *A. sericata*’da (29,52 mg/100g), en düşük değer ise *P.veris*’te (22,88 mg/100g) belirlenmiştir. Ding ve ark. [39] *A.vulgaris*’in flavanoid, fenol, tanen ve saponin gibi sekonder metabolitleri içerdiğini tespit etmişler ve bitkide en fazla bulunan bileşiğin flavanoidler olduğunu bildirmişlerdir. Denev ve Kratchanova [40] *A. sericata*’nın metanolik ekstraktlarında toplam flavanoid madde içeriğinin 1,83 g/100g olduğunu bulmuşlardır. Rudhani ve ark. [41] farklı *P.veris* ekstraktlarının toplam fenolik madde ve toplam flavanoid madde içeriklerinin sırasıyla 5,10 ile 17,30 mg/g, 12,15 ile 31,43 mg/g değerleri arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bir diğer literatürde ise kurutulmuş *A.sylvestris* yaprak etanolik ekstraktlarında toplam fenolik madde ve toplam flavanoid madde içeriklerini sırasıyla 41,63 mg/g ve 25,76 mg/g olarak bulmuşlardır [42].

Bizim çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçların daha önceki araştırma sonuçlarına göre daha düşük olmasının en önemli nedeninin taze bitki örnekleriyle çalışmamız olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda çözücü farklılıkları, bitkinin yetiştirme şartları gibi faktörler de sonucu etkileyebilmektedir.

Birçok bitki bol miktarda askorbik asit içermektedir. Bu çeşit bitkiler çiğ olarak tüketildiklerinde çok iyi birer C vitamini kaynaklarıdır. Askorbik asit serbest radikal azaltıcı yeteneğinden dolayı iyi bir antioksidan olarak bilinmektedir [43]. Bu çalışmada bitki ekstraktlarının toplam askorbik asit içeriklerinin 118,5 mg/100g (*P.veris*) ve 387,7 mg/100g (*A.sylvestris*) değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Meos ve ark. [44] *P.veris*’in taze yapraklarının kuru yapraklarından çok daha fazla askorbik asit içerdiğini bildirmişlerdir. Ryabova [45] bu bitkinin yapraklarının çok zengin bir askorbik asit kaynağı olduğunu rapor etmiştir. Yine daha önce yapılan bir çalışmada kurutulmuş *P.cognatum* ekstraktlarının 86,21 mg/100 g askorbik asit içerdiği bildirilmiştir [11]. Genel olarak daha önceki çalışmalarla kıyaslama yaptığımızda, bizim çalışmamızda askorbik asit değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun taze örneklerle çalışmamızdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü askorbik asitin kurutma boyunca uygulanan sıcaklıklardan etkilenerek bozulduğu bilinmektedir [44].

Örneklerin antioksidan aktivite sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Çalışmada antioksidan aktiviteler üç farklı metotla (ABTS, FRAP ve DPPH) belirlenmiştir. Her üç metodun sonuçlarının da fenolik madde ve flavanoid madde sonuçlarıyla doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Antioksidan parametre değerlerinde bitkiler arasında istatistiksel olarak önemli varyasyonlar tespit edilmiştir ($p<0,05$). Her üç metoda göre de *A. sericata*’nın en yüksek (ABTS: %91,9, FRAP:770,8 $\mu\text{molFe (II)/g}$ ve DPPH: %58,9) antioksidan aktiviteye, *P.cognatum*’un ise en düşük ABTS değerine (62.9%) sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte *R.crispus* en düşük FRAP 178,4 $\mu\text{molFe (II)/g}$ ve *A.sylvestris* en düşük DPPH (%32,4) değerlerine sahiptirler. Daha önce yapılan birkaç çalışmadaki sonuçlar bizim bulduğumuz değerlere benzemektedir. Hamid ve ark. [35] kurutulmuş *A.vulgaris* bitkisinin TEAC ve FRAP değerlerinin 68,21 ve 40,12 mmol/g olduğunu, Baş ve Pandır [46] ise *P.cognatum*’un su ekstraktlarının FRAP değerinin 5,142 $\mu\text{mol/L}$, TEAC değerinin 104,45 $\mu\text{mol/L}$ olduğunu rapor etmişlerdir.

Tablo 3. Bitki örneklerinin antioksidan kapasite değerleri.

	ABTS (%)	FRAP ($\mu\text{mol Fe II/g}$)	DPPH (%)
<i>Anthriscus sylvestris</i> (L.) Hoffm.	77,8±6,1 b	331,7±23,2 c	32,4±7,9 c
<i>Polygonum cognatum</i> Meissn.	62,9±0,3 c	602,3±38,4 b	46,2±0,9 b
<i>Rumex crispus</i> L.	63,6±7,2 c	178,4±17,2 d	39,9±2,2 c
<i>Allcemilla sericata</i> Rchb.	91,9±0,2 a	770,8±11,9 a	58,9±3,6 a
<i>Primula veris</i> L.	88±1,5 a	757,2±11,4 a	34,2±0,2 c

Aynı sütunda gösterilen farklı harfler (a-d) Duncan çoklu karşılaştırma testine göre istatistiksel olarak farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Çalışma sonucunda bölgede yetişen 5 farklı türün özellikle de *A. sericata* (aslan pençesi) bitkisinin yüksek biyoaktif bileşenlere ve antioksidan kapasiteye sahip oldukları belirlenmiştir. Günümüzde oksidatif stres kaynaklarının ve buna bağlı olarak da birçok hastalığın aşırı derecede çoğalması düşünüldüğünde bu bitkilerin ve bu tür çalışmaların ne kadar önemli olduğu görülmektedir. Halk tarafından sıklıkla yiyecek veya tıbbi amaçlı olarak kullanılan bu bitkilerin kromatografik metotlarla daha ayrıntılı olarak çalışılması gerekmektedir.

4. Kaynaklar

- [1] Hendrawati, O., Studies on *Anthriscus sylvestris* L. (Hoffm.) Metabolic engineering of combinatorial biosynthesis of podophyllotoxin, PhD Thesis, Groningen University, Holland, (2011).
- [2] Özbek, H., Cinsel ve Jinekolojik Sorunların Tedavisinde Bitkilerin Kullanımı, **Van Tıp Dergisi**, 12(2), 170-174, (2005).
- [3] Dünya Sağlık Örgütü (2014) <http://www.who.int/en/> (Erişim Tarihi: 19.12.2016)
- [4] Kumar, S.A., Plants-based Medicines in India . <http://pib.nic.in/feature/feyr2000/fmay 2000/f240520006.html>. Erişim Tarihi: 12.08.2016.
- [5] Baytop, T., Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi, Geçmişte ve Bugün. **Nobel Tıp Kitabevleri**, İstanbul, s.480, (1996).
- [6] Spalík, K., Typification of the Boissier names in *Anthriscus* Pers. (Apiaceae). **Botanic Journal of The Linnean Society**, 119(1), 77-86, (1995).

- [7] Jeong, G.S., Kwon, O.K., Park, B.Y., Oh, S.R., Ahn, K.S., Chang, M.J., Oh, W.K., Kim, J.C., Min, B.S., Kim, Y.C., ve Lee, H.K., Lignans and coumarins from the roots of *Anthriscus sylvestris* and their increase of caspase-3 activity in HL-60 cells, **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, 30, 1340-1343, (2007).
- [8] Chen, H., Jiang, H.Z., Li, Y.C., Wei, G.Q., Geng, Y., ve Ma, C.Y., Antitumor constituents from *Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm, **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, 15, 2803-2807, (2014).
- [9] Jung, C.H., Kim, H., Ahn, J., Jung, S.K., Um, M.Y., Son, K.H., ve Ha, T.Y., Anthricin Isolated from *Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm. Inhibits the Growth of Breast Cancer Cells by Inhibiting Akt/mTOR Signaling, and Its Apoptotic Effects Are Enhanced by Autophagy Inhibition, **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 385219, (2013).
- [10] Onen, H., Parmaksız, I. ve Gebologlu, N., Reproduction capacity of *Polygonum cognatum* Meissn. (Knotweed). **ASA, CSSA, and SSSA International Annual Meetings**, San Antonio, TX, (2011).
- [11] Demir, H., Erzurum’da yetişen madımak, yemlik ve kızamık bitkilerinin bazı kimyasal bileşimi, **Bahçe**, 35(1-2), 55-60, (2006).
- [12] Tuzlacı, E., Türkiye'nin yabancı besin bitkileri ve ot yemekleri, **Melisa Matbaacılık**, İstanbul, (2011).
- [13] Onen, H., Yılar, M. ve Kaya, C., Phenolic composition of madımak (*Polygonum cognatum* Meissn.) plants. **3. Plant protection Congress**. Van, Turkey, (2009).
- [14] Asımgil, A., Şifalı Bitkiler. **Timaş yayınları**, İstanbul, (2003).
- [15] Hughes, E.W., Studies into the biology of some *Rumex* species, MSc thesis, University of Wales, Cardiff, UK, (1938).
- [16] Yildirim, A., Mavi, A., ve Kara, A.A., Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49(8), 4083-4089, (2001).
- [17] Hayırlıoğlu-Ayaz, S., ve Inceer, H., Three new *Alchemilla* L. (Rosaceae) records from Turkey, **Pakistan Journal of Botany**, 41(5), 2093-2096, (2009).
- [18] Kaya, B., Menemen, Y., ve Saltan, F.Z., Flavonoids in the endemic species of *Alchemilla* L., (section *Alchemilla* L. subsection *Calycanthum* Rothm. Ser. *Elatae* Rothm.) from North-east Black Sea Region in Turkey, **Pakistan Journal of Botany**, 44(2), 595-597, (2012).
- [19] Gruenwald, J., Brendler, T., ve Jaenicke, C. (Eds), Physician's Desk Reference (PDR) for Herbal Medicines, **Thomson PDR**, Montvale, 497, (2004).
- [20] Eggensperger, H., Zur Anwendung pfl anzlicher Gerbstoffe in der Dermatologie und Kosmetik. In: Multiaktive Wirkstoffe für Kosmetika (Eggensperger H., ed.). **Verlag für chemische Industrie**, Augsburg, 107-127, (2006).
- [21] Gamze, B. Ozmen A., Biyik, H. H. ve Şen, O., Antimitotic and antibacterial effects of the *Primula veris* L. flower extracts, **Caryologia**, 61(1), 88–91, (2008).
- [22] EMA (European Medicines Agency), Assessment report on *Primula veris* L. and/or *Primula elatior* (L.) Hill, flos,” EMA/HMPC/136583/2012, (2012).
- [23] Davis, P.H. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh: **Edinburgh University Press**, 3, 328-369, (1970).
- [24] Spanos, G.A., ve Wrolstad, R.E., Phenolic of apple, pear and white grape juices and their changes with processing and storage, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 40(9), 1478-1487, (1992).

- [25] Quettier-Deleu, C., Gressier, B., Vasseur, J., Dine, T., Brunet, J., Luyck, M., Cazin, M., Cazin, J.C., Bailleul, F., ve Trotin, F., Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour, **Journal of Ethnopharmacology**, 72, 35-40, (2000).
- [26] Şahin, G., Dondurarak ve açık havada kurularak muhafazanın kuşburnu meyvesinin bazı kalite özelliklerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2013).
- [27] Bakhshi, D., ve Arakawa, O., Effects of UV-b irradiation on phenolic compound accumulation and antioxidant activity in 'Jonathan' apple influenced by bagging, temperature and maturation, **Journal of Food, Agriculture & Environment**, 4(1), 75-79, (2006).
- [28] Rezaeirad, D., Bakhshi, D., Ghasemnezhad, M., ve Lahiji, H.S., Evaluation of some quantitative and qualitative characteristics of local pears (*Pyrus* sp.) in the North of Iran, **International Journal of Agriculture and Crop Sciences**, 5(8), 882-887, (2013).
- [29] Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., ve Rice-Evans, C., Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, **Free Radical Biology and Medicine**, 26(9-10), 1231-1237, (1999).
- [30] Benzie, I.F.F, ve Strain, J.J., The ferric reducing Ability of plasma (FRAB) as a measure of Antioxidant power: The FRAB assay, **Analytical Biochemistry**, 239, 70-76, (1996).
- [31] Duncan, D.B., Multiple range and multiple F Tests, **Biometrics**, 11, 1-14, (1955).
- [32] Mitsuda, H., Yuasumoto, K., ve Iwami, K., Antioxidation action of indole compounds during the autoxidation of linoleic acid, **Eiyo to Shokuryo**, 19, 210-214, (1996).
- [33] Celik, H., Kucukoglu, K., Nadaroglu, H., ve Senol, M., Evaluation of antioxidant, antiradicalic and antimicrobial activities of kernel date (*Fructus dactylus*), **Journal of Pure and Applied Microbiology**, (2014).
- [34] Demir, N., Alayli Güngör, A., Güngör Nadaroglu, H. ve Demir, Y., The antioxidant and radical scavenging activities of Primrose (*Primula vulgaris*), **European Journal of Experimental Biology**, 4(2), 395-401, (2014).
- [35] Hamid, K.H.A., Azman, N.A.M., Sharaani, S., Zain, N., Ahmad, N., Sulaiman, A.Z., Chik, S.S.T., Ishak, W.F.W., ve Pablos, M.P.A., *Alchemilla vulgaris* and *Filipendula ulmaria* Extracts as Potential Natural Preservatives in Beef Patties, **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, 21(4), 986-995, (2017).
- [36] Coruh, I., Gormez, A., Ercisli, S., ve Sengul, M., Total Phenolic Content, Antioxidant, and Antibacterial Activity of *Rumex crispus* Grown Wild in Turkey, **Pharmaceutical Biology**, 46(9), 634-638, (2008).
- [37] Al-osaj, S.L., Cytotoxic Evaluation of *Alchemilla vulgaris* Flavonoids in Normal Blood lymphocytes, Master Thesis, Al-Nahrain University, (2016).
- [38] Hanneken, A., Lin, F.F., Johnson, J., ve Maher, P., Flavonoids protect human retinal pigment epithelial cells from oxidative-stress-induced death, **Investigative Ophthalmology and Visual Science**, 47(7), 3164-77, (2006).
- [39] Ding, W., Yang, T., ve Tian, S., Effect of different growth stages of *Ziziphora clinopodioides* Lam. on its chemical composition, **Pharmacognosy Magazine**, 10, 1-5, (2014).
- [40] Denev, P., Kratchanova, M., Ciz, M., Lojek, A., Vasicek, O., Blazheva, D., Nedelcheva, P., Vojtek, L., ve Hyrsil, P., Antioxidant, antimicrobial and

- neutrophil-modulating activities of herb extracts, **Polish Biochemical Society Journal**, 61, 359–367, (2014).
- [41] Rudhani, I., Raci, F., Ibrahim, H., Mehmeti, A., Kameri, A., Faiku, F., Majlinda, M., Govori, S., ve Haziri, A., Phytochemical and in vitro Antioxidant Studies of *Primula veris* L. Growing Wild in Kosovo, **Khimiya**, 26(5), 773-785, (2017).
- [42] Olaru, O.T., Nitulescu, G.M., Ortan, A., Babeanu, N., Popa, O., Ionescu, D., ve Dinu-Pirvu, C.E., Polyphenolic content and toxicity assessment of *Anthriscus sylvestris* Hoffm, **Romanian Biotechnological Letters**, 22, 6, (2016).
- [43] Naidu, K.A., Vitamin C in human health and disease is still a mystery? An overview, **Nutrition Journal**, 2, 7-10, (2003).
- [44] Meos, A., Zaharova, I., Kask, M., ve Raal, A., Contents of Ascorbic Acid in Common Cowslip (*Primula veris* L.) Compared to Common Food Plants and Orange Juices, **Avta Biologica Cracoviensia Series Botanica**, 59(1), 113-120, (2017).
- [45] Ryabova, O., *Primula officinalis* L. as a source of vitamin C, **Farmatsiya**, 11, 22-24, (1939).
- [46] Baş, H., Pandır D., Yozgat'ta Tarımı Yapılan ve Çokça Tüketilen Madımak (*Polygonum Cognatum*) Bitkisinin Antioksidan Kapasitesi ve H₂O₂'nin İnsan Eritrositlerinde Meydana Getirdiği in vitro Toksik Etki Üzerine Koruyucu Rolü, **I.Uluslararası Bozok Sempozyumu**, 05-07 Mayıs, Yozgat, (2016).

Wind and wave climate in the vicinity of Bozcaada

Nuray GEDİK^{1,*}, Dilek ÇAPANOĞLU BACANLI²

¹ Balıkesir University Faculty of Engineering,
Department of Civil Engineering, Çagis Campus, Balıkesir.

²Agriculture and Rural Development Support Institution, Balıkesir Provincial Coordination Units,
Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 03.09.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 16.10.2018

Abstract

One of the most important subjects of coastal engineering is determining the effect of waves on coastal areas. There are different types of marine structures constructed for different purposes such as berths and breakwaters for ports, seawalls for coastal protection, offshore breakwaters and groins. The basic design tools in planning and designing coastal structures and determining the shoreline changing are wave parameters.

Wind and wave climate studies were carried out in Bozcaada coastal region. The wind data used in the wave prediction is obtained from the General Directorate of State Meteorology Affairs. The data includes the hourly wind data for the 30-year period covering the period January 1980-July 2010 for Station number 17111. By evaluating the data, hourly wind distribution percentages, frequency distributions considering direction of wind speeds and direction weighted speed averages were obtained between the years 1980 and 2010. Wave parameters belonging to this region are determined by SMB method which is one of empirical wave estimation methods. Wind and wave roses were obtained by using numerical model Mike 21 SW in the thesis comprehensiveness. Wind data required for this model is obtained from ECMWF (European Centre Medium-Range Weather Forecasts) ERA Interim data set. For the calibration of wind – wave models, data is used which was recorded for Bozcaada buoy stations under NATO TU- WAVES project at the coast of Turkey between 21 November 1994- 30 September 1995. When examining the results received from model according to ECMWF data, it has been observed that waves are usually more effective at Bozcaada in south and south east direction.

Keywords: SMB wave model, wave height, wave climate, Mike 21 SW, ECMWF.

* Nuray GEDİK, ngedik@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-5070-4642>

Dilek ÇAPANOĞLU BACANLI, dilekcapan@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2285-2779>

Bozcaada çevresinde rüzgar ve dalga iklimi

Özet

Kıyı mühendisliğinin en önemli konularından biri dalgaların kıyı alanına olan etkisinin belirlenmesidir. Kıyı alanlarında birçok tipte deniz yapıları inşa edilmektedir. Bu yapılardan bazıları limanlar için yanaşma yerleri ve dalgakıranlar, kıyı koruma için kıyı duvarları, açık deniz dalgakıranları ve mahmuzlardır. Bu yapıların planlanmasında, tasarımında, inşasında ve kıyı çizgisi değişiminin belirlenmesinde dikkate alınacak ana faktör dalga parametreleridir.

Bozcaada kıyı bölgesinde rüzgar ve dalga iklimi çalışması yapılmıştır. Dalga tahmininde kullanılan rüzgar verileri Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Veriler 17111 nolu istasyonun Ocak 1980- Temmuz 2010 dönemini kapsayan 30 yıllık döneme ait saatlik rüzgar verilerini içermektedir. Veriler değerlendirilerek 1980-2010 yılları arasında saatlik rüzgar dağılım yüzdeleri, rüzgar hızlarının yönlere göre frekans dağılımı ve yönsel ağırlıklı hız ortalamaları elde edilmiştir. Ampirik dalga tahmin yöntemlerinden SMB yöntemi ile bu bölgeye ait dalga parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında MIKE 21 SW numerik modeli kullanılarak rüzgar ve dalga gülleri elde edilmiştir. Model için gerekli olan rüzgar verileri ECMWF (Avrupa Orta Vadeli Hava Tahmin Merkezi) ERA Interim veri setinden elde edilmiştir. Rüzgar-dalga modelinin kalibrasyonu için Türkiye kıyılarında NATO TU-WAVES projesi kapsamında Bozcaada şamandıra istasyonu için 21 Kasım 1994-30 Eylül 1995 tarihleri arasında kaydedilen veriler kullanılmıştır. ECMWF verilerine göre modelden elde edilen sonuçlara bakıldığında dalgaların genellikle Bozcaada için Güney ve Güney doğu yönlerinde daha etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: SMB wave model, wave height, wave climate, Mike 21 SW, ECMWF

1. Introduction

One of the most important issues of coastal engineering is the determination of the impacts of waves on the coastal regions. Many types of marine structures can be constructed in coastal areas. Among these structures, the rubble-mound breakwaters withstand the wave impacts by using the block weights employed in the protective layers. The block weight related to this protective layer is directly proportional to the cube of the wave height. In this instance, incorrect characterization of the wave height will bring about incorrect detection of the stone weight composing the protective layer as well. Hence, accurate determination of parameters pertaining to the wave is rather essential during the design of coastal structures.

In this study, 30-year hourly wind data of Bozcaada meteorological station operated by Turkish State Meteorological Services were used and then the wave parameters concerning these regions were determined through SMB method that is one of the empirical wave estimation methods. The wind and wave roses were plotted for Bozcaada by providing ECMWF's ERA Interim data as wind data. Additionally, in the modeling phase, MIKE 21 SW program was utilized.

2. Wave prediction methods

2.1. SMB method

In order to determine the fetch length in the SMB method, the point of interest on the shore is considered within a band of $\pm 45^\circ$ from the direction of the main wave, and the length of the fetches is measured at intervals of 7.5° . Effective fetch is computed with the given equation [1].

$$F = \frac{\sum xi \cos \alpha^2}{\sum \cos \alpha_i} \tag{1}$$

This method is the first method for determining design values using wind data and has been developed by Sverdrup and Munk [2]. Wave prediction curves given by Sverdrup and Munk have been updated by Bretschneider using empirical data set Bretschneider [3,4]. Therefore, this method is often termed as Sverdrup-Munk-Bretschneider (SMB) method.

$$\frac{gH_s}{U^2} = 0.283 \tanh \left[0.0125 \left(\frac{gF}{U^2} \right)^{0.42} \right] \tag{2}$$

$$\frac{gT_s}{U} = 7.54 \tanh \left[0.077 \left(\frac{gF}{U^2} \right)^{0.25} \right] \tag{3}$$

$$\frac{gt}{U} = K \exp \left\{ \left[A \left(\ln \left(\frac{gF}{U^2} \right) \right)^2 - B \ln \left(\frac{gF}{U^2} \right) + C \right]^{\frac{1}{2}} + D \ln \left(\frac{gF}{U^2} \right) \right\} \tag{4}$$

where U is wind velocity, H_s is significant wave height, T_s is wave period, t is wind duration and g is gravitational acceleration ($K = 6.5882$, $A = 0.0161$, $B = 0.3692$, $C = 2.2024$, and $D = 0.8798$). In these expressions, gF / U^2 is known as the fetch parameter and is denoted by ϕ , which is given as graphically in Figure 1. While the duration limited waves control the wind blowing time and fetch can be taken infinitely, the fetch limited waves controls the fetch distance and the wind blowing time is insignificant [5].

$$\phi = gF/U^2 \tag{5}$$

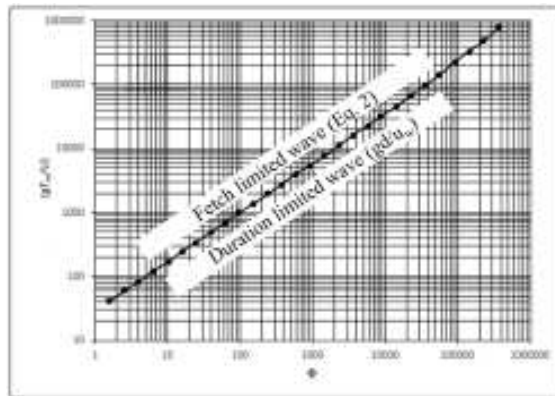


Figure 1. ϕ Fetch parameters.

In case the equations are employed,

(a) t , U and F are determined using the current wind data.

(b) ϕ is determined by the equation (5)

(c) gt/U parameter is calculated

(d) If the value found by using steps (b) and (c) remains on the curve in Fig. 1, the wave height is determined by the fetch and the fetch parameter defined in step (b) is preferred. If the mentioned value remains below the curve, the wave height can be calculated from the wind blow duration and the smaller value of ϕ , determined from the curve, is taken into account using the time parameter gt/U .

(e) From the determined value of ϕ , H_s and T_s can be calculated using the equations of (2) and (3), respectively [5].

2.2. Numerical model

MIKE 21 SW software is a new generation wind wave model based upon an unstructured network system. In offshore and coastal areas, it simulates the development of wind-generated wave and swell wave, its transformation and its energy-driven change.

MIKE 21 SW contains two different equations which are namely directional decoupled parametric formula and fully spectrum formula.

The directional decoupled parametric formula is based upon parameterization of the wave action conservation equation. Parameterization is carried out in the frequency domain. In other words, the zeroth and first moments of the wave spectrum are designated. On the other hand, the fully spectrum formula is based upon the direct wave motion conservation equation, where the directional wave-spectral formulation is a dependent variable. The fundamental conservation equations were formulated within cartesian coordinates for small-scale studies, and polar spherical coordinates for large-scale studies [6].

MIKE 21 SW contains the following physical events:

- Wave growth originated from wind,
- Nonlinear wave-wave interaction,
- Wave energy loss originated from white-capping,
- Wave energy loss originated from bottom,
- Energy loss originated from depth-induced wave breaking,
- Refraction and shoaling originated from depth alteration,
- Wave-flow interaction,
- The impact of impermanent water level

The discretization of the basic equations in both geographic and spectral area is performed by the method of cell centered finite volumes. In the geographical area, unstructured mesh technique is utilized. Time integration is realized with fractional step approach, in which the explicit method with multi-sequence is implemented for wave propagation.

MIKE 21 SW is preferred for prediction of wave climate in offshore and coastal regions. One of the most crucial applications is the sensitive evaluation of wavelengths in offshore, coastal and harbour areas. It provides the safe and economical design of structures in such areas mentioned above. In long period durations, in an extreme sea

state, there is usually no environment available to obtain sufficiently sensitive data. In this phase, during the storm, the observed data can be supported by an estimation method related with wave conditions using MIKE 21 SW [6].

The MIKE 21 SW method can be implemented in simultaneous estimation and analysis for especially large scale (west coast of Jutland's, Denmark) and regional scale (the North Sea). Coarse spatial and temporal resolution is utilized for regional parts of mesh, and high-resolution boundary- and depth-adaptive mesh junction defines the shallow water parts located at the shorelines.

3. Determining wind and wave climate

3.1. Study area

In order to be able to perform a reliable wave climate study, long-term wave measurements are required. As this is both exhaustive and time-consuming process, wave parameters are determined using empirical wave prediction methods by concerning long-term wind data only. In this study, wave parameters are designated by using wind data representing Bozcaada which is the input of SMB method that is one of empirical wave prediction methods.

Bozcaada is an island in the north-east of the Aegean Sea and twelve sea miles south of the Dardanelles (Fig. 2). The area of Bozcaada, which is 38 km in perimeter, is calculated as 36.67 km². It has an area of 37.6 km² with 17 small islets around it. It is generally low and flat in terms of the land forms. The inner zones of the island frequently comprise large plains. The coves and capes are unique to the island. There are twelve capes and coves on the island and sand dunes on the north coast. It can be said that it is under the influence of Mediterranean climate. The wind is existent for every month of the year, while it attains higher velocities in winter months. Because of its location at the outlet of the Strait of Dardanelles, the region is highly exposed to southern winds and especially northern winds [7].

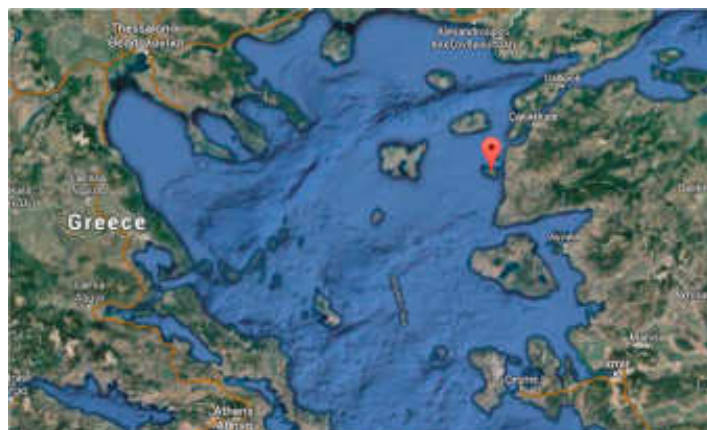


Figure 2. Study area [8].

3.2. Evaluation of wind and wave climate

3.2.1. Evaluation of obtained wind data from Turkish State Meteorological Service

Bozcaada meteorology station having 17111 code number is located at 39⁰49' north latitude and 26⁰04' east longitude. Hourly average wind speed and direction values at 10 m height covering January 1980 - August 2010 period were used in the study. For the study region, the occurrence percentages related to wind directions data of 1980-2010 period are given in Table 1. When this table is evaluated, it can be attained that the winds prevailed in the NE, NNE and NNW directions in Bozcaada comprise nearly half of the total wind direction. Frequency distributions and directional weighted values of the mean hourly wind speeds according to the directions are also summarized in Table 2.

Table 1. The occurrence percentages related to wind directions acc. to TSMS data between 1980-2010 for Bozcaada (1980-2010) [9].

DIRECTIONS	E	ENE	ESE	N	NE	NNE	NNW	NW
BOZCAADA	2,51%	7,56%	4,76%	7,94%	12,12%	23,11%	12,50%	1,86%
DIRECTIONS	S	SE	SSE	SSW	SW	W	WNW	WSW
BOZCAADA	4,78%	2,54%	6,36%	7,45%	1,92%	0,76%	1,85%	1,98%

In Table 3, it was determined that winds in the north-north east direction under 0-2 hour blowing duration are effective at 1.72% for 0-2 m/sec speeds. Likewise, at speeds of 2-4 m/s, 4-6 m /s, 6-9 m / sec, 9-12 m/s and greater than 12 m/s, 3.24%, 3.61%, 5.46%, 4.42% and 1,97%, respectively efficiency percentages are available. The maximum wind speed in this direction is calculated as 27.7 m / s.

Table 2. Frequency distributions and directional weighted values of the mean hourly wind speeds according to the directions [9].

SPEED (m/s)	DIRECTIONS															
	E	ENE	ESE	N	NE	NNE	NNW	NW	W	WSW	WNW	SW	SSW	SSE	SE	S
1	679	1034	1320	531	617	978	231	281	567	634	1002	782	162	48	22	208
2	1312	2191	2788	842	1224	2383	1821	289	371	1217	2117	1513	297	202	420	261
3	1055	2084	2247	666	1214	3521	2205	365	782	442	1322	1553	200	275	540	242
4	500	2220	1020	2272	1604	3033	1324	430	1157	466	1092	1520	252	240	660	207
5	204	1978	1028	1612	2228	4178	1228	592	1222	476	864	1708	248	218	210	202
6	320	1671	612	1108	2859	4412	1242	612	1201	243	1010	1649	403	442	224	420
7	226	2450	240	1804	2017	4026	1205	521	1050	213	1003	1553	269	52	402	255
8	149	2010	143	2101	1026	3021	2020	330	970	177	1023	1423	204	50	220	120
9	140	278	25	1122	2424	4202	1024	200	201	102	862	815	179	26	100	40
10	60	608	27	1322	2214	4423	1421	130	612	106	527	825	162	11	40	27
11	32	580	15	1000	1046	3025	622	203	420	69	624	546	92	1	40	12
12	22	725	12	200	1224	2224	202	21	426	42	240	225	62	21	21	12
13	10	140	2	420	821	1020	212	25	426	25	440	402	22	1	1	10
14	0	27	1	252	521	1117	117	25	127	20	204	224	24	1	4	2
15	0	20	1	251	415	671	20	9	120	24	202	202	22	0	4	2
16	1	2	1	60	224	226	20	1	20	0	220	120	0	0	1	1
17	0	4	1	21	120	250	20	0	20	2	20	120	4	0	0	1
18	0	0	1	45	120	104	22	0	20	1	25	12	7	0	0	1
19	0	0	1	24	22	24	22	1	20	0	12	20	1	0	0	1
20	0	0	1	20	40	41	20	0	20	0	12	17	0	0	0	1
21	0	0	1	0	12	25	1	0	5	0	7	4	1	0	0	1
22	0	0	1	0	10	15	12	0	2	0	2	2	0	0	0	1
23	0	0	1	21	2	4	4	0	1	0	2	0	0	0	0	1
24	0	0	1	20	2	7	2	0	0	0	4	0	0	0	0	1
25	0	0	1	2	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1
26	0	0	1	0	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1
27	0	0	1	4	1	1	1	0	0	0	4	0	0	0	0	1
28	0	0	1	0	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1
29	0	0	1	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1
30	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Mean	3442	10504	10317	17305	22623	50604	32007	4004	10150	2202	13722	19202	4261	1653	3048	4202
Weight. dir. (m/s)	3.810	5.246	3.251	7.400	7.108	7.274	6.200	5.202	7.025	3.202	6.294002	6.407	5.400	3.273	6.170	4.108

Table 3. Distribution of wind durations for 1980-2010 period [9].

DIRECTION	Wind Speed (m/s)	WINTER						DIRECTION	Wind Speed (m/s)	SUMMER					
		0-2 hours	2-4 hours	4-6 hours	6-8 hours	8-12 hours	12+ hours			0-2 hours	2-4 hours	4-6 hours	6-8 hours	8-12 hours	12+ hours
E	0-2	0.01%	0.02%	0.01%	0.01%	0.02%	0.02%	E	0-2	0.01%	0.02%	0.01%	0.01%	0.02%	0.02%
	2-4	0.02%	0.03%	0.01%	0.02%	0.02%	0.02%		2-4	0.02%	0.03%	0.01%	0.01%	0.02%	0.02%
	4-6	0.03%	0.04%	0.02%	0.03%	0.03%	0.03%		4-6	0.03%	0.04%	0.02%	0.01%	0.03%	0.03%
	6-8	0.04%	0.05%	0.03%	0.04%	0.04%	0.04%		6-8	0.04%	0.05%	0.03%	0.02%	0.04%	0.04%
	8-12	0.05%	0.06%	0.04%	0.05%	0.05%	0.05%		8-12	0.05%	0.06%	0.04%	0.03%	0.05%	0.05%
12+	0.06%	0.07%	0.05%	0.06%	0.06%	0.06%	12+	0.06%	0.07%	0.05%	0.04%	0.06%	0.06%		
SE	0-2	0.02%	0.03%	0.01%	0.01%	0.02%	0.02%	SE	0-2	0.02%	0.03%	0.01%	0.01%	0.02%	0.02%
	2-4	0.03%	0.04%	0.02%	0.02%	0.03%	0.03%		2-4	0.03%	0.04%	0.02%	0.01%	0.03%	0.03%
	4-6	0.04%	0.05%	0.03%	0.04%	0.04%	0.04%		4-6	0.04%	0.05%	0.03%	0.02%	0.04%	0.04%
	6-8	0.05%	0.06%	0.04%	0.05%	0.05%	0.05%		6-8	0.05%	0.06%	0.04%	0.03%	0.05%	0.05%
	8-12	0.06%	0.07%	0.05%	0.06%	0.06%	0.06%		8-12	0.06%	0.07%	0.05%	0.04%	0.06%	0.06%
12+	0.07%	0.08%	0.06%	0.07%	0.07%	0.07%	12+	0.07%	0.08%	0.06%	0.05%	0.07%	0.07%		
S	0-2	0.03%	0.04%	0.02%	0.02%	0.03%	0.03%	S	0-2	0.03%	0.04%	0.02%	0.02%	0.03%	0.03%
	2-4	0.04%	0.05%	0.03%	0.04%	0.04%	0.04%		2-4	0.04%	0.05%	0.03%	0.02%	0.04%	0.04%
	4-6	0.05%	0.06%	0.04%	0.05%	0.05%	0.05%		4-6	0.05%	0.06%	0.04%	0.03%	0.05%	0.05%
	6-8	0.06%	0.07%	0.05%	0.06%	0.06%	0.06%		6-8	0.06%	0.07%	0.05%	0.04%	0.06%	0.06%
	8-12	0.07%	0.08%	0.06%	0.07%	0.07%	0.07%		8-12	0.07%	0.08%	0.06%	0.05%	0.07%	0.07%
12+	0.08%	0.09%	0.07%	0.08%	0.08%	0.08%	12+	0.08%	0.09%	0.07%	0.06%	0.08%	0.08%		
SE	0-2	0.04%	0.05%	0.03%	0.03%	0.04%	0.04%	SE	0-2	0.04%	0.05%	0.03%	0.03%	0.04%	0.04%
	2-4	0.05%	0.06%	0.04%	0.05%	0.05%	0.05%		2-4	0.05%	0.06%	0.04%	0.03%	0.05%	0.05%
	4-6	0.06%	0.07%	0.05%	0.06%	0.06%	0.06%		4-6	0.06%	0.07%	0.05%	0.04%	0.06%	0.06%
	6-8	0.07%	0.08%	0.06%	0.07%	0.07%	0.07%		6-8	0.07%	0.08%	0.06%	0.05%	0.07%	0.07%
	8-12	0.08%	0.09%	0.07%	0.08%	0.08%	0.08%		8-12	0.08%	0.09%	0.07%	0.06%	0.08%	0.08%
12+	0.09%	0.10%	0.08%	0.09%	0.09%	0.09%	12+	0.09%	0.10%	0.08%	0.07%	0.09%	0.09%		
E	0-2	0.05%	0.06%	0.04%	0.04%	0.05%	0.05%	E	0-2	0.05%	0.06%	0.04%	0.04%	0.05%	0.05%
	2-4	0.06%	0.07%	0.05%	0.06%	0.06%	0.06%		2-4	0.06%	0.07%	0.05%	0.04%	0.06%	0.06%
	4-6	0.07%	0.08%	0.06%	0.07%	0.07%	0.07%		4-6	0.07%	0.08%	0.06%	0.05%	0.07%	0.07%
	6-8	0.08%	0.09%	0.07%	0.08%	0.08%	0.08%		6-8	0.08%	0.09%	0.07%	0.06%	0.08%	0.08%
	8-12	0.09%	0.10%	0.08%	0.09%	0.09%	0.09%		8-12	0.09%	0.10%	0.08%	0.07%	0.09%	0.09%
12+	0.10%	0.11%	0.09%	0.10%	0.10%	0.10%	12+	0.10%	0.11%	0.09%	0.08%	0.10%	0.10%		

3.2.2. Evaluation of wind data set provided from ECMWF

Another wind data set representing study area is acquired from the ECMWF. Data is available in 0.25 x 0.25 resolution from the ERA Interim database on the ECMWF website. Wind speeds measured at 10 meters altitude for 6-hour intervals were provided from the GRIB format site for 2007-2009 period. In order to use GRIB type data in MIKE21 program interface, it was first converted to txt file with PanoplyWin program. Then, these text files were pre-processed with the help of Microsoft Excel and could be analyzed. The seasonal and annual wind roses prepared utilizing the WRPLOTView (Version 7.0.0) program developed by Lakes Environmental Software are shown in Figure 3 [10].

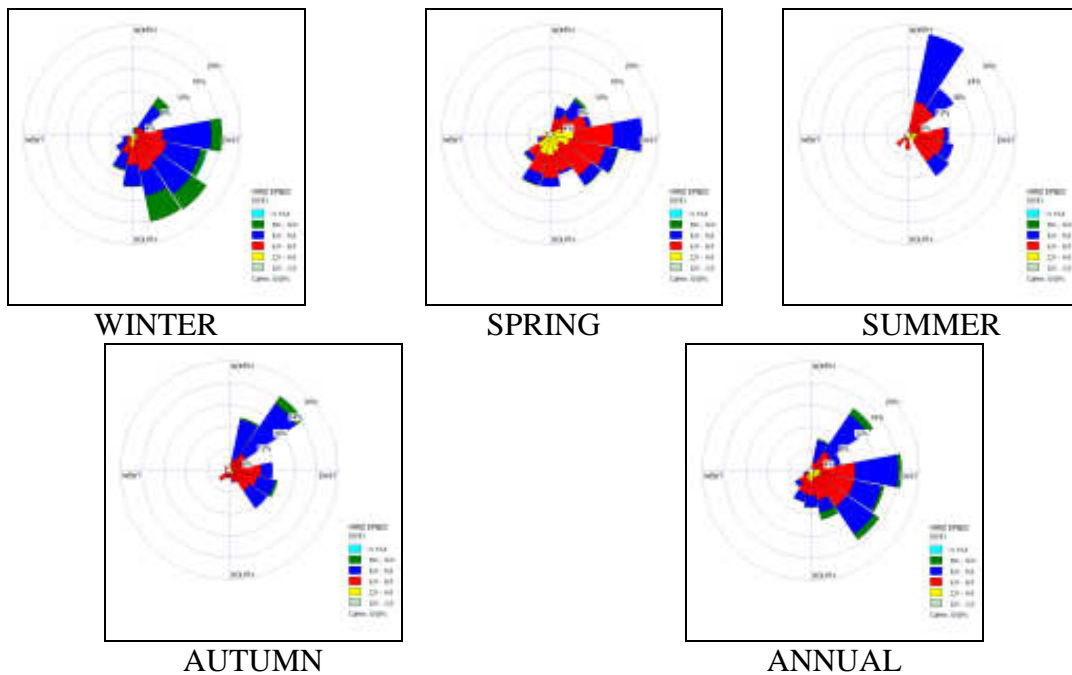


Figure 3. Wind roses representing Bozcaada [9].

3.3. Application of SMB method to study area

Using Equation 1, the fetch lengths for Bozcaada were calculated and the fetch directions are shown in Figure 4. In this study, SMB empirical wave prediction method is used so as to determine both wave height and period of related region. To realize this, wind data from March-August-August 2010 taken from the meteorological stations were used. In the estimation phase concerning wave height and its period, other directions outside the dominant wind direction were not taken into account.

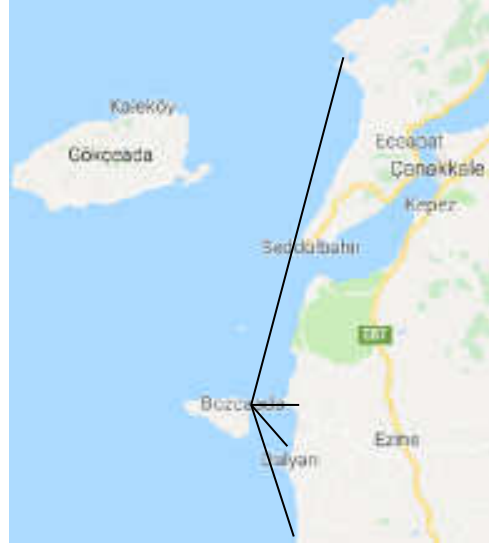


Figure 4. Fetch direction of Bozcaada [11]

3.4. Wave Modeling and Analysis

To prepare the wave model in the MIKE 21 SW program, the bathymetry data is required within the digital environment. Bathymetry data of the Aegean Sea were obtained from the European Marine Observation and Data Network [12]. The obtained data were compared with the maps published by Turkish Naval Forces Office of Navigation, Hydrography and Oceanography (ONHO). Coordinates of the Aegean and Marmara Sea are given in Table 4, model mesh system and bathymetry are shown in Fig 5 and Fig. 6.

Table 4. Study area coordinates.

		Latitude	Longitude
Aegean	Mak.	41	26.94
	Min.	39.02	24.4

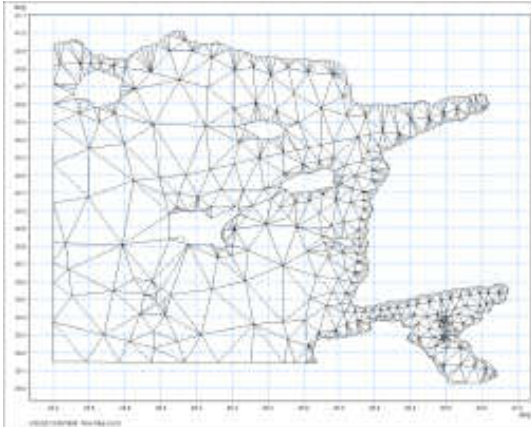


Figure 5. Aegean Sea computational mesh [9].

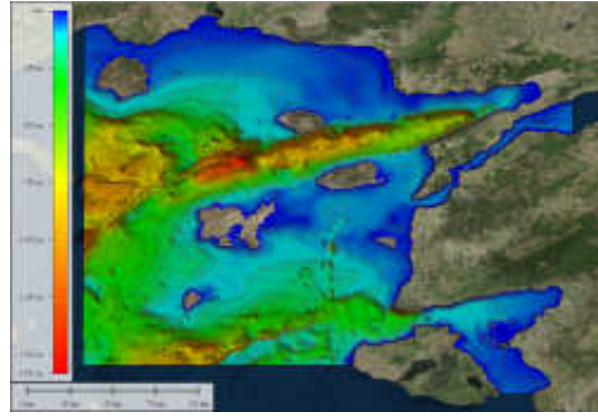


Figure 6. Aegean Sea bathymetry [9].

Wind areas, which are one of the model inputs, have been extracted from ECMWF's Era-Interim data set. In this phase, u and v wind components were used at a 10-meter-high interval of 6 hours. For the calibration of the wind-wave model prepared, the data recorded in the station of Bozcaada were used within the scope of the NATO TU-WAVES project that was sponsored by a NATO unit termed "Science for Peace". The mentioned data were recorded from November 21, 1994 to December 10, 1994, from January 1, 1995 to January 31, 1995, and from August 11, 1995 to September 30, 1995. The apparent wave height values of the Bozcaada station and the data simulated in [13] were also compared in Figure 7. Analyzing the results obtained from the model according to ECMWF data, both seasonal and annual wind roses were shown in Figure 8. When this graph is analyzed, it is seen that winds are more dominant in south and south east directions.

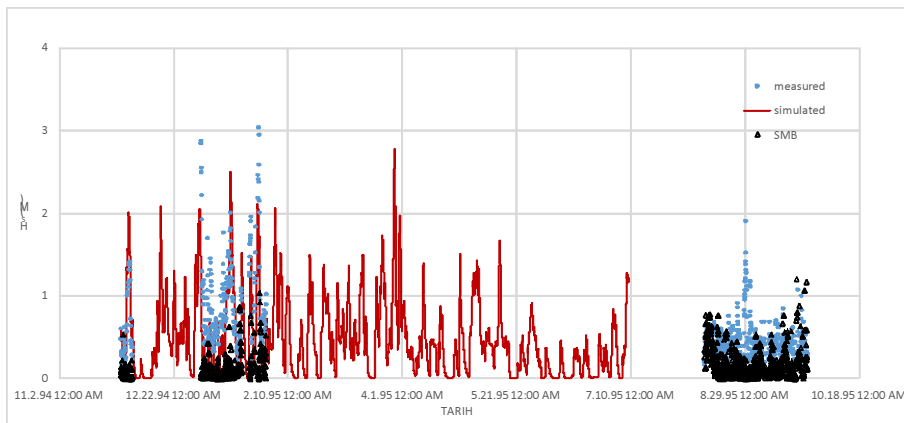


Figure 7. Comparison of wave height data for Bozcaada [9].

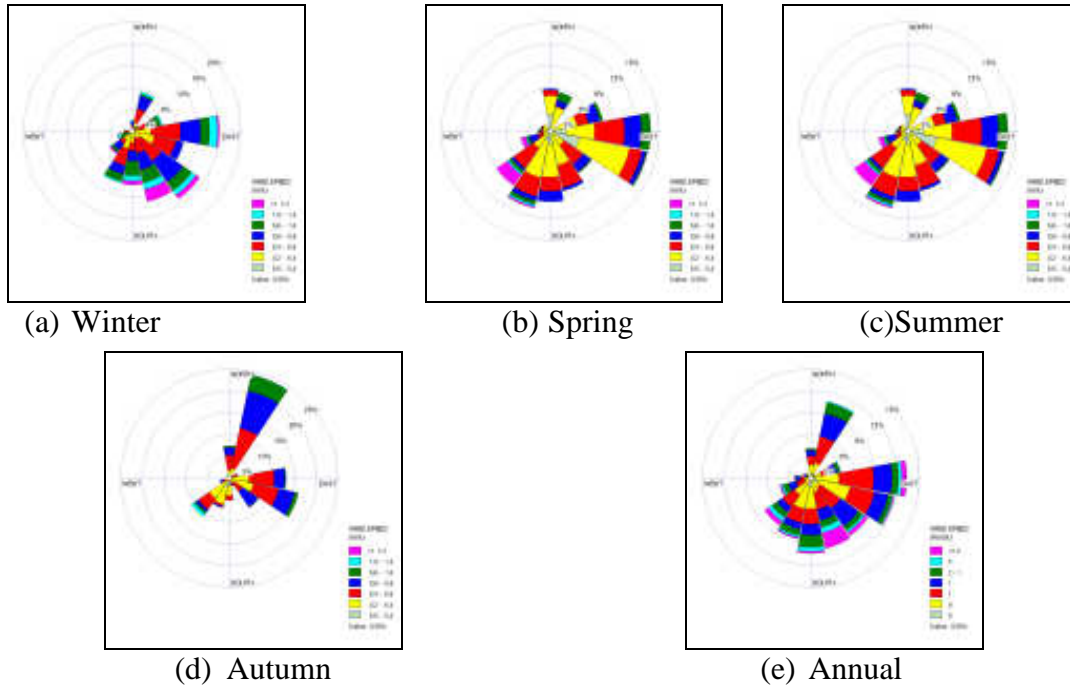


Figure 8. Wind roses for Bozcaada [9].

4. Result

Wind and wave climate in the vicinity of Bozcaada is planned to be undertaken in this study. Wind data used in the wave forecasts have been obtained from meteorological station having 17111 code number which belong to Turkish State Meteorological Service between the period of 30 years January 1980- July 2010. For this region, the percentages of occurrence according to the wind directions that existed for 30-year period are given and it is seen that the winds are more dominant in the directions of NE, NEE and NNW in Bozcaada. Besides, the frequency distribution and directional weighted speeds of the study area are given based upon the direction of the hourly average wind speeds. In Bozcaada, when the winds in the north-northeast direction were considered with regard to 2-hour duration, it was determined that the temporal efficiency rates of 0-2, 2-4, 4-6, 6-9, 9-12 m/s, and above 12 m/s wind speeds were found to be 1.72%, 3.24%, 3.61%, 5.46%, 4.42% and 1.97%, respectively. The maximum wind speed in this direction is determined as 27.7 m/s. The wave parameters representing the region are obtained by SMB method which is one of empirical wave estimation methods. It is observed that the highest wave height has a value of 2.22 m for NE direction.

Wind and wave roses were obtained by using numerical model Mike 21 SW in the study comprehensiveness. The wind areas generating wind input of the model were compiled from the ERA-Interim data set of the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts). In the study, u and v wind components having 10-meter height with a 6-hour interval were used at a spatial resolution of $0.25^0 \times 0.25^0$ for the period of 2007-2009. In the phase of the calibration of the prepared wind-wave model, the data of the Bozcaada station, which is located at $39^{\circ} 42' 14''$ N and $26^{\circ} 02' 57''$ E coordinates, served under the NATO TU-WAVES project sponsored by NATO's "Science for Peace" unit were evaluated in the study content pertaining the records

from 21 November 1994 to 10 December 1994, from 1 January 1995 to 31 January 1995, and from 11 August 1995 to 30 September 1995. The significant wave height measured at Bozcaada Station and the data obtained in [13] were compared. According to ECMWF data, the results derived from the modeling study were analyzed and both seasonal and annual wind roses were achieved and found to be more impressive in the south and south east directions.

Acknowledgment

This research was funded by “Scientific Research Projects of Balıkesir University under Grant No. 2010/10. The authors would like to acknowledge Prof. Dr. Erdal Ozhan of the Middle East Technical University, Ankara, Turkey, who was the Director of the NATO TU-WAVES, for providing the buoy data at Bozcaada and the NATO Science for Stability Program for supporting the NATO TU-WAVES project as well, and Turkish State Meteorological Service, which provided hourly wind data.

References

- [1] Kabdaşlı, S. **Coastal Engineering**, Istanbul Technical University, Istanbul, (1992).
- [2] Sverdrup H. U. ve Munk W. H., Wind, sea and swell: Theory of relations for forecasting, H.O. Pub. 601, US Navy Hydrographic Office, Washington, D.C., 44, (1947).
- [3] Bretschneider C.L., Revisions in wave forecasting; Deep and shallow water, **Proceedings of the Sixth Conference on Coastal Engineering**, Council on Wave Research, University of California, pp. 30-67, Berkeley, (1957).
- [4] Bretschneider C.L. Wave forecasting relations for wave generation, Look Lab., Hawaii, 1, No. 3, (1970).
- [5] Yuksel Y., Cevik E. ve Celikoglu Y., **Coastal and Port Engineering**, UCTEA, Ankara, (1998).
- [6] DHI, **MIKE 21-Wave Modelling, User Guide**. DHI Water and Environment, (2003).
- [7] Bozcaada Governance, (2018), <http://www.bozcaada.gov.tr/cografi-yapisi>, (15 March 2018)
- [8] Satirab, M., Murphybd, F. ve McDonnell, K. Feasibility study of an offshore wind farm in the Aegean Sea, Turkey, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 81, 2, 2552-2562, (2018).
- [9] Gedik N. ve Bacanlı D. Ç., Wind and wave climate research for the coastal region Ayvalık – Bozcaada and Bandırma, Scientific Research Projects of Balıkesir University, Grant No: 2010/10, Balıkesir, (2015).
- [10] Lakes Environmental, (2015), <http://weblakes.com>, (21 December 2015).
- [11] Google maps, (2018). <https://www.google.com/maps/@40.1006437,26.2590031,9.27z>
- [12] The European Marine Observation and Data Network (EMODnet), (2014), <http://portal.emodnet-hydrography.eu/#>, (8 December, 2014).
- [13] <http://www.medcoast.net/modul/index/menu/Bozcaada/177> (10 December 2014).

Kuzey Marmara Otoyolunda dere köprüsü tasarımı ve uygulaması: Alemdağ dere köprüsü örneği

Fatih Süleyman DENİZOLGUN¹, Yavuz Selim GÜÇLÜ^{2,*}, Zekai ŞEN³

¹*İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Müh. Bölümü, Hidrolik Lab., Maslak, İstanbul, Türkiye*

²*İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İnşaat Müh. Bölümü, Ünalán-Üsküdar, İstanbul, Türkiye*

³*İstanbul Medipol Üniversitesi, İnşaat Müh. Bölümü, Beykoz, İstanbul, Türkiye*

Geliş Tarihi (Received Date): 04.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 18.06.2018

Özet

Bu çalışma Yavuz Sultan Selim Köprüsü'ne bağlantıyı sağlayan Kuzey Marmara Otoyolu'nun Ümraniye Alemdağ dere köprüsüne ait hidrolojik, hidrolik ve boyutlandırma hesaplarını içermektedir. Bu çalışmada kullanılan veriler Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM)'nden alınmıştır. İstanbul'un 33 m rakımlı Göztepe yağış istasyonunda yapılmış ölçümler 1942-2007 arasında 66 yılın en yüksek yağışları olarak seçilmiştir. Üç ana adımdan müteşekkil bu uygulama çalışması için ilk aşamada yağış verilerinin trend (eğilim) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için Şen yöntemi ve Mann-Kendall sınaması ile trend analizi çalışması ortaya koyulmuştur. Elde edilen analiz sonuçlarına göre ikinci ana adımda olasılık ve yığışimli (kümülatif) dağılım fonksiyonları kullanılarak ilgili grafikler ve sayısal sonuçlar hesaplanmıştır. Üçüncü ana adımda tasarım debisi hesaplama kısmına geçilerek ilgili havzada belli tekerrür aralığında düşecek yağış değerine göre toplanacak debi belirlenmiştir. Tasarım debisi hesaplama yöntemleri Snyder yapay birim hidrograf yaklaşımı ve DSİ yöntemi kendisinde barındırdıkları tepe (pik) debi ile bu çalışma için yeterli olmuştur. Kanalin debi kapasitesinin hesaplanması ise klasik Manning denklemi ile yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kuzey Marmara Otoyolu, Snyder yapay birim hidrograf, DSİ yöntemi, Trend, Yavuz Sultan Selim Köprüsü.

Fatih Süleyman DENİZOLGUN, fatihssuleyman@gmail.com

* Yavuz Selim GÜÇLÜ, yavuzselim.guclu@medeniyet.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9939-1157>

Zekai ŞEN, zsen@medipol.edu.tr

Design and implementation of stream bridge in Northern Marmara Highway: Alemdag stream bridge

Abstract

This study includes hydrologic, hydraulic and sizing calculations of Umraniye Alemdag Stream Bridge of Northern Marmara Highway that leads to Yavuz Sultan Selim Bridge. In this paper, the data are provided from General Directorate of Meteorology. Measurements cover the period of 66 years between 1942 and 2007. They are recorded in Istanbul Goztepe rainfall station that has 33 meters altitude from the mean sea level. Thus, consequences are calculated by analyses, forecasts and calculation for 66 extreme rainfall measurements. In the first part, rainfall data trend analysis has been obtained with Şen's approach and Mann-Kendall test. According to analysis results, the graphics are drawn and mathematical results are calculated by weibull cumulative distribution functions and probability distribution functions in the second main step. The third main step calculations are performed for design discharge. Discharge is determined according to rainfall frequencies in the basin. On the other hand, discharge capacity has been calculated by designing stream bridge that has highway on top of it. Snyder and DSI synthetic unit hydrograph approaches are sufficient for computations of the peak discharge in this study. The calculation step of the discharge capacity of the channel is obtained with the Manning equation.

Keywords: Northern Marmara Highway, Snyder synthetic unit hydrograph, DSI method, Trend, Yavuz Sultan Selim Bridge.

1. Giriş

Dünyada en sık görülen doğal afet çeşitlerine bakıldığında su ile ilişkilendirilenler göze çarpmaktadır [1]. Su miktarının doğal veya yapay yataklarının taşıma kapasitesini aşması sonucunda meydana gelen taşkınlar, seller ve su basmaları Türkiye'de de en sık görülen ama maddi zarar ve can kaybı açısından depremden sonra en etkili afetlerdir. Şehirleşmenin yoğunlaştığı yerlerde taşkınların meydana geliş nedenlerine odaklanıldığında daha çok ulaşım ağı sebebiyle sorunların ortaya çıktığı görülmektedir. Özellikle, menfez ve dere köprülerinin bulunduğu noktalar en kritik yerlerdir ve uygun boyutlandırma yapılmamışsa bu noktalar adeta baraj gibi çalışarak suyun menbaaya doğru şişmesine sebep olmaktadır. Mesela, 2009 yılında İstanbul Ayamama havzasında ortaya çıkan taşkın, üzerinden karayolu geçen bir kesitten (dere köprüsü) suyun tam anlamıyla geçememesi sebebiyle meydana gelmiştir.

Günümüzün en güncel konularından biri de küresel ısınmanın ortaya çıkardığı iklim değişikliğidir. Bilhassa, taşkın ve kuraklık gibi afet durumlarının uç değerlerinde artışlar meydana gelmektedir. Dolayısıyla, su mühendislerinin bu iklim değişikliği meselesini eğilim (trend, gidiş, genel temayül) çözümlemesi (analizi) kapsamında dikkate alarak plan ve projelerini geliştirmeleri gerekmektedir [1].

Açık kanal (yapay veya doğal), köprü ve menfez tasarımları için 18. Yüzyılın ortalarından beri taşkın olaylarına dayalı bir takım amprik (tecrübeye dayanan) denklemler ortaya koyulmuştur. Henüz yağış ölçümü olmadığı zamanlarda araştırmacı

O'Connell [2] taşkın tahmin, diğer bir deyişle hidroloji hesap konusundaki ilk çalışmayı sunmuştur. Diğer taraftan, 1880'de İsviçreli mühendis Burkli-Ziegler tarafından önerilen başka bir denklem ilk olarak 1911 yılında yayınlanmıştır [3]. İlk aşamada ünlü olmayan ve diğer yöntemlere nazaran az kullanılan akılcı (rasyonel) yöntem [4] ise özellikle küçük havzalar için oldukça yoğun kullanım alanı bulmuştur.

Belli bir süre yağın birim yükseklikteki artık yağışın ortaya çıkaracağı hidrografa birim hidrograf (BH) adı verilmektedir. Sherman [5] tarafından geliştirilen BH modeli sadece en büyük (maksimum) debiyi belirlemenin yanında zamanla debinin değişimini içerecek şekilde son derece açıklayıcı bir grafik önermiştir. Yağış-akış ölçümleri bulunmayan havzalarda kullanılması mümkün olmayan BH için sentetik olanlara başvurulmak zorundadır. Bunun için 1938 yılında ilk defa Snyder [6] isimli araştırmacı tarafından havzanın yüzey şekilleri fiziki yapısına bakılarak sentetik BH üretilmiş ve günümüzde de yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerin uygulamalarına dair daha ayrıntılı bilgileri Chow [7]'un eserinden edinmek mümkündür.

DSİ yöntemi Türkiye'de oldukça yaygın kullanıma sahip sentetik yöntemlerden biridir. Birçok araştırmacı DSİ yöntemini diğer yöntemlerle karşılaştırmalı bir şekilde dikkate alarak çalışmalarını sunmuşlardır. Eren [8] ortaya çıkardığı tez çalışmasında İstanbul Silivri ilçesindeki Boğluca deresi için beş farklı debi tahmin yöntemini (DSİ, Mockus, SCS, Snyder Birim Hidrograf, Rasyonel Metot) kıyaslayarak taşkın debilerini hesaplamıştır. Benzer şekilde Günel [9] pik debi ve pik debinin ortaya çıkış süresi gibi parametreleri Snyder, Mockus, SCS ve DSİ metotlarını kullanarak hesaplamıştır. İlgili uygulamalar ve karşılaştırmalar Türkiye'nin Damlıca, Vize ve Kumdere havzaları için gerçekleştirilmiştir. DSİ yöntemine dair ortaya koyulan diğer bir çalışma [10] ise Kırıkkale il sınırları içinde bulunan Çoruhözü deresi havzası için gerçekleştirilmiştir. İşler vd. [11] sundukları çalışmada havza karakteristiklerini Coğrafi Bilgi Sistemlerini de kullanarak hesaplarırken taşkın debilerini Mockus yöntemi, DSİ yaklaşımı ve SCS yağış-akış modeli ile tahmin etmeye çalışmışlardır.

Bu uygulama çalışmasında tasarım debisini belirlemek için Snyder ve DSİ sentetik birim hidrograf yöntemine başvurulacaktır çünkü ilgili havzanın mecrası kuru dere özelliğindedir ve her hangi bir akış ölçümü yapılmamıştır.

Bir havzada tasarım debisi belirlendikten sonra çıkış noktasında bulunan en kesitten bu debinin geçip geçmeyeceğine dair kanal kapasite hesabı (hidrolik hesap) yapılmalıdır. Manning [12] tarafından geliştirilen denklem sayesinde doğal veya yapay en kesitler için hidrolik hesaplar yapılabilmektedir. Ponce [13] isimli araştırmacı ortaya koyduğu eserde açık kanallara dair tüm ayrıntılarıyla açıklamalarda bulunmuştur ve Manning denklemi ile ilgili çok daha ayrıntılı bilgiye bu eserden ulaşılabilmektedir. Bu çalışmada Manning bağıntısı kullanılarak ilgili en kesitin debi taşıma kapasitesi hesaplanacaktır.

İklim değişikliği zamanla daha da hissedilmeye başlamıştır, çünkü dünyayı adeta bir battaniye gibi saran sera gazlarında gün geçtikçe sürekli bir artış vardır. Bunun sonucunda küresel ısınma başta hidro-meteorolojik olaylara olmak üzere bir takım etkiler yapmaya başlamıştır. Diğer bir ifadeyle, dünyanın farklı yerlerinde yapılan hidrolojik ve meteorolojik ölçümlerin bazılarında artış bazılarında da azalışlar görülmektedir. Bahsi geçen azalış veya artışları belirlemek adına araştırmacılar eğilim

analiz yöntemleri önermişlerdir [14-17]. Son zamanlarda önerilen şekilsel (grafiksel) eğilim analiz yaklaşımı 1:1 doğru (45°) yöntemi her türlü zaman dizisine uygulanabilmektedir [18]. Bu çalışmada yağış şiddetlerinin eğilim durumu da Şen [18] ve Mann-Kendall [14-15] yöntemlerine göre bakılıp bir artış (güvenlik) katsayısının kullanılıp kullanılmayacağına karar verilecektir.

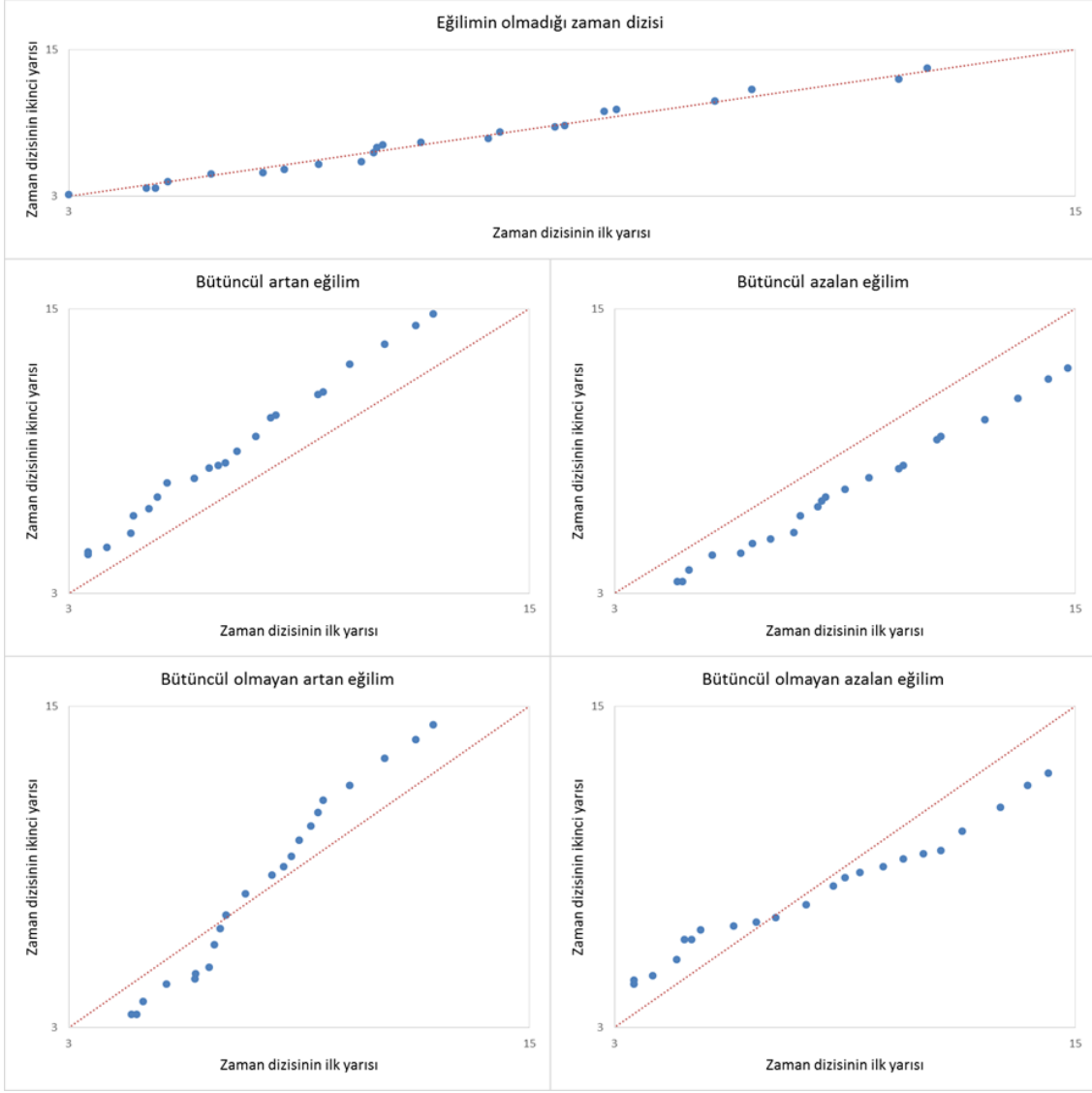
Bu çalışmanın hedefi, açılışı son zamanlarda gerçekleştirilen Yavuz Sultan Selim Köprüsü'ne bağlantıyı sağlayan Kuzey Marmara Otoyolu'nun Ümraniye Alemdağ dere köprüsüne ait hidrolojik, hidrolik ve boyutlandırma hesaplarını gerçekleştirmektir. Burada, tasarım debisinin ve hidrolik hesapların kullanılacağı yöntemler, olasılık hesapları, ilgili trend analiz yöntemleri aktarılacaktır ve yöntemlerin gerektirdiği adımlar atılarak uygulama gerçekleştirilecektir.

2. Yöntem

Üç aşamalı bu çalışmanın ilk aşamasında yağış verilerinin eğilimlerine bakılmıştır. Bunun için Şen ve Mann-Kendall yöntemleri ile eğilim analizi çalışması ortaya koyulacaktır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre ikinci adımda olasılık ve yığılımlı dağılım fonksiyonları (ODF ve YDF) kullanılarak ilgili grafikler çizdirilecek ve sayısal sonuçlar hesaplanacaktır. Üçüncü adımda ise tasarım debisi hesaplama kısmına geçilerek ilgili havzada belli tekerrür aralığında düşecek yağışa göre akışa geçecek debi belirlenecektir. Havzanın çıkış noktasında üzerinden karayolu geçen dere köprüsü tasarlanarak en kesitten geçebilecek debi kapasitesi bulunacak ve gerekli kıyaslamalar gerçekleştirilecektir.

2.1. Eğilim analizi: Şen yöntemi ve Mann-Kendall sınaması

Bu analiz için yukarıda da ismi verilen bazı yöntemler ortaya atılmıştır. Birçok araştırmacı [19-24] tarafından uygulaması yapılan 1:1 doğru (45°) yöntemi (Şekil 1) bu çalışmada trendi belirlemek için kullanılmıştır. Bu basit yöntemin uygulama adımlarını şu şekilde sıralamak mümkündür. Öncelikle elde edilen herhangi bir veri dizisi zamansal olarak önceki ve sonraki yarım olmak üzere iki eşit uzunluklu diziye ayrılır. İkinci olarak da, her bir yarım veri dizisi küçükten büyüğe veya büyükten küçüğe sıralanır. Sonra Kartezyen koordinat sisteminde yatay eksene önceki yarımın verileri, düşey eksene de sonraki yarım verileri koyularak saçılma diyagramı elde edilir. Son olarak, saçılan verilerin 1:1 doğruya göre konumuna bakarak zaman dizisinde eğilim varlığına, eğilim varsa yapısına karar verilir. Şekil 1'de ayrıca zaman dizilerinde gerçekleşebilecek tüm eğilim durumları gösterilmiştir.



Şekil 1. 1:1 Doğrusu üzerinde eğilim (trend) durumları [18].

Diğer bir yöntem Mann-Kendall sınavasında ise artan veya azalan trend kararı Z (Denklem 1) değerine göre verilmektedir. Eğer Z eksi bir değer hesaplanmış ise ilgili zaman dizisi azalandır, artı ise artandır denilmektedir. Ancak, seçilen α anlamlılık seviyesine ($\alpha=20\%$ ($Z \geq Z_{\alpha/2} = |\pm 1.28|$), $\alpha=10\%$ ($Z \geq Z_{\alpha/2} = |\pm 1.645|$), $\alpha=5\%$ ($Z \geq Z_{\alpha/2} = |\pm 1.96|$) veya $\alpha=2\%$ ($Z \geq Z_{\alpha/2} = |\pm 2.33|$)) göre trendin varlığı kabul edilir veya reddedilir. Denklem 1’de istenen $V(S)$, varyans ve S , Mann-Kendall istatistiği, takip eden diğer denklemlerde sırasıyla verilmiştir.

$$z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{V(S)}} & \text{for } S > 0 \\ 0 & \text{for } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{V(S)}} & \text{for } S < 0 \end{cases} \quad (1)$$

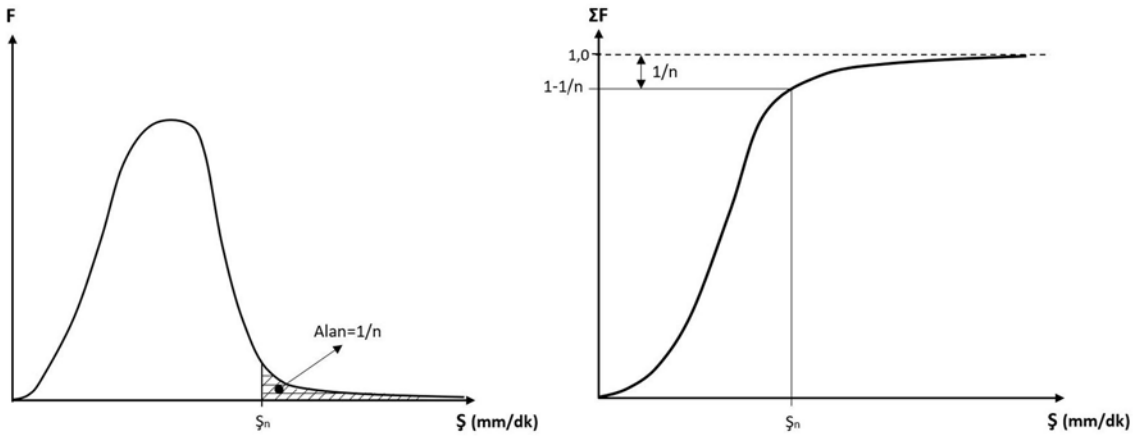
$$V(S) = \frac{n(n-1)(2n+5)}{18} \quad (2)$$

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(x_j - x_k) \quad (3)$$

$$\text{sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} +1 & \text{if } (x_j - x_k) > 0 \\ 0 & \text{if } (x_j - x_k) = 0 \\ -1 & \text{if } (x_j - x_k) < 0 \end{cases} \quad (4)$$

2.2. Olasılık hesaplamaları

İhtimal hesaplamaları için ilk aşamada uzun süreli ölçümlerin elde edilmesi gerekmektedir. Ölçülmüş verilerle öncelikle histogramlar elde edilir ve bu histogramlara uygun olasılık veya yığılımlı olasılık dağılım fonksiyonları (ODF ve YDF) ayarlanır. Bu aşamadan sonra seçilen sıklık esas alınarak şiddet değerleri belirlenir. Mesela, n yıllık frekans (sıklık) için $F=1/n$ denklemi kullanılarak ODF'nun sağ kuyruğu veya YDF üzerinde $1-1/n$ 'ye karşılık gelen sonuç göz önünde tutularak yağış şiddeti değerleri elde edilir (Şekil 2) [24].



Şekil 2. Örnek ODF ve YDF ile n yıllık sıklığa sahip yağış şiddeti (Ş) değerinin hesaplanması.

ODF ve YDF'leri için onlarca denklem çeşidi bulunmaktadır. Bu çalışmada; Log-Pearson-3, 2 ve 3 parametrelili Weibull, Gamma, Lognormal, 2 parametrelili Gumbel, Normal, Üstel ve Genelleştirilmiş Ekstrem Değer dağılımları kullanılacaktır. Kolmogorov Simirnov [25, 26], Anderson Darling [27, 28] ve Ki-Kare [29] sınama sonuçlarına göre de kullanılacak dağılım fonksiyonuna karar verilecektir.

2.3. Snyder sentetik brim hidrograf yaklaşımı, DSİ yöntemi ve Manning denklemi

Tasarım debisi hesaplama yöntemi olan Snyder yapay birim hidrograf yaklaşımı ve DSİ yöntemi kendilerinde barındırdığı tepe (pik) (Q_p) debi ile bu çalışma için yeterli olacaktır. Havza özelliklerinden faydalanarak elde edilen bu birim hidrografların gerçek hidrografa çevrilebilmesi için bir yağış değerine ve bu değerden de artık yağış

ifadesine gerek duyulmaktadır. Artık yağış hesaplama adına ASCE [30] zemin ve havza kullanım özelliklerine göre akış katsayılarını ayrıntılı bir şekilde vermiştir.

Snyder yöntemini yöneten bir takım katsayılar ve denklemler mevcuttur, fakat bir havza için yağış-akış verileri ölçülmüşse, bazı ayarlamalarla (kalibrasyonlarla) hidrograf çizdirilebilmektedir. Bu çalışmanın uygulamasında kullanılan havzada bu tür veriler bulunmadığından fiziksel özelliklerden faydalanılacaktır.

Bir havzanın zemin, eğim, kullanım maksadı gibi özellikleri bilindikten sonra Snyder hidrografını ortaya çıkaran iki katsayı mevcuttur. Pik debinin belirlenmesine yarayan ve boyutsuz katsayı C_p 'dir. Bu katsayının değişim aralığı genellikle 0.22-2.45'tir. Diğer bir katsayı olan C_t pik debinin yağış başladıktan ne kadar süre sonra gözükeceğini ifade etmektedir. Sonuç olarak, C_t ve C_p belirlendikten sonra hesaplamalar aşağıdaki iki ana denklem vasıtasıyla hidrograf elde edilebilecektir.

$$t_p = 0.75C_t (LL_c)^{0.3} \quad (4)$$

$$Q_p = \frac{2.78AC_p}{t_p} \quad (5)$$

t_p (saat) hidrografta uç debinin ortaya çıkması için geçen süre, L (km) kanal uzunluğu, L_c (km) havza merkezinin esas mecrası üzerindeki izdüşümünün çıkış noktasına kuş uçuşu uzaklığıdır, A (km^2) ise havza alanıdır.

Bu makalede dikkate alınacak diğer debi tahmin yöntemi DSİ yaklaşımıdır. Bir mm yükseklikteki yağışın bir km^2 alanda ortaya çıkaracağı birim debi, q_p , hesaplanırken denkleme (Denklem 6) ayrıca harmonik eğim, S , değeri dâhil edilecektir. Harmonik eğim Denklem 7 ile elde edilebilen bir değerdir. Birim hidrografa ait tepe debi, Q_p , değerine ise Denklem 8 sayesinde ulaşmak mümkündür.

$$q_p = \frac{414}{A^{0.225} \left(\frac{LL_c}{\sqrt{S}} \right)^{0.16}} \quad (6)$$

$$S = \left(\frac{10}{\sum \frac{1}{\sqrt{\Delta H / \Delta L}}} \right)^2 \quad (7)$$

$$Q_p = Aq_p 10^{-3} \quad (8)$$

Hidrograf su kaynakları yönetimi, baraj tasarımı, taşkın tahmini ve taşkın haritası gibi konular için büyük önem arz etmektedir. Ancak bu çalışmada sadece ilgili kanalın debi taşıma kapasitesinin belirleme çalışması yapılacağından sadece pik debi değeri dikkate alınacaktır.

Kanalın debi kapasitesinin hesaplama adımı klasik Manning denklemi (Denklem 9) ile atılacaktır. Bu denklemde R hidrolik yarıçap ve S kanal eğimidir. Manning katsayısı (n) ise Tablo 1'e göre belirlenecektir.

$$V = (1/n) R^{2/3} S^{1/2} \quad (9)$$

Tablo 1. n katsayısının kanal özelliğine göre değerleri.

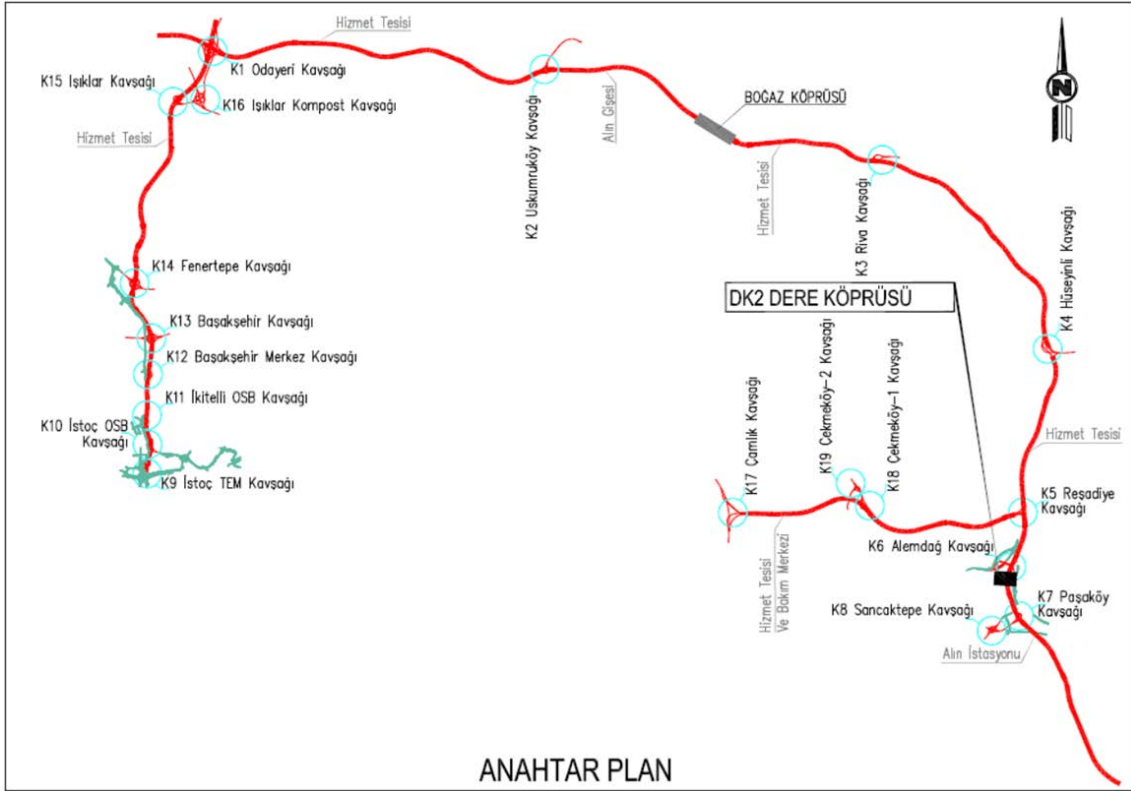
Kanal Malzemesi	n Değeri
Asfalt	0.016-0.020
Beton-Pürüzsüz	0.011-0.016
Beton-Pürüzlü	0.012-0.020
Toprak-Pürüzsüz	0.018-0.023
Toprak-Pürüzlü	0.022-0.035
Doğal-Temiz	0.030-0.040
Doğal-Engibli	0.035-0.075

Ponce [13] isimli araştırmacı ortaya koyduğu eserde açık kanallara dair ayrıntılı açıklamalarda bulunmuştur ve Manning denklemi ile ilgili detaylı bilgiye bu eserden ulaşılabilmektedir.

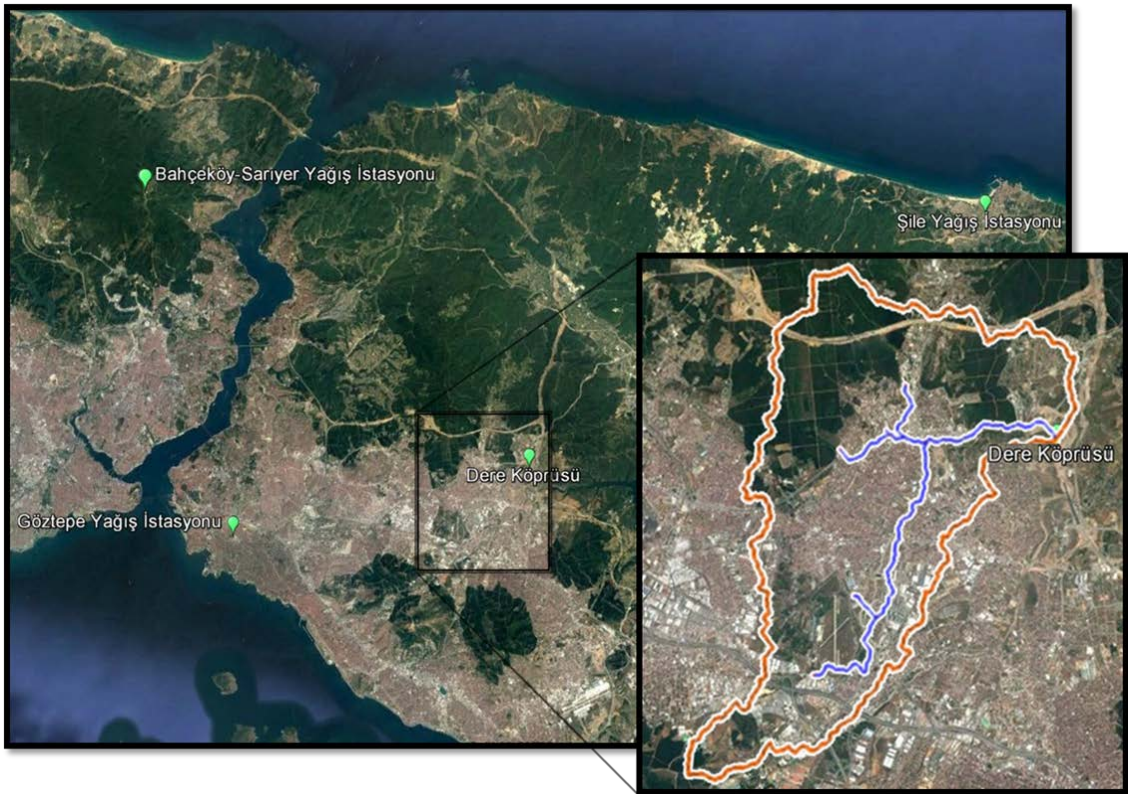
3. Uygulama

İstanbul 15 milyon civarındaki nüfusuyla dünyanın en kalabalık şehirleri arasında gelir. Mevcut hizmetler yetersiz kaldığı için en önemli sorunlarından biri kent içi ulaşımın düzene sokulması meselesidir. Bu kapsamda iki kıtayı birleştiren 15 Temmuz Şehitler (Boğaziçi) ve Fatih Sultan Mehmet köprülerine ek olarak boğazın altından Marmaray ve Avrasya Tüneli ile boğazın üstünden de Yavuz Sultan Selim Köprüsü inşa edilip devreye sokulmuştur. İstanbul boğazının kuzeyinde konumlanan köprü, Avrupa Yakası'nda Sarıyer'in Garipçe mahallesi ile Anadolu Yakasında Beykoz'un Poyrazköy semtinde yer almaktadır. Bu köprü için bağımsız bir güzergâh seçildiği için tüm ana ve bağlantı yolları sıfırdan tasarlanıp inşa edilmiştir. İstanbul'un kuzeyinde meydana getirilen bu ağın adı Kuzey Marmara Otoyolu (KMO) olarak belirlenmiştir (Şekil 3).

İstanbul'un kuzey kesimleri doğal havzalar iken yeni örülen ulaşım ağı sebebiyle bir takım yapaylıklar içermeye başlamıştır. Daha da önemlisi yağışın olmadığı dönemde kuru iken yağışlı sürelerde ıslak dereler; kara ve demiryolları ile kesilmiştir. Küçük parçalarda toplanacak akışın bu tarz yerlerden geçişi için menfez türü sanat yapılarıyla üstesinden gelirken, onlarca kilometre karelik havzalardan gelecek akışı geçirmesi için dere köprüleri tasarlanıp inşa edilmektedir. Kuzey Marmara Otoyolu'nun hem Avrupa hem de Asya yakasında çok sayıda menfezin yanında dere köprüleri de mevcuttur. Bu çalışmada, Asya tarafında bulunan dere köprülerinden Ümraniye Alemdağ Dere Köprüsü (DK02) çalışma alanı olarak belirlenmiştir (Şekil 3). İlgili havzada debi hesabı için kullanılacak yağış verileri Meteoroloji Genel Müdürlüğüne (MGM) ait üç farklı yağış istasyonu ile ilişkilendirilebilmektedir (Şekil 4 ve Tablo 2).



Şekil 3. KMO anahtar planı ve DK02'nin konumu.



Şekil 4. KMO anahtar planı ve DK02'nin konumu.

Tablo 2. Yağış istasyonu bilgileri.

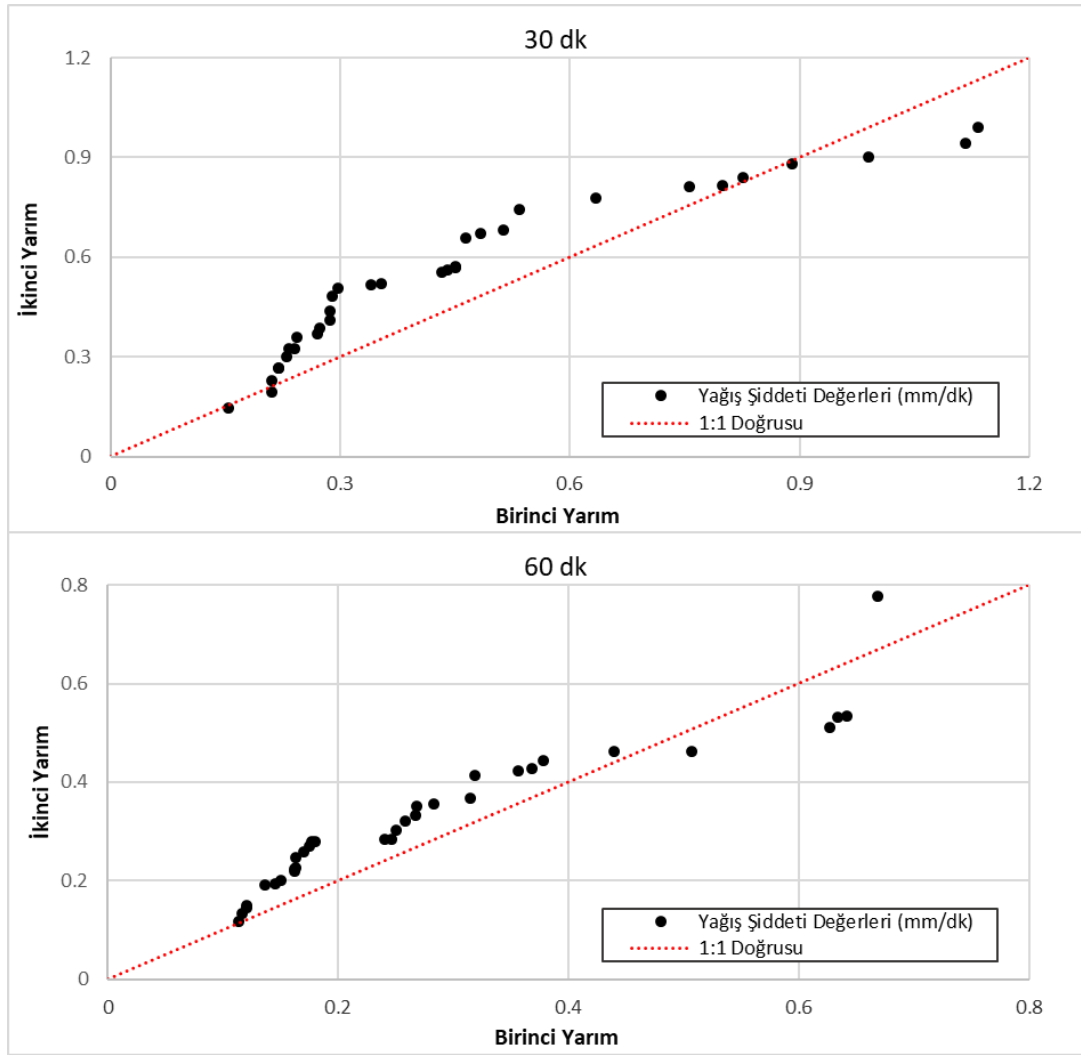
MGM istasyon numarası	İstasyon adı	Enlem (K)	Boylam (D)
17619	Bahçeköy-Sarıyer	41.174°	28.990°
17062	Göztepe	40.988°	29.056°
17610	Şile	41.128°	29.380°

Eğer bir bölgede birden çok yağış istasyonu varsa ilgili havzanın yağışını temsil etmesi için bir takım yöntemler mevcuttur. Bunlar aritmetik ortalama, Thiessen (ağırlıklı ortalama veya üçgenleme) ve eş yağış eğrisi yöntemleridir. Aritmetik ortalama yöntemi için tüm yağış istasyonlarının havza içinde bulunması icab eder fakat burada hiçbir ölçüm noktası havza dahilinde değildir. Eş yağış eğrileri için de çok sayıda istasyonun bulunması durumunda uygulanmaması önerilmektedir. Üçgenleme yöntemi ise her hâlükârda kullanıma müsaittir ve en yaygın kullanıma sahiptir. Dolayısıyla, Thiessen yöntemi burada da kullanılacak olsa herhangi hesaba gerek duyulmaksızın sadece Şekil 4'e göre çıplak gözle bile bakarak karar verilebilmektedir, çünkü Göztepe yağış istasyonu diğerlerine nazaran havzaya çok daha yakındır ve havzaya düşecek yağışı doğrudan temsil edebilmektedir. Çıkış noktası DK02 (Alemdağ, Ümraniye) olan havzanın alanı 40.2 km²'dir ve genel olarak Çekmeköy ve Ümraniye sınırları içinde yayılmaktadır. Ataşehir ve Maltepe'de de bir miktar kısımları bulunan havzanın merkezi yaklaşık 41.014°K ve 29.227°D kordinatlarına sahiptir. Tüm meteorolojik, hidrolojik ve hidrolik hesap ve tasarımlar Göztepe yağış istasyonu ölçümlerine dayalı olarak DK02 ve havzası için gerçekleştirilecektir.

İstanbul'un 33 m rakımlı Göztepe yağış istasyonunda yapılmış ölçümler 1942-2007 arasında 66 yılın en yüksek yağışları olarak seçilmiştir. Dolayısıyla toplam 66 tane fırtınalı yağışa göre analizler, tahminler ve hesaplar yapılarak sonuçlar ortaya koyulacaktır. İstasyondan temin edilen veriler her yılın 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720, 1080 ve 1440 dakikalık toplam yağış ölçümleridir. Debi hesabı için bu verilerin sadece 30 ve 60 dakikalık ölçümleri kullanılacaktır.

Uygulama üç aşamalı olarak gerçekleştirilecektir. Birinci adımda eğilim analizi Şen yöntemi yoluyla elde edilirken ikinci aşamada ihtimal hesapları yapılacaktır. Son kısma geçildiğinde ilgili yağış değerine göre havzada toplanacak pik debi ve DK02'nin debi kapasitesi hesaplanacaktır.

MGM'den alınan 2 adet (30 ve 60 dk) zaman serisinin her biri zamansal olarak 33'erli iki yarım parçaya ayrılmıştır. 1942-1974 arasında ölçülen veriler "birinci yarım", 1975-2007 arasında ölçülen veriler ise "ikinci yarım" olarak adlandırılmıştır. Her bir yarımdaki değerler büyükten küçüğe sıralandıktan sonra eğilim çözümlemesine geçilmiştir. Sonuçta, Şekil 5 üzerinde sırasıyla 30 ve 60 dakikalık değerlerin trend analizi sunulmuştur. Bu şekilde yatay eksenler zaman serisinin birinci yarımını düşey eksenler ise ikinci yarımını temsil etmektedir.



Şekil 5. 30 ve 60 dk yağış şiddeti değerlerinin trend analizi.

Burada, 30 ve 60 dakika ölçümlerinin eğilimi neredeyse birbirine örtüşmüştür. Genel olarak, artan eğilim, uç değerlerde azalana dönmüştür. Özellikle uç değerlerde bir artış olsaydı, o zaman olasılık hesaplarında bir güvenlik katsayısı belirlenecekti veya Güçlü vd. [21]'nin uygulamasındaki gibi her iki yarım zaman serisi için ayrı ayrı hesaba başvurulacaktı. Sonuçta, ihtimal hesapların ortaya çıkarılması için zaman serilerinin tümü dikkate alınarak değerler üretilecektir. Ek olarak, Mann-Kendall sınaması zaman dizilerinde azalan trendin varlığına kuvvetli bir şekilde işaret etmiştir. Nitekim α anlamlılık seviyesi $\alpha=5\%$ ($Z \geq Z_{\alpha/2} = |\pm 1.96|$) düzeyinin üzerinde ve $\alpha=2\%$ ($Z \geq Z_{\alpha/2} = |\pm 2.33|$) düzeyinin altında kalmıştır (Tablo 3). Bu sonuçlara göre zaman dizilerini tümünden hareket etmek güvenli tarafta kalmamıza imkân tanıyacaktır.

Tablo 3. Mann-Kendall trend sınaması sonuçları.

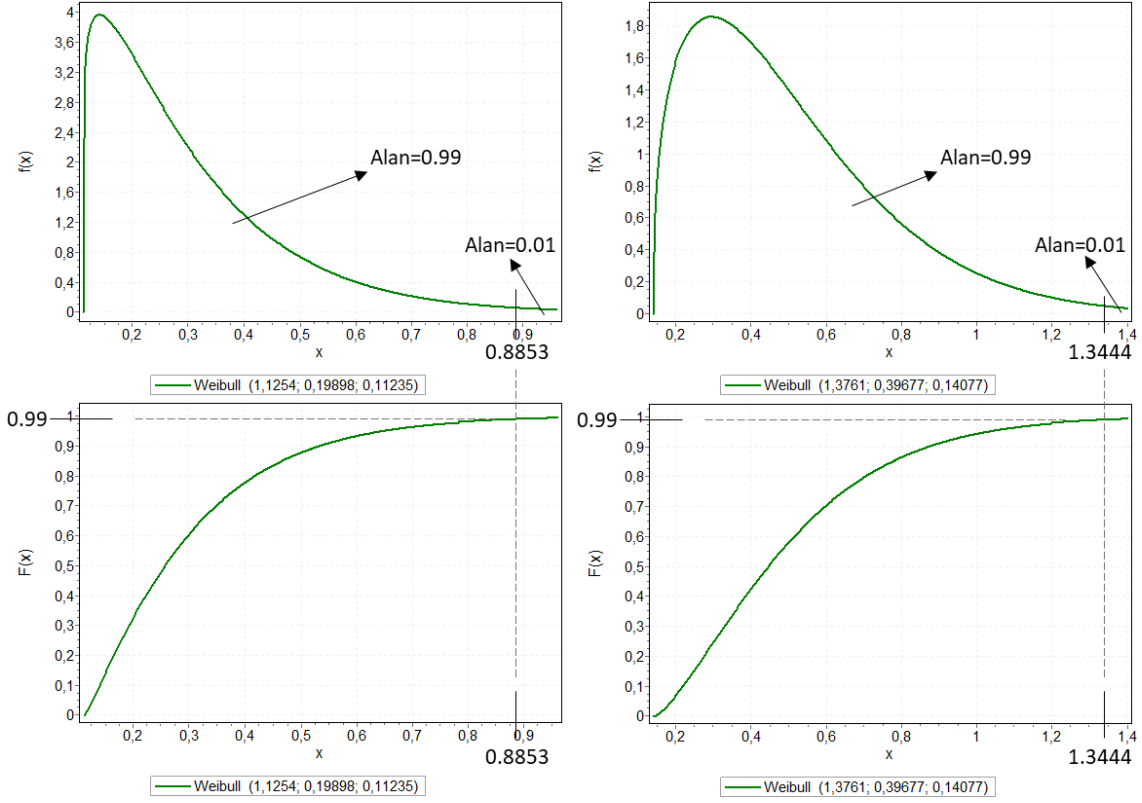
Süre	En Küçük	En Büyük	Ortalama	St. Sapma	S	Z	Eğilim
30 dk	0.1470	1.1330	0.5042	0.2596	-414	-2.2856	Var (-)
60 dk	0.1130	0.7770	0.3037	0.1558	-417	-2.3022	Var (-)

30 dk ve 60 dk süreli yağışlar için olasılık hesapları için 2 ve 3 parametrelili 11 farklı dağılım dikkate alınarak adımlar atılmıştır. Log-Pearson-3, Weibull(3P), Weibull(2P), Gamma(3P), Gamma(2P), Lognormal(3P), Lognormal(2P), Gumbel, Normal, Üstel ve Genelleştirilmiş Ekstrem Değer dağılımları Kolmogorov Simirnov, Anderson Darling ve Ki-Kare sınamalarına göre birbiriyle kıyaslanmıştır. Tablo 4'te sınama neticelerine göre en uygun dağılım 1 en kötü dağılım 11 ile ifade edilmiştir. Bu şekilde yapılan sınıflandırmadan sonra en düşük toplam değere sahip dağılım olasılık hesabı için tercih edilmiştir. Weibull(3P) için toplam değer 20 bulunurken diğer 3 parametrelili değerler için de 25 ve 25'ten küçük değerler elde edilmiştir. Netice itibariyle Weibull(3P) ODF seçilerek yağış tahmini yapılmıştır.

Tablo 4. Dağılımların Kolmogorov Simirnov, Anderson Darling ve Ki-Kare testlerine göre sıralamaları.

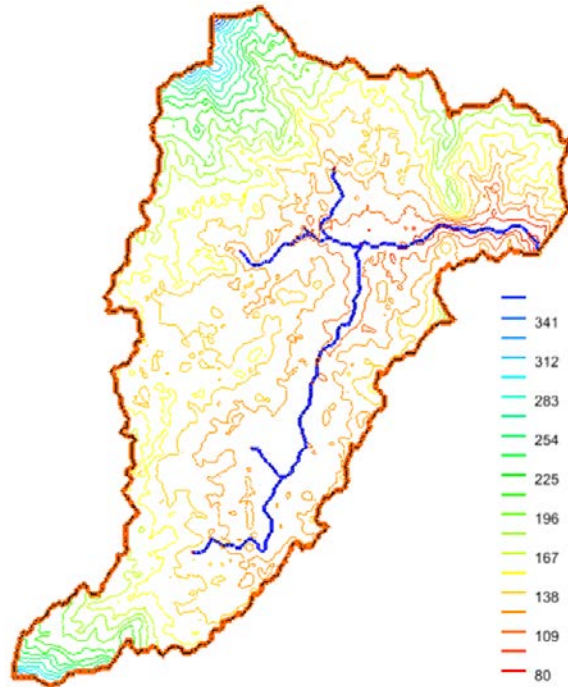
Süre	Distribution	Kolmogorov Smirnov	Anderson Darling	Ki-Kare	Toplam
30 dk	Weibull (3P)	1	1	6	8
	Gamma (3P)	2	2	1	5
	Lognormal (3P)	3	4	5	12
	Log-Pearson 3	4	3	3	10
	Lognormal (2P)	5	5	4	14
	Gen. Ekstrem Değer	6	7	8	21
	Gamma (2P)	7	6	9	22
	Weibull (2P)	8	9	10	27
	Gumbel	9	8	2	19
	Normal	10	10	11	31
	Üstel	11	11	7	29
60 dk	Weibull (3P)	7	1	4	12
	Gamma (3P)	9	8	2	19
	Lognormal (3P)	4	6	1	11
	Log-Pearson 3	3	2	10	15
	Lognormal (2P)	6	4	6	16
	Gen. Ekstrem Değer	2	3	5	10
	Gamma (2P)	1	5	3	9
	Weibull (2P)	8	10	9	27
	Gumbel	5	7	7	19
	Normal	11	11	11	33
	Üstel	10	9	8	27

Bu çalışmada 100 yılda bir düşecek yağışa göre tasarım yapılacağından Şekil 6 üzerinde buna göre değer okuması yapılmıştır. Şekiller üzerinde $f(x)$ ODF'nu, $F(x)$ YDF'nu x ise yağış şiddeti değerlerini ifade etmektedir. Sıklık (Frekans) = $1/(\text{Tekerrür süresi})$ denklemi düşünüldüğünde 100 yıllık tekerrüre karşılık gelen sıklık 0.99 olacaktır. Şekil üzerinde ayrıca dağılım fonksiyonlarının parametre değerlerine de yer verilmiştir. Havzaya ait konsantrasyon süresi 45 dakika belirleneceğinden 1.3444 mm/dk ve 0.8853 mm/dk değerlerinin ortalamasına (1.1149 mm/dk) göre tasarım debisi hesaplanacaktır.



Şekil 6. 30 ve 60 dakika yağış şiddeti ölçümlerinin ODF ve YDF'ları.

DK02 çıkış noktasından 100 yılda bir geçmesi tahmin edilen debinin belirlenmesi gerekmektedir. İlgili havzanın bazı fiziksel özelliklerinin ortaya çıkarılması için sayısal yükselti model (SYM) verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. İngilizce "Digital elevation model (DEM)" diye isimlendirilen 30 m çözünürlüğe sahip SYM verileri elde edildikten sonra ilgili havza sınırları kolaylıkla çizdirilebilmektedir (Şekil 7).



Şekil 7. DK02 havza sınırları (turuncu) ve asıl mecrası (mavi).

Belirlenen havzanın asıl mecrası, doğrultusu, uzunluğu havzanın merkezinden çıkış noktasına olan uzaklığı gibi değerleri ortaya çıkarabilmektedir. Sonuç itibariyle, havzanın alanı, $A = 40.2 \text{ km}^2$, asıl mecranın uzunluğu, $L = 10.2 \text{ km}$, havza merkezinin esas mecraya üzerindeki iz düşüm noktasından çıkış noktasına kuş uçuşu uzunluğu ise $L_c = 5.2 \text{ km}$ bulunmuştur. Denklem 4'te bulunan C_t katsayısı çok küçük havza ve eğimli olması sebebiyle 0.3 değeri ile ifade edilmiştir. Buna göre, t_p 0.75 saat yani 45 dakika olarak hesaplanmıştır. Tasarım debisi için Denklem 5 ile hesap yapılmalıdır. Bunun için de C_p katsayısı 1 ile ifade edilecektir. Bu durumda birim yükseklikteki (10 mm) 45 dakikalık yağışın ortaya çıkaracağı tepe debi yaklaşık $146 \text{ m}^3/\text{s}$ olacaktır. 100 yılda bir düşmesi öngörülen 45 dakikalık yağış değeri yaklaşık 50 mm ($1.1149 \text{ mm/dk} \times 45 \text{ dk}$) ve akış katsayısı da 0.6 belirlendiğine göre artık yağış 30.1 mm olacaktır. Basit bir orantı hesabı ile 10 mm yağış $146 \text{ m}^3/\text{s}$ ise 30.1 mm yağış yaklaşık $440 \text{ m}^3/\text{s}$ debiyi çıkış noktasında ortaya çıkaracaktır. Dolayısıyla, DK02 çıkış noktasında 100 yılda bir görülmesi beklenen debi $440 \text{ m}^3/\text{s}$ hesaplanmıştır. Burada dikkate alınan diğer yöntem DSİ yaklaşımının sonuçlarına göre maksimum debi yaklaşık $410 \text{ m}^3/\text{s}$ bulunduğundan güvenli tarafta kalmak adına Snyder yönteminin sonucu dikkate alınmıştır. Son olarak çıkış noktasının kanal en kesitine göre kanal kapasitesi belirlenecektir. Kanal en kesiti simetrik yamuk olmakla birlikte şev eğimleri 0.325'tir ve Tablo 5'te hem kanalın kapasitesi hem de tasarım debisinin ortaya çıkması durumu ele alınmıştır (S , kanal eğimi; n , kanal sürtünme katsayısı; B_t , kanal enkesiti taban genişliği; B_y , kanal enkesiti yüzey genişliği; H , en kesit yüksekliği; A , enkesit alanı; U , ıslak çevre; R , hidrolik yarıçap; V , hız; Q , debi). Bu değişkenlerin değerleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Tablo 5. Kanal en kesiti için hidrolik hesabı.

Uzunluklar	Tam Dolu Akış	Tasarım Debisi
S	1/180	1/180
n	0.017	0.017
B_t (m)	15	15
B_y (m)	17.6	17.21
H (m)	4	3.41
A (m^2)	65.2	54.84
U (m)	23.41	22.16
R (m)	2.79	2.48
V (m/s)	8.69	8.02
Q (m^3/s)	566.5	440

Kanal enkesitinde hız hesabı için Denklem 9 (Manning denklemi) kullanılmıştır. Hesaplar sonucuna göre tasarım debisi ortaya çıktığında en kesitte yaklaşık 60 cm bir hava payı kalmaktadır.

4. Sonuç

Bu çalışmada İstanbul'un Asya kıtasında bulunan dere köprülerinden Ümraniye Alemdağ Dere Köprüsü (DK02) çalışma alanı seçilmiştir. Çıkış noktası DK02 (Alemdağ, Ümraniye) olan havzanın alanı $40,2 \text{ km}^2$ 'dir ve genelde, Çekmeköy ve Ümraniye sınırları içinde yayılmaktadır. Havzanın merkezi yaklaşık 41.014°K ve

29.227°D koordinatlarına sahiptir. Tüm meteorolojik, hidrolojik ve hidrolik hesap ve tasarımlar Göztepe Yağış İstasyonu ölçümlerine dayalı olarak DK02 ve havzası için gerçekleştirilmiştir. 1942-2007 yılları arasında İstanbul'un Göztepe yağış istasyonunda yapılmış ölçümlere göre analizler, tahminler ve hesaplar yapılarak sonuçlar ortaya koyulmuştur.

MGM'den alınan 2 adet zaman serisinin her biri 33'erli iki yarım parçaya ayrılmıştır. 1942-1974 arasında ölçülen veriler "birinci yarım", 1975-2007 arasında ölçülen veriler ise "ikinci yarım" olarak adlandırılmıştır. Sonuçta, sırasıyla 30 ve 60 dakikalık yağış şiddeti değerlerinin trend analizi sunulmuştur. Ölçümlerin eğilimi neredeyse birbirleriyle örtüşmüştür. Genel olarak, artan trend, uç değerlerde azalana dönmüştür. Sonuçta, olasılık hesaplarının elde edilmesi için zaman serilerinin tümü dikkate alınarak değerler üretilmiştir.

Olasılık hesap yapmak adına 100 yıl tekerrür aralığına karşılık gelen değerler elde edilmiştir ve bunun için Kolmogorov Simirnov, Anderson Darling ve Ki-Kare sınaama sonuçlarına göre Weibull(3P) ODF ve YDF kullanılmıştır. Havzaya ait konsantrasyon süresi 45 dakika belirlenirken 1.3444 mm/dk ve 0.8853 mm/dk değerlerinin ortalamasına (1.1149 mm/dk) göre tasarım debisi hesaplanmıştır.

DK02 çıkış noktasından 100 yılda bir geçmesi tahmin edilen debinin belirlenmesi gerekmektedir. Havzanın alanı, $A = 40.2 \text{ km}^2$, asıl mecra uzunluğu, $L = 10.2 \text{ km}$, havzanın merkezinden çıkış noktasına kuş uçuşu uzunluğu ise $L_c = 5.2 \text{ km}$ bulunmuştur. Birim yükseklikteki (10 mm) 45 dakikalık yağışın ortaya çıkaracağı tepe debi ise yaklaşık $146 \text{ m}^3/\text{s}$ hesaplanmıştır. 100 yılda bir düşmesi öngörülen 45 dakikalık yağış değeri yaklaşık 50 mm ($1.1149 \text{ mm/dk} \times 45 \text{ dk}$) ve akış katsayısı da 0.6 belirlendiğine göre artık yağış 30.1 mm'dir. Basit bir orantı hesabı ile 10 mm yağış $146 \text{ m}^3/\text{s}$ ise 30.1 mm yağış yaklaşık $440 \text{ m}^3/\text{s}$ debiyi çıkış noktasında ortaya çıkaracaktır. DSİ yöntemine kıyasla Snyder yaklaşımının sonucu daha yüksek hesaplandığından $440 \text{ m}^3/\text{s}$ değerine göre boyutlandırma yapılmıştır. Son olarak çıkış noktasının kanal en kesitine göre kanal kapasitesi belirlenmiştir. En kesitte hız hesabı için Manning denklemi kullanılmıştır ve hesaplar sonucuna göre tasarım debisi ortaya çıktığında en kesitte yaklaşık 60 cm bir hava payı kalabilecektir, çünkü kanalın tam dolu akış durumunda $566.5 \text{ m}^3/\text{s}$ debi geçişi mümkün gözükmemektedir.

Sonuç olarak, bu uygulama çalışması sayesinde doğruya yakın ve güvenilir bir şekilde dere köprüsünün tasarımına katkıda bulunulduğu düşünülmüştür. Özellikle trend analizlerinin de dikkate alınarak makalenin genişletilmesi bu çalışmayı bir adım daha ileri götüreceği ve diğer çalışmalara nazaran öne çıkaracağı kanaatine varılmıştır. Ancak burada Türkiye'nin çoğu bölgesinde olduğu gibi akış kayıtları bulunmadığı için yapay diğer bir ifadeyle amprik (deneysel) hidrolojik yöntemler dikkate alınmıştır. Bu yöntemlerin yağış-akış kayıtlarının eşgüdümlü hale getirilerek doğrulanması elzemdir. Böylece farklı bölgelere ait örnek bir takım havzalar elde edilecek ve buna göre gelecekte debi tahminine önemli katkıda bulunulacaktır. Aksi halde akıllarda güvenlik noktasında daima soru işaretleri kalacaktır veya boyutlandırmalar belli bir güvenlik katsayısına göre tasarlanıp inşa edilmelidir. Nitekim bu çalışmada hava payının yüksek tutulması bu güvenlik sorunu için bir önlem niteliğindedir.

Kaynaklar

- [1] Şen, Z., **İklim değişikliği içerikli taşkın afet ve modern hesaplama yöntemleri**, Su Vakfı, İstanbul, (2009).
- [2] O'Connell, P.P.L., On the relation of the fresh-water floods of rivers to the areas and physical features of their basins; and on a method of classifying rivers and streams, with reference to the magnitude of their floods, **Proceedings of the Institution of Civil Engineers**, 27, 204-217, (1868).
- [3] AREMWA (1911). Report of the Sub-Committee of Roadway Committee No. 1, Bulletin 131. Proceedings, 12(3), 481-528.
- [4] Kuichling, E., The relation between the rainfall and the discharge of sewers in populous districts, **Transactions of the American Society of Civil Engineers**, 20(1), 1-56, (1889).
- [5] Sherman, L.K., Streamflow from rainfall by the unit-graph method, **Eng. News Record**, 108, 501-505, (1932).
- [6] Snyder, F.F., Synthetic unit graphs. Eos, **Transactions American Geophysical Union**, 19(1), 447-454, (1938).
- [7] Chow, V.T., Hydrologic Determination of Waterway Areas for Design of Drainage Structures in Small Drainage Basins. Engineering Experiment Station Bulletin, No. 462, University of Illinois, (1962)..
- [8] Eren, M.E., **Boğluca (kayalı) deresinin taşkın riskinin irdelenmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2011).
- [9] Günal, A. Y., **Study on synthetic and unit hydrographs by using GIS and Artificial Intelligence Techniques**, PhD Thesis, University of Gaziantep, Gaziantep, (2016).
- [10] Doğu, A., **Kırıkkale Çoruhözü deresinin taşkın pik debilerinin hesaplanması ve bir boyutlu modellenmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, (2016).
- [11] İşler, S., Esin Oğuz, E. ve Durmuş O., Antalya Kemer ilçesi için sentetik yöntemlerle taşkın analizi, **4. Ulusal Taşkın Sempozyumu**, Rize, (2016).
- [12] Manning, R., On the flow of water in open channels and pipes, **Transactions of the Institution of Civil Engineers of Ireland**, 20, 161–207, (1891).
- [13] Ponce, V.M., Milestones of Hydrology, milestone contributions to hydrology and hydraulics, (2015). <http://milestones.sdsu.edu/>, (22.10.2017).
- [14] Mann, H.B., Nonparametric tests against trend, **Econometrica**, 245-259, (1945).
- [15] Kendall, M.G., **Rank Correlation Methods**, Charless Griffin, London, (1975).
- [16] Sen, P.K., Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau, **Journal of the American Statistical Association**, 63, 1379-1389, (1968).
- [17] Haan, C.T., **Statistical methods in hydrology**, The Iowa State University Press, Iowa, (1977).
- [18] Şen, Z., Innovative trend analysis methodology, **Journal of Hydrologic Engineering**, 17(9), 1042-1046, (2012).
- [19] Timbadiya, P.V., Mirajkar, A.B., Patel, P.L. ve Porey, P.D., Identification of trend and probability distribution for time series of annual peak flow in Tapi Basin, India, **ISH Journal of Hydraulic Engineering**, 19(1), 11-20, (2013).
- [20] Şen, Z., Trend identification simulation and application, **Journal of Hydrologic Engineering**, 19(3), 635-642, (2014).

- [21] Mishra, A.K. ve Coulibaly, P., Variability in Canadian seasonal streamflow information and its implication for hydrometric network design, **Journal of Hydrologic Engineering**, 19(8), 05014003, (2014).
- [22] Güçlü, Y.S., Comments on “Comparison of Mann–Kendall and innovative trend method for water quality parameters of the Kizilirmak River, Turkey (Kisi and Ay, 2014)” and “An innovative method for trend analysis of monthly pan evaporations (Kisi, 2015)”, **Journal of Hydrology**, 538, 878-882, (2016).
- [23] Dabanlı, İ., Şen, Z., Yeleğen, M.Ö., Şişman, E., Selek, B. ve Güçlü, Y.S., Trend Assessment by the Innovative-Şen Method, **Water Resources Management**, 30(14), 5193-5203, (2016).
- [24] Güçlü, Y.S., Şişman, E. ve Yeleğen, M.Ö., Climate change and frequency–intensity–duration (FID) curves for Florya station, Istanbul, **Journal of Flood Risk Management**, 11(S1), S403-S418, (2018).
- [25] Kolmogorov, A., Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione. **Inst. Ital. Attuari, Giorn.**, 4, 83-91, (1933).
- [26] Smirnov, N. V., On the estimation of the discrepancy between empirical curves of distribution for two independent samples, **Bull. Math. Univ. Moscou**, 2(2), 3-14, (1939).
- [27] Anderson, T.W. ve Darling, D.A., Asymptotic theory of certain "goodness of fit" criteria based on stochastic processes, **The annals of mathematical statistics**, 193-212, (1952).
- [28] Anderson, T.W. ve Darling, D.A., A test of goodness of fit, **Journal of the American statistical association**, 49(268), 765-769, (1954).
- [29] Pearson, K., On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling, **Philosophical Magazine and Journal of Science**, 50(302), 157-175, (1900).
- [30] ASCE Design and Construction of Sanitary and Storm Sewers No. 37, **Manual of Engineering Practice**, (1960).

Kablosuz güç transferinde manyetik bağlaşımdaki çevrimlerin endüktanslarının çıkarımı

Seyit Ahmet SİS*

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Balıkesir Üniversitesi, Çağış Yerleşkesi, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 01.10.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 18.10.2018

Özet

Kablosuz güç transferi son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alanlardan biri durumundadır. Kablosuz güç transfer sistemlerinde aktarılan güç seviyesini ve güç transfer verimliliğini belirleyen en önemli bileşenlerden biri manyetik bağlaşımdaki bobinlerdir. Bu bobinlerin düzgün şekilde karakterize edilmeleri, verici ve alıcı taraftaki devrelerin ve kompanzasyon elemanlarının seçilmesinde hayati öneme sahiptir. Bu çalışmada kablosuz güç transfer sistemlerinde kullanılan bobinlerin (coils) öz endüktans (self-inductance) ve ortak-endüktans (mutual inductance) değerlerinin üç farklı yöntemle çıkarımları verilmektedir. Üretimi yapılmış bir artı-şekilli bobin çifti, aralarına çeşitli mesafeler konularak bir RLC metre ile ve network analizör ile ayrı ayrı ölçülmüş ve ölçüm sonuçlarından endüktans değerleri çıkarılıp karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan sonuçların uyumu, bu makalede özetlenen ölçüm ve yöntemlerin manyetik bağlaşımdaki bobin karakteristiklerinin çıkarımında kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Kablosuz güç transferi, manyetik bağlaşım, bobin.

Extraction of inductances for coupled coils in wireless power transfer

Abstract

Wireless power transfer is one of the hot research areas of electrical engineering in last decade. The most important component in a wireless power transfer system, which dictates the transferred power level and system efficiency, is magnetically coupled coil pairs. Correct characterization of the coils is extremely important for choosing or

* Seyit Ahmet SİS, seyit.sis@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3740-2391>

designing the right electronic circuitry and compensation components. In this paper, three different methods for extracting the self- and mutual-inductances of coupled coil pairs are presented. A cross-shape coil pair is fabricated and measured using both an RLC meter and a network analyzer. Then, these three methods are utilized for extracting the inductances and the extracted inductance values are compared. The agreement in the extracted inductance values show that the presented measurements and extraction methods can be safely utilized for characterizing the magnetically coupled coils for use in wireless power transfer systems.

Keywords: *Wireless power transfer, magnetic coupling, coil.*

1. Giriş

Kablosuz güç transfer sistemleri hali hazırda elektrikli traş makineleri, elektrikli diş fırçaları gibi küçük el aletleri, yapay kalp gibi implante edilen tıbbi cihazlar ve cep telefonu, laptop gibi mobil cihazlar olmak üzere birçok uygulamada kullanılmaktadırlar [1-4]. Elektrikli traş makineleri ve diş fırçaları genellikle nemli ve ıslak yerlerde kullanıldığından dolayı, kablolu şarj edilmeleri/beslenmeleri elektrik çarpması riskini barındırmaktadır; dolayısıyla, kablosuz olarak şarj edilmeleri güvenlik açısından önemlidir. Öte yandan, vücuda dışarıdan içeriye kabloyu nüfuz etme durumu gerektirdiği için, vücut içerisindeki tıbbi elektronik cihazları kablo ile beslemek çoğu zaman mümkün değildir. Üstelik seçilen kablosuz güç transfer tekniğinin de vücuda zarar vermemesi gerekmektedir. Manyetik alan cisimlerle çok zayıf etkileşime girdiği için, manyetik kuplaj tekniği vücuda implante edilmiş tıbbi cihazlar içinde en uygun güç transfer yöntemidir [5]. Mobil cihazlar ve tıbbi cihazlar gibi yukarıdaki bahsedilen uygulamalar genellikle düşük güç seviyelerinde ve genellikle 1 MHz-20 MHz aralığındaki frekanslarda çalışmaktadırlar.

Kablosuz güç transfer sistemleri için diğer önemli uygulamalarından biri de elektrikli araç şarj sistemleridir. Bunlar mobil cihazlar için olan kablosuz güç transfer sistemleriyle kıyaslandığında çok daha yüksek güç seviyelerinde (3 kW ve üzeri) çalışmaktadırlar. Bu seviyelere yüksek verimlilikte çıkabilmek için mobil cihazlar ve biyomedikal uygulamalara kıyasla daha düşük frekanslarda çalışılmaktadır (20 kHz-150 kHz) [6-8]. Gerek yukarıda bahsedilen düşük güçlü uygulamalarda gerekse elektrik araç şarjı için yüksek güçlü kablosuz transfer sistemlerinde en önemli bileşen bobinlerdir. Bobinler Amper ve Faraday yasası esasınca verici bobin üzerinden akıtılan yüksek frekans akımının oluşturduğu manyetik alanların alıcı bobinin uçları üzerinde gerilim farkı oluşturması temelinde çalışmaktadır. Dolayısıyla bobinlerin geometrileri, sarım sayısı ve şekilleri, bobinlerin birbirleri arasındaki mesafe ve hizalanmaları yüke aktarılabilecek gücü doğrudan belirlemektedir. Bu nedenle son yıllarda özgün bobin tasarımları üzerine çok fazla çalışma yapılmıştır [9-15]. Örneğin bağlaşım sabitini artırıldığı double-D bobinleri, yine bağlaşım sabitinin artırılıp hizalanmaya karşı toleransın iyileştirildiği akı borusu (flux pipe) bobinleri konuyla ilgili literatüre sunulan çalışmaların en önemlilerindedir.

Bobinlerin gerek simülasyon gerekse ölçüm sonuçları kullanılarak elektriksel parametrelerinin düzgün şekilde çıkarılması diğer komponentlerin tasarımı yada seçimlerinde önemlidir. Bu çalışmada, bobinlerin öz ve ortak endüktans değerlerinin çıkarımları üzerine kullanılacak üç farklı yöntem sunulmaktadır. Bu yöntemlerden ilki RLC metre ölçümleridir. RLC metre ölçümlerinde öz endüktans (L) değerleri direkt ölçülebildiği için herhangi bir çıkarım yapılmasına gerek yoktur. Fakat, ortak endüktans

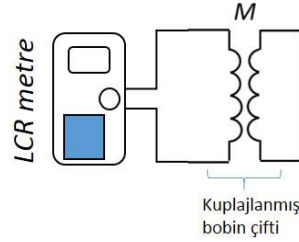
değerleri (M) devre modeli üzerinden elde edilen çıkarım formüllerinden bulunmaktadır. İkinci yöntemde, network analizör ölçümleri sonucu elde edilen ağ parametreleri kullanılmaktadır. Üçüncü ve son yöntemde ise, sinyal üretici ve osiloskop cihazlarının kullanımıyla L ve M değerleri çıkarımı yapılmaktadır.

2. Endüktans çıkarımları

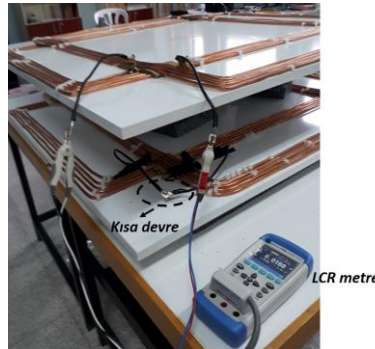
2.1. RLC metre ile çıkarımlar

RLC metre ile öz endüktans değerleri direk olarak ölçülebildiği için herhangi bir çıkarım söz konusu değildir. Fakat ortak endüktans (M) değerinin ölçülebilmesi için uygun bir ölçüm (yada simülasyon) konfigürasyonunun belirlenmesi, ve bir bilinmeyenli denklem elde edilebilecek bir matematiksel çıkarım yapılması gerekmektedir. Manyetik olarak kuplajlanmış bobin çiftlerinin M değerlerinin RLC metre ile çıkarımı aşağıdaki adımlar kullanılarak yapılabilmektedir:

- İlk olarak her bir bobinin öz endüktans değeri ayrı ayrı ölçülüp kaydedilir.
- Daha sonra kuplajlanmış bobin çifti bir taraftan kısa devre edilirken, diğer taraftan ise RLC metre ile giriş endüktans değeri sanki tek bir izole bobin ölçülüyormuşçasına ölçülür. Bu ölçüm konfigürasyonu aşağıda Şekil-1 de verildiği gibidir. Şekil-2 de ise, daha önceden üretilen bir artı-şekil bobinin laboratuvar ortamında Applent AT826 marka RLC metre ile yapılan ölçüm ve düzeneğinin fotoğrafı verilmektedir.



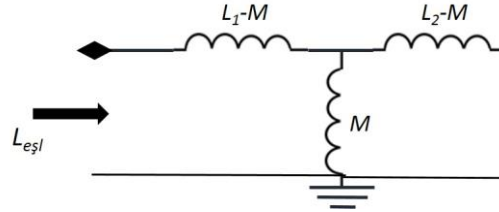
Şekil 1. RLC metre ile karşılıklı endüktans ölçüm düzeneği.



Şekil 2. RLC metre ile laboratuvar ortamında yapılan ölçüm düzeneği. Örnek olarak üretilen bir artı-şekil-bobin çifti kullanılmıştır.

Şekil-2 de ölçümü yapılan bobinler artı-şekilli bobin olup, yapısı itibariyle bağlaşım katsayısı yüksek ve yataydaki hizalanmaya toleransı da kısmen iyileştirilmiş bobin

yapısıdır [16]. Artı-sekil bobinle ilgili detaylı çalışma sonuçları literatürde bulunmaktadır. Üretilen bu bobin yapısı 70 cm x 100 cm kenar uzunluklarında ve 5 sargıdan oluşan dikdörtgensel bobinlerin merkezleri etrafında 90 ° döndürülüp birbirleriyle elektriksel olarak paralel bağlanmasıyla elde edilmiştir. Şekil-1 deki devre modelinin bir diğer eşleniği ise endüktif-T devresidir ve aşağıda Şekil-3 de verildiği üzere gösterilmektedir.



Şekil 3. Şekil-1 de verilen manyetik bağlaşımdaki çevrim çifti için endüktif-T eşlenik devresi.

- En sonunda Şekil-3 deki devre basit devre analizi teknikleri ile incelendiğinde girişinden görülen eşlenik endüktans değeri, devredeki her bir bobinin öz endüktansları (L_1 ve L_2) ve ortak endüktans (M) değerleri cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$L_{egl} = L_1 - M + \frac{L_2 M - M^2}{L_2}. \quad (1)$$

Buradan M parametresi çekildiğinde ayrı ayrı ölçümü yapılan öz endüktanslar (L_1 ve L_2) ve eşlenik endüktans cinsinden ifadesi aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$M = \sqrt{L_2(L_1 - L_{egl})}. \quad (2)$$

2.2. Network analizör ile çıkarımlar

Bobinlerin endüktans değeri network analizör ölçümleriyle de elde edilebilmektedir. Network analizör ölçümlerinde alıcı ve verici bobin giriş çıkışları network analizörün birinci ve ikinci portlarına bağlandığında 2-portlu S-parametre ölçümleriyle S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22} parametreleri kompleks değerler olarak elde edilmektedir. Aşağıda Şekil-4 de artı-sekil bobin çiftinin laboratuvar ortamında FSH 8 Network+Spectrum analizör kullanılarak 2-portlu S-parametre ölçüm düzeneğinin fotoğrafı verilmektedir. Ölçülen S-parametrelerinden aşağıda verilen dönüşüm formülleri kullanılarak Z-parametrelerine dönüşüm yapılmaktadır:

$$Z_{11} = Z_0 \frac{(1+S_{11})(1-S_{22}) + S_{12}S_{21}}{(1-S_{11})(1-S_{22}) - S_{12}S_{21}} \quad (3)$$

$$Z_{22} = Z_0 \frac{(1-S_{11})(1+S_{22}) + S_{12}S_{21}}{(1-S_{11})(1-S_{22}) - S_{12}S_{21}} \quad (4)$$

$$Z_{12} = Z_0 \frac{2S_{12}}{(1-S_{11})(1-S_{22}) - S_{12}S_{21}} \quad (5)$$

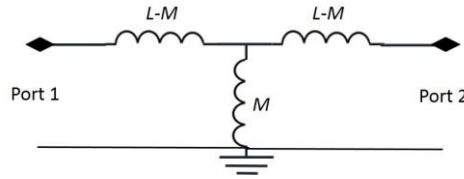
$$Z_{21} = Z_0 \frac{2S_{21}}{(1-S_{11})(1-S_{22}) - S_{12}S_{21}} \quad (6)$$

(3)-(6) da denklemlerde Z_0 sistem empedansı olup bu ölçümlerde 50Ω dur.



Şekil 4. Laboratuvar ortamında 2-portlu S-parametre ölçüm düzeneği.

Z-parametrelerinden L_1 , L_2 ve M değerlerinin çıkarımı aşağıda Şekil-5 de verilen endüktif-T devresinin Z- parametrelerinin hesaplanmasıyla gerçekleştirilebilir. Aşağıdaki devrenin analiz edilmesiyle elde edilen Z-parametreleri (7)-(9) da verilmektedir.



Şekil 5. Manyetik bağlaşımdaki endüktif bobin çiftinin 2-portlu eşlenik endüktif-T devre modeli.

$$Z_{11} = j\omega(L_1 - M) + j\omega M \quad (7)$$

$$Z_{22} = j\omega(L_2 - M) + j\omega M \quad (8)$$

$$Z_{12} = Z_{21} = j\omega M \quad (9)$$

Buradan L ve M değerleri ölçümlerden elde edilen Z-parametrelerinden aşağıdaki şekilde çıkarılabilir.

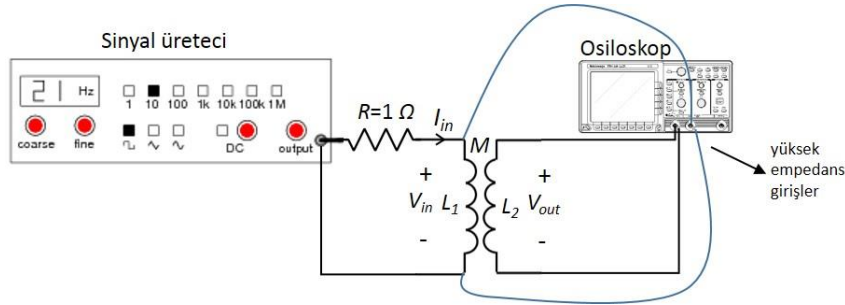
$$L_1 = \frac{\text{imag}(Z_{11})}{2\pi f} \quad (10)$$

$$L_2 = \frac{\text{imag}(Z_{22})}{2\pi f} \quad (11)$$

$$M = \frac{\text{imag}(Z_{21})}{2\pi f} \quad (12)$$

2.3. Sinyal üretici ve osiloskopa çıkarımlar

Bu çalışmada üretimi yapılan artı-şekil bobinlerin karşılıklı endüktans değerleri sinyal üretici ve osiloskop kullanılarak da çıkarılmış ve yukarıda anlatılan RLC metre ve network analizör ölçümlerinden yapılan çıkarımlarla karşılaştırılmıştır. Sinyal üretici manyetik olarak bağlaşımdaki bobin çiftinin verici tarafından girişine bağlanmakta olup alıcının çıkışı açık devre olarak bırakılmaktadır. Aşağıda Şekil-6 da ölçüm konfigürasyonu verilmektedir.



Şekil 6. Sinyal üretici ve osiloskop kullanılarak endüktans değerleri için ölçüm düzeneği.

Şekil-6 daki düzende, sinyal üreticiden bir sinusoidal sinyal verilmekte ve giriş akımı (I_{in}), giriş voltajı (V_{in}) ve çıkış voltajı (V_{out}) ölçülmektedir. Sinusoidal giriş akımı, 1 Ω luk R direnci üzerindeki gerilimin osiloskop üzerinde ölçülmesiyle elde edilmektedir. Bu ölçümler sonucu L_1 ve M değerleri sırasıyla (13) ve (14) de verildiği üzere çıkarılabilir. L_2 değeri de giriş ve çıkışların yerleri değiştirilerek aynı ölçüm ve (13) ü kullanılarak elde edilebilir.

$$L_1 = \frac{V_{in}}{2\pi f I_{in}} \quad (13)$$

$$M = \frac{V_{out}}{2\pi f I_{in}} \quad (14)$$

3. Sonuçlar ve tartışma

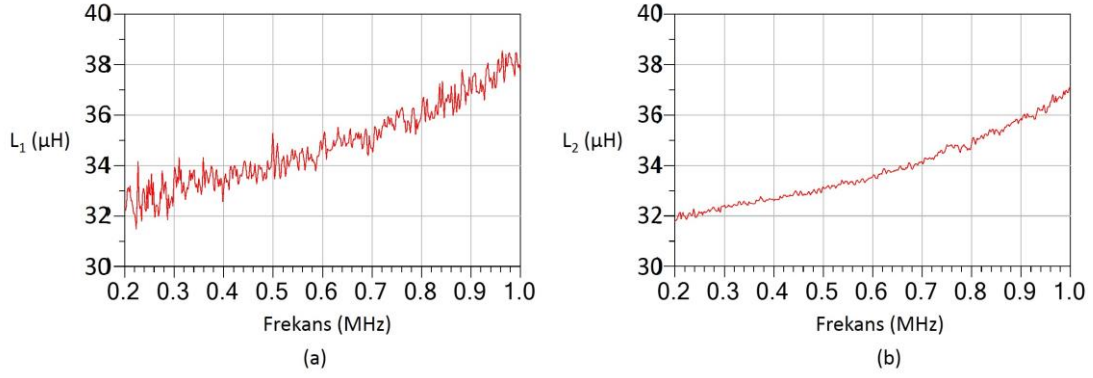
Yukarıda bölüm 2.1, 2.2 ve 2.3 deki çıkarım teknikleri ilgili uygun ölçüm sonuçlarına uygulanarak çıkarımlar yapılmıştır. Bu bölümde bu çıkarım sonuçları verilmekte ve sonuçlar yorumlanmaktadır. Aşağıda Tablo 1. de bölüm 2.1 de kullanılan teknik sonucu

çıkarmı yapılan L_1 , L_2 ve M değerleri RLC metrede varolan frekans adımlarında verilmektedir.

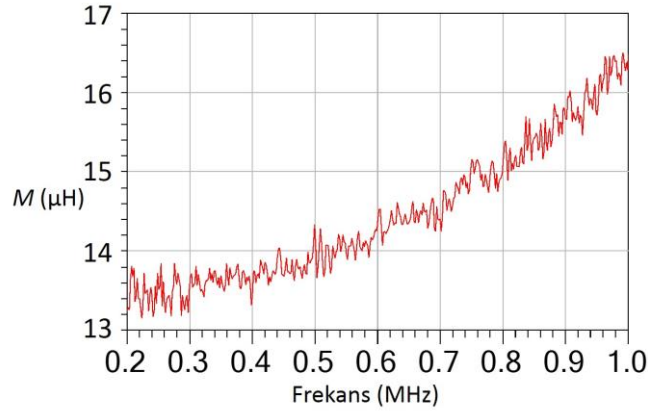
Tablo 1. Bölüm 2.1 de RLC metre ölçümlerinden elde edilen L ve M değerleri.

	$L_1 (\mu)$	$L_2 (\mu)$	$M (\mu H), d=14$ cm	$M (\mu H),$ $d=17.5 cm$	$M (\mu H),$ $d=21 cm$
100 Hz	37	38	15.1	13.8	10.7
120 Hz	37	38	16.3	13.8	10.7
1 kHz	34.5	34.7	14.7	12.4	10.2
10 kHz	33.7	33.3	14	11.6	9.35
100 kHz	33.4	32.7	13.7	11.2	8.91

Aşağıda Şekil- 7 ve Şekil-8 de bölüm 2.2 de anlatılan network analizör ölçümlerinde çıkarmı yapılmış L ve M değerlerinin 150 kHz- 1 MHz arası frekansa göre değişim grafikleri verilmektedir.



Şekil 7. Network analizör ölçümlerinden çıkarmı yapılan öz endüktans değerleri. Network analizörde S-parametreleri 1 MHz e kadar ölçüldüğü için çıkarımlarda bu frekansa kadar yapılmıştır.



Şekil 8. Network analizör ölçümlerinden çıkarımı yapılan 14 cm mesafe için ortak endüktans değerleri. Network analizörde S-parametreleri 1 MHz e kadar ölçüldüğü için çıkarımlarda bu frekansa kadar yapılmıştır.

Son olarak aşağıda Tablo 2. de bölüm 2.3 de anlatılan ve osiloskop ve sinyal üretici kullanılarak yapılan ölçümlerden çıkarılan öz endüktans ve karşılıklı endüktans değerleri verilmektedir.

Tablo 2. Bölüm 2.3 de sinyal üretici ve osiloskop ölçümlerinden çıkarımı yapılan L ve M değerleri.

	$L_1 (\mu)$	$L_2 (\mu)$	$M (\mu H), d=14$ cm	$M (\mu H),$ $d=21$ cm
150 kHz	30	30.1	15	10.8
300 kHz	33	33.9	15.8	11.5
500 kHz	38	39	17	13.2

Tablo-1, Şekil-7, Şekil-8 ve Tablo-2 de verilen sonuçlara bakıldığında, çıkarımların yapıldığı freans aralıklı birbirlerinden farklı olmalarına rağmen çıkarımı yapılan L ve M değerleri oldukça uyumludur. Frekans arttıkça çıkarımı yapılan L ve M değerlerinin doğruluk payı hesaba katılmayan parazit etkilerden dolayı düşecektir. Örneğin, çok sargılı bobinlerde sargılar arası parazit kapasitans etkisi yüksek frekanslarda daha fazladır. Yine, frekans arttıkça deri etkisinden dolayı kayıp dirençleri artacaktır. Bu çalışmada bu parazit etkiler hesaba katılmamıştır. Lakin çalışmada özetlenen çıkarım yöntemleri özellikle kablosuz güç transferi konusunda çalışmaya yeni başlayan araştırmacılar için bobin karakterizasyonunda yardımcı olacak yöntemleri vermektedir.

Kaynaklar

- [1] Fernandez, C., Garcia, O., Prieto, R., Cobos, J. A., Uceda, J., Overview of different alternatives for the contact-less transmission of energy, **IECON 02**, 2, 1318-1323, (2002).
- [2] Soma, Mani., Galbraith, D.C., White, R.L., Radio-frequency coils in implantable devices: Misalignment analysis and design procedure, **IEEE transactions on biomedical engineering**, 4, 276-282, (1987).

- [3] Xiaolin, M., Sun ,H., Wireless power transfer: Survey and roadmap, **Vehicular Technology Conference (VTC Spring)**, 1-5, (2015).
- [4] Xie, L., Shi, Y., Hou, Y.T., Lou, A., Wireless power transfer and applications to sensor networks, **IEEE Wireless Communications**, 20(4),140-145, (2013).
- [5] Yeh, J.C., Huang, K.L., Hsiao, Y.C., Hsu, Y.H., Lin, Y.H., Lou, S.L., Lee, T.H., A rat model of thrombosis in common carotid artery induced by implantable wireless light-emitting diode device, **BioMed research international**, (2014).
- [6] Siqi, L., Mi, C.C., Wireless power transfer for electric vehicle applications, **IEEE journal of emerging and selected topics in power electronics**, 3(1), 4-17, (2015).
- [7] Covic, G. A., Boys, J.T., Modern trends in inductive power transfer for transportation applications, **IEEE Journal of Emerging and Selected topics in power electronics**, 1(1), 28-41, (2013).
- [8] Vilathgamuwa, D. M., Sampath J. P. K, Wireless power transfer (WPT) for electric vehicles (EVS)—Present and future trends, **Plug in electric vehicles in smart grids**, Springer, Singapore, 33-60, (2015).
- [9] Budhia, M., Covic, G., Boys, J., A new IPT magnetic coupler for electric vehicle charging systems, **In Proceedings of the IECON 2010—36th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society**, Glendale, AZ, USA, 2487–2492, (2010).
- [10] Budhia, M., Boys, J.T., Covic, G.A., Huang, C.Y., Development of a single-sided flux magnetic coupler for electric vehicle IPT charging systems, **IEEE Trans. Ind. Electron**, 60, 318–328, (2013).
- [11] Nguyen, T.D., Li, S., Li, W., Mi, C.C., Feasibility study on bipolar pads for efficient wireless power chargers, **IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition—APEC 2014**, Fort Worth, TX, USA, 1676–1682, (2014).
- [12] Deng, J., Li, W., Nguyen, T.D., Li, S., Mi, C.C., Compact and efficient bipolar coupler for wireless power chargers: design and analysis, **IEEE Trans. Power Electron**, 30, 6130–6140, (2015)
- [13] Wei, Q., Guo, W., Sun, X., Wang, G., Zhao, X., Li, F., Li, Y., A new type of ipt system with large lateral tolerance and its circuit analysis. **International Conference on Connected Vehicles and Expo (ICCVE)**, Beijing, China, 311–315, (2012).
- [14] Li, Y., Lin, T., Mai, R., Huang, L., He, Z., Compact double-sided decoupled coils-based wpt systems for high-power applications: analysis, design, and experimental verification, **IEEE Trans. Transp. Electrification**, 4, 64–75, (2018).
- [15] Jonah, O., Georgakopoulos, S.V., Tentzeris, M.M., Orientation insensitive power transfer by magnetic resonance for mobile devices, **IEEE Wireless Power Transfer (WPT)**, Perugia, Italy, 5–8, (2013).
- [16] Sis, S.A., Orta, E., A cross-shape coil structure for use in wireless power applications, **Energies**, 11, 1094, (2018).

Length-Weight Relationships, Reproduction, Hepatosomatic Index of The Lesser Spotted Catshark, *Scyliorhinus canicula* [L.] The Sea of Marmara, Turkey

Hatice TORCU KOÇ*, Zeliha ERDOĞAN

University of Balıkesir, Faculty of Science and Arts, Department of Biology, Çağış Campus, 10145, Balıkesir, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 21.02.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 28.03.2018

Abstract

Some biological aspects of 91 lesser spotted catshark *Scyliorhinus canicula* [L.] were examined. The samples were caught with trawl hauls from Bandırma Bay in the years of 2013-2014. Total lengths of fishes ranged from 18.0-47.4 cm while their weights ranged from 28.78-583.78 g. It was observed that length-weight increased allometrically. As the overall sex ratio [male and female] was 1.12:1, it was not found statistically significant [$p>0.05$]. The mature females were determined to spawn successively at least two eggs each batch. HSI values were estimated not to have significant differences between males and females [$P>0.05$].

Keywords: Bandırma Bay, *Scyliorhinus canicula*, growth, sex ratio.

Marmara Denizi'nde benekli kedi balığı, *Scyliorhinus canicula* [L.]'nin hepatosomatik indeksi, üremesi, boy-ağırlık ilişkisi

Özet

91 benekli kedi balığı, *Scyliorhinus canicula* (L.)'nin bazı biyolojik özellikleri incelenmiştir. Örnekler 2013-2014 yıllarında Bandırma Körfezi'nden trol çekimleri ile yakalanmıştır. Balıkların toplam boyları 18,0-47,4 cm, ağırlıkları ise 28,78-583,78 gr. arasında olup, boy-ağırlık ilişkisi allometrik olarak arttığı gözlenmiştir. Eşey oranı 1.12:1 olup, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Olgun dişilerin her

* Hatice TORCU KOÇ, htorcukoc@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0678-1509>
Zeliha ERDOĞAN, zaka@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-5725-4402>

batında ardi ardına en az iki yumurta bıraktıkları belirlenmiştir. Hepato-somatik değerlerinin erkek ve dişiler arasında önemli farklılıklara sahip olmadığı hesaplanmıştır [$p>0.05$].

Anahtar kelimeler: *Bandırma Körfezi, Scyliorhinus canicula, büyüme, eşey oranı.*

1. Introduction

The lesser spotted-catshark is most common small shark inhabiting particularly over sandy or muddy bottoms at about 30-110 m depth according to Fishbase [1]. is distributed in the Mediterranean and the Atlantic [2]. It is oviparous, with a single egg laid per oviduct at a time [3]. Capape et al. [4] pointed out maturity, reproduction of small-spotted catshark from the northern coast of Tunisia. In Turkish coast, previous studies involved morphology [5], distribution and biology [6]. Despite *S.canicula* is the the most abundant shark in Turkey, it has never had a high commercial value [6, 7]. Although the more recent list of elasmobranch species from Turkish Seas has included a total of 28 confirmed species [8, 9], the information on the distribution, bio-ecological aspects and population structures of these species are stil scarce.

The aim of the present paper was to study growth, reproduction, and hepatosomatic index of this species in Bandırma Bay.

2. Material and methods

Trawling was done only during daytime at depths ranging from 45 to 60 m Bandırma Bay [The Sea of Marmara] [40°25'3"N 28°2'22"E] monthly between October 2013 and April 2014. Duration of hauls was about 2 hours with a speed of 2 miles per hour. The trawl was equipped with a 22 mm stretched mesh size at the cod-end.

In this study, A total of 48 females and 43 males were examined. Total length [TL] and total weight [W] of each fish were measured to the nearest 0.5 cm and 0.1 g., respectively. Dissected parts [liver and gonad weight] also weighed to the nearest 0.01 g. For length and weight frequency distributions, 0.5 cm and 50.0 g. class intervals were carried out. The length-weight relationship was estimated by the equation: $W=aL^b$, where W is the weight in grams, TL the total length in cm, b the growth exponent factor, and a is a constant [y-intercept] [10].

The gonads were macroscopically examined to determine the sex and reproductive stage according to Capapé *et al.* [11] and Rodriguez-Cabello *et al.* [12]. Sex ratio was analyzed [on the basis of macroscopic classification]. In this study, size at first sexual maturity [L_{50}] was defined as the size class at which 50% of individuals are mature [10].

Physiological condition and fish stoutness were determined from the hepatosomatic index [HSI%]. Hepatosomatic index $HSI=[\text{liver weight/gutted weight}]\times 100$ estimates the relative size of the liver to body weight [13].

3. Results

3.1. Length–frequency distribution

Males ranged from 18.0 to 44.50 cm, whilst the range of for females 21.0-47.4 cm TL. Modal length groups were 25.0–30.0 cm, which represents 39.5% and 33.3% of the total number of specimens, respectively (Figure 1).

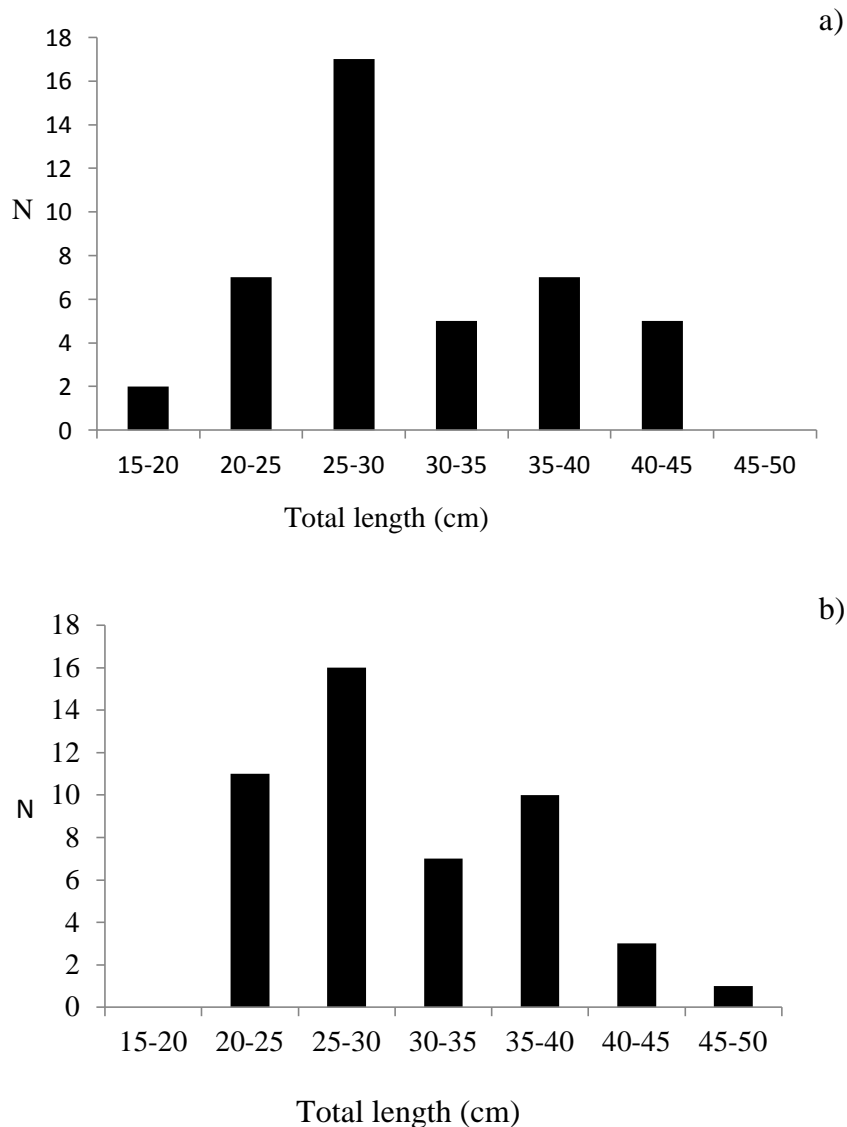


Figure 1. Length frequency distribution of *Scyliorhinus canicula* in Bandırma Bay a) male, and b) female.

3.2. Weight–frequency distribution

Total weights ranged from 28.78-583.78 g for males whilst the range for females 42.55-524.70 g. Differences in the mean length and weight values were not statistically significant between sexes. Modal weight groups were 75.00–225.00, 90.00-140.00 g. which represents 46.51% and 20.83% of the total number of specimens, respectively (Figure 2).

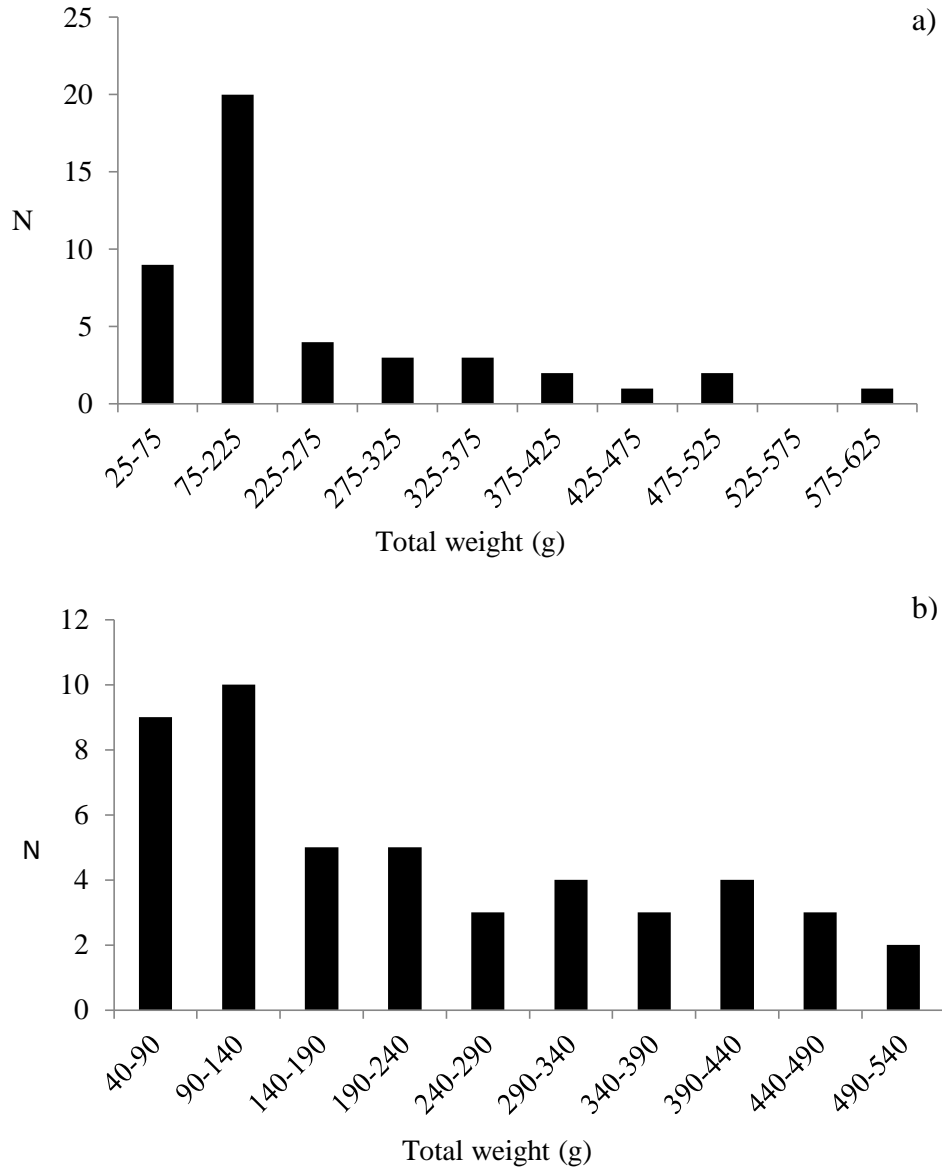


Figure 2. Weight frequency distribution of *Scyliorhinus canicula* in Bandırma Bay a) male, and b) female.

3.3. Length-weight relationships

While negative allometric growth was observed for females, positive allometric growth was for males (Figure 3).

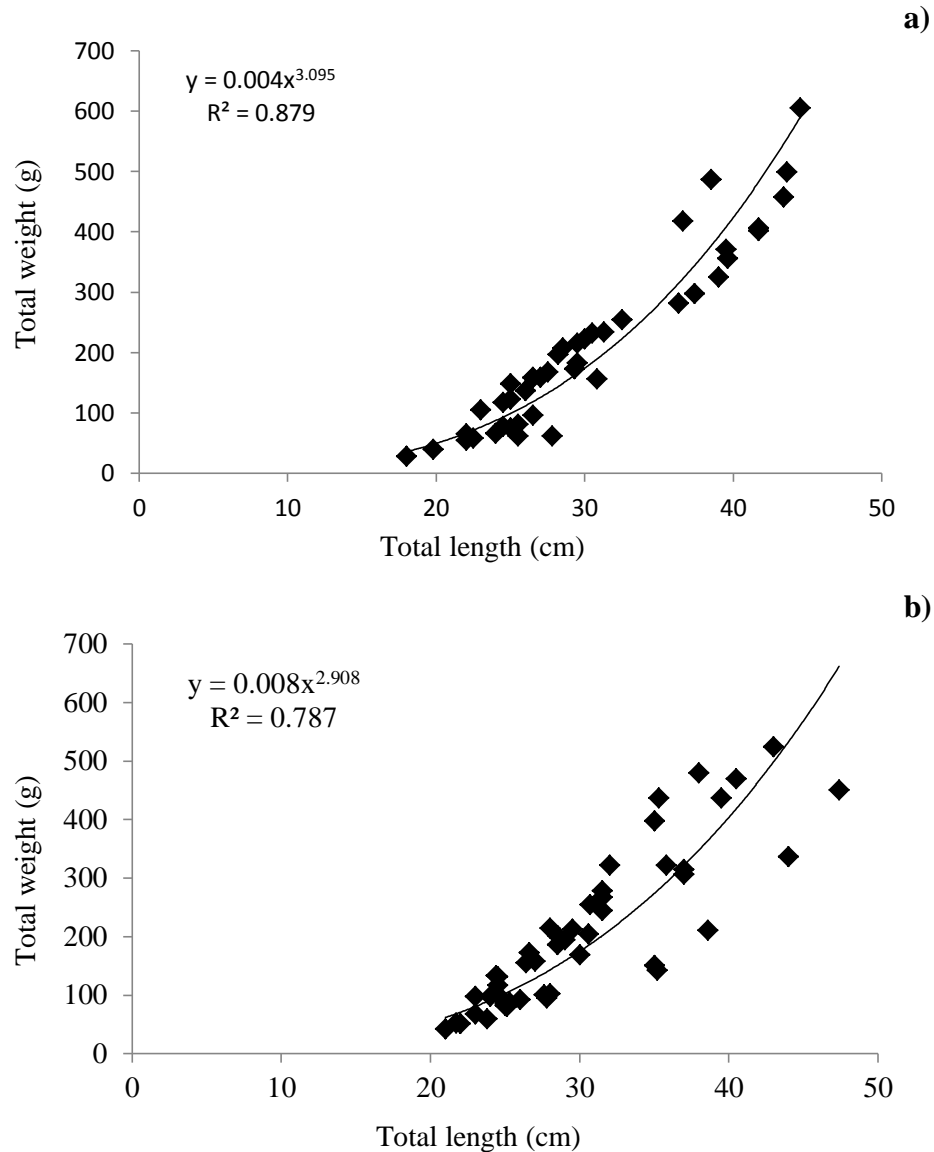


Figure 3. Length-weight relationship of *Scyliorhinus canicula* in Bandırma Bay a) male, and b) female.

3.4. Sex ratio and reproduction

The overall female: male ratio (1.12:1) [on the basis of macroscopic classification] was not significantly different from 1:1 ratio ($p > 0.05$). According to macroscopic identification, it was seen that the mature females spawned successively at least two eggs each batch in Figure 4.

Clasper length (cm) increased with total length (cm) (Fig. 5a), and this increase was rapid between 32.5 cm and 44.5 cm TL. The width of the nidamental gland (cm) also increased with total length (cm) (Fig. 5b), exhibiting rapid growth between 40.0 cm and 47.4 cm TL.

The clasper length (CL) as well as the width of the nidamental gland (NGW) increased with total length in more profound way than any other reproductive organ and demonstrated the differentiation from one stage of maturity to the other in Figure 5, 6.

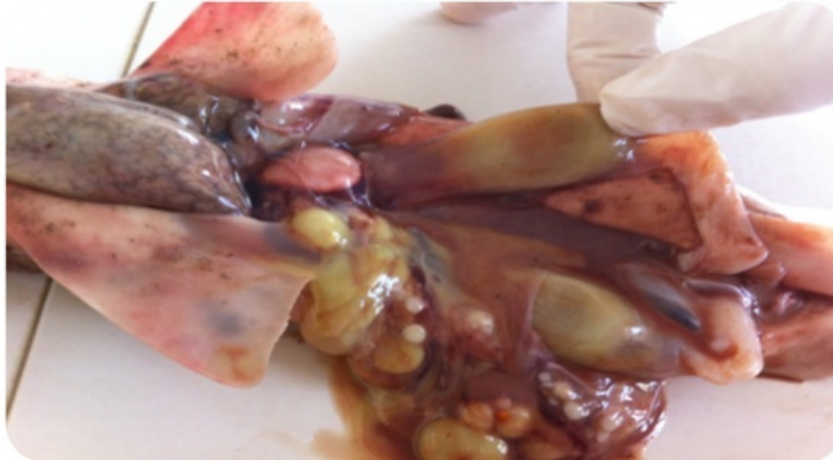


Figure 4. The 3rd.stage view of *Scyliorhinus canicula* ovarium.

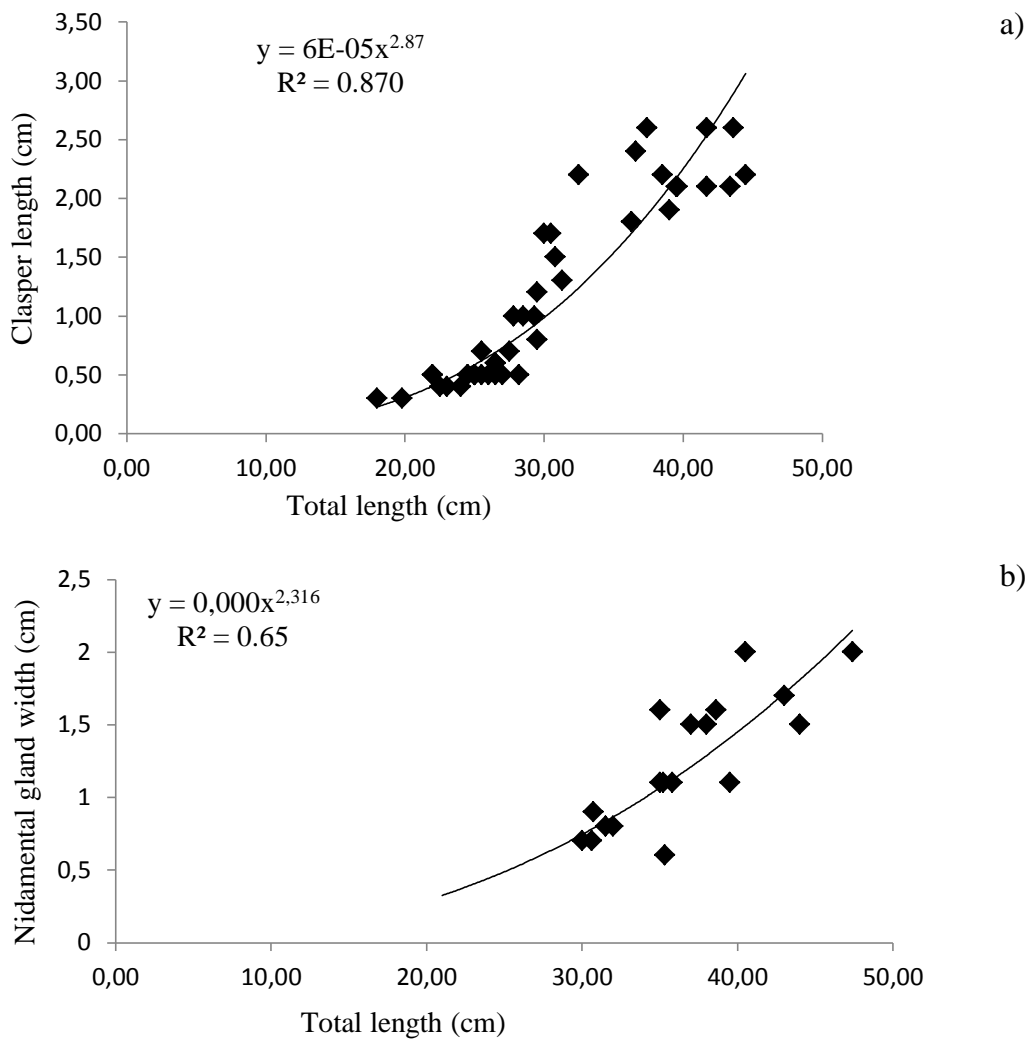


Figure 5. The relationship between clasper length and total length in *Scyliorhinus canicula* in Bandırma Bay a) male, and b) female.

3.5. Hepatosomatic index [HSI %]

Hepatosomatic index [HSI %] values of males and females were estimated as 4.6 ± 0.06 , 4.0 ± 0.03 , respectively with no statistically significant (t-test, $p > 0.05$).

4. Discussion

S. canicula is considered as a common species in the northern Aegean Sea [7, 9, 14]. Previous studies on the small-spotted catshark in the world are concerned with weight-length relationships [15], sexual dimorphism [5, 16] and its depth distribution pattern in the North Aegean Sea [17], sexual maturity and fecundity in Aegean Sea [18]. The present study reports for the first time basic information on the reproductive biology of the species in the area, providing data on the structure of sexual organs, sex ratio, and egg case deposition. Our results showed that smallspotted catshark reaches bigger sizes and reproduces at even bigger lengths in the Sea of Marmara in comparison with Bristol Channel [19] and Mediterranean Sea [18, 20]. Variations in maximum size and size at maturity could be attributed, as in other shark species, to genetic or environmental factors and physiological conditions [18].

The maximum length of small-spotted catshark in Atlantic waters has been documented as 1000 mm [21], but specimens exceeding 800 mm are rarely observed [22]. Compagno [21] and Ivory et al. [22] documented the maximum length of small-spotted catshark in Atlantic waters as 1000 mm but specimens exceeding 800 mm, respectively. Capape et al. [20] noted maximum length 55 cm for males, 51 cm for females from the Gulf of Lion, while Sanchez et al. [23] presented maximum length 65 cm for all individuals from Galicia and Cantabrian Sea. Some researchers confirm our findings [6, 11, 12, 19, 24, 25, 26]. As the previous studies carried out along Turkish coasts, Geldiay [27] and Akşiray [28] established that maximum lengths were 80 cm and 150 cm, respectively while Cihangir et al. [6] noted total lengths of 54.6 cm males and 51.7 cm for females. Filiz & Bilge [15] and Türker Cakir *et al.* [29] gave the maximum lengths as 50.9 cm and 78.6 cm for the north Aegean Sea. The findings of our study are nearly in agreement with the previous assessments, except for findings by Geldiay [27], Akşiray [28] and Türker Cakir et al. [29]. This variation may be due to different stages in ontogenetic development, as well as differences in condition, length, age, sex and gonadal development [30]. The size distribution of the two sexes in the Sea of Marmara was almost similar and mean sizes did not show statistically significant differences. This finding confirms the results by Kousteni et al. [18] noted that no difference of sexes and sizes occurs in the population in the Aegean Sea.

The present study showed that that the parameters that distinguish mature from immature specimens are the weight and width of the nidamental gland in females and clasper outer length in males. Similar observations were made for clasper length and nidamental gland width in previous studies in the Mediterranean Sea [18] and Atlantic Ocean [19, 22] but the lengths above which the onset of maturation was observed were higher in the Atlantic Ocean than in the Aegean Sea and The Sea of Marmara.

The slope (b) values of the length–weight relationship each sex (b= 3.095 for male, b= 2.908 for female) showed that weight increased with length in positive and negative allometry, respectively. For the same species, (b) values were given as 3.10 2,869, and 3.26 by Türker Cakir et al. [29], Demirel and Dalkara [31] and Filiz & Bilge [15] gave the b values as 2.93, 3.10 and 3.26, respectively. As seen, b values for Bandırma Bay was found to be close to the estimated for the north Aegean Sea.

The population consisted of 53% female and 47% male. In this study, the sex ratio was 1.12:1 (F: M) with no significantly different from 1:1 (t-test, $p>0.05$). Although the sex

ratio in most of the species was close to 1, this may vary from species to species, differing from one population to another of the same species, and may vary year after year within the same population [32]. The result in sex ratio is not consistent with the study carried out in Bristol Channel [19], but confirms with other studies carried out in different parts of the Mediterranean at depths ranging between 200 and 500 m [11, 12, 26]. Females are known to predominate in July in the Cantabrian Sea [12]; in January and June in the Bristol Channel [19]; in summer from the northern Aegean Sea of Turkey [6]. As there have been no regular sampling per month, a comparison of results could not have been made exactly.

Egg lying occurs throughout the year, except for a break during the autumn [6, 12, 19, 20, 33]. While Cihangir et al. [6] and Türker Çakır et al. [34] found that one egg capsule in each oviduct canal of female from the northern Aegean Sea, by a macroscopic approach, it was seen that adult female fish also carried two egg capsules each batch in Bandırma Bay in this study (Fig. 4). Our observations confirm the relevant literature. Kousteni et al. [18] found the maximum proportion of egg-carrying females in spring in Aegean Sea but, they could not suggest a specific egg-laying season in the Aegean Sea. We could not catch the specimens in July due to lack of technical facilities. However, a more specific monthly sampling programme targeting a larger sample of mature and adult specimens throughout the year, including winter, spring and autumn, could give more precise and complete information about the egg deposition period in the Sea of Marmara in the future.

The hepatosomatic index shows an allocation of energy to the liver during every period except reproduction, when part of the energy is used for gonad maturation [13]. Craik [35] mentioned that liver weights of females were more than liver weights of males in pre and during vitellogenesis while Craik [35] pointed out that HSI values were higher in females than males and varied in two sexes according to seasons. While the monthly mean values of mature male HSI showed the highest values in March, the HSI of adult females did not show significant monthly variations off the Languedocian coast [southern France] [11], suggesting that liver plays an important role in life cycle of the latter [18, 36]. In the study, HSI was calculated as 4.0 for males and 4.6 for females. HSI monthly reached high values, between 6.2 and 8.3 for males and between 6.5 and 10.0 for females in southern France with similar values reported by Capapé [37] for *S. canicula* from the Tunisian coast, and data given by Olivereau & Leloup [38]. On the other hand, Cihangir et al. [6] reported that no difference was determined between sexes, except for spring in accordance with this study in Bandırma Bay. The variation of this index is considered to be a normal situation for them as they attain maturity.

5. Conclusion

This study showed that sustainable efforts need to be improved and enlarged in order to preserve the species which has been listed under “least concern” in IUCN Red List of Threatened Species [39], as well as for other elasmobranch species for all Turkish waters.

References

- [1] Muus, B.J., Nielsen, J.G., Nordsee Meeresfische Europas, Ostsee und Atlantik Die. Stuttgart [Kosmos-Naturführer], 336 (1999).
- [2] Whithead, P.J.P., Bauchot, M.L., Hureau, J.C., Nilssen, J., Tortonese., Fishes of the North-Eastern Atlantic and the Mediterranean, Vol.1, Paris, Unesco, 510 (1984).
- [3] Compagno, L.J.V., Checklist of living elasmobranchs. In: **W.C. Hamlett [ed.] Sharks, skates, and rays: the biology of elasmobranch fishes.** John Hopkins Univ. Press, Maryland, 471-498, (1999).
- [4] Capapé, C., Mnasri Sioudib, N, El Kamel Moutalibib, O, Boumaïzab, M, Ben Amor, M, Reynaud, C., Production, Maturity, Reproductive Cycle and Fecundity of Small Spotted Catshark, *Scyliorhinus canicula* [Chondrichthyes: Scyliorhinidae] from the Northern Coast of Tunisia [Central Mediterranean]. **Journal of Ichthyology**, 54, 1, 111–126, (2014).
- [5] Erdogan Z.A, Koç H.T, Çakır D.T, Nerlović, V., Dulčić, J., Sexual dimorphism in the small-spotted catshark, *Scyliorhinus canicula* [L. 1758], from the Edremit Bay [Turkey]. **Series History Nature**, 14, 2, 165-169, (2004).
- [6] Cihangir B, Unlüoğlu A, Tirasın M.E., 1997. Distribution and some biological aspects of lesser spotted catshark [Chondrichthyes, *Scyliorhinus canicula*, Linnaeus, 1758] in northern Aegean Sea. Mediterranean Fish. Congress 1997, 585-603, (1997).
- [7] Kabasakal H, Kabasakal E., 2004. Sharks captured by commercial fishing vessels off the coast of Turkey in the northern Aegean Sea. **Annales Series History Nature**, 14, 2, 171-180, (2004).
- [8] Torcu H, Aka Z., A Study on the Fishes of Edremit Bay [Aegean Sea]. **Turkish Journal of Zoology**, 4, 45–61, (2000).
- [9] Kabasakal H., Elasmobranch species of the seas of Turkey. **Annales Series History Nature**, 12, 1, 15-22, (2002).
- [10] Avsar, D., Fishery biology and population dynamics, Akademisyen Press, Adana, 303, (2016).
- [11] Capapé C, Reynaud C, Vergne Y, Quignard J.P., Biological observations on the small spotted catshark *Scyliorhinus canicula* [Chondrichthyes: Scyliorhinidae] off the Languedocian coast [southern France, northern Mediterranean]. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, 3, 3, 282-289, (2008).
- [12] Rodriguez-Cabello C., Velasco F., Olaso I., Reproductive biology of the lesser spotted dogfish *Scyliorhinus canicula* [L. 1758] in the Cantabrian Sea. **Science Marina**, 62, 3, 187-191, (1998).
- [13] Nunes D.M, Hartz M.S., Feeding Dynamics and Ecomorphology of *Oligosarcus jenynsii* [Gunther, 1864] and *Oligosarcus robustus* [Menezes, 1969] in the Lagoa Fortaleza.”, Southern Brazil, Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, **Brazilian Journal of Biology**, 1-13, (2001).
- [14] Papaconstantinou C., Tsimenides N., Some uncommon fishes from the Aegean Sea, **Cybium**, 7, 3-14, (1979).
- [15] Filiz H, Bilge G., Length-weight relationships of 24 fish species from the north Aegean Sea, Turkey. **Journal of Applied Ichthyology**, 20, 431-432, (2004).
- [16] Filiz H., Taskavak E., Sexual dimorphism in the head, mouth and body morphology of the small spotted catshark, *Scyliorhinus canicula* [Linnaeus,

- 1758] [Chondrichthyes: Scyliorhinidae] from Turkey. **Acta Adriatica**, 47, 1, 37 – 47, (2006).
- [17] D’Onghia G., Matarrese A., Tursi A., Sion L., Observations on the depth distribution pattern of the smallspotted catshark in the North Aegean Sea, **Journal of Fish Biology**, 47, 3, 421–426, (1995). doi: 10.1111/j.1095-8649.1997.tb01911.x.
- [18] Kousteni V., Kontopoulou M., Megalofonou P., 'Sexual maturity and fecundity of *Scyliorhinus canicula* [Linnaeus, 1758] in the Aegean Sea, **Marine Biology Research**, 6, 4, 390-398, (2010). :doi: 10.1080/174.
- [19] Ellis J.R., Shackley S.E., The reproductive biology of *Scyliorhinus canicula* in the Bristol Channel, U.K. *J of Fish Biol.* 51: 361-372, (1997).
- [20] Capape C., Tomasini J.A., Boucereau J.L., Aspects of the reproductive biology of the small spotted dogfish *Scyliorhinus canicula* [Linnaeus,1758] [Pisces, Scyliorhinidae] from of the Gulf of Lion [southern France]. **Ichthyology Acta**, 14, 87-109, (1991).
- [21] Compagno L.J.V., Sharks of the world: annotated and illustrated guide of shark species known to date. Part 2, Charcarchiniformes. FAO Fisheries Synopsis 125, 4, 251-655, (1984).
- [22] Ivory P., Jeal F., Nolan C.P., Age determination, growth and reproduction in the lesser-spotted dogfish, *Scyliorhinus canicula* (L.), *Journal Northwest Atlantic Fisheries Science*, 34, 89-106, (2004).
- [23] Sanchez F., Gandara D.L., Gancedo R., Atlas de los peces demersales de Galicia el Cantabrico. Otono 1991-1993. **Publicaciones Especiales Instituto Espanol de Oceanografia**, Madrid, Spain [20], 100, (1995).
- [24] Carbonell A., Alemany F., Merella P., Quetglas A., Roman E., The by-catch of sharks in the western Mediterranean [Balearic Islands] trawl fishery. **Fisheries Research**, 61, 7–18, (2003).
- [25] Abella A.J., Serena F., Comparison of Elasmobranch Catches from Research Trawl Surveys and Commercial Landings at Port of Viareggio, Italy, in the Last Decade, **Journal of Northwest Atlantic Fisheries Science**, 37, 345-356, (2005), doi: 10.2960/J.v35.m526.
- [26] Bendiab A.A.T, Mouffok S., Zitouni Boutiba Z., Reproductive biology and growth of Lesser Spotted Dogfish *Scyliorhinus canicula* [Linnaeus, 1758] in Western Algerian coasts [Chondrichthyes, Scyliorhinidae], **Biodiversity**, 3, 1, 41-48, (2012).
- [27] Geldiay R., 1969. Main fishes of Izmir Bay and probable invasions, Univ. of Ege, Faculty of Science, Monography Seri 11, 135, (1969).
- [28] Aksiray F., Marine fishes of Turkey with pictorial keys to the species. Turkish edit. II. Istanbul Univ. Press, 3490, 811, (1987).
- [29] Türker-Cakir D., Torcu-Koc H., Basusta A., Basusta N., Length-Weight Relationships of 24 fish species from Edremit Bay Aegean Sea. **Natural and Applied Fisheries Sciences**. e-J of New World Sciences Academy, 3,1, 47-51, (2008).
- [30] Ricker W.E., Computation and interpretation of biological statistics of fish populations, **Bulletin Research Fisheries Board of Canada**, 191, 382, (1975).
- [31] Demirel N., Dalkara E.M., 2012. Weight–length relationships of 28 fish species in the Sea of Marmara. **Turkish Journal Zoology**, 36, 6, 785-791, (2012).
- [32] Nikolsky G.W., Theory of fish population dynamics. Bishen Sigh Mahendra Pal Singh, India and Ottocoelthz Science Publishers [W. Germany], 317, (1980).

- [33] Mellinger J, 1983. Egg-case diversity among dogfish, *Scyliorhinus canicula* [L. 1758]: a study of egg laying rate and nidamental gland secretory activity. **Journal of Fish Biology**, 22: 83-90, (1983).
- [34] Türker Çakır D., Torcu Koç H., Erdoğan Z., Some biological aspects of the lesser spotted dogfish *Scyliorhinus canicula* (Linnaeus, 1758) in Edremit Bay (the Northern Aegean Sea) Turkey. Turkey. **Proceedings of the International Workshop on Mediterranean Cartilaginous Fish with Emphasis on SouthernEast of Mediterranean**, 14-16 Oct. 06, Istanbul-Turkey: 17-27, (2006).
- [35] Craik J.C.A., An annual cycle of vitellogenesis in the elasmobranch *Scyliorhinus canicula*, **Journal of Marine Biological Association**. UK, 58: 719-726, (1978).
- [36] Oddone M.C., Velasco G., Relationships between liver weight and body size throughout the year in *Atlantoraja cyclophora* [Elasmobranchii: Rajidae: Arhynchobatinae] and it's connection with reproduction. **Neotropical Biology and Conservation**, 1, 1, 12-16, (2006).
- [37] Capapé, C., Contribution à la biologie des Scyliorhinidæ des côtes tunisiennes. II. *Scyliorhinus canicula* Linné, 1758: régime alimentaire, **Annales Institute Michel Pacha**, 7, 13–29, (1974).
- [38] Olivereau M., Leloup M., Variations du rapport hépatosomatique chez la roussette [*Scyllium canicula* L.] au cours du développement et de la reproduction, **Vie Milieu**, 1, 3, 377–420, (1950).
- [39] IUCN., The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2017-1. Downloaded on 18 May 2017, (2017).

Studies on phenol-keto tautomerism, metal ion binding, and free radical scavenging properties of newly synthesized naphthalene-based tetraimine Schiff base

Özlem ÖZDEMİR*

Gazi University, Faculty of Science, Department of Chemistry, 06500, Ankara, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 03.11.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.04.2018

Abstract

In this study, a new tetraimine Schiff base (T_1) was obtained by the synthesis of diimine Schiff base (D_1), the reduction of nitro group of this Schiff base to amino group and the reacting of amino group with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, respectively. It was characterized by various spectroscopic techniques. The phenol-keto tautomerism of Schiff base (T_1) was investigated by UV-vis spectra in different solvents and media. The binding interaction between T_1 and metal ions, i.e., Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ and Ba^{2+} was confirmed in DMF-HEPES buffer (v/v, 1:1) by UV-vis spectroscopy. It showed the favorable coordination toward Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions. In the presence of Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions, yellow color of T_1 solution changed to colorless. The 1:1 binding stoichiometry between T_1 and Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} ions was established using Job's plot. The binding constants (K_a) were calculated to be $1.22 \times 10^4 M^{-1}$, $1.62 \times 10^4 M^{-1}$ and $5.79 \times 10^4 M^{-1}$ for Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions, respectively, by Benesi-Hildebrand equation. In addition, T_1 was also found to be potent scavenger of DPPH radicals with half-maximal scavenging concentration (SC_{50}) value less high than that of the standard, ascorbic acid.

Keywords: Schiff bases, tautomerism, colorimetric sensors, free radical scavenging activity.

* Özlem ÖZDEMİR, ozlemgungor@gazi.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2748-9179>

Yeni sentezlenmiş naftaldimin-temelli tetraimin Schiff bazında fenol-keto tautomerliğinin, metal iyon bağlama ve serbest radikal süpürme özelliklerinin çalışılması

Özet

Bu çalışmada, sırasıyla D₁ diimin Schiff bazının sentezlenmesi, bu Schiff bazının nitro grubunun amino grubuna indirgenmesi ve amino grubunun 2-hidroksi-1-naftaldehit ile etkileştirilmesi ile yeni dört imin grubu bulunan Schiff bazı (T₁) sentezlendi. Bileşik çeşitli spektroskopik teknikler ile karakterize edildi. Schiff bazındaki (T₁) fenol-keto tautomerliği farklı çözücü ve ortamlarda UV-GB spektrumları ile incelendi. T₁ ile bazı metal iyonları Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ag⁺ and Ba²⁺ arasındaki bağlanma etkileşimi DMF-HEPES tampon karışımında (v/v, 1:1) UV-GB spektrofotometrisi ile belirlendi. Sonuçlar tercih edilen bağlanmanın Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonları ile olduğunu gösterdi. Cu²⁺, Co²⁺ and Fe³⁺ iyonu varlığında, T₁ çözeltisinin rengi sarıdan renksiz olacak şekilde değişti. T₁ ile Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonları arasında 1:1 bağlanma olduğu Job's eğrisi yönteminden belirlendi. Bağlanma sabitleri (K_a) Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonları için sırasıyla Benesi-Hildebrand eşitliğinden 1.22 x 10⁴ M⁻¹, 1.62 x 10⁴ M⁻¹ ve 5.79 x 10⁴ M⁻¹ olarak hesaplandı. Ayrıca, T₁'in DPPH radikallerine karşı potansiyel bir süpürücü olduğu, yüzde 50 süpürme konsantrasyon değerinin standard askorbik asitten çok az büyük olduğu belirlendi.

Anahtar kelimeler: Schiff bazları, tautomerlik, kolorimetrik sensörler, serbest radikal süpürme aktivitesi.

1. Introduction

In coordination chemistry, Schiff bases are well known as mono-, bi- and polydentate ligands. Schiff bases containing symmetrical structure (R-N=CH-Ar-CH=N-R or R-CH=N-Ar-N=CH-R) have been extensively synthesized [1-3] and used in coordination chemistry because of forming stable complexes with most transition metal ions easily [4-5]. Schiff bases and their metal complexes have been reported to show antifungal and antibacterial [6], antiproliferative [7], antitubercular [8], analgesic [9], antiviral [10], antipyretic [11], enzim inhibitory [12], antidiabetic [13], anticonvulsant [14], herbicidal [15], anticorrosion [16], and anti-HIV [17] activities. Besides, they are of great importance for photodynamic therapy as radiotracers [18] and DNA cleavage reagents [19]. They can be utilized as catalysts [20], polymer stabilizers [21] and dyes [22].

There are some analytical techniques like as atomic absorption spectroscopy (AAS), atomic emission spectroscopy (AES), inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS), voltammetry and high performance liquid chromatography for detection of metal ions [23]. But, most of them require expensive instruments. Schiff bases are known to be the most attractive chelators and they can bind with a metal ion selectively and reversibly. Many Schiff bases have colorimetric and optical (absorbance or fluorescent) properties [24] and they are used in chemosensor chemistry for determination of metal cations [25] and inorganic anions [26] simply and inexpensively. Therefore, the ionochromic behavior of Schiff bases have been well reported [27-28].

Schiff bases obtained from 2-hydroxy-aromatic aldehydes are connected with a possibility of formation of an intramolecular hydrogen bond with the imine nitrogen and hydroxyl oxygen atoms [29]. These Schiff bases can occur two types of intramolecular hydrogen bond (O-H...N or O...H-N) and they can exist phenol-imine, keto-amine and zwitterionic forms both in solution and in the crystalline state. The type of the dominant tautomer strongly belongs to aldehydes and amines used for condensation [30]. Furthermore, this tautomeric equilibrium is influenced by solvent polarity, temperature and light [31]. In the literature, tautomerism between phenol-imine and keto-amine forms has been extensively investigated by UV-vis [32], X-ray [33], and theoretical calculation [34]. These Schiff bases exhibited the proton transfer processes that can operate in molecular electronics [35]. Moreover, hydroxyl-substituted Schiff bases possess antioxidant activities [36].

In our previous works, we reported the synthesis of asymmetric-Schiff bases of the type $R-N=CH-Ar-N=CH-R$ and investigation of their tautomeric properties [37], potentiometric and antimicrobial activities [38], chemosensor properties [39], and intramolecular hydrogen bonding in tetraimine Schiff bases [40].

Based on these considerations, an asymmetric tetraimine Schiff base (**T₁**) was newly synthesized. Its structure was determined by a variety of spectroscopic techniques. The solvent, acid and base effects on the phenol-keto tautomeric equilibrium in compound was determined by UV-vis spectroscopy. The cation sensing ability of **T₁** towards Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ and Ba^{2+} ions was investigated with colorimetric and absorption spectroscopic studies. From Job's plot data, the stoichiometry between **T₁** and Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions was determined to be 1:1 [$M_2:L_2$] recommending that it is bonded to the metal ions as tetradentate ligand with ON(spacer)NO donors. Nitrogen atoms bounded methylene groups in spacer moiety could not act as donor atoms and not coordinate to metal ions. In addition, DPPH free radical scavenging activity of **T₁** was evaluated in vitro.

2. Experimental

2.1. Materials and instrumentation

Ethylenediamine, 4-nitro-benzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$), 2-[4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl]ethanesulfonic acid (HEPES), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and ascorbic acid were supplied from Merck, Aldrich and Carlo Erba. The metal ion solutions were prepared from nitrate salts of Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ and Ba^{2+} . The organic solvents were of spectroscopic grade.

Melting points performed on Barnstead Electrothermal BI 9200 were uncorrected. An Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS analyzer was used to record elemental analysis of the samples. Infrared spectra were determined on a Mattson 1000 FTIR spectrometer using KBr pellets. 1H NMR spectra were operated in DMSO-*d*₆ on a Bruker Avance DPX FT-NMR spectrometer at 400 MHz by using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. The mass spectra were obtained using an Agilent 1100 MSD spectrometer using the positive ion electrospray ionization mode (ESI⁺) at 100 eV. UV-vis spectra were recorded in various solvents (10 μM concentration) within 270–600 nm at room temperature on an Analytik Jena Specord 200 spectrophotometer.

Also, adding 0.2 mL of trifluoroacetic acid and triethylamine to 4 mL of the sample solution supplied acidic and basic media, respectively.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of diimine Schiff base (D_1)

The diimine Schiff base was synthesized by reacting 4-nitro-benzaldehyde with ethylenediamine in EtOH, according to a literature method [41, 42]. It was formed as a light yellow solid, yield: 92 % (g), m.p. 201-202 °C.

2.2.2. Synthesis of tetraimine Schiff base (T_1)

Small portions of solid $Na_2S_2O_4$ (10 mmol, 1.742 g) was added to ethanol-water solution (1:1) of D_1 (1 mmol, 0.326 g). It was stirred at 50 °C as about one hour to give a clear yellow solution. When the reducing process finished, the ethanolic solution of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (1 mmol, 0.172 g) was mixed with the amino derivative of D_1 , and stirred at 55-60 °C for 2-3 h. Dark yellow solid (T_1) was formed after keeping the solution at room temperature for a week. It was washed with warm water (2x25 mL) and EtOH (2x25 mL) and filtered twice; and recrystallized from EtOH. Yield: 54 % (0.309 g), dec.p. 270 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3443 (broad) (OH stretching), 3051 (C-H benzene), 2924/2852 (C-H), 1644/1616 (C=N), 1541 (C=C benzene), 1249 (C-O phenol). 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 4.01 (s, 4H), 6.73-6.75 (d, 2H, $J = 9.24$), 7.18-7.21 (t, 2H, $J = 7.21$), 7.39-7.43 (t, 2H, $J = 7.04$), 7.62-7.64 (d, 2H, $J = 7.85$), 7.71-7.74 (d, 2H, $J = 9.43$), 8.02-8.04 (d, 1H, $J = 8.66$, CH=N), 9.15-9.17 (d, 1H, $J = 8.43$, CH=N), 14.15 (s, 1H, OH). LC-MS (ESI-negative): m/z (%): 574 (M) (0.4), 571 (2), 323 (100), 284 (25), 230 (47.9), 150 (21.6), 83 (30.6), 60 (31.8). Found for $C_{38}H_{30}N_4O_2$: C, 79.16; H, 5.86; N, 9.49 %. Calculated: C, 79.44; H, 5.23; N, 9.76 %.

2.3. Colorimetric chemosensor activity

2.3.1. Measurement of metal ion sensing

Stock solutions of metal cations (4 mM) was prepared in HEPES buffer (pH = 7.4). The stock solution of T_1 (0.4 mM) was prepared in dimethylformamide (DMF). These solutions were diluted to 40 μ M with buffer and DMF, respectively. Each samples were prepared to contain 2 mL of T_1 solution (40 μ M) and 2 mL of metal ion solution (40 μ M).

2.3.2. UV-vis titration

Increasing volumes (1-10 mL) and concentrations of metal ion solution (40 μ M, HEPES) were added to 1 mL of T_1 solution (40 μ M, DMF).

2.3.3. Job's plot

Job's plot method is that changing the molar ratio of ligand ($X_L = [L]/\{[L] + [M]\}$) from 0 to 1.0 and keeping total concentration and total volume of T_1 and metal ion at 40 μ M and 10 mL.

2.4. Radical scavenging activity

1 mL of DPPH (0.1 mM, DMF) was inserted to different volumes of the sample solutions of T_1 (4 μ M, DMF). The decrease in absorbance of DPPH solution was recorded at 517 nm after waiting in dark for 30 min. DMF, DPPH solution and ascorbic acid were evaluated as blank, control and standard, respectively. The values were given as percent of scavenging activity. Each experiments were repeated on three parallel measurements [43].

3. Results and discussion

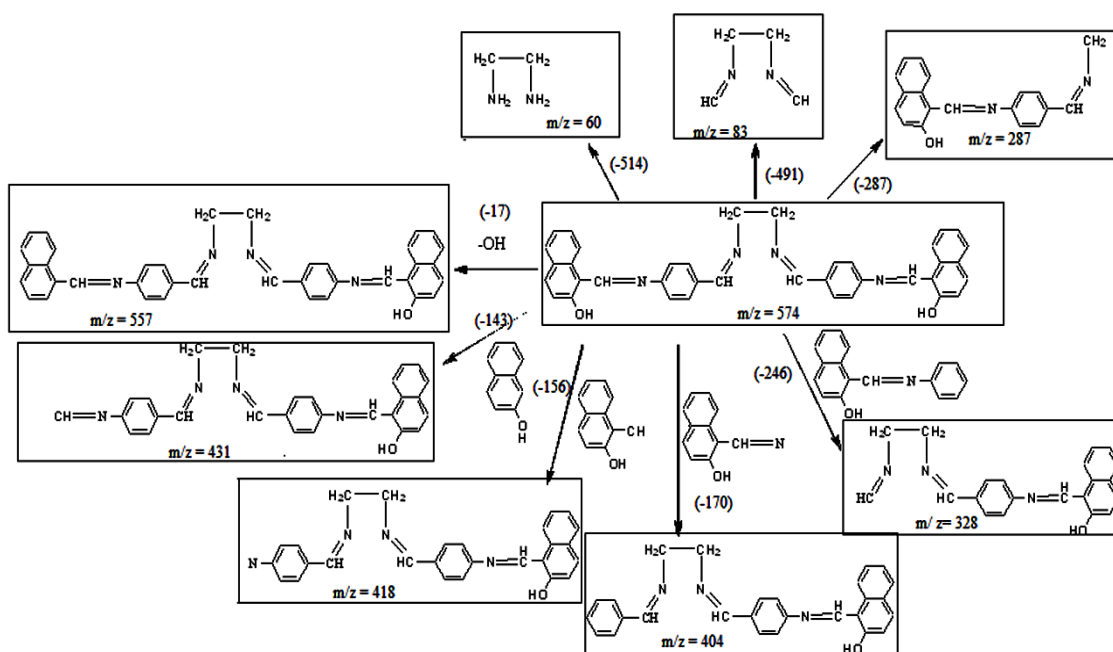
3.1. Chemistry

The structure of a new tetraimine Schiff base (**T₁**) was determined by elemental analysis, and UV-vis, FT-IR, ¹H NMR and ESI-mass spectrometries.

The important infrared spectral bands and their tentative assignments for Schiff base (**T₁**) are summarized in the experimental part. The FT-IR spectrum of **T₁** exhibited a broad band within the range 3443 cm⁻¹ corresponding to intramolecular hydrogen bonded OH stretchings. The absorptions at 1644 and 1616 cm⁻¹ were ascribed to the vibration of (CH=N) [44]. The stretching of aromatic rings was observed at 3051 and 1541 cm⁻¹. The bands at 2924–2852 cm⁻¹ were assigned to the vibration of (C-H) and another band around 1249 cm⁻¹ was due to the stretching of (C-O).

¹H NMR spectral data of Schiff base (**T₁**) are given in the experimental part. However, ¹³C NMR data have not been recorded because of the solubility problem in DMSO-*d*₆. The following signals was showed in ¹H NMR spectrum of **T₁**: a broad singlet for O-H group at δ 14.15 ppm [45], and two doublets for azomethine hydrogens (HC=N) at δ 9.15-9.17 ppm (*J* = 8.43) and δ 8.02-8.04 ppm (*J* = 8.66) [46]. In addition to this, the multiplet signals in the region 6.73–7.74 ppm (m, 10H) were due to aromatic protons. The singlet at 4.01 ppm was attributed to the CH₂ groups.

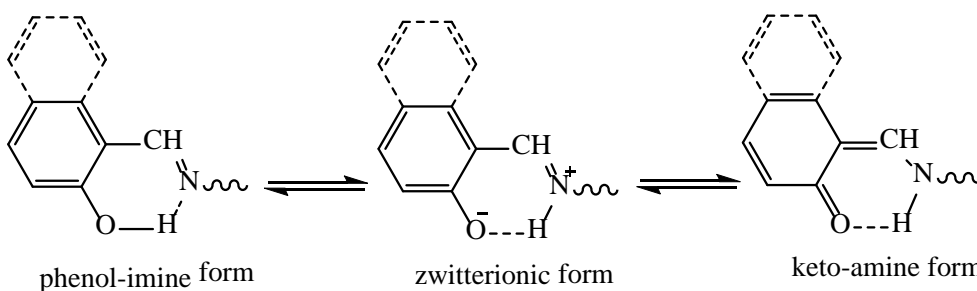
The mass spectrum of Schiff base (**T₁**) was obtained using the chemical ionization technique (API-ES/positive) (100 eV). The spectrum showed the fragment ions at *m/z* = 574, 571, 323, 230, 150, 83 and 60. As can be seen in Scheme 1, the loss of (C₃₄H₂₃N₂O₂) and (C₃₆H₂₂N₂O₂) fragments gave the peaks at *m/z* 83 and 60, respectively.



Scheme 1. Fragmentation patterns of the tetraimine Schiff base (**T₁**).

3.2. UV-vis spectroscopic studies of phenol-keto tautomerism

Schiff bases obtained from 2-hydroxy-aromatic aldehydes have showed the phenol-keto tautomerism (Scheme 2). This prototropic equilibrium and forming phenol-keto tautomers were interested in solvent polarity, acidity and alkalinity of media. So, the absorption spectra of **T**₁ were studied in different solvents, and in acidic and basic media. UV-vis data are presented in Table 1. **T**₁ had relatively intense absorption bands centered at $\lambda_{\max} = 308\text{-}310$ nm in DMSO and MeOH, and $\lambda_{\max} = 313\text{-}362$ nm in CHCl₃ and toluene (Fig. 1a). These bands belonged to $\pi\text{-}\pi^*$ and $n\text{-}\pi^*$ transition of imine group of phenol-imine form [40]. The bands due to $n\text{-}\pi^*$ transition of (C=O) group of keto form appeared in the region 400-428 nm. Increment of the percentage of keto form was in sequence: toluen (15%) < CHCl₃ (37%) < DMSO (59%) < MeOH (65%).



Scheme 2. The phenol-keto tautomerism in Schiff bases.

The added acid showed measurable change in the electronic spectra of **T**₁. The bands at ca. 308 nm shifted to 340-348 nm in DMSO and MeOH (Fig. 1b). **T**₁ exhibited in phenol-imine tautomer fully in DMSO and this tautomer was favored in other solutions. After addition of base, the bands did not show any change (Fig. 1c). The equilibrium between phenol-imine and keto-amine tautomers shifted towards keto-amine tautomer, except toluene. Increment of the percentage of this tautomer was in order in acidic media: toluene (30%) ~ CHCl₃ (31%) < MeOH (45%), and in basic media: toluene (45%) < DMSO (55%) = MeOH (55%) < CHCl₃ (58%).

Table 1. UV-vis data of **T**₁.

Media	λ_{\max} (log ϵ)			
	Solvent			
	DMSO	MeOH	CHCl ₃	Toluen
Pure	310 (5.24)	308 (4.20)	313 (5.16)	313 (4.51)
	405 (5.10)	400 (4.12)	344 (4.92)	333 (4.33)
	428 (5.12)	423 (4.10)	362(4.90)	362 (4.29)
		469(sh) ^a (3.68)	407 (4.97)	426(sh) (4.13)
			426 (4.97)	
Acidic	340 (5.12)	348 (4.17)	362 (5.23)	365 (4.91)
	384 (5.11)	404 (4.09)	386(sh) (5.19)	387(sh) (4.89)
			412(sh) (5.18)	411 (4.85)
Basic	309 (5.27)	302 (4.40)	312 (5.06)	367(sh) (4.43)
	405 (5.06)	402 (4.19)	408 (4.90)	431(sh) (4.35)
	427 (5.06)	423 (4.19)	426 (4.91)	

^a shoulder

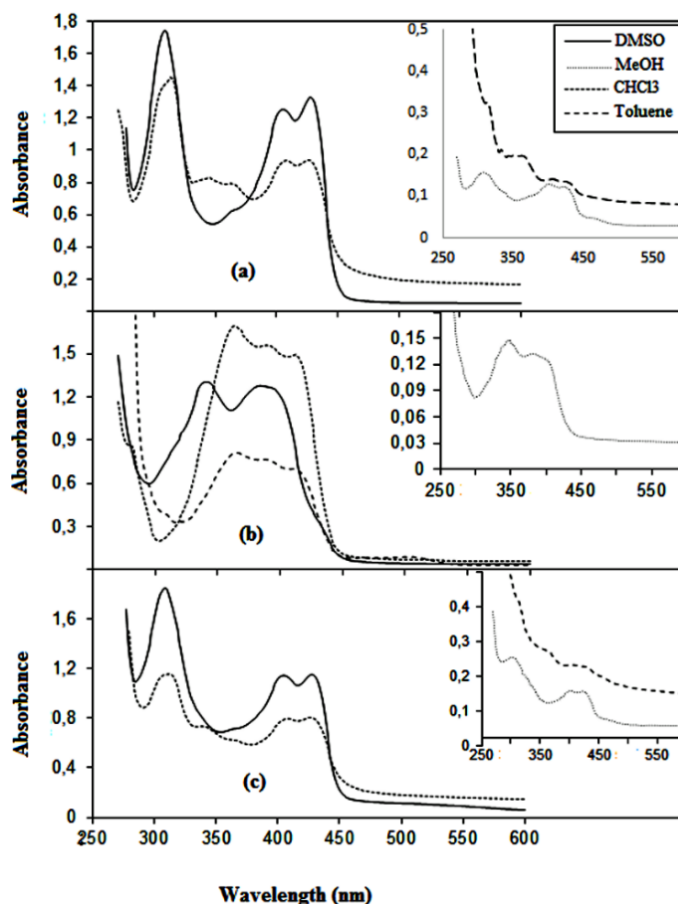


Figure 1. UV-vis spectra of T_1 in various solvents (a), acidic (b) and basic (c) media.

3.3. Sensing properties of T_1

The colorimetric analysis of T_1 was investigated towards various metal ions (as nitrate salts): Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ and Ba^{2+} . Upon adding of 2 mL (1 equivalent) of Co^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} ions to 2 mL of T_1 solution (1 equivalent), the colorless solution was clearly detectable by the naked eye (Fig. 2). In the presence of Pb^{2+} , Ag^+ and Ba^{2+} ions, yellow color changed to light yellow. These results demonstrated a high selectivity for Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions, and a weaker interaction for Pb^{2+} , Ag^+ and Ba^{2+} ions.

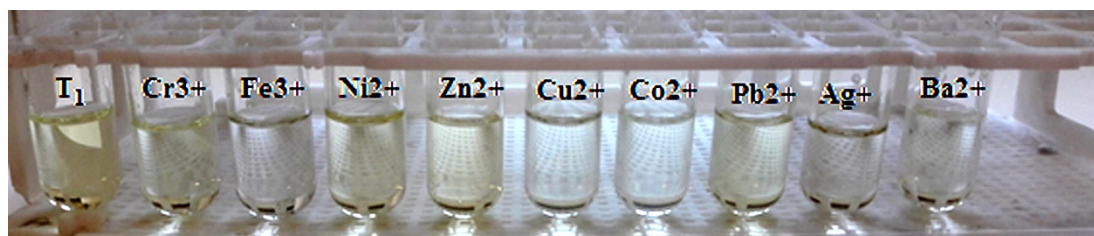


Figure 2. Color changes of T_1 (40 μ M, DMF) with various metal cations (40 μ M, HEPES buffer).

The interaction between T_1 and cations was specified by UV-vis. The changes in the absorbance properties of T_1 (1 equivalent) was measured as a result of the adding of various cations (1 equivalent). In spectra, T_1 showed five bands at 305, 338 (shoulder),

362 (shoulder), 403 and 426 nm in DMF, and four bands at 303, 334 (shoulder), 401 and 427 nm in DMF-HEPES (1:1). The absorption maxima below 400 nm were assigned to $\pi\text{-}\pi^*/n\text{-}\pi^*$ charge transition of (C=N) and benzene ring, and the maxima above 400 nm belonged to $n\text{-}\pi^*$ transition of (C=O). On adding of Co^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} ions to \mathbf{T}_1 , the bands at 303 and 334 nm red shifted 17 nm and 38-42 nm, respectively, and the band at 427 nm was disappeared (Fig. 3). These pronounced shifts of the maximum absorption wavelength could be ascribed to the coordination of ions with imine nitrogens of molecule [47]. In contrast, after adding of other cations, no selective response exhibited in absorption spectra of \mathbf{T}_1 .

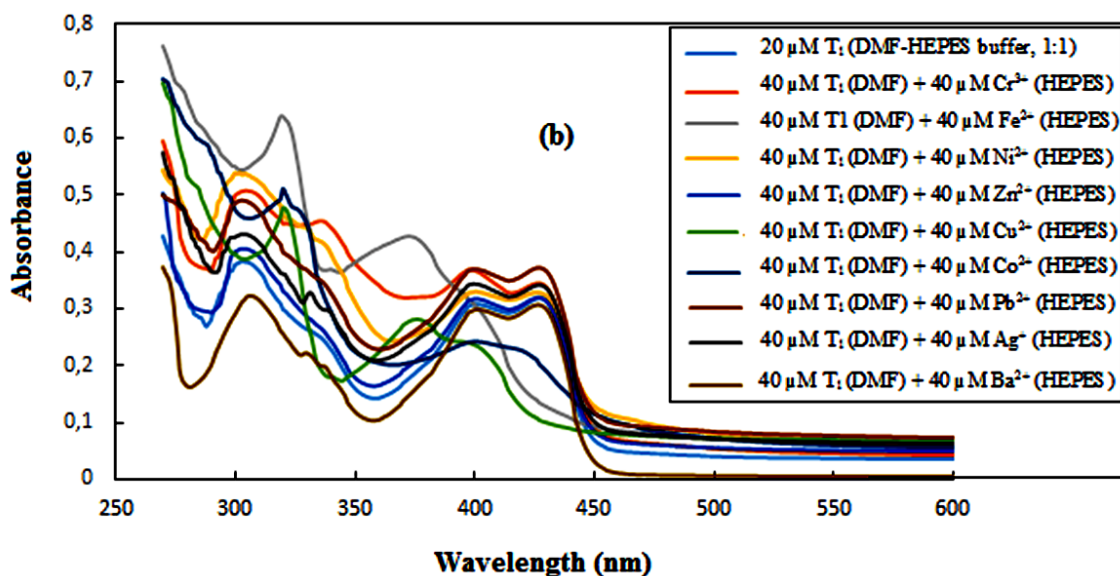


Figure 3. UV-vis spectra of \mathbf{T}_1 (40 μM , DMF) with various metal cations (40 μM , HEPES buffer) in 1:1 ratio.

The binding properties of \mathbf{T}_1 with Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} cations were investigated by UV-vis titration (Fig. 4a-c). After adding of 0-10 equivalent volumes of ions to \mathbf{T}_1 solution, the bands of Schiff base clearly shifted to red and the absorption intensity was decreased with the increasing metal ion volumes. For Cu^{2+} and Fe^{3+} ions volume larger than 1 equivalent, the intensity was decreased suddenly. Isosbestic point was not appeared during the titration.

Based on UV-vis titration, the binding constants (K) of \mathbf{T}_1 have been calculated by using Benesi-Hildebrand equation [48] as $1.22 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $1.62 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $5.79 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ with, Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} cations, respectively. These values are in the range (10^3 – 10^5) for with, Cu^{2+} [39], Co^{2+} [49] and Fe^{3+} [50] ions, which have been reported for Schiff base receptors.

Job's plot method was also used to understand the binding the stoichiometry of \mathbf{T}_1 and Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} cations. As can be seen in Fig. 5, the ligand-metal solution (40 μM) exhibited a maximum absorbance at 394, 320 and 397 nm when the molecular fraction of ions and \mathbf{T}_1 was close to 1:1. It indicated a 1:1 complex between \mathbf{T}_1 and metal ions. Scheme 3 showed that \mathbf{T}_1 is tetradentate ligand with ON(spacer)NO donors derived from hydroxyl oxygens and imine nitrogens, and it forms $[\text{M}_2\text{L}_2]$ dimeric metal complexes with disrupted square planar or octahedral geometries.

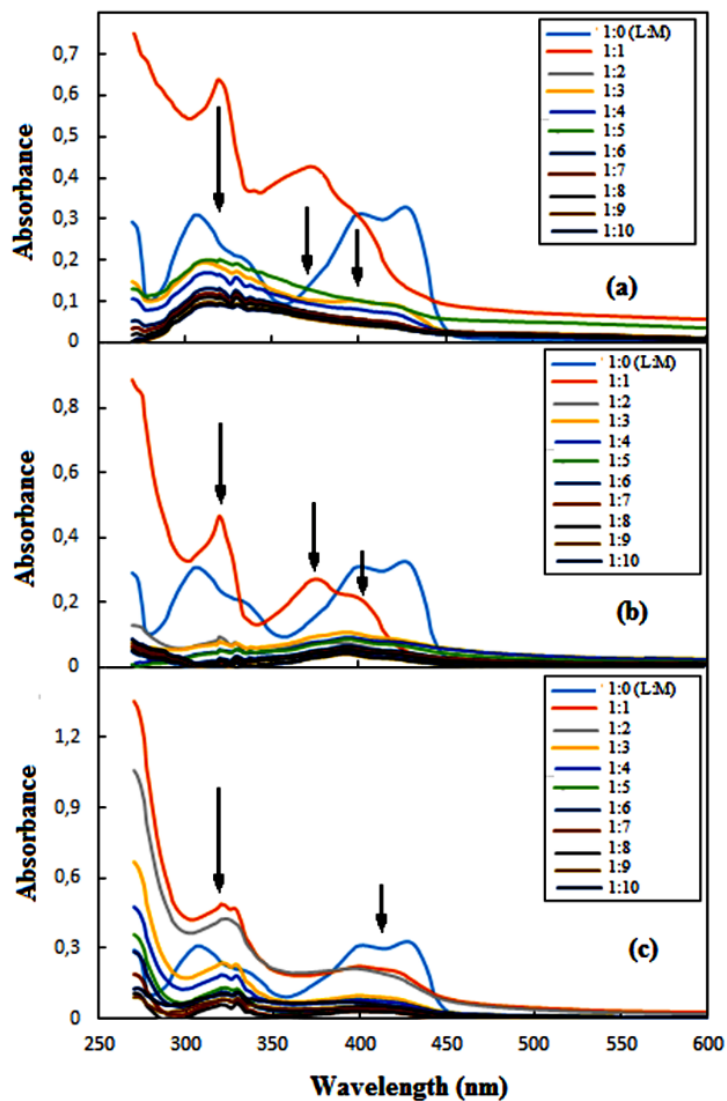


Figure 4. UV-vis titration of T_1 (40 μ M, DMF) with various volumes(0-10) of Fe^{3+} (a), Cu^{2+} (b), Co^{2+} (c) ions (40 μ M, HEPES).

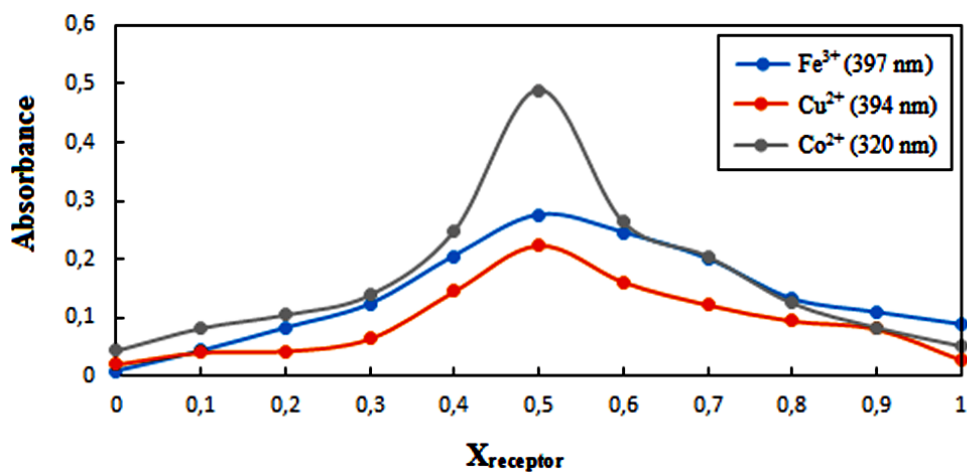
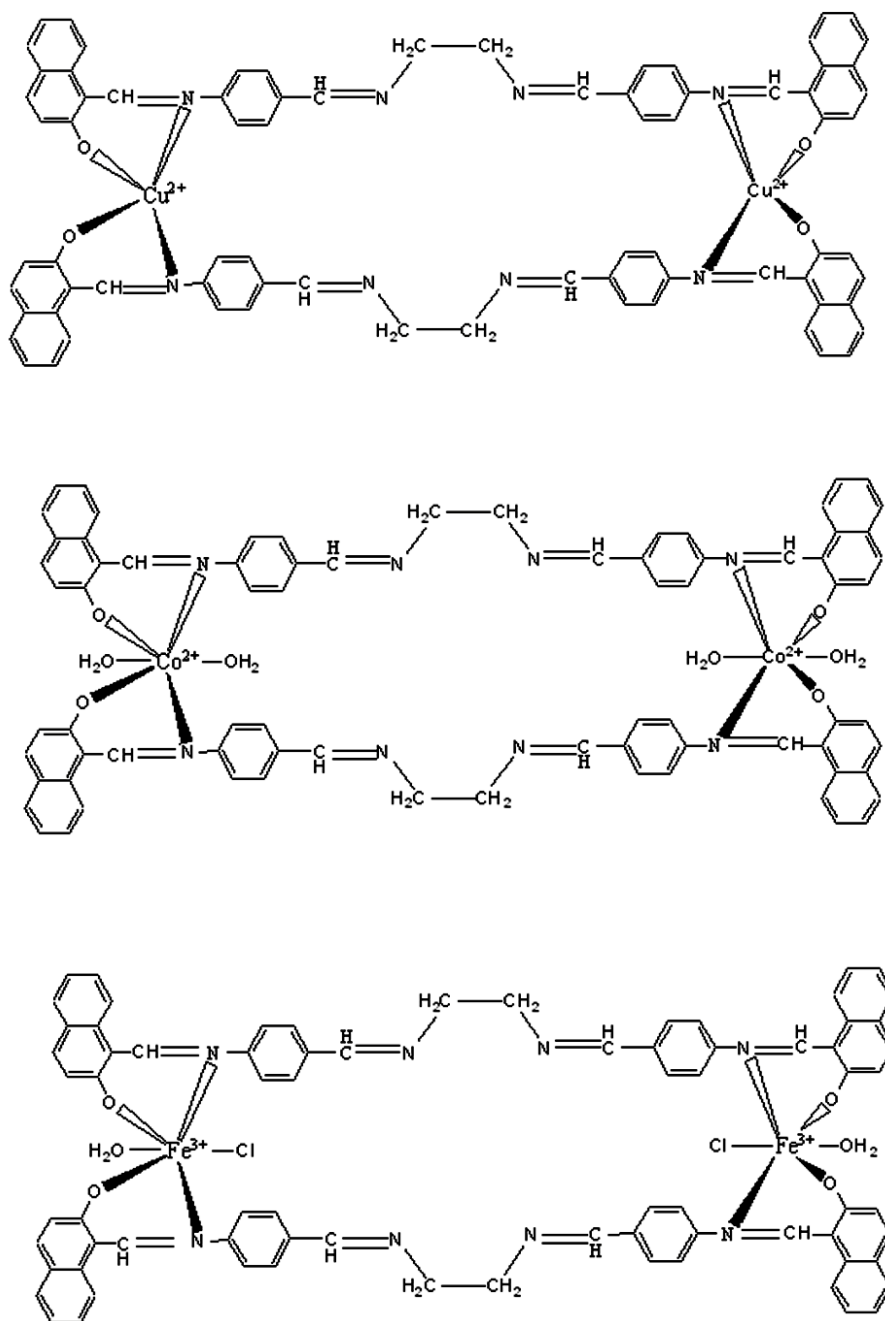


Figure 5. Job's plots of T_1 with Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions.



Scheme 3. The proposed interaction of T_1 with metal ions.

3.4. DPPH scavenging activity

DPPH method is based on the fact that hydrogen atom donors cause the color change of free DPPH radical from purple to yellow [51] and a decrease in the initial concentration of radical in solution. It can be quantified by the reduction of absorbance of DPPH radical at 517 nm. The scavenging activity of compounds on DPPH radical is given in Fig. 6. SC_{50} value the concentration of the samples that inhibits 50% DPPH radical was found as 2.11 μM and 3.17 μM for an ascorbic acid and T_1 , respectively.

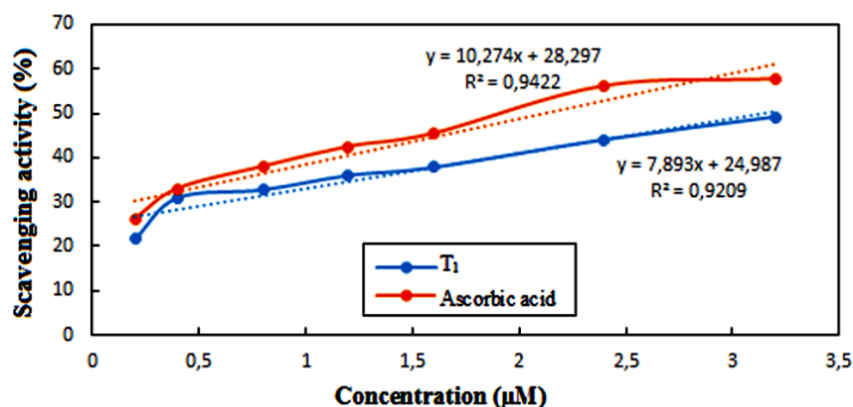


Figure 6. The inhibition of DPPH radicals by T_1 and ascorbic acid at various concentrations.

5. Conclusion

In this paper, a new tetraimine Schiff base (T_1) was synthesized and its structure was defined by elemental analysis and IR, UV-vis, NMR, and mass spectroscopies. The phenol-keto tautomeric property of Schiff base was studied in different media by UV-vis. The results showed that it is found to be the tautomeric mixture in all media, except acidic DMSO. The cation binding behavior of T_1 toward various metal cations, like Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , and Fe^{3+} was examined in 40 μ M DMF-HEPES buffer (1:1, v/v) by the using electronic absorption spectroscopy. This supported that T_1 exhibits an high sensitivity and good selectivity for Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions. Job's plot analyses confirmed 1:1 ligand-metal stoichiometry for these ions. And, the binding constants were determined by Benesi-Hildebrand relation. As well, yellow color of T_1 solution changed to colorless upon complexation with Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions and it served such as a 'naked eye' receptor for these ions. In addition, T_1 had almost the same radical-scavenging activity with ascorbic acid in DMF solution in the DPPH radical assay.

References

- [1] Atta, A.M., Shaker, N.O., and Maysour N.E., Influence of the molecular structure on the chemical resistivity and thermal stability of cured Schiff base epoxy resins, **Progress in Organic Coatings**, 56, 100–110, (2006).
- [2] Mishra, L., Bindu, K., and Bhattacharya S., Spectroscopic studies, structure simulation and phenol binding property of dimetallo-cyclophanes derived from tetradentate Schiff bases, **Inorganic Chemistry Communications**, 7, 777–780, (2004).
- [3] Zhang, Y., and Lu Z-H., A theoretical study on N,N'-disalicylidene-p-phenylenediamine (BSP) for the multi-component material design, **Materials Chemistry and Physics**, 57, 253-259, (1999).
- [4] Kumari, N., Prajapati, R., and Mishra, L., Reactivity of $M(en)Cl_2$ ($M = Pd^{II}/Pt^{II}$, en= 1,2-diaminoethane) with N,N'-bis(salicylidene)-p-phenylenediamine: Binding with hexafluorobenzene, **Polyhedron**, 27, 241–248, (2008).

- [5] Djouhra, A., Ali, O., Ramiro, R-R., and Emilia, M., A selective naked-eye chemosensor derived from 2-methoxybenzylamine and 2,3-dihydroxybenzaldehyde-synthesis, spectral characterization and electrochemistry of its bis-bidentates Schiff bases metal complexes, **Spectrochimica Acta Part A**, 184, 299-307, (2017).
- [6] Mesbah, M., Douadi, T., Sahli, F., Issaadi, S., Boukazoula, S., and Chafaa, S., Synthesis, characterization, spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from heterocyclic moiety, **Journal of Molecular Structure**, 1151, 41-48, (2018).
- [7] Sztanke, K., Maziarka, A., Osinka, A., and Sztanke, M., An insight into synthetic Schiff bases revealing antiproliferative activities in vitro, **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 21, 3648–3666, (2013).
- [8] Kirubavathy, S.J.,Velmurugan, R., Karvembu, R., Bhuvanesh, N.S.P., Enoch, Israel V.M.V.P., Selvakumar, M., Premnath, D., and Chitra, S., Structural and molecular docking studies of biologically active mercaptopyrimidine Schiff bases, **Journal of Molecular Structure**, 1127, 345–354, (2017).
- [9] Karrouchi, K.,Chemlal, L., Taoufik, J., Cherrah, Y., Radi, S., El Abbes Faouzi, M., and Ansar, M., Synthesis, antioxidant and analgesic activities of Schiff bases of 4-amino-1,2,4-triazole derivatives containing a pyrazole moiety, **Annales Pharmaceutiques Françaises**, 74, 6, 431-438, (2016).
- [10] Kumar, K.S., Ganguly, S., Veerasamy, R., and De Clercq, E., Synthesis, antiviral activity and cytotoxicity evaluation of Schiff bases of some 2-phenyl quinazoline-4(3H)-ones, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 45, 11, 5474-5479, (2010).
- [11] Murtaza, S., Akhtar, M.S., Kanwal, F., Abbas, A., Ashiq, S., and Shamim, S., Synthesis and biological evaluation of schiff bases of 4-aminophenazone as an anti-inflammatory, analgesic and antipyretic agent, **Journal of Saudi Chemical Society**, 21, 1, 359-372, (2017).
- [12] Durgun, M., Turkmen, H, Ceruso, M., and Supuran, C.T., Synthesis of Schiff base derivatives of 4-(2-aminoethyl)-benzenesulfonamide with inhibitory activity against carbonicanhydrase isoforms I, II, IX and XII, **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, 25, 11, 2377-2381, (2015).
- [13] Vanco, J., Marek, J., Travnicek, Z., Racanska, E., Muselik, J., and Svajlenova, O., Synthesis, structural characterization, antiradical and antidiabetic activities of copper(II) and zinc(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and beta-alanine, **Journal of Inorganic Biochemistry**, 102, 595- , (2008).
- [14] Sridhar, S.K., Pandeya, S.N., Stables, J.P., and Ramesh, A., Anti convulsant activity of isatinhydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives, **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, 16, 129–132, (2002).
- [15] Samadhiya, S., and Halve, A., Synthetic Utility of Schiff Bases as Potential Herbicidal Agents, **Oriental Journal of Chemistry**, 17, 119-, (2001).
- [16] H. El Ashry, E.S., El Nemra, A., Essawy, S.A., and Ragaba, S., Corrosion inhibitors part 3¹: quantum chemical studies on the efficiencies of some aromatic hydrazides and Schiff bases as corrosion inhibitors of steel in acidic medium, **Arkivoc**, xi, 205-220, (2006).
- [17] Pandeya, S.N., Yogeewari, P., Sriram, D., De Clercq, E., Pannecouque, C., and Witvrouw, M., **Chemotherapy**, 45, 192–196, (1999).
- [18] Goomer, N.C., Kulkarni, P.V., Constantinescu, A., Antich, P., Parkey, R.W., and Corbett, J.R., Synthesis and evaluation of technetium-99m monocationic

- mixed ligand complexes of phenylsubstituted/condensed tetradentate schiff's bases and trimethylphosphine, **Biology**, 19, 679-684, (1992).
- [19] Asadi, Z., and Nasrollah, N., The effect of metal and substituent on DNA binding, cleavage activity, and cytotoxicity of new synthesized Schiff base ligands and Zn(II) complex, **Journal of Molecular Structure**, 1147, 582-593, (2017).
- [20] Beyazit, N., Çakmak, D., and Demetgül, C., Chromone-based Schiff base metal complexes as catalysts for catechol oxidation: Synthesis, kinetics and electrochemical studies, **Tetrahedron**, 73, 19, 2774-2779, (2017).
- [21] Magro, A, Crociani, L., Prinzivalli, C., Vigato, P.A., Zanonato, P.L., and Tamburini, S., Coordination ability of free or silica immobilized Schiff bases towards Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions, **Inorganica Chimica Acta**, 410, 29-38, (2014).
- [22] Sun, J., Sun, J., Mi, W., Xue, P., Zhao, J., Zhai, L., and Lu, R., Self-assembling and piezofluoro chromic properties of tertbutylcarbazole-based Schiff bases and the difluoroboron complex, **Dyes and Pigments**, 136, 633-640, (2017).
- [23] Yıldız, M., Demir, N., Ünver, H., and Sahiner, N., Synthesis, characterization, and application of a novel water-soluble polyethyleneimine-based Schiff base colorimetric chemosensor for metal cations and biological activity, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 252, 55-61, (2017).
- [24] Chandra, R., Ghorai, A., and Patra, G. K. A simple benzildihydrazone derived colorimetric and fluorescent 'on-off-on' sensor for sequential detection of copper(II) and cyanide ions in aqueous solution, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 255, 701-711, (2018).
- [25] Obali, A.Y., and Ucan, H.I., Novel dipodal Schiff base compounds: Synthesis, characterization and spectroscopic studies, **Journal of Molecular Structure**, 1081, 74-78, (2015).
- [26] Sarveswari, S., Beneto, A.J., and Siva, A., Colorimetric sensing of cyanide and fluoride ions by diaminomalenonitrile based Schiff bases, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 245, 428-434, (2017).
- [27] Al Zoubi, W., Al Mohanna, N.D., Membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores – A review, **Spectrochimica Acta Part A**, 132, 854-870, (2014).
- [28] Ghosh, S., Khan, M.A., Ganguly, A., Al Masum, A., Alam, Md. A., and Guchhait, N., Binding mode dependent signaling for the detection of Cu²⁺: An experimental and theoretical approach with practical applications, **Spectrochimica Acta Part A**, 190, 471-477, (2018).
- [29] Temel, E., Alaşalvar, C., Eserci, H., and Açar, E., Experimental (X-ray, IR and UV-vis.) and DFT studies on cocrystallization of two tautomers of a novel Schiff base compound, **Journal of Molecular Structure**, 1128, 5-1215, (2017).
- [30] Govindasamy, L., Velmurugan, D., and Rajendran, T.M., An N...H-O intramolecular strong hydrogen bond in N-(2-aminophenyl)-naphthaldimine, **Acta Crystallographica Section C**, 55, 1368-1369 (1999).
- [31] Ohshima, A., Momotake, A., and Arai, T., Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemist**, 162, 473-479, (2004).

- [32] Bartyzel, A., and Kaczor, A.A., Synthesis, crystal structure, thermal, spectroscopic and theoretical studies of N₃O₂-donor Schiff base and its complex with Cu^{II} ions, **Polyhedron**, 139, 271–281, (2018).
- [33] Karakurt, T., Cukurovali, A., Subasi, N.T., Onaran, A., Ece, A., Eker, S., and Kani, İ., Experimental and theoretical studies on tautomeric structures of a newly synthesized 2,2'(hydrazine-1,2-diylidenebis(propan-1-yl-1-ylidene))diphenol, **Chemical Physics Letters**, 693, 132–145, (2018).
- [34] Rajaei, I., and Mirsattari, S.N., Spectroscopic characteristic (FT-IR, ¹H, ¹³C NMR and UV-Vis) and theoretical calculations (MEP, DOS, HOMO-LUMO, PES, NBO analysis and keto–enol tautomerism) of new tetradentate N,N'-bis(4-hydroxysalicylidene)-1,4-phenylenediamine ligand as chelating agent for the synthesis of dinuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes, **Journal of Molecular Structure**, (2018), in press
- [35] Jia, J., Li, Y., and Gao, J., A series of novel ferrocenyl derivatives: Schiff bases-like push-pull systems with large third-order optical responses, **Dyes and Pigments**, 137, 342-351, (2017).
- [36] Cheng, L-X., Tang, J-J., Luo, H., Jin, X-L., Dai, F., Yang, J., Qian, Y-P., Li, X-Z., and Zhou, B., Antioxidant and antiproliferative activities of hydroxyl-substituted Schiff bases, **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, 20, 8, 2417-2420, (2010).
- [37] Güngör, Ö., and Gürkan, P., Synthesis and spectroscopic properties of novel asymmetric Schiff bases, **Spectrochimica Acta Part A**, 77, 304–311, (2010).
- [38] Güngör, Ö., and Gürkan, P., Potentiometric and antimicrobial studies on the asymmetric Schiff bases and their binuclear Ni(II) and Fe(III) complexes; synthesis, and characterization of the complexes, **Arabian Journal of Chemistry**, (2015), in press.
- [39] Özdemir, Ö. Novel symmetric diimine-Schiff bases and asymmetric triimine-Schiff bases as chemosensors for the detection of various metal ions, **Journal of Molecular Structure**, 1125, 260-271, (2016).
- [40] Özdemir Güngör, Ö., Intramolecular Proton Transfer Equilibrium in Salicylidene- and Naphthalene-based Tetraimine Schiff Bases, **Gazi University Journal of Science**, 30(1), 191-214, (2017).
- [41] Reyes-Arellano, A., Vega-Ramirez, L., Najera-Mundo, J.A., Salgado-Zamora, H., Molins, E., Peralta-Cruz, J., and Tamariz, J., An abnormal C–H··O bond directs intermolecular bonding arrangements in bisimines, **Journal of Molecular Structure**, 655, 141–148, (2003).
- [42] Sun, Y-X., You, Z-L., and Zhu, H-L., N,N'-Bis(4-nitrobenzylidene)ethane-1,2-diamine, **Acta Crystallographica Section E**, E60, 1707-1708, (2004).
- [43] Özdemir (nee Güngör), Ö., Gürkan, P., Sarı, M., and Tunç, T., Synthesis of monosodium salts of N-(5-nitro-salicylidene)-D-amino acid Schiff bases and their iron(III) complexes: spectral and physical characterizations, antioxidant activities, **Journal of Coordination Chemistry**, 68, 2565-2585, (2015).
- [44] Barwiołek, M., Babinska, M., Kozakiewicz, A., Wojtczak, A., Kaczmarek-Kedziera, A., and Szłyk, E., New fluorescent [Ag(I)(Schiffbase)] complexes derived from 9-anthracenecarboxaldehyde and their application in thin layers deposition, **Polyhedron**, 134, 177–191, (2017).
- [45] Gonul, I., Kose, M., Ceyhan, G., and Serin, S., Methoxy group containing bidentate Schiff base ligands and their transition metal complexes: Synthesis,

- structural characterisation, photoluminescence, antioxidant capacity and superoxide dismutase activity studies, **Inorganica Chimica Acta**, 453, 522–530, (2016).
- [46] Ceylan, Ü., Çapan, A., Yalçın, Ş.P., Sönmez, M., and Ay, M., Vibrational spectroscopic and thermodynamical property studies, Fukui functions, HOMO-LUMO, NLO, NBO and crystal structure analysis of a new Schiff base bearing phenoxy-imine group, **Journal of Molecular Structure**, 1136, 222–230, (2017).
- [47] Orojloo, M., and Amani, S., Synthesis and studies of selective chemosensor for naked-eye detection of anions and cations based on a new Schiff-base derivative, **Talanta**, 159, 292-299, (2016).
- [48] Aydın, Z., and Keles, M., Highly selective Schiff base derivatives for colorimetric detection of Al^{3+} , **Turkish Journal of Chemistry**, 41, 89-98, (2017).
- [49] Lee, S.Y., Kim, S.Y., Kim, J.A., and Kim, C., A dual chemosensor: Colorimetric detection of Co^{2+} and fluorometric detection of Zn^{2+} , **Journal of Luminescence**, 179, 602-609, (2016).
- [50] Zhu, W., Yang, L., Fang, M., Wu, Z., Zhang, Q., Yin, F., Huang, Q., and Li, C., New carbazole-based Schiff base: Colorimetric chemosensor for Fe^{3+} and fluorescent turn-on chemosensor for Fe^{3+} and Cr^{3+} , **Journal of Luminescence**, 158, 38-43, (2015).
- [51] Sathiyaraj, S., Sampath, K., Butcher, R.J., Pallepogu, R., and Jayabalakrishnan, C., Designing, structural elucidation, comparison of DNA binding, cleavage, radical scavenging activity and anticancer activity of copper(I) complex with 5-dimethyl-2-phenyl-4-[(pyridin-2-ylmethylene)-amino]-1,2-dihydro-pyrazol-3-one Schiff base ligand, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 64, 81-89, (2013).

Synthesis and enantiomeric recognition studies of triazine-based chiral fluorescent compounds

Erkan HALAY^{1,2,*}, Selahattin BOZKURT^{1,3}

¹Usak University, Scientific Analysis Technological Application and Research Center (UBATAM), 1 Eylül Campus, Usak.

²Usak University, Banaz Vocational School, Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Usak.

³Usak University, Vocational School of Health Services, 1 Eylül Campus, Usak.

Geliş Tarihi (Received Date): 30.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.05.2018

Abstract

In this study novel fluorescence active, two triazine based thiazole derivatives, (2R,2'R)-2,4,6-triamine- N^2 -[2-(4-benzothiazolyl)phenyl]- N^4,N^6 -[di(butan-1-ol)]-1,3,5-triazine and (1S,1'S,2R,2'R)-2,4,6-triamine- N^2 -[2-(4-benzothiazolyl)phenyl]- N^4,N^6 -[di(1,2-diphenylethanol)]-1,3,5-triazine with chiral aminoalcohol groups were synthesized conveniently. Their enantiomeric recognition abilities toward the enantiomers of carboxylic acids such as mandelic acid and 2-chloromandelic acid were examined in DMSO/H₂O (30:70) system using fluorescence spectroscopy. It was observed that DMSO solutions of chiral selectors showed no fluorescence emission while the emission increased 38 and 43 fold in 95% H₂O for butan-1-ol and diphenylethanol derivatives, respectively similar with the aggregation-induced emission (AIE) characterized compounds. In the light of the experiment results, it was determined that the R-isomers of carboxylic acids formed more favourable complexes with the chiral selectors when compared to S-isomers.

Keywords: Chiral recognition, fluorescence, triazine, thiazole, hydrogen bonding, carboxylic acid, aggregation-induced emission.

* Erkan HALAY, erkan.halay@usak.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0084-7709>

Selahattin BOZKURT, selahattin.bozkurt@usak.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9147-5938>

Triazin bazlı kiral floresans bileşiklerin sentezi ve enantiyomerik tanınma çalışmaları

Özet

Bu çalışmada yeni floresans aktif, iki adet triazin bazlı tiyazol türevleri, (2R,2'R)-2,4,6-triamin-N²-[2-(4-benzotiyazolil)fenil]-N⁴,N⁶-[di(bütan-1-ol)]-1,3,5-triazin ve (1S,1'S,2R,2'R)-2,4,6-triamin-N²-[2-(4-benzotiyazolil)fenil]-N⁴,N⁶-[di(1,2-difenil etanol)]-1,3,5-triazin uygun şekilde sentezlendi. İlgili bileşiklerin, mandelik asit ve 2-kloromandelik asit gibi karboksilik asit enantiyomerlerine karşı enantiyomerik tanıma yetenekleri, DMSO/H₂O (30:70) sisteminde floresans spektroskopisi aracılığıyla incelendi. Kiral seçicilerin DMSO çözeltileri floresans emisyonu göstermez iken, %95 su yüzdesine çıkıldığında, agregasyona bağlı emisyon karakterli bileşiklere benzer olarak emisyonun sırasıyla bütan-1-ol ve difeniletanol türevleri için 38 ve 43 kat arttığı gözlemlendi. Deney sonuçları ışığında, karboksilik asitlerin R-izomerlerinin, S-izomerleri ile karşılaştırıldığında kiral seçiciler ile daha uygun kompleksler oluşturduğu saptandı.

Anahtar kelimeler: Kiral tanınma, floresans, triazin, tiyazol, hidrojen bağı, karboksilik asit, kümelenmeye dayalı emisyon.

1. Introduction

Chiral receptor designing and synthesis for molecular recognition studies of chiral guests such as carboxylic acids, amines, amino alcohols and amino acids have become increasingly an important topic in chiral recognition [1, 2]. Since the significance of chiral recognition is inevitable for the biomolecules such as proteins, carbohydrates and nucleic acids that play a vital role in nature and thereby our life, the development of chiral receptors has drawn attention in agrochemical, pharmaceutical, food and fragrance industries to ensure the quality of the end products by eliminating undesired enantiomers with useless/harmful activities [3, 4]. Among several techniques proposed for discrimination of enantiomers such as circular dichroism (CD) [5], high-performance liquid chromatography (HPLC) [6], capillary zone electrophoresis (CZE) [6], ultraviolet-visible (UV/Vis) [7, 8], fluorescence [9-13] and nuclear magnetic resonance (NMR) [14, 15] spectroscopy, the best technique considered for this purpose has been fluorescence spectroscopy due to its easy, rapid, accurate, selective, sensitive, cost-effective and high-throughput features [16].

Fluorescence-based chiral discrimination has been studied in the past three decades. Fluorescent sensors generally consist of a fluorophore and a binding site. By means of introducing chirality into the binding site, the derived fluorescent sensor could carry out the enantioselective recognition of chiral organic molecules. Many structural features of these host molecules including structural rigidity, hydrogen bonding, hydrophilic, hydrophobic and π - π interactions and also electronic transitions directly differentiate the fluorescence efficiency [17]. In this direction, fluorescent sensor development is encouraged the new ideas with very diverse structures as well as specific responses for substrate detection.

Through the fluorescence-based studies, a unique phenomenon called aggregation-induced emission (AIE) has come to the light and lead to many applications in the fields of organic light emitting diodes (OLEDs), cell imaging, chemosensors and biosensors [18]. AIE-characterized compounds showing induced emission by aggregation have received considerable interest in development of sensors for chiral discrimination [19]. In recent years, although some papers have been published about enantioselective recognition of carboxylic acids within the scope of host-guest chemistry, chiral fluorescent sensors for α -hydroxycarboxylic acids are fairly rare and still highly needed due to their synthetic utility and biological significance as being structural unit of many natural products and drug molecules [20, 21]. Recently, we have reported chiral hosts for α -racemic carboxylic acids such as 2-chloropropionic acid, 2-chloromandelic acid, mandelic acid, α -methoxyphenylacetic acid and 2-phenylpropionic acid utilizing triazine backbone as the binding site in the design [22]. As well as very rare using of chiral hosts, their capability of hydrogen bonding made us focus on triazine group with different substituents.

With reference to the interesting results obtained from our previous work, we decided to make further examination of different thiazole groups. From this point of view, in this work, we tried to combine fluorescent property and chirality in one skeleton and develop novel, effective and utilizable materials. By this way, we will have chance to conceive an idea about comparative fluorescence capacity of target thiazole derivatives. We hope that our novel compounds may shed new light on the mechanism of enantioselective recognition of chiral α -hydroxycarboxylic acids by leading to more far-reaching applications and developments.

2. Materials and methods

All relevant chemicals and common organic solvents obtained from commercial sources (Merck and Sigma Aldrich) were used without further purification. Besides, all the reactions were carried out under a nitrogen atmosphere. Melting points were determined on a Gallenkamp electrothermal WA11373 instrument and are uncorrected. Optical rotations were detected on a Rudolph Research Analytical Autopol II automatic polarimeter. FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum Two spectrophotometer equipped with ATR apparatus. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were performed on an Agilent 600 MHz spectrometer using deuterated dimethyl sulphoxide ($\text{DMSO-}d_6$) as the solvent. Chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to tetramethylsilane (TMS) and with the solvent resonance as the internal standard. Fluorescence spectra were obtained with an Agilent Cary Eclipse Spectrophotometer and emission spectra were corrected by the spectrophotometer software using quartz cuvettes with the path length of 1 cm. For reaction monitoring, thin layer chromatography (TLC) were performed on pre-coated silica gel 60 F₂₅₄ aluminum plates and spots were visualized under UV light (254 and 366 nm) while silica gel (230 \times 400 mesh) was used for flash chromatographic studies.

2.1. Synthesis of triazine based intermediate (Tr)

2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine (4 mmol) and diisopropylethyl amine (DIPEA) (4.8 mmol) were stirred in THF (100 mL) for an hour and the solution cooled to 0 °C. Afterwards, 2-(4-aminophenyl)benzothiazole (4.1 mmol) dissolved in 50 mL THF was added dropwise over a period of an hour. The reaction mixture left stirring at 0 °C for 8 hours

with the assistance of TLC monitoring (Hexane:Ethyl acetate, 6:1). After the filtration of DIPEA hydrochloride salt, the solvent was evaporated under reduced pressure affording crude residue. The crude residue redissolved in CH_2Cl_2 and washed with HCl (0.5 M, 60 mL), brine (60 mL) and water (60 mL), respectively. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, subsequently evaporated the solvent. The resulting white solid was used in the next steps without any purification process.

2.2. General procedure for the syntheses of host molecules **Tr1** and **Tr2**

To a well stirred solution of intermediate compound **Tr** (0.6 mmol) and DIPEA (1.5 mmol) in THF (50 mL) at 0 °C, a mixture of amino alcohol derivatives (R)-(-)-2-amino-1-butanol or (1S,2R)-(+)-2-amino-1,2-diphenyl ethanol (1.38 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise. Then, it was refluxed for 8 hours for **Tr1** and for 10 hours for **Tr2**. After the completion of the reaction along with TLC monitoring (Hexane:Ethyl acetate, 5:2 for **Tr1** and 4:1 for **Tr2**), the solvent was removed in vacuo, and the crude product was purified by means of flash chromatography over silica gel using Hexane:Ethyl acetate (from 10:1 to 3:1) as eluent to obtain pure product **Tr1** and **Tr2** as white solids.

2.3. (2R,2'R)-2,4,6-triamine- N^2 -[2-(4-benzothiazolyl)phenyl]- N^4, N^6 -[di(butan-1-ol)]-1,3,5-triazine (**Tr1**)

198 mg **Tr1** (yield 65%) was obtained as white solid. mp: 220–221 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +6.68$ (c 0.25, DMSO), IR (ATR, cm^{-1}): 3363, 3275 (NH), 2962, 2932 and 2873 (CH), 1613 (C=N), 1573 (C=C), 1378 (C-N), 1239 (NH), ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 10.36 (NH-Ar, s, 1H), 10.26 (NH-CH, s, 2H), 8.09 (ArH, d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.04-7.99 (ArH, m, 3H), 7.91 (ArH, d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.52-7.49 (ArH, m, 1H), 7.42-7.40 (ArH, m, 1H), 5.01-4.96 (-OH, m, 2H), 4.72 (CH-NH, td, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.92-3.84, 3.79-3.38 (CH_2 -OH, m, 4H), 1.50-1.37 (CH_2 - CH_3 , m, 4H), 0.88 (CH_3 , td, $J = 7.4$, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 171.2, 165.9, 163.7, 152.7, 140.9, 134.5, 128.9, 126.3, 125.8, 124.6, 121.4, 121.1, 112.8, 65.4, 55.1, 23.7, 10.7. Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$ (479.21): C, 60.10%; H, 6.09%; N, 20.44%; S, 6.69%; Found: C, 60.15%; H, 6.10%; N, 20.46%; S, 6.69%.

2.4. (1S,1'S,2R,2'R)-2,4,6-triamin- N^2 -[2-(4-benzotiazolil)fenil]- N^4, N^6 -[di(1,2-difenil etanol)]-1,3,5-triazin (**Tr2**)

553 mg **Tr2** (yield 76%) was obtained as white solid. mp: 224–226 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -109.73$ (c 0.25, DMSO), IR (ATR, cm^{-1}): 3323 (NH), 1723 (C=O), 1605 (C=N), 1571 (C=C), 1389 (C-N), 1239 (NH), ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 10.35 (NH-Ar, s, 1H), 8.74 (NH-CH, s, 2H), 8.09 (ArH, dd, $J = 8.4$ Hz, 4H), 8.03 (ArH, d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.82 (ArH, d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.43 (ArH, dd, $J = 7.2$ Hz, 6H), 7.28 (ArH, dt, $J = 7.8$ Hz, 8H), 7.21 (ArH, dd, $J = 7.8$ Hz, 4H), 5.51 (CH-OH, dd, $J = 5.4$ Hz, 2H), 5.15-5.19 (-OH, m, 2H) 4.84 (CH-NH, dd, $J = 5.4$ Hz, 2H), ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 167.1, 156.2, 151.9, 142.3, 136.8, 135.1, 134.7, 132.2, 131.1, 128.7, 128.3, 128.1, 128.0, 127.7, 127.5, 127.2, 127.0, 125.6, 122.6, 123.0, 120.7, 75.1, 61.3. Anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$ (727.27): C, 72.60%; H, 5.12%; N, 13.47%; S, 4.41%; Found: C, 72.63%; H, 5.13%; N, 13.49%; S, 4.42%.

2.5. Preparation for the fluorescence study

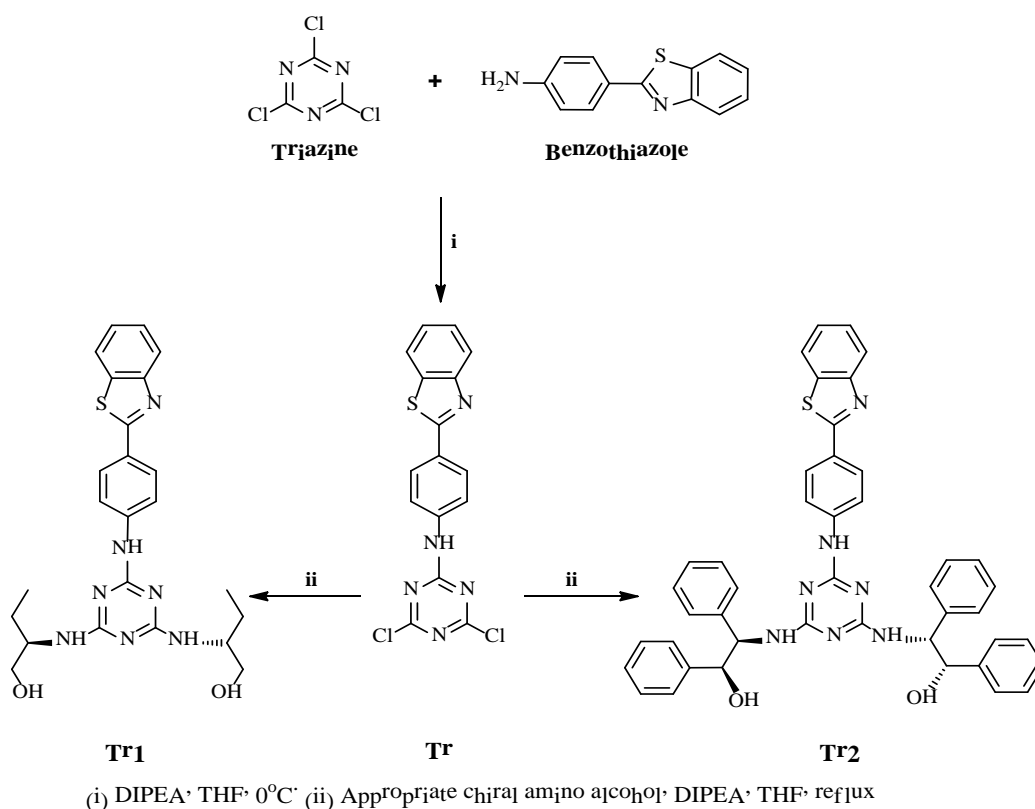
Enantiomeric purity determination of α -racemic carboxylic acids (**a**, **b**) was carried out according to the reported technique in our former work [22]. Fluorescence

spectrophotometer was used for the determination of recognition abilities of chiral and fluorescent thiazoles, **Tr1** and **Tr2** in DMSO:H₂O (20:80). 7.5×10^{-4} mol L⁻¹ stock solutions of carboxylic acid derivatives **a**, **b** and chemosensor candidates **Tr1**, **Tr2** were prepared in absolute DMSO and the prepared solutions of **Tr1** and **Tr2** were diluted (1.88×10^{-5} M). Afterwards, diluted **Tr1** and **Tr2** solutions and 1 equivalent of *R* or *S*-carboxylic acid solutions were stirred vigorously in DMSO:H₂O (20:80) for 5 min. The fluorescence spectra of those obtained solutions were then recorded instantly.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and structural analysis

The target compounds were synthesized by a two step reaction. Synthetic routes are shown in Scheme 1. Initially, monosubstituted triazine derivative, compound **Tr** was synthesized via nucleophilic substitution reaction between triazine and benzothiazole at 0°C in the presence of DIPEA as a base. Next, the target compounds **Tr1** and **Tr2** were obtained through the same type of reaction using aminobutanol or diphenyl aminoethanol, however binding to two positions were performed by refluxing at this time. The chemical structures of both two target products were characterized by FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis.



Scheme 1. Synthesis of the fluorescent sensor candidate molecules **Tr1** and **Tr2**.

¹H NMR spectrum of **Tr1** showed that CH-NH and CH₂-OH protons of amino alcohol group gave signals at 4.72 (td) and 3.92-3.84 (m) ppm, respectively while NH protons resonated at 10.36 (NH-Ar) and 10.26 (NH-CH). In the ¹³C spectrum of the related compound, CH₃, CH₂, CH₂-OH and CH-NH carbons along with thiazole S-C=N carbon

gave their specific peaks at 10.7, 23.7, 55.1, 65.4 and 171.2, respectively. For the receptor **Tr2**, ^1H NMR gave specific peaks of 5.51 (dd) and 4.84 (dd) for the $\text{CH}_2\text{-OH}$ and CH-NH protons, respectively while NH protons were observed at 10.35 (NH-Ar) and 8.74 (NH-CH). Besides, ^{13}C spectrum showed details of diphenyl aminoalcohol group with the peaks of 61.3 (CH-NH) and 75.1 (CH-OH) along with thiazole skeleton details, S-C=N and bridge carbons (C-N , C-S) at 167.1, 142.3 and 132.2, respectively.

3.2. Fluorescence and aggregation-induced emission (AIE) properties

These target final products possessed excellent solubility in DMSO along with showing poor solubility in ordinary organic solvents including dichloromethane, chloroform, tetrahydrofuran, toluene, methanol etc, and no solubility in water.

Both two compounds showed strong solid-state fluorescence, but when we dissolved them in proper solvent stated above there was no fluorescence emission. After the fluorescence characteristic identification of these two sensor candidates, the AIE properties were confirmed by adding ineffective solvent water into the series of their DMSO solutions. As shown in Figure 1, while chiral receptors **Tr1** or **Tr2** dissolved in DMSO with the concentration of $1.88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ did not emit fluorescence, they began giving emission due to turbidity formation upon addition of large amounts of water.

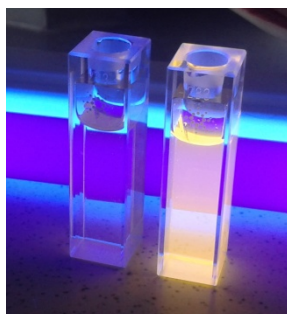


Figure 1. Fluorescence photograph of **Tr1** in pure DMSO (cell on the left) and in DMSO/ H_2O mixture (cell on the right).

In both experiments with **Tr1** and **Tr2**, when water fraction was increased step by step (with ten percent increments), so slight enhancement in fluorescence intensity occurred and we determined that the DMSO/ H_2O ratio at which fluorescence intensity showed a sharp increase was 20:80 by naked eye (Figure 2).



Figure 2. Fluorescence photograph of **Tr2** in DMSO/ H_2O mixtures with 0% and 95% H_2O fraction.

To further confirm the best fluorescence intensity for the enantiomeric recognition studies, fluorescence spectroscopy was performed in a wide concentration range with the water fraction (f_w) increasing from 0% to 95%. Estimated fluorescence quantum yield (Φ_f) of **Tr1** and **Tr2** in DMSO/H₂O mixtures compared to the corresponding reference material quinine sulphate supported us to prove the AIE properties of these luminogens. Φ_f value of **Tr1** and **Tr2** in pure DMSO was calculated as 0.0010 and 0.0012, respectively. Values of Φ_f remain unchanged for solvent mixtures with H₂O < 70 vol %, but with further increase of H₂O content in the solvent mixtures, the Φ_f values increased rapidly. Basically, because of these experiments based on the formation of aggregate upon addition of water into the **Tr1/Tr2** DMSO solution and fluorescence quantum yield calculations, it was determined that when compared with no water added solution, adding 95% water to the DMSO solutions caused to 38-fold and 43-fold increase in the fluorescence intensity of **Tr1** and **Tr2**, respectively. Thus, the AIE characteristics of **Tr1** and **Tr2** were proven by determining and observing aforesaid features of the related sensors along with literature findings of similar works [18, 19, 23-25].

More importantly, it was determined that the best DMSO/H₂O ratio would be 30:70 during the enantioselective fluorescent recognition studies for the observations of increase in intensity due to host/guest interactions or hydrogen bonding capacities of molecules including water (Figure 3).

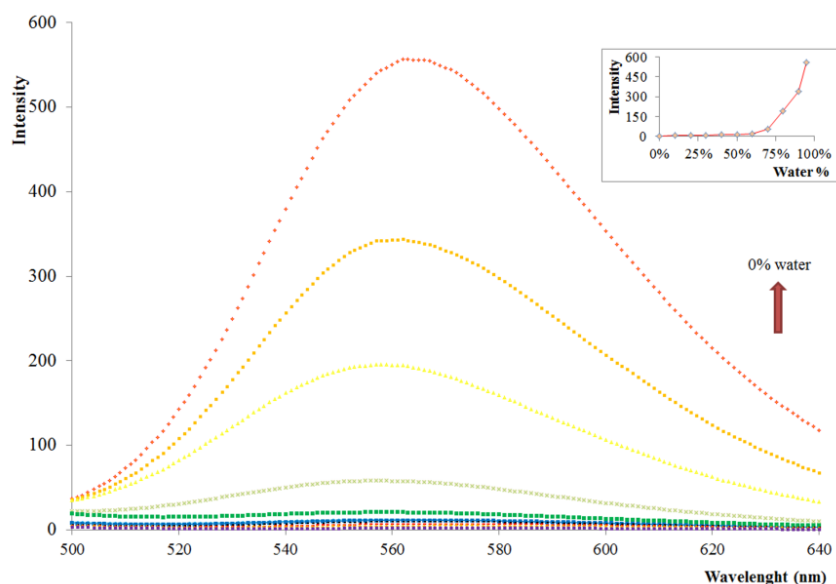


Figure 3. Fluorescence spectrum of **Tr2** with the various of water content (λ_{ex} 350 nm, ex/em slits 5/5 nm), inset: curve of fluorescent intensity vs water percentage in DMSO measured at 562 nm.

3.3. Enantioselective fluorescent recognition studies

The fluorescence response behavior of the triazine based chiral receptors **Tr1** and **Tr2** on α -racemic carboxylic acids shown in Figure 4 were investigated in a solution (30:70 DMSO/H₂O) of **Tr1** or **Tr2** hosts and mandelic acid (**a**) or 2-chloromandelic acid (**b**) guest enantiomers.

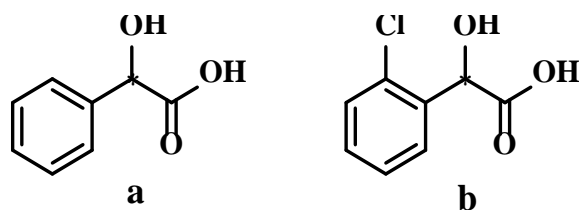


Figure 4. Chemical structures of the guest molecules employed.

We first examined the fluorescence response of chiral ligands on *R*- or *S*-carboxylic acids. *R* and *S* enantiomers of both carboxylic acids caused a large increase in the fluorescence intensity of **Tr1** and **Tr2** except for the fewer effect of (*S*)-2-chloromandelic acid on the fluorescence intensity of **Tr1** under the same condition. However, it does not change the result that the receptors are selective towards the enantiomers of both carboxylic acid enantiomers. Based on the change of fluorescence intensity associated with the addition of guest molecules, fluorescence intensity ratio/enantioselectivity were calculated and compiled in Table 1. By the way, as seen in the spectrums, both **Tr1** and **Tr2** showed a selective recognition of *R* isomers, but the selectivity was weaker for the *S* isomers based on the emission intensities.

Table 1. Fluorescence intensities and intensity ratio of host/guest mixtures in DMSO/H₂O (30:70).

	Tr1		Tr2	
	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>
2-CIMA	162.6	100.2	305.9	192.6
	1.62		1.59	
MA	249.2	163.0	301.2	210.9
	1.53		1.43	

If we get deep insight into the recognition system (Figure 5), when ligands **Tr1** and **Tr2** were treated with the individual enantiomers of 2-chloromandelic acid, the fluorescence intensity was strongly induced by *R*-enantiomer and slightly induced by *S*-enantiomer for both ligands. Besides, selectivity of 2-chloromandelic acid *R*- and *S*- enantiomers which were identified with the fluorescence intensity ratio as 1.62 and 1.59 resulted that receptor **Tr1** was a little better than **Tr2** (Table 1). Similar phenomena were found when mandelic acid enantiomers interacted with **Tr1** and **Tr2** hosts, which resulted in better fluorescence intensity for *R*-mandelic acid than *S*-mandelic acid (Figure 6). In addition, while enantiomeric discrimination was good for both receptors, enantioselectivity of **Tr1** was better than **Tr2** against mandelic acid.

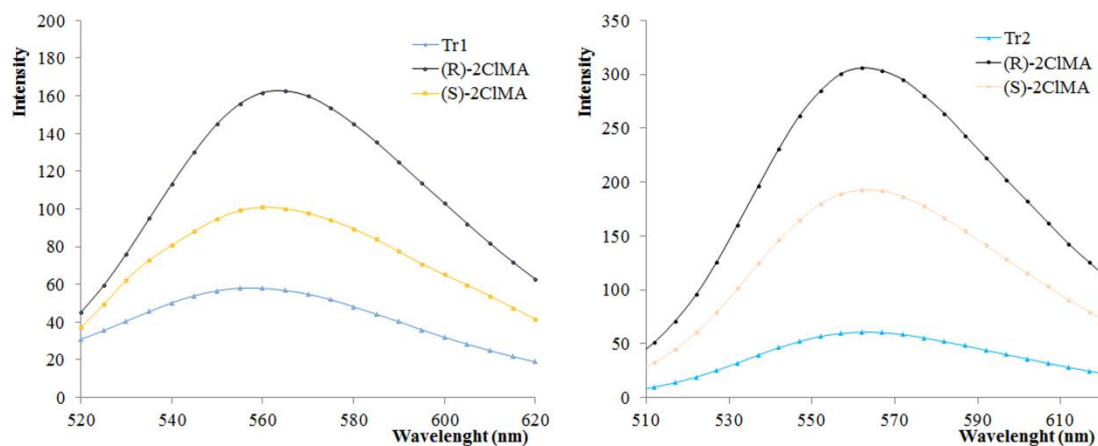


Figure 5. Fluorescence spectra of a mixture of 2-chloromandelic acid enantiomers and **Tr1** and **Tr2** receptors in $1.88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with 30:70 DMSO/H₂O ratio.

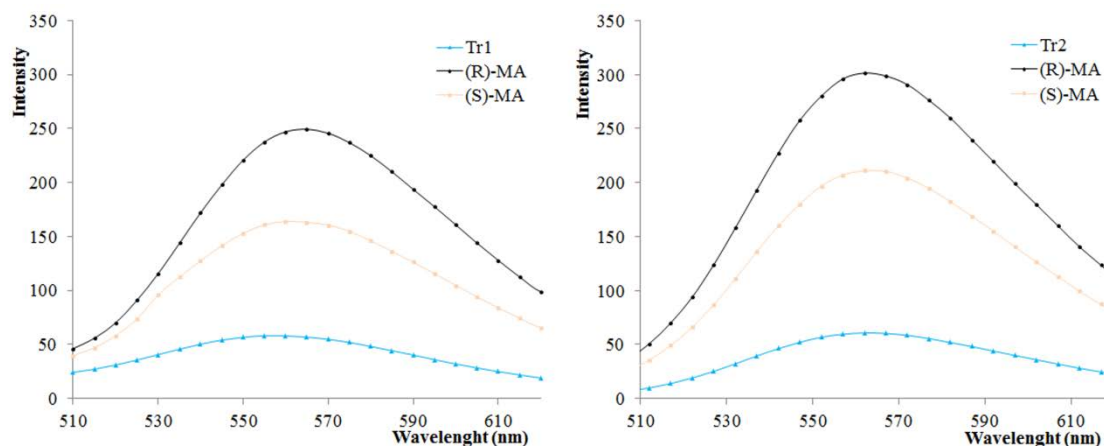


Figure 6. Fluorescence spectra of a mixture of mandelic acid enantiomers and **Tr1** and **Tr2** receptors in $1.88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with 30:70 DMSO/H₂O ratio.

We believe that the configuration and so inhibited rotation of benzothiazole derivatives affected the selectivity, the building block of triazine modified by thiazole group could well fit for the formation of a more stable complex between receptors and (*R*)-2-chloromandelic acid or (*R*)-mandelic acid [14, 22].

4. Conclusion

In summary, two novel chiral fluorescent sensors based on triazine bearing thiazole and amino alcohol units were synthesized and characterized. These receptors showed good sensitivity and selectivity in enantiomeric recognition of α -racemic carboxylic acids such as mandelic acid and 2-chloromandelic acid. Also, we demonstrated that DMSO soluble sensors **Tr1** and **Tr2** studied in the work exhibits typical AIE luminogen character upon addition of water into the DMSO solution. Consequently, the present work enriches our investigations toward thiazole-derived fluorescent sensors and provides new insight into the molecular design for fluorescent sensor development. In this way, a valid molecular design strategy to construct high performance light-emitting

material with promising discrimination capability is provided for the scientists working in the field where the use of such compounds is important. We believe that these findings will be helpful for further exploration.

References

- [1] Dong, J., Zhou, Y., Zhang, F. and Cui, Y., A Highly Fluorescent Metallosalalen-Based Chiral Cage for Enantioselective Recognition and Sensing, **Chemistry A European Journal**, 20, 6455-6461, (2014).
- [2] Zhao, C., Ouyang, K., Zhang, J. and Yang, N., Chiral fluorescence polyethers based on BINOL for enantioselective recognition of phenylalanine anion, **Polymer**, 93, 9-13, (2016).
- [3] Ghosh, K. and Majumdar, A., Isomeric chiral pyrrole diamides and their efficacy in enantioselective sensing of tartrate in sol-gel medium, **Tetrahedron Letters**, 57, 3629-3634, (2016).
- [4] Ikai, T., Yun, C., Kojima, Y., Suzuki, D., Maeda, K. and Kanoh, S., Development of Amylose- and β -Cyclodextrin-Based Chiral Fluorescent Sensors Bearing Terthienyl Pendants, **Molecules**, 21, 1518-1529, (2016).
- [5] Seifert, H.M., Jiang, Y.-B. and Anslyn, E.V., Exploitation of the majority rules effect for the accurate measurement of high enantiomeric excess values using CD spectroscopy, **Chemical Communications**, 50, 15330-15332, (2014).
- [6] Wolf, C., Stereolabile chiral compounds: analysis by dynamic chromatography and stopped-flow methods, **Chemical Society Reviews**, 34, 595-608, (2005).
- [7] Khose, V.N., John, M.E., Pandey, A.D., Borovkov, V. and Karnik, A.V., Chiral Heterocycle-Based Receptors for Enantioselective Recognition, **Symmetry**, 10, 34-108, (2018).
- [8] Bozkurt, S., Turkmen, M.B. and Soykan, C., Synthesis of new chiral calix[4]arene thiourea derivatives for enantiomeric recognition of carboxylate anions, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 84, 35-41, (2016).
- [9] Fu, Z.-H., Yan, L.-B., Zhang, X., Zhu, F.-F., Han, X.-L., Fang, J., Wang, Y.-W. and Peng, Y., A fluorescein-based chemosensor for relay fluorescence recognition of Cu(II) ions and biothiols in water and its applications to molecular logic gate and living cell imaging, **Organic & Biomolecular Chemistry**, 15, 4115-4121, (2017).
- [10] Pal, D., Moczar, I., Kormos, A., Baranyai, P. and Huszthy, P., Synthesis and enantiomeric recognition studies of optically active 5,5-dioxophenothiazine bis(urea) and bis(thiourea) derivatives, **Tetrahedron: Asymmetry**, 27, 918-922, (2016).
- [11] Heo, J. and Mirkin, C.A., Pseudo-allosteric recognition of mandelic acid with an enantioselective coordination complex, **Angewandte Chemie, International Edition**, 45, 941-944, (2006).
- [12] Huang, H., Yang, W. and Deng, J., Chiral, fluorescent microparticles constructed by optically active helical substituted polyacetylene: preparation and enantioselective recognition ability, **RSC Advances**, 5, 26236-26245, (2015).
- [13] Wang, C., Wu, E., Wu, X., Xu, X., Zhang, G. and Pu, L., Enantioselective fluorescent recognition in the fluorous phase: enhanced reactivity and expanded chiral recognition, **Journal of the American Chemical Society**, 137, 3747-3750, (2015).

- [14] Bozkurt, S. and Türkmen, M.B., New chiral oxo-bridged calix[2]arene[2]triazine for the enantiomeric recognition of α -racemic carboxylic acids, **Tetrahedron: Asymmetry**, 27, 443-447, (2016).
- [15] Li, G., Cao, J., Zong, W., Lei, X. and Tan, R., Enantiodiscrimination of carboxylic acids using the diphenylprolinol NMR chiral solvating agents, **Organic Chemistry Frontiers**, 3, 96-102, (2016).
- [16] Ikai, T., Suzuki, D., Kojima, Y., Yun, C., Maeda, K. and Kanoh, S., Chiral fluorescent sensors based on cellulose derivatives bearing terthienyl pendants, **Polymer Chemistry**, 7, 4793-4801, (2016).
- [17] Pu, L., Fluorescence of organic molecules in chiral recognition, **Chemical Reviews**, 104, 1687-1716, (2004).
- [18] Ooyama, Y., Sugino, M., Enoki, T., Yamamoto, K., Tsunoji, N. and Ohshita, J., Aggregation-induced emission (AIE) characteristic of water-soluble tetraphenylethene (TPE) bearing four sulfonate salts, **New Journal of Chemistry**, 41, 4747-4749, (2017).
- [19] Xiong, J.-B., Xie, W.-Z., Sun, J.-P., Wang, J.-H., Zhu, Z.-H., Feng, H.-T., Guo, D., Zhang, H. and Zheng, Y.-S., Enantioselective recognition for many different kinds of chiral guests by one chiral receptor based on tetraphenylethylene cyclohexylbisurea, **Journal of Organic Chemistry**, 81, 3720-3726, (2016).
- [20] Xu, K.-X., Jiao, S.-Y., Yao, W.-Y., Kong, H.-J., Zhang, J.-L. and Wang, C.-J., Syntheses and highly enantioselective fluorescent recognition of α -hydroxyl/amino carboxylic acid anions in protic solutions, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 177, 384-389, (2013).
- [21] Ghosh, K. and Sarkar, T., Anthracene-labeled pyridinium-based symmetrical chiral chemosensor for enantioselective recognition of L-tartrate, **Tetrahedron Letters**, 55, 1342-1346, (2014).
- [22] Halay, E. and Bozkurt, S., Enantioselective recognition of carboxylic acids by novel fluorescent triazine-based thiazoles, **Chirality**, 30, 275-283, (2018).
- [23] Shi, H., Zhang, X., Gui, C., Wang, S., Fang, L., Zhao, Z., Chen, S. and Tang, B.Z., Synthesis, aggregation-induced emission and electroluminescence properties of three new phenylethylene derivatives comprising carbazole and (dimesitylboranyl)phenyl groups, **Journal of Materials Chemistry C**, 5, 11741-11750, (2017).
- [24] Zhang, H., Li, H., Wang, J., Sun, J., Qin, A. and Tang, B.Z., Axial chiral aggregation-induced emission luminogens with aggregation-annihilated circular dichroism effect, **Journal of Materials Chemistry C**, 3, 5162-5166, (2015).
- [25] Feng, H.-T., Zhang, X. and Zheng, Y.-S., Fluorescence turn-on enantioselective recognition of both chiral acidic compounds and α -amino acids by a chiral tetraphenylethylene macrocycle amine, **Journal of Organic Chemistry**, 80, 8096-8101, (2015).

Applications of differential transformation method to solve systems of ordinary and partial differential equations

Ümit SARP*, Firat EVİRGEN, Sebahattin İKİKARDEŞ

Balıkesir University, Faculty of Arts and Sciences,
Department of Mathematics, Çağış Campus, Balıkesir, Turkey

Geliş Tarihi (Recived Date): 05.02.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.04.2018

Abstract

In this study, the numerical solutions of some systems of ordinary and partial differential equations have been analyzed by using the Differential Transformation Method (DTM) and compared with solutions of other numerical methods. This method can be used to solve some ordinary and partial differential equations in a short time by using very simple computer commands and codes. The first chapter, the basic definition of its Differential Transformation Method and properties are given. In the last chapter, examples are solved by using the differential transformation method and are compared with other solutions of numerical methods.

Keywords: *Differential transformation method, systems of ODEs and PDEs.*

Adi ve kısmi diferansiyel denklem sistemlerinin çözümü için diferansiyel dönüşüm yönteminin uygulamaları

Özet

Bu çalışmada Diferansiyel Dönüşüm Yöntemi ile bazı adi ve kısmi diferansiyel denklem sistemleri incelenmiş ve diğer çözüm yöntemleri ile yapılmış sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Basit bilgisayar kodları ile bu yöntem birçok adi ve kısmi diferansiyel denklem için kısa sürede çözüme ulaşabilen bir yöntemdir. Giriş kısmında

* Ümit SARP, umitsarp@ymail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1260-785X>
Firat EVİRGEN, fevirgen@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0798-5004>
Sebahattin İKİKARDEŞ, skardes@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2924-5397>

Diferansiyel Dönüşüm Yöntemi ile ilgili temel tanım ve ifadeler verilmiş olup son başlıkta uygulamalara yer verilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Diferansiyel dönüşüm yöntemi, adi ve kısmi diferansiyel denklem sistemleri.*

1. Introduction

The Differential Transformation Method is a method aiming to find the Taylor expansion of differential equations. Since many functions can be written in the polynomial form, polynomial solutions of differential equations can be obtained with this method. It is also highly compatible with computer languages, such as MAPLE, MATLAB.

The Differential Transformation Method is first introduced by Zhou in 1986 [1]. In this article, linear and nonlinear initial boundary value problems on electrical circuits are examined. After Zhou's definition, Chen and colleagues have described a new structure of DTM that was similar to Zhou's definition and used this new structure to solve eigenvalue problems [2-4]. With Zhou's and Chen work, the known structure of DTM has begun to appear. In 2003, Ayaz is generalized DTM to two-variable partial differential equations and obtained new transformations about two variable functions [5]. Furthermore, Ayaz is used to DTM to obtain the exact solution of different type of differential equations [6-8]. In 2005, Arikoglu and Ozkol used to new form of DTM about solution of boundary value problems for integro-differential equations [9]. In 2006, they used to DTM for solving differential-difference equations [10]. They also developed new DTM form for the solutions of fractional differential equations [11, 12]. All these studies have shown that the differential transformation method can be used different kind of differential equations and some other equations. As well as a method other than DTM for numerical solutions; Padé Approximation [13]. Also new solution techniques continue to be developed in the literature [14-17]. Further information related to DTM and new solution techniques can be found in the literature.

In this paper, solutions of some systems of ordinary and partial differential equations have been analyzed by using the differential transformation method and are compared with other solutions of Finite Element methods.

All $k, h, m, n, p, q, r, s \in \mathbb{N}$ for transform function steps in the whole study and the abbreviations are as follows; DTM; (Differential Transform Method) [1, 2, 4], VIM; (Variational Iteration Method) [18], LDM, (Laplace Decomposition Method) [19], ADM; (Adomian Decomposition Method) [20].

2. Basic definitions

2.1. One-variable differential transformation

Using relevant references [1, 2, 4, 6, 9-12, 21-29] the fundamental definitions of the One-variable Differential Transformation are explained as follows:

Definition 1 The one-variable differential transformation of $\omega(t)$ function is defined as follows:

$$\Omega(n) = \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{dt^n} \omega(t) \right]_{t=0} \tag{2.1}$$

$\Omega(n)$ is the transformed function, which is called the T- function of $\omega(t)$ function.

Definition 2 The inverse differential transform of $\Omega(n)$ is defined as follows:

$$\omega(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \Omega(n) t^n \tag{2.2}$$

Definition 3 The one-variable DTM can be concluded from equations (2.1) and (2.2) as follows:

$$\omega(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{dt^n} \omega(t) \right]_{t=0} t^n \tag{2.3}$$

By using the equations (2.1), (2.2) and (2.3), the basic operations of the one-variable differential transform functions can be summarized in the following table,

Table 1. One-variable differential transform functions.

Function	T- function
$\omega(t) = y(t) + z(t)$	$\Omega(n) = Y(n) \pm Z(n)$
$\omega(t) = u(t)v(t)s(t)$	$\Omega(n) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^{n-r} U(r)V(s)S(n-r-s)$
$\omega(t) = \lambda y(t)$	$\Omega(n) = \lambda Y(n)$
$\omega(t) = y(t)z(t)$	$\Omega(n) = \sum_{r=0}^n Y(r)Z(n-r)$
$\omega(t) = e^{\lambda t}$	$\Omega(n) = \frac{\lambda^n}{n!}$
$\omega(t) = \frac{d^m y(t)}{dt^m}$	$\Omega(n) = (n+1)(n+2)\dots(n+m)U(n+m)$
$\omega(t) = \frac{dy(t)}{dt}$	$\Omega(n) = (n+1)Y(n+1)$
$\omega(t) = u(t) \frac{d^2}{dt^2} v(t)$	$\Omega(n) = \sum_{r=0}^n (n-r+2)(n-r+1)U(r)V(n-r+2)$
$\omega(t) = \cos(ft + \alpha)$	$\Omega(n) = \frac{f^n}{n!} \cos\left(\frac{\pi n}{2} + \alpha\right)$
$\omega(t) = \sin(ft + \alpha)$	$\Omega(n) = \frac{f^n}{n!} \sin\left(\frac{\pi n}{2} + \alpha\right)$
$\omega(t) = \frac{d}{dt} u(t) \frac{d}{dt} v(t)$	$\Omega(n) = \sum_{r=0}^n (r+1)(n-r+1)U(r+1)V(n-r+1)$

Table 1. (Continued).

Function	T- function
$\omega(t) = t^m$	$\Omega(n) = \delta(n - m) = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$
$\omega(t) = \int_{t_0}^t u(t) dt$	$\Omega(n) = \frac{U(n-1)}{n}, n \geq 1$
$\omega(t) = u(t)v(t) \frac{d^2}{dt^2} s(t)$	$\Omega(n) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^{n-r} (n-r-s+2)^2 U(r)V(s)S(n-r-s+2)$
$\omega(t) = \theta^{\lambda t}$	$\Omega(n) = \frac{\lambda^n (\ln \theta)^n}{n!}$
$\omega(t) = sh(\lambda t)$	$\Omega(n) = \begin{cases} \frac{\lambda^n}{n!}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ 0, & \text{if } n \text{ is even} \end{cases}$
$\omega(t) = ch(\lambda t)$	$\Omega(n) = \begin{cases} 0, & \text{if } n \text{ is odd} \\ \frac{\lambda^n}{n!}, & \text{if } n \text{ is even} \end{cases}$
$\omega(t) = e^{\lambda t + b}$	$\Omega(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^b$

2.2. Two-variables differential transformation

Using relevant references [3, 5, 8, 24, 26, 30, 31] the fundamental definitions of the Two-variables Differential Transformation are explained as follows:

Definition 4 The two-variables differential transformation of $\omega(t, z)$ function is defined as follows:

$$\Omega(n, m) = \frac{1}{n!m!} \left[\frac{\partial^{n+m}}{\partial t^n \partial z^m} \omega(t, z) \right]_{t=0, z=0} \tag{2.4}$$

$\Omega(n, m)$ is the transformed function, which is called the T- function of $\omega(t, z)$ function.

Definition 5 The inverse differential transform of $\Omega(n, m)$ is defined as follows:

$$\omega(t, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \Omega(n, m) t^n z^m \tag{2.5}$$

Definition 6 The two-variable DTM can be concluded from equations (2.4) and (2.5) as follows:

$$\omega(t, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{n!m!} \left[\frac{\partial^{n+m}}{\partial t^n \partial z^m} \omega(t, z) \right]_{\substack{t=0 \\ z=0}} t^n z^m \tag{2.6}$$

By using the equations (2.4), (2.5) and (2.6), the basic operations of the two-variable differential transform functions can be summarized in the following table,

Table 2. Two-variable differential transform functions.

Function	T- function
$\omega(t, z) = u(t, z) \pm v(t, z)$	$\Omega(n, m) = U(n, m) \pm V(n, m)$
$\omega(t, z) = \alpha u(t, z)$	$\Omega(n, m) = \alpha U(n, m)$
$\omega(t, z) = \frac{\partial u(t, z)}{\partial t}$	$\Omega(n, m) = (n + 1)U(n + 1, m)$
$\omega(t, z) = \frac{\partial u(t, z)}{\partial z}$	$\Omega(n, m) = (m + 1)U(n, m + 1)$
$\omega(t, z) = u(t, z)v(t, z)$	$\Omega(n, m) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=1}^m U(r, m - s)V(n - r, s)$
$\omega(t, z) = t^p z^q$	$\Omega(n, m) = \delta(n - p, m - q) = \delta(n - p)\delta(m - q) = \begin{cases} 1, & n = p, m = q \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$
$\omega(t, z) = \frac{\partial u(t, z)}{\partial t} \frac{\partial v(t, z)}{\partial t}$	$\Omega(n, m) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^m (r + 1)(n - r + 1)U(r + 1, m - s)V(n - r + 1, s)$
$\omega(t, z) = \frac{\partial u(t, z)}{\partial z} \frac{\partial v(t, z)}{\partial z}$	$\Omega(n, m) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^m (s + 1)(m - s + 1)U(r, m - s + 1)V(n - r, s + 1)$
$\omega(t, z) = \frac{\partial u(t, z)}{\partial t} \frac{\partial v(t, z)}{\partial z}$	$\Omega(n, m) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^m (n - r + 1)(m - s + 1)U(n - r + 1, s)V(r, m - s + 1)$
$\omega(t, z) = u(t, z)v(t, z)z(t, z)$	$\Omega(n, m) = \sum_{r=0}^n \sum_{q=0}^{n-r} \sum_{s=0}^m \sum_{p=0}^{m-s} U(r, m - s - p)V(q, s)Z(n - r - q, p)$
$\omega(t, z) = u(t, z) \frac{\partial^2 v(t, z)}{\partial t^2}$	$\Omega(n, m) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^m (n - r + 2)(n - r + 1)U(r, m - s)V(n - r + 2, s)$
$\omega(t, z) = \frac{\partial^{r+s} u(t, z)}{\partial t^r \partial z^s}$	$\Omega(n, m) = (n + 1) \dots (n + r)(m + 1) \dots (m + s)U(n + r, m + s)$
$\omega(t, z) = t^p e^{at}$	$\Omega(n, m) = \frac{a^m}{m!} \delta(n - p)$
$\omega(t, z) = e^{z-t}$	$\Omega(n, m) = \frac{1^m (-1)^n}{m! n!}$

2.3. Three-variables differential transformation

Using relevant references [7, 24, 26, 31] the fundamental definitions of the Three-variables Differential Transformation are explained as follows:

Definition 7 The three-variables differential transformation of $\omega(t, z, y)$ function is defined as follows:

$$\Omega(n, m, p) = \frac{1}{n!m!p!} \left[\frac{\partial^{n+m+p}}{\partial t^n \partial z^m \partial y^p} \omega(t, z, y) \right]_{t=0, z=0, y=0} \tag{2.7}$$

$\Omega(n, m, p)$ is the transformed function, which is called the T- function of $\omega(t, z, y)$ function.

Definition 8 The inverse differential transform of $\Omega(n, m, p)$ is defined as follows:

$$\omega(t, z, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \Omega(n, m, p) t^n z^m y^p \quad (2.8)$$

Definition 9 The three-variable DTM can be concluded from equations (2.7) and (2.8) as follows:

$$\omega(t, z, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{n!m!p!} \left[\frac{\partial^{n+m+p}}{\partial t^n \partial z^m \partial y^p} \omega(t, z, y) \right]_{t=0, z=0, y=0} t^n z^m y^p \quad (2.9)$$

By using the equations (2.7), (2.8) and (2.9), the basic operations of the three-variable differential transform functions can be summarized in the following table,

Table 3. Three-variable differential transform functions.

Function	T- function
$\omega(t, z, y) = u(t, z, y) \pm v(t, z, y)$	$\Omega(n, m, p) = U(n, m, p) \pm V(n, m, p)$
$\omega(t, z, y) = \alpha u(t, z, y)$	$\Omega(n, m, p) = \alpha U(n, m, p)$
$\omega(t, z, y) = \frac{\partial u(t, z, y)}{\partial t}$	$\Omega(n, m, p) = (n+1)U(n+1, m, p)$
$\omega(t, z, y) = \frac{\partial u(t, z, y)}{\partial z}$	$\Omega(n, m, p) = (m+1)U(n, m+1, p)$
$\omega(t, z, y) = \frac{\partial u(t, z, y)}{\partial y}$	$\Omega(n, m, p) = (p+1)U(n, m, p+1)$
$\omega(t, z, y) = \frac{\partial^{(r+s+q)} u(t, z, y)}{\partial t^r \partial z^s \partial y^q}$	$\Omega(n, m, p) = \frac{(n+r)! (m+s)! (p+q)!}{n! m! p!} U(n+r, m+s, p+q)$
$\omega(t, z, y) = u(t, z, y)v(t, z, y)$	$\Omega(n, m, p) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^m \sum_{q=0}^p U(r, m-s, p-q)V(n-r, s, q)$
$\omega(t, z, y) = \frac{\partial u(t, z, y)}{\partial t} \frac{\partial v(t, z, y)}{\partial z}$	$\Omega(n, m, p) = \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^m \sum_{q=0}^p (n-r+1)(m-s+1)U(n-r+1, s, q)V(r, m-s+1, p-q)$

3. Applications of DTM to system of differential equations

In this section, we have applied DTM to the system of ordinary and partial differential equations. The solutions of examples that was discussed in this section have been checked by the MAPLE program. MAPLE programming codes describing the solution produced are given for all examples.

To our knowledge, the DTM solutions of the discussed examples have been newly submitted the literature.

Example 1 Consider the Biomass Transfer Equation (ODE) see [32, 33]; $x(t)$; biomass decayed into humus, $y(t)$; biomass of dead trees, $z(t)$; biomass of living trees, t ; time in decades (decade = 10 years)

Biological system of differential equations;

$$\begin{aligned} x'(t) &= -x(t) + 3y(t), \\ y'(t) &= -3y(t) + 5z(t), \\ z'(t) &= -5z(t). \end{aligned} \tag{3.1}$$

Suppose there are no dead tree and no humus at $t = 0$, with initially z_0 units of living tree biomass. These assumptions require that the initial conditions be in the form,

$$x(0) = y(0) = 0, z(0) = z_0. \tag{3.2}$$

Taking one-variable transformation of Eq. (3.1) and by using the related operations in Table 1, we get

$$\begin{aligned} (k+1)X(k+1) &= -X(k) + 3Y(k), \\ (k+1)Y(k+1) &= -3Y(k) + 5Z(k), \\ (k+1)Z(k+1) &= -5Z(k). \end{aligned} \tag{3.3}$$

the following with initial conditions

$$X(0) = 0, Y(0) = 0, Z(0) = z_0. \tag{3.4}$$

Using the Eqs. (3.1), (3.2), (3.3) and (3.4), we get the following results with MAPLE.

Ex.1-MAPLE code

```
[> X[0]:=0; Y[0]:=0; Z[0]:=`#msub(mi("z"),mn("0"))`:
[> F1:=proc (k) options operator, arrow;(k+1)*X[k+1]=-X[k]+3*Y[k] end proc:
[> F2:=proc (k) options operator, arrow;(k+1)*Y[k+1]=-3*Y[k]+5*Z[k] end proc:
[> F3:=proc (k) options operator, arrow;(k+1)*Z[k+1]=-5*Z[k] end proc:
[> for i from 0 to 10 do eq1[i]:=F1(i); eq2[i]:=F2(i); eq3[i]:=F3(i);
    solve({eq1[i]}); assign(solve({eq1[i]}));
    solve({eq2[i]}); assign(solve({eq2[i]}));
    solve({eq3[i]}); assign(solve({eq3[i]})); end do:
[> x:=sum(X[k1]*t^k1,k1=0..10);y:=sum(Y[k1]*t^k1,k1=0..10);z:=sum(Z[k1]*t^k1,k1=0..10);
```

Some calculation steps of produce can be given as follows,

$$\begin{aligned} X(1) = 0, X(2) = \frac{15}{2}z_0, X(3) = \frac{-45}{2}z_0, X(4) = \frac{145}{4}z_0, X(5) = \frac{-165}{4}z_0, X(6) = \frac{1771}{48}z_0, \dots \\ Y(1) = 5z_0, Y(2) = -20z_0, Y(3) = \frac{245}{6}z_0, Y(4) = \frac{-170}{3}z_0, Y(5) = \frac{1441}{24}z_0, Y(6) = \frac{-931}{18}z_0, \dots \\ Z(1) = -5z_0, Z(2) = \frac{25}{2}z_0, Z(3) = \frac{-125}{6}z_0, Z(4) = \frac{625}{24}z_0, Z(5) = \frac{-625}{24}z_0, Z(6) = \frac{3125}{144}z_0, \dots \end{aligned} \tag{3.5}$$

As a result, we can give the solution of $x(t)$, $y(t)$ and $z(t)$ in series form as follows:

$$\begin{aligned}
 x(t) &= \frac{15}{2}z_0t^2 - \frac{45}{2}z_0t^3 + \frac{145}{4}z_0t^4 - \frac{165}{4}z_0t^5 + \frac{1771}{48}z_0t^6 + \dots \\
 y(t) &= 5z_0t - 20z_0t^2 + \frac{245}{6}z_0t^3 - \frac{170}{3}z_0t^4 + \frac{1441}{24}z_0t^5 - \frac{931}{18}z_0t^6 + \dots \\
 z(t) &= z_0 - 5z_0t + \frac{25}{2}z_0t^2 - \frac{125}{6}z_0t^3 + \frac{625}{24}z_0t^4 - \frac{625}{24}z_0t^5 + \frac{3125}{144}z_0t^6 + \dots
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

which are exactly the same as the solutions obtained by [32, 33]. Finally, the closed forms of solutions are obtained by means of Taylor expansion:

$$\begin{aligned}
 x(t) &= \frac{15}{8}z_0(e^{-5t} - 2e^{-3t} + e^{-t}), \\
 y(t) &= \frac{5}{2}z_0(-e^{-5t} + e^{-3t}), \\
 z(t) &= z_0e^{-5t}.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

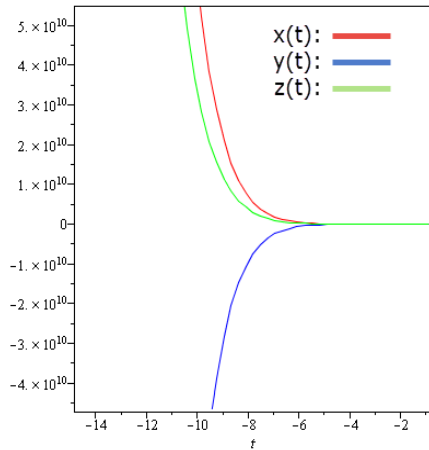


Figure 1: Solution with $(k = 0, \dots, 10)$.

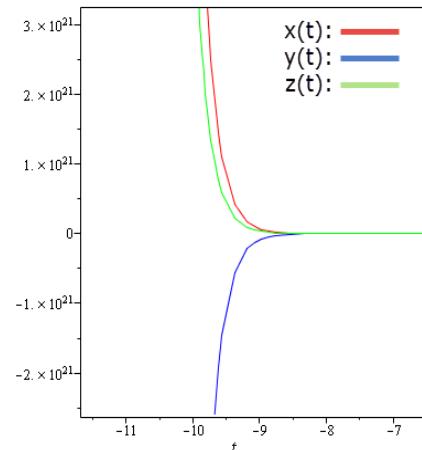


Figure 2: $x(t)$, $y(t)$, and $z(t)$; $z_0 = 1$.

Example 2 Consider the following nonlinear system of PDE see [20]:

$$\begin{aligned}
 u_t + u_x v_x &= 2, \\
 v_t + u_x v_x &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

with the initial conditions

$$u(x, 0) = x, \quad v(x, 0) = x. \tag{3.9}$$

Taking two-variables transformation of Eq. (3.8) and by using the related operations in Table 2, we obtain the initial conditions Eq. (2.5).

$$\begin{aligned}
 (h+1)U(k, h+1) + \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h (r+1)(k-r+1)U(r+1, h-s)V(k-r+1, s) &= 2\delta(k, h), \\
 (h+1)V(k, h+1) + \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h (r+1)(k-r+1)U(r+1, h-s)V(k-r+1, s) &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

And, transformed initial steps are as follows;

$$\sum_{k=0}^{\infty} U(k,0)x^k = x, \tag{3.11}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} V(k,0)x^k = x.$$

Hence from Eq. (3.11), we get

$$\begin{aligned} U(0,0) &= 0, & V(0,0) &= 0 \\ U(1,0) &= 1, & V(1,0) &= 1 \\ U(2,0) &= 0, & V(2,0) &= 0 \\ U(3,0) &= 0, & V(3,0) &= 0 \\ &\vdots & &\vdots \end{aligned} \tag{3.12}$$

equations, which can be given by the following general form,

$$U(k,0) = \begin{cases} 1 & \text{if } k = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{3.13}$$

$$V(k,0) = \begin{cases} 1 & \text{if } k = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

Using the Eqs. (3.8), (3.9), (3.10), (3.11), (3.12) and (3.13) we get the following results with MAPLE.

```

Ex.2-MAPLE code
[> UU:=proc(m,n) local UU; UU[m,n]:=piecewise(m=1 and n=0,1,m<>1 and
n=0,0,U[m,n]); printf("%a:=%a",u[m,n], UU[m,n]) end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do
SOL:=parse(UU(k,h)); U[k,h]:=SOL; 'U[k,h]' end do end do;
[> VV:=proc (m,n) local VV; VV[m,n]:=piecewise(m=1 and n=0,1,m<>1 and
n=0,0,V[m,n]); printf("%a:=%a",v[m,n], VV[m,n]) end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do
SOL:=parse(VV(k,h)); V[k,h]:=SOL; 'V[k,h]' end do end do;
[> Mu:=proc(m,n) local Mu; Mu[m,n]; Mu[m,n]:=piecewise(m=0 and n=0,1,0);
printf("%a:=%a",delta[m,n], Mu[m,n]) end proc;
[> for k from 0 to 50 do for h from 0 to 50 do
SOL:=parse(Mu(k,h)); delta[k,h]:=SOL; 'delta[k,h]' end do end do;
[> F1:=proc(k,h) options operator, arrow; (h+1)*U[k,h+1]+sum(sum((r+1)*(k-r+1)*
U[r+1,h-s]*V[k-r+1,s],s=0..h),r=0..k)=2*delta[k,h] end proc;
[> F2:=proc(k,h) options operator, arrow; (h+1)*V[k,h+1]+sum(sum((r+1)*(k-r+1)*
U[r+1,h-s]*V[k-r+1,s],s=0..h),r=0..k)=0 end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> u:=sum(sum(U[kkk,hhh]*x^kkk*t^hhh,hhh=0..4),kkk=0..4);
v:=sum(sum(V[kkk,hhh]*x^kkk*t^hhh,hhh=0..4),kkk=0..4);
    
```

Some steps are

$$\begin{aligned}
 U(0,0) &= 0, & U(0,1) &= 1, & U(0,2) &= 0, & U(0,3) &= 0, & U(0,4) &= 0, \\
 U(1,0) &= 1, & U(1,1) &= 0, & U(1,2) &= 0, & U(1,3) &= 0, & U(1,4) &= 0, \\
 U(2,0) &= 0, & U(2,1) &= 0, & U(2,2) &= 0, & U(2,3) &= 0, & U(2,4) &= 0, \\
 U(3,0) &= 0, & U(3,1) &= 0, & U(3,2) &= 0, & U(3,3) &= 0, & U(3,4) &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

and

$$\begin{aligned}
 V(0,0) &= 0, & V(0,1) &= -1, & V(0,2) &= 0, & V(0,3) &= 0, & V(0,4) &= 0, \\
 V(1,0) &= 1, & V(1,1) &= 0, & V(1,2) &= 0, & V(1,3) &= 0, & V(1,4) &= 0, \\
 V(2,0) &= 0, & V(2,1) &= 0, & V(2,2) &= 0, & V(2,3) &= 0, & V(2,4) &= 0, \\
 V(3,0) &= 0, & V(3,1) &= 0, & V(3,2) &= 0, & V(3,3) &= 0, & V(3,4) &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

and these values are continuing. If we generalize these values, we get following demonstrations

$$U(k,h) = \begin{cases} 1 & \text{if } k=1 \text{ and } h=0 \\ 1 & \text{if } k=0 \text{ and } h=1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{3.16}$$

$$V(k,h) = \begin{cases} 1 & \text{if } k=1 \text{ and } h=0 \\ -1 & \text{if } k=0 \text{ and } h=1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{3.17}$$

As a result, we can give the series solutions of $u(x,t)$ and $v(x,t)$ as follows:

$$u(x,t) = \underbrace{\sum_{k=1}^1 \sum_{h=0}^0 \frac{U(k,h)}{k!h!} x^k t^h}_{U(1,0)x} + \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=1}^1 \frac{U(k,h)}{k!h!} x^k t^h}_{U(0,1)t} + \underbrace{0}_{\text{otherwise}} \tag{3.18}$$

$$u(x,t) = x + t \tag{3.19}$$

$$v(x,t) = \underbrace{\sum_{k=1}^1 \sum_{h=0}^0 \frac{V(k,h)}{k!h!} x^k t^h}_{V(1,0)x} + \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=1}^1 \frac{V(k,h)}{k!h!} x^k t^h}_{V(0,1)t} + \underbrace{0}_{\text{otherwise}} \tag{3.20}$$

$$v(x,t) = x - t \tag{3.21}$$

which are exactly the same as the solutions obtained by VIM [18,34] and ADM [20].

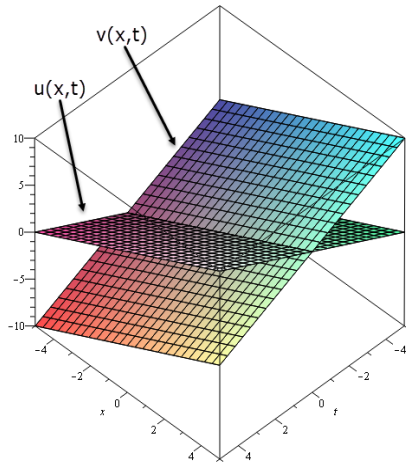


Figure 3: Solution with $(k, h = 0, \dots, 10)$.

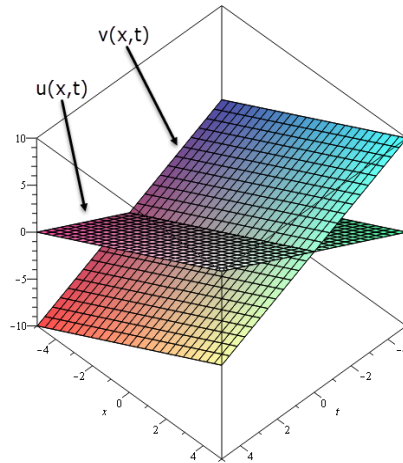


Figure 4: $u(x,t)$ and $v(x,t)$.

Example 3 Consider the following nonlinear system of PDE see [20]:

$$\begin{aligned} u_t + 2vu_x - u &= 2, \\ v_t - 3uv_x + v &= 3. \end{aligned} \tag{3.22}$$

with the initial conditions

$$u(x, 0) = e^x, \quad v(x, 0) = e^{-x}. \tag{3.23}$$

Taking two-variables transformation of Eq. (3.22) and by using the related operations in Table 2, we obtain the initial conditions Eq. (2.5).

$$\begin{aligned} (h+1)U(k, h+1) + 2 \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h (k-r+1)V(r, h-s)U(k-r+1, s) - U(k, h) &= 2\delta(k, h) \\ (h+1)V(k, h+1) - 3 \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h (k-r+1)U(r, h-s)V(k-r+1, s) + V(k, h) &= 3\delta(k, h) \end{aligned} \tag{3.24}$$

and, transformed initial steps are as follows;

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} U(k, 0)x^k &= \frac{1}{0!}x^0 + \frac{1}{1!}x^1 + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}x^5 + \dots \\ \sum_{k=0}^{\infty} V(k, 0)x^k &= \frac{1}{0!}x^0 - \frac{1}{1!}x^1 + \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{4!}x^4 - \frac{1}{5!}x^5 + \dots \end{aligned} \tag{3.25}$$

Hence from Eq. (3.25), we get

$$\begin{aligned}
U(0,0) &= \frac{1}{0!}, & V(0,0) &= \frac{1}{0!} \\
U(1,0) &= \frac{1}{1!}, & V(1,0) &= -\frac{1}{1!} \\
U(2,0) &= \frac{1}{2!}, & V(2,0) &= \frac{1}{2!} \\
U(3,0) &= \frac{1}{3!}, & V(3,0) &= -\frac{1}{3!} \\
&\vdots & & \vdots
\end{aligned} \tag{3.26}$$

equations, which can be given by the following general form,

$$\begin{aligned}
U(k,0) &= \frac{1}{k!} \text{ if } k = 0,1,2,\dots \\
V(k,0) &= \begin{cases} \frac{1}{k!} & \text{if } k = 0,2,4,\dots \\ -\frac{1}{k!} & \text{if } k = 1,3,5,\dots \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Using the Eqs. (3.22), (3.23), (3.24), (3.25), (3.26) and (3.27) we get the following results with MAPLE.

Ex.3-MAPLE code

```

[> for kk1 from 0 to 30 do U[kk1,0]:=1/factorial(kk1) end do;
[> G1:=-1/factorial(kk2); G2:=1/factorial(kk2); for kk2 from 0 to 30 do
  V[kk2,0]:=piecewise(type(kk2,odd),G1,type(kk2,even),G2) end do;
[> Mu:=proc(m,n) local Mu; Mu[m,n]; Mu[m,n]:=piecewise(m=0 and n=0,1,0);
  sprintf("%a:=%a",delta[m,n],Mu[m,n]) end proc;
[> for k from 0 to 100 do for h from 0 to 100 do
  SOL:=parse(Mu(k,h)); delta[k,h]:=SOL; 'delta[k,h]' end do end do;
[> F1:=proc(k,h)options operator,arrow;(h+1)*U[k,h+1]+2*(sum(sum((k-r+1)*
  V[r,h-s]*U[k-r+1,s],s=0..h),r=0..k))-U[k,h]=2*delta[k,h] end proc;
[> F2:=proc(k,h)options operator,arrow;(h+1)*V[k,h+1]-3*(sum(sum((k-r+1)*
  U[r,h-s]*V[k-r+1,s],s=0..h),r=0..k))+V[k,h]=3*delta[k,h] end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 0 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 9 do for h from 1 to 1 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 8 do for h from 2 to 2 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 7 do for h from 3 to 3 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 6 do for h from 4 to 4 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> u:=sum(sum(U[kkk,hhh]*x^kkk*t^hhh, hhh=0..4), kkk=0..4);
  v:=sum(sum(V[kkk,hhh]*x^kkk*t^hhh, hhh=0..4), kkk=0..4);

```

Some steps are

$$\begin{aligned}
 U(0,0) &= \frac{1}{0!0!}, & U(0,1) &= \frac{1}{0!1!}, & U(0,2) &= \frac{1}{0!2!}, & U(0,3) &= \frac{1}{0!3!}, & U(0,4) &= \frac{1}{0!4!}, \\
 U(1,0) &= \frac{1}{1!0!}, & U(1,1) &= \frac{1}{1!1!}, & U(1,2) &= \frac{1}{1!2!}, & U(1,3) &= \frac{1}{1!3!}, & U(1,4) &= \frac{1}{1!4!}, \\
 U(2,0) &= \frac{1}{2!0!}, & U(2,1) &= \frac{1}{2!1!}, & U(2,2) &= \frac{1}{2!2!}, & U(2,3) &= \frac{1}{2!3!}, & U(2,4) &= \frac{1}{2!4!}, \\
 U(3,0) &= \frac{1}{3!0!}, & U(3,1) &= \frac{1}{3!1!}, & U(3,2) &= \frac{1}{3!2!}, & U(3,3) &= \frac{1}{3!3!}, & U(3,4) &= \frac{1}{3!4!}.
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

and

$$\begin{aligned}
 V(0,0) &= \frac{1}{0!0!}, & V(0,1) &= -\frac{1}{0!1!}, & V(0,2) &= \frac{1}{0!2!}, & V(0,3) &= -\frac{1}{0!3!}, & V(0,4) &= \frac{1}{0!4!}, \\
 V(1,0) &= -\frac{1}{1!0!}, & V(1,1) &= \frac{1}{1!1!}, & V(1,2) &= -\frac{1}{1!2!}, & V(1,3) &= \frac{1}{1!3!}, & V(1,4) &= -\frac{1}{1!4!}, \\
 V(2,0) &= \frac{1}{2!0!}, & V(2,1) &= -\frac{1}{2!1!}, & V(2,2) &= \frac{1}{2!2!}, & V(2,3) &= -\frac{1}{2!3!}, & V(2,4) &= \frac{1}{2!4!}, \\
 V(3,0) &= -\frac{1}{3!0!}, & V(3,1) &= \frac{1}{3!1!}, & V(3,2) &= -\frac{1}{3!2!}, & V(3,3) &= \frac{1}{3!3!}, & V(3,4) &= -\frac{1}{3!4!}.
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

and these values are continuing. If we generalize these values, we get following demonstrations

$$U(k, h) = \frac{1}{k!h!} \quad k = 0, 1, 2, \dots \tag{3.30}$$

$$V(k, h) = \frac{(-1)^{k+h}}{k!h!} \quad k = 0, 1, 2, \dots \tag{3.31}$$

As a result, we can give the series solutions of $u(x, t)$ and $v(x, t)$ as follows:

$$u(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \frac{1}{k!h!} x^k t^h \tag{3.32}$$

$$u(x, t) = 1 + t + \frac{1}{2}t^2 + \frac{1}{6}t^3 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + xt + \frac{1}{2}xt^2 + \frac{1}{6}xt^3 + \frac{1}{2}x^2t + \frac{1}{4}x^2t^2 + \frac{1}{12}x^2t^3 + \dots \tag{3.33}$$

$$u(x, t) = e^{x+t} \tag{3.34}$$

$$v(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+h}}{k!h!} x^k t^h \tag{3.35}$$

$$v(x, t) = 1 - x - t + \frac{1}{2}x^2 + xt + \frac{1}{2}t^2 - \frac{1}{6}x^3 - \frac{1}{2}tx^2 - \frac{1}{2}t^2x - \frac{1}{6}t^3 + \frac{1}{24}x^4 + \frac{1}{6}tx^3 + \frac{1}{4}t^2x^2 + \dots \tag{3.36}$$

$$v(x,t) = e^{-x-t} \tag{3.37}$$

which are exactly the same as the solutions obtained by VIM [18, 34] and ADM [20].

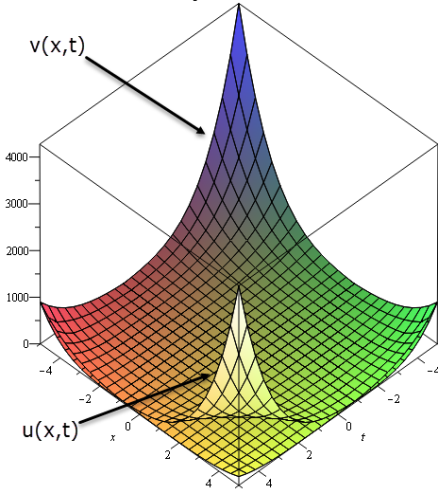


Figure 5: Solution with $(k, h = 0, \dots, 10)$.

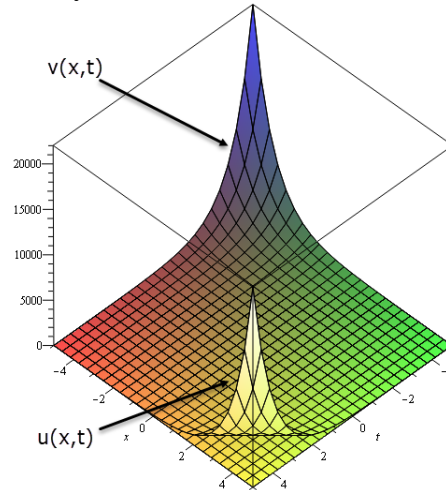


Figure 6: $u(x,t)$ and $v(x,t)$.

Example 4 Consider the following nonlinear system of PDE see [20]:

$$\begin{aligned} u_t + vu_x - 3u &= 2, \\ v_t - uv_x + 3v &= 2, \end{aligned} \tag{3.38}$$

with the initial conditions

$$u(x,0) = e^{2x}, \quad v(x,0) = e^{-2x}. \tag{3.39}$$

Taking two-variables transformation of Eq. (3.38) and by using the related operations on Table 2, we obtain the initial conditions Eq. (2.5).

$$\begin{aligned} (h+1)U(k, h+1) + \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h (k-r+1)V(r, h-s)U(k-r+1, s) - 3U(k, h) &= 2\delta(k, h) \\ (h+1)V(k, h+1) - \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h (k-r+1)U(r, h-s)V(k-r+1, s) + 3V(k, h) &= 2\delta(k, h) \end{aligned} \tag{3.40}$$

and, transformed initial steps are as follows;

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} U(k,0)x^k &= \frac{2^0}{0!}x^0 + \frac{2^1}{1!}x^1 + \frac{2^2}{2!}x^2 + \frac{2^3}{3!}x^3 + \frac{2^4}{4!}x^4 + \frac{2^5}{5!}x^5 + \dots \\ \sum_{k=0}^{\infty} V(k,0)x^k &= \frac{2^0}{0!}x^0 - \frac{2^1}{1!}x^1 + \frac{2^2}{2!}x^2 - \frac{2^3}{3!}x^3 + \frac{2^4}{4!}x^4 - \frac{2^5}{5!}x^5 + \dots \end{aligned} \tag{3.41}$$

Hence from Eq. (3.41), we get

$$\begin{aligned}
 U(0,0) &= \frac{2^0}{0!}, & V(0,0) &= \frac{2^0}{0!} \\
 U(1,0) &= \frac{2^1}{1!}, & V(1,0) &= -\frac{2^1}{1!} \\
 U(2,0) &= \frac{2^2}{2!}, & V(2,0) &= \frac{2^2}{2!} \\
 U(3,0) &= \frac{2^3}{3!}, & V(3,0) &= -\frac{2^3}{3!} \\
 &\vdots & &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{3.42}$$

equations, which can be given by the following general form,

$$\begin{aligned}
 U(k,0) &= \frac{2^k}{k!} \quad \text{if } k = 0,1,2,\dots \\
 V(k,0) &= \begin{cases} \frac{2^k}{k!} & \text{if } k = 0,2,4,\dots \\ -\frac{2^k}{k!} & \text{if } k = 1,3,5,\dots \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{3.43}$$

Using the Eqs. (3.38), (3.39), (3.40), (3.41), (3.42) and (3.43) we get the following results with MAPLE.

Ex.4-MAPLE code

```

[> for kk1 from 0 to 30 do U[kk1,0]:=2^kk1/factorial(kk1) end do;
[> G1:=-2^kk2/factorial(kk2); G2:=2^kk2/factorial(kk2); for kk2 from 0 to 30 do
  V[kk2,0]:=piecewise(type(kk2,odd),G1,type(kk2,even),G2)end do;
[> Mu:=proc(m,n) local Mu; Mu[m,n]; Mu[m,n]:=piecewise(m=0 and n=0,1,0);
  sprintf("%a:=%a",delta[m,n],Mu[m,n]) end proc;
[> for k from 0 to 100 do for h from 0 to 100 do
  SOL:=parse(Mu(k,h)); delta[k,h]:=SOL;'delta[k,h]' end do end do;
[> F1:=proc(k,h) options operator, arrow; (h+1)*U[k,h+1]+sum(sum((k-r+1)*
  V[r,h-s]*U[k-r+1,s], s=0..h),r=0..k)-3*U[k,h]=2*delta[k,h] end proc;
[> F2:=proc(k,h) options operator, arrow; (h+1)*V[k,h+1]-(sum(sum((k-r+1)*
  U[r,h-s]*V[k-r+1,s], s=0..h),r=0..k))+3*V[k,h]=2*delta[k,h] end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 0 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 9 do for h from 1 to 1 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 8 do for h from 2 to 2 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 7 do for h from 3 to 3 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> for k from 0 to 6 do for h from 4 to 4 do eq1[k,h]:=F1(k,h); eq2[k,h]:=F2(k,h);
  solve({eq1[k,h]}); assign(solve({eq1[k,h]}));
  solve({eq2[k,h]}); assign(solve({eq2[k,h]})); end do end do;
[> u:=sum(sum(U[kkk,hhh]*x^kkk*t^hhh,hhh=0..4),kkk=0..4);
  v:=sum(sum(V[kkk,hhh]*x^kkk*t^hhh,hhh=0..4),kkk=0..4);
  
```


Some steps are

$$\begin{aligned}
 U(0,0) &= \frac{2^0 3^0}{0!0!}, & U(0,1) &= \frac{2^0 3^1}{0!1!}, & U(0,2) &= \frac{2^0 3^2}{0!2!}, & U(0,3) &= \frac{2^0 3^3}{0!3!}, & U(0,4) &= \frac{2^0 3^4}{0!4!}, \\
 U(1,0) &= \frac{2^1 3^0}{1!0!}, & U(1,1) &= \frac{2^1 3^1}{1!1!}, & U(1,2) &= \frac{2^1 3^2}{1!2!}, & U(1,3) &= \frac{2^1 3^3}{1!3!}, & U(1,4) &= \frac{2^1 3^4}{1!4!}, \\
 U(2,0) &= \frac{2^2 3^0}{2!0!}, & U(2,1) &= \frac{2^2 3^1}{2!1!}, & U(2,2) &= \frac{2^2 3^2}{2!2!}, & U(2,3) &= \frac{2^2 3^3}{2!3!}, & U(2,4) &= \frac{2^2 3^4}{2!4!}, \\
 U(3,0) &= \frac{2^3 3^0}{3!0!}, & U(3,1) &= \frac{2^3 3^1}{3!1!}, & U(3,2) &= \frac{2^3 3^2}{3!2!}, & U(3,3) &= \frac{2^3 3^3}{3!3!}, & U(3,4) &= \frac{2^3 3^4}{3!4!}.
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

and

$$\begin{aligned}
 V(0,0) &= \frac{2^0 3^0}{0!0!}, & V(0,1) &= -\frac{2^0 3^1}{0!1!}, & V(0,2) &= \frac{2^0 3^2}{0!2!}, & V(0,3) &= -\frac{2^0 3^3}{0!3!}, & V(0,4) &= \frac{2^0 3^4}{0!4!}, \\
 V(1,0) &= -\frac{2^1 3^0}{1!0!}, & V(1,1) &= \frac{2^1 3^1}{1!1!}, & V(1,2) &= -\frac{2^1 3^2}{1!2!}, & V(1,3) &= \frac{2^1 3^3}{1!3!}, & V(1,4) &= -\frac{2^1 3^4}{1!4!}, \\
 V(2,0) &= \frac{2^2 3^0}{2!0!}, & V(2,1) &= -\frac{2^2 3^1}{2!1!}, & V(2,2) &= \frac{2^2 3^2}{2!2!}, & V(2,3) &= -\frac{2^2 3^3}{2!3!}, & V(2,4) &= \frac{2^2 3^4}{2!4!}, \\
 V(3,0) &= -\frac{2^3 3^0}{3!0!}, & V(3,1) &= \frac{2^3 3^1}{3!1!}, & V(3,2) &= -\frac{2^3 3^2}{3!2!}, & V(3,3) &= \frac{2^3 3^3}{3!3!}, & V(3,4) &= -\frac{2^3 3^4}{3!4!}.
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

and these values are continuing. If we generalize these values, we get following demonstrations

$$U(k,h) = \frac{2^k 3^h}{k!h!} \quad \text{if } k=0,1,2,\dots \text{ and } h=0,1,2,\dots \tag{3.46}$$

$$V(k,h) = (-1)^{k+h} \frac{2^k 3^h}{k!h!} \quad \text{if } k=0,1,2,\dots \text{ and } h=0,1,2,\dots \tag{3.47}$$

As a result, we can give the series solutions of $u(x,t), v(x,t)$ as follows:

$$u(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \frac{2^k 3^h}{k!h!} x^k t^h \tag{3.48}$$

$$u(x,t) = 1 + 2x + 3t + 2x^2 + 6xt + \frac{9}{2}t^2 + \frac{4}{3}x^3 + 6x^2t + 9xt^2 + \frac{9}{2}t^3 + \frac{2}{3}x^4 + 4x^3t + 9x^2t^2 + 9xt^3 + \dots \tag{3.49}$$

$$u(x,t) = e^{2x+3t} \tag{3.50}$$

$$v(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} (-1)^{k+h} \frac{2^k 3^h}{k!h!} x^k t^h \tag{3.51}$$

$$v(x,t) = 1 - 2x - 3t + 2x^2 + 6xt + \frac{9}{2}t^2 - \frac{4}{3}x^3 - 6x^2t - 9xt^2 - \frac{9}{2}t^3 + \frac{2}{3}x^4 + 4x^3t + 9x^2t^2 + \dots \quad (3.52)$$

$$v(x,t) = e^{-2x-3t} \quad (3.53)$$

which are exactly the same as the solutions obtained by VIM [18] and ADM [20].

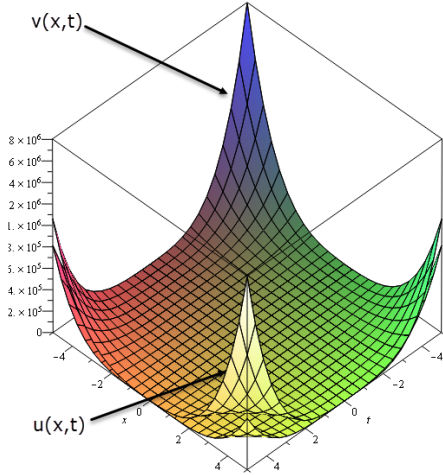


Figure 7: Solution with $(k, h = 0, \dots, 10)$.

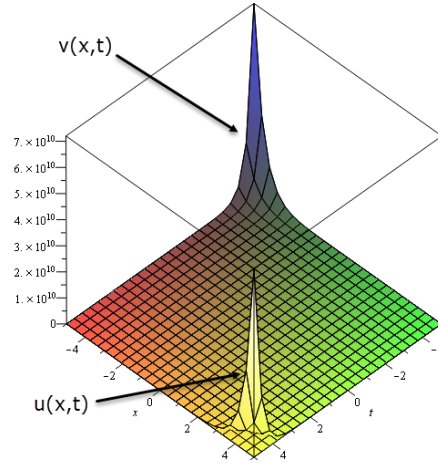


Figure 8: $u(x,t)$ and $v(x,t)$.

Example 5 Consider the following nonlinear system of PDE see [20]:

$$\begin{aligned} u_t - v_x w_y &= 1 \\ v_t - w_x u_y &= 5 \\ w_t - u_x v_y &= 5 \end{aligned} \quad (3.54)$$

with the initial conditions

$$u(x,y,0) = x + 2y, \quad v(x,y,0) = x - 2y, \quad w(x,y,0) = -x + 2y. \quad (3.55)$$

Taking two-variables transformation of Eq. (3.54) and by using the related operations in Table 3, we obtain the initial conditions Eq. (2.8).

$$\begin{aligned} (m+1)U(k,h,m+1) - \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h \sum_{p=0}^m (k-r+1)(h-s+1)V(k-r+1,s,p)W(r,h-s+1,m-p) &= \delta(k,h,m) \\ (m+1)V(k,h,m+1) - \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h \sum_{p=0}^m (k-r+1)(h-s+1)W(k-r+1,s,p)U(r,h-s+1,m-p) &= 5\delta(k,h,m) \\ (m+1)W(k,h,m+1) - \sum_{r=0}^k \sum_{s=0}^h \sum_{p=0}^m (k-r+1)(h-s+1)U(k-r+1,s,p)V(r,h-s+1,m-p) &= 5\delta(k,h,m) \end{aligned} \quad (3.56)$$

and, transformed initial steps are as follows;

$$\begin{aligned}
\sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} U(k, h, 0) x^r y^s &= x + 2y \\
\sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} V(k, h, 0) x^r y^s &= x - 2y \\
\sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} W(k, h, 0) x^r y^s &= -x + 2y
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Hence from Eq. (3.57), we get

$$\begin{aligned}
U(1, 0, 0) &= 1, & V(1, 0, 0) &= 1, & W(1, 0, 0) &= -1, \\
U(0, 1, 0) &= 2, & V(0, 1, 0) &= -2, & W(0, 1, 0) &= 2, \\
U(1, 1, 0) &= 0, & V(1, 1, 0) &= 0, & W(1, 1, 0) &= 0,
\end{aligned} \tag{3.58}$$

equations, which can be given by the following general form,

$$\begin{aligned}
U(k, h, 0) &= \begin{cases} 1 & \text{if } k=1 \text{ and } h=0 \\ 2 & \text{if } k=0 \text{ and } h=1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \\
V(k, h, 0) &= \begin{cases} 1 & \text{if } k=1 \text{ and } h=0 \\ -2 & \text{if } k=0 \text{ and } h=1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \\
W(k, h, 0) &= \begin{cases} -1 & \text{if } k=1 \text{ and } h=0 \\ 2 & \text{if } k=0 \text{ and } h=1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.59}$$

Using the Eqs. (3.54), (3.55), (3.56), (3.57), (3.58) and (3.59) we get the following results with MAPLE.

Ex.5-MAPLE code

```

[> UU:=proc(m,n,g) local UU; UU[m,n,g]:=piecewise(m=1 and n=0 and g=0,1,m=0 and
n=1 and g=0,2,g<>0,U[m,n,g],0); printf("%a:=%a",u[m,n,g],UU[m,n,g]) end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do for m from 0 to 10 do
SOL:=parse(UU(k,h,m)); U[k,h,m]:=SOL; 'U[k,h,m]' end do end do end do;
[> VV:=proc(m,n,g) local VV; VV[m,n,g]:=piecewise(m=1 and n=0 and g=0,1,m=0 and
n=1 and g=0,-2,g<>0,V[m,n,g],0);printf("%a:=%a",v[m,n,g],VV[m,n,g]) end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do for m from 0 to 10 do
SOL:=parse(VV(k,h,m)); V[k,h,m]:=SOL; 'V[k,h,m]' end do end do end do;
[> WW:=proc(m,n,g) local WW; WW[m,n,g]:=piecewise(m=1 and n=0 and g=0,-1,m=0 and
n=1 and g=0,2,g<>0,W[m,n,g],0); printf("%a:=%a",w[m,n,g],WW[m,n,g]) end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do for m from 0 to 10 do
SOL:=parse(WW(k,h,m)); W[k,h,m]:=SOL; 'W[k,h,m]' end do end do end do;
[> Mu:=proc(m,n,g) local Mu; Mu[m,n,g]; Mu[m,n,g]:=piecewise(m=0 and n=0 and
g= 0,1,0); printf("%a:=%a", delta[m, n, g], Mu[m, n, g]) end proc;
[> for k from 0 to 10 do for h from 0 to 10 do for m from 0 to 10 do
SOL:=parse(Mu(k,h,m)); delta[k,h,m]:=SOL; 'delta[k,h,m]' end do end do end do;
[> F1:=proc(k,h,m) options operator, arrow; (m+1)*U[k,h,m+1]-
(sum(sum(sum((k-r+1)*(h-s+1)*V[k-r+1,s,p]*W[r,h-s+1,m-p],p=0..m),
s=0..h),r=0..k))=delta[k,h,m] end proc;

```

```
[> F2:=proc(k,h,m) options operator, arrow; (m+1)*V[k,h,m+1]-
(sum(sum(sum((k-r+1)*(h-s+1)*W[k-r+1,s,p]*U[r,h-s+1,m-p],p=0..m),
s=0..h),r=0..k))=5*delta[k,h,m] end proc;
[> F3:=proc(k,h,m) options operator, arrow; (m+1)*W[k,h,m+1]-
(sum(sum(sum((k-r+1)*(h-s+1)*U[k-r+1,s,p]*V[r,h-s+1,m-p],p=0..m),
s=0..h),r=0..k))=5*delta[k,h,m] end proc;
[> for k from 0 to 5 do for h from 0 to 5 do for m from 0 to 5 do
eq1[k,h,m]:=F1(k,h,m); eq2[k,h,m]:=F2(k,h,m); eq3[k,h,m] :=F3(k,h,m);
solve({eq1[k,h,m]}); assign(solve({eq1[k,h,m]}));
solve({eq2[k,h,m]}); assign(solve({eq2[k,h,m]}));
solve({eq3[k,h,m]}); assign(solve({eq3[k,h,m]})); end do end do end do;
[>
u:=sum(sum(sum(U[kkk,hhh,mmm]*x^kkk*y^hhh*t^mmm,mmm=0..3),hhh=0..3),kkk=0..3);
v:=sum(sum(sum(V[kkk,hhh,mmm]*x^kkk*y^hhh*t^mmm,mmm=0..3),hhh=0..3),kkk=0..3);
w:=sum(sum(sum(W[kkk,hhh,mmm]*x^kkk*y^hhh*t^mmm,mmm=0..3),hhh=0..3),kkk=0..3);
```

Some steps are

$$\begin{aligned}
 U(0,0,0) &= 0 & V(0,0,0) &= 0 & W(0,0,0) &= 0 \\
 U(0,0,1) &= 3 & V(0,0,1) &= 3 & W(0,0,1) &= 3 \\
 U(0,1,0) &= 2 & V(0,1,0) &= -2 & W(0,1,0) &= 2 \\
 U(0,1,1) &= 0 & V(0,1,1) &= 0 & W(0,1,1) &= 0 \\
 U(1,0,0) &= 1 & V(1,0,0) &= 1 & W(1,0,0) &= -1 \\
 U(1,0,1) &= 0 & V(1,0,1) &= 0 & W(1,0,1) &= 0 \\
 U(1,1,0) &= 0 & V(1,1,0) &= 0 & W(1,1,0) &= 0 \\
 U(1,1,1) &= 0 & V(1,1,1) &= 0 & W(1,1,1) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{3.60}$$

and these values are continuing. If we generalize these values, we get following demonstrations

$$U(k,h,m) = \begin{cases} 3 & \text{if } k=0, h=0 \text{ and } m=1 \\ 2 & \text{if } k=0, h=1 \text{ and } m=0 \\ 1 & \text{if } k=1, h=0 \text{ and } m=0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}
 \tag{3.61}$$

$$V(k,h,m) = \begin{cases} 3 & \text{if } k=0, h=0 \text{ and } m=1 \\ -2 & \text{if } k=0, h=1 \text{ and } m=0 \\ 1 & \text{if } k=1, h=0 \text{ and } m=0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}
 \tag{3.62}$$

$$W(k,h,m) = \begin{cases} 3 & \text{if } k=0, h=0 \text{ and } m=1 \\ 2 & \text{if } k=0, h=1 \text{ and } m=0 \\ -1 & \text{if } k=1, h=0 \text{ and } m=0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}
 \tag{3.63}$$

As a result, we can give the series solutions of $u(x,y,t), v(x,y,t)$ and $w(x,y,t)$ as follows:

$$u(x,y,t) = \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=0}^0 \sum_{m=1}^1 \frac{U(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{U(0,0,1)t} + \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=1}^1 \sum_{m=0}^0 \frac{U(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{U(0,1,0)y} + \underbrace{\sum_{k=1}^1 \sum_{h=0}^0 \sum_{m=0}^0 \frac{U(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{U(1,0,0)x} + \underbrace{0}_{\text{otherwise}} \quad (3.64)$$

$$u(x,y,t) = x + 2y + 3t \quad (3.65)$$

$$v(x,y,t) = \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=0}^0 \sum_{m=1}^1 \frac{V(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{V(0,0,1)t} + \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=1}^1 \sum_{m=0}^0 \frac{V(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{V(0,1,0)y} + \underbrace{\sum_{k=1}^1 \sum_{h=0}^0 \sum_{m=0}^0 \frac{V(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{V(1,0,0)x} + \underbrace{0}_{\text{otherwise}} \quad (3.66)$$

$$v(x,y,t) = x - 2y + 3t \quad (3.67)$$

$$w(x,y,t) = \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=0}^0 \sum_{m=1}^1 \frac{W(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{W(0,0,1)t} + \underbrace{\sum_{k=0}^0 \sum_{h=1}^1 \sum_{m=0}^0 \frac{W(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{W(0,1,0)y} + \underbrace{\sum_{k=1}^1 \sum_{h=0}^0 \sum_{m=0}^0 \frac{W(k,h,m)}{k!h!m!} x^k y^h t^m}_{W(1,0,0)x} + \underbrace{0}_{\text{otherwise}} \quad (3.68)$$

$$w(x,y,t) = x - 2y + 3t \quad (3.69)$$

which are exactly the same as the solutions obtained by LDM [19] and VIM [20].

4. Conclusion

This study shows that the Differential Transformation Method can be applied to solve some systems of ordinary and partial differential equations. The results in examples show that the solutions obtained with DTM coincide with the solutions obtained with other methods (VIM, LDM, ADM, etc.) in the literature. Besides this, the DTM method can be easily adapted to many computer programs. Because it uses only simple operations. For all these reasons, DTM can be used easily to solve some different type of ODEs and PDEs.

Acknowledgements

This work was supported by Balıkesir University Research, Grant No: 2014/155.

References

- [1] Zhou, J.K., **Differential transformation and its application for electrical circuits**, Huazhong University Press, in Chinese, (1986).
- [2] Chen, C.K. and Ho, S.H., Application of differential transformation to wgenvalue problems, **Applied Mathematics and Computation**, 79(2-3), 173-188, (1996).
- [3] Chen, C.K. and Ho, S.H., Solving partial differential equations by two variable differential transform, **Applied Mathematics and Computation**, 106,171-179, (1999).

- [4] Chen, C.L. and Liu, Y.C., Differential transformation technique for steady nonlinear heat conduction problems, **Applied Mathematics and Computation**, 95, 155-164, (1998).
- [5] Ayaz, F., On the two-dimensional differential transform method, **Applied Mathematics and Computation**, 143(2-3), 361-374, (2003).
- [6] Ayaz, F., Applications of differential transform method to differential-algebraic equations, **Applied Mathematics and Computation**, 152(3), 649-657, (2004).
- [7] Ayaz, F., Solutions of the system of differential equations by differential transform method, **Applied Mathematics and Computation**, 147(2), 547-567, (2004).
- [8] Kangalgil, F. and Ayaz F., Solitary wave solutions for the Kdv and Mkdv equations by differential transform method, **Chaos, Solitons and Fractals**, 41(1), 464-472, (2009).
- [9] Arikoglu, A. and Ozkol, I., Solution of boundary value problems for integro differential equations by using differential transform method, **Applied Mathematics and Computation**, 168(2), 1145-1158, (2005).
- [10] Arikoglu A. and Ozkol, I., Solution of differential-difference equations by using differential transform method, **Applied Mathematics and Computation**, 181(1), 153-162, (2006).
- [11] Arikoglu, A. and Ozkol, I., Solution of fractional differential equations by using differential transform method, **Chaos, Solitons and Fractals**, 34(5), 1473-1481, (2007).
- [12] Arikoglu, A. and Ozkol, I., Solution of fractional integro-differential equations by using fractional differential transform method, **Chaos, Solitons and Fractals**, 40(2), 521-529, (2009).
- [13] Özdemir, N., and Yavuz, M., Numerical solution of fractional Black-Scholes equation by using the multivariate Padé approximation. **Acta Physica Polonica A**, 132(3), 1050-1053, (2017).
- [14] Yavuz, M., Novel solution methods for initial boundary value problems of fractional order with conformable differentiation. **An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications (IJOCTA)**, 8(1), 1-7, (2018).
- [15] Yavuz, M., and Yaşkıran, B. Approximate-analytical solutions of cable equation using conformable fractional operator. **New Trends in Mathematical Sciences (NTMSCI)**, 5(4), 209-219, (2017).
- [16] Yavuz, M., and Özdemir, N., European vanilla option pricing model of fractional order without singular kernel. **Fractal and Fractional**, 2(3), 1-11, (2018).
- [17] Yavuz, M., and Özdemir, N., A different approach to the european option pricing model with new fractional operator. **Mathematical Modelling of Natural Phenomena**, 13(1), 12, (2018).
- [18] Wazwaz, A.M., The variational iteration method for solving linear and nonlinear systems of PDEs, **Computers and Mathematics with Applications**, 54(7-8), 895-902, (2007).
- [19] Khan, M., Hussain, M. and Jafari H., Application of Laplace decomposition method to solve nonlinear coupled partial differential equations, **World Applied Sciences Journal**, 9, 13-19, (2010).
- [20] Wazwaz, A.M., **Partial Differential Equations and Solitary Waves Theory**, Higher Education Press, (2009).

- [21] Abazari, R. Solution of Riccati types matrix differential equations using matrix differential transform method, **Journal of applied Mathematics and Informatics**, 27, 1133-1143, (2009).
- [22] Al-Sawalha, M.M. and Noorani, M.S.M. Application of the differential transformation method for the solution of the hyperchaotic Rossler system, **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, 14(4), 1509-1514, (2009).
- [23] Al-Sawalha, M.M. and Noorani, M.S.M. A numeric-analytic method for approximating the chaotic Chen system, **Chaos, Solitons and Fractals**, 42(3), 1784-1791, (2009).
- [24] Borhanifar, A. and Abazari, R., Exact solutions for non-linear Schrödinger equations by differential transformation method, **Journal of Applied Mathematics and Computing**, 35(1-2), 37-51, (2009).
- [25] Abdel-Halim Hassan, I.H., Differential transformation technique for solving higher-order initial value problems, **Applied Mathematics and Computation**, 154(2), 299-311, (2004).
- [26] Hesam, S., Nazemi, A.R. and Haghbin, A., Analytical solution for the Fokker-Planck equation by differential transform method, **Scientia Iranica**, 19(4), 1140-1145, (2012).
- [27] Jang, M.J. and Chen, C.L., Analysis of the response of a strongly nonlinear damped system using a differential transformation technique, **Applied Mathematics and Computation**, 88, 137-151, (1997).
- [28] Kurnaz, A. and Oturanc G., The differential transform approximation for the system of ordinary differential wquations, **International Journal of Computer Mathematics**, 82(6), 709-719, (2005).
- [29] Odiibat, Z.M., Differential transform method for solving Volterra integral equation with separable kernels, **Mathematical and Computer Modelling**, 48(7-8), 1144-1149, (2008).
- [30] Jang, M.J., Chen, C.L. and Liu, Y.C., Two-variable differential transform for partial differential equations, **Applied Mathematics and Computation**, 121, 261-270, (2001).
- [31] Kurnaz, A., Oturanc, G. and Kiris E.M., n-variable differential transformation method for solving PDE, **International Journal of Computer Mathematics**, 82(3), 369-380, (2005).
- [32] Berwal, N., Panchal, D., and Parihar, C.L., Solving system of linear differential equations Using Haar Wavelet, **Applied Mathematics and Computational Intelligence**, 2(2), 183-193, (2013).
- [33] Gustafson, G.B., **De and linear algebra manuscripts**, Engineering Math Spring, Mathematics Department University Of Utah, (2006).
- [34] Olayiwola, M.O., Variational iteration method: a computational tool for solving coupled system of nonlinear partial differential equations, **Journal of Science and Arts**, 3(36), 243-248, (2016).

CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklığa bağlı oluşan oksitlenme özelliklerinin incelenmesi

Mediha KÖK^{1,*}, Şahin ATA¹, Zehra Deniz YAKINCI²

¹Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ

²İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Malatya

Geliş Tarihi (Received Date): 13.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.05.2018

Özet

Bu çalışmada, şekil hatırlamalı alaşım grubu içinden, üretimi ucuz ve endüstride kullanılabilirliği olan CuAl ve Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlar oksitlenme özellikleri üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu alaşımların geliştirilmesi için yüksek sıcaklıkta en çok 900 °C de ısıtım işlemi yapıldığı bilinmektedir. Bu nedenle çok sık kullanılan bu sıcaklık değerinde, alaşımların sıcaklıkla oksitlenme özelliğini bakılması önemlidir. Alaşımların hepsine TG/DTA (termogravimetrik analiz) cihazı ile oksitlenme işlemi yapılmış ve oksidasyon sabiti değerleri hesaplanmıştır. Oksidasyon sabiti en yüksek olan alaşımın Cu₈₆Al₁₂Hf₂ alaşımı, en düşük olan alaşımın Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alaşımı olduğu tespit edildi. Ayrıca SEM-EDX ile yapılan yüzey morfoloji incelemelerinde, Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alaşımları dışında diğer alaşımlarda kabuk şeklinde oksit tabaka görülürken, Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alaşımlarında topak şeklinde oksit bölgelere rastlanmıştır. Bütün alaşımlarda oksit tabakalarının olduğu x ışınları analizi sonucu da tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bakır bazlı, şekil hatırlamalı alaşım, oksidasyon, oksit faz.

Investigation of the oxidation properties of CuAl-based shape memory alloys depending on the temperature

Abstract

In this study, the oxidation properties of CuAl and Cu₈₆Al₁₂-X₂ (X = Cr, Nb, Ti, Hf) shape memory polycrystalline alloys, which are inexpensive and industrially usable, were studied from the shape memory alloy group. It is known that these alloys are heat

* Mediha KÖK, msoglu@firat.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-7404-4311>

Şahin ATA, ata23@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0003-2238-0553>

Zehra Deniz YAKINCI, deniz.yakinci@inonu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8614-1186>

treated at high temperatures up to 900 °C for the development of these alloys. For this reason, it is important to examine the oxidation properties of alloys with temperature at this frequently used temperature value. Alloys were oxidized with TG/DTA (thermogravimetric analysis) device and oxidation constant values were calculated. The alloy Cu₈₆Al₁₂Hf₂ with the highest oxidation constant was found to be the lowest alloy Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alloy. In the surface morphology studies made with SEM-EDX, except for Cu₈₈Al₁₂ and Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alloys, coat-like oxide layers were observed in other alloys, whereas Cu₈₈Al₁₂ and Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alloys were found to have oxide cluster regions. In all alloys, the x-ray analysis results of the oxide layers are also found.

Keywords: Copper based, shape memory alloy, oxidation, oxide phase.

1. Giriş

Bakır (Cu) bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar arasında, bakır-çinko (Cu-Zn), bakır-alüminyum (Cu-Al) ve bakır-kalay (Cu-Sn) alaşımlarına üçüncü bir element katılmak, alaşımların iyi şekil hatırlama etkisi göstermesini, kolay üretilmesine ve iyi ısı ve termal iletken özellik sergilemesine sebep olur. Ayrıca üçüncü element katkısı, bu tür alaşımların termal stabilitesini, kırılma dayanımını, mekaniksel elastikliğini, tane boyutunu artırarak, yüksek elastik anizotropiye sahip olarak veya tane sınırında safsızlık veya ikinci bir faz oluşturarak geliştirir. [look-mak1]. Bakır bazlı alaşımlar içinde Cu-Zn ve Cu-Al alaşımlarına az miktarda üçüncü element katkısı, dönüşüm sıcaklığı ve mikro yapıyı değiştirir [1]. Bakır bazlı alaşımlar NiTi alaşımları gibi mükemmel bir şekil hatırlama özelliğine sahip olmasa da, Fe bazlı şekil hatırlamalı alaşımlardan üstündür ve ucuz üretim maliyeti ve kolay üretime sahiptir. Buna ek olarak, Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, geniş dönüşüm sıcaklık aralığı, geniş superelastik etki ve dar histerisiz ile NiTi alaşımları yerine kullanılabilir alaşımlardır [1-4].

Metallerin oksitlenmesinden kaynaklanan kütle kazanımından faydalanarak metaller ve metal alaşımlarının oksitlenme özellikleri incelenebilir: birincisi kütle kazanımı, liner, ikincisi parabolik olarak gerçekleşir [5-8]. Kütle kazanımına bağlı, izotermal oksidasyon sabiti (K_p) aşağıdaki denklemden faydalanarak hesaplanır:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (1)$$

Liner izotermal oksidasyon sabiti hesaplamak için n=1 alınır, parabolik izotermal oksidasyon sabitini hesaplamak için n=2 alınır. $(\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin eğimi bize oksidasyon sabitini (K_p) verir. Eğimden (K_p) değerleri hesaplanır [5].

Çalışmanın amacı kapsamında, Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlara TG/DTA cihazı ile oksidasyon uygulanacaktır. Bu işlem, Cu bazlı alaşımlarda sıklıkla kullanılan ısı işlem sıcaklığı olan 900 °C de yapılacak ve alaşımın oksitlenme hızının göstergesi olan oksidasyon sabiti değerleri belirlenecektir. Daha sonra kimyasal analiz ve x ışınları yöntemiyle oksit fazları tespit edilecektir.

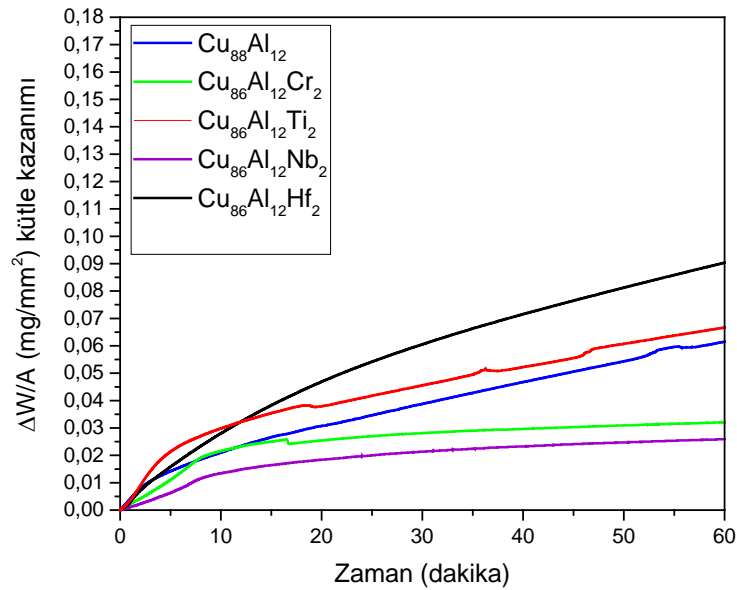
2. Deneysel

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlar, ark ergitme fırınında vakum altında üretildi (elementlerin kütlece oranlar tablo 1 de verilmiştir). Üretimde kullanılan elementler, %99.99 saflığa sahip elementlerdir. Alaşımları üretirken ergitme işlemi birkaç kez yapılarak birincil homojenlik sağlanmıştır. Alaşımların homojenliği arttırmak için ikincil bir homojenlik işlemi olarak bütün alaşımlar $900\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat bekletilmiş ve tuzlu buzlu suda soğutulularak homojenleştirme işlemi bitirilmiştir. Üretilen alaşımlara ısıl işlem uygulandığında uygulanan ısıl işlemin etkilerinin en önemlisi, yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye maruz kalmalarıdır. Bu nedenle CuAl bazlı alaşımlarda sıklıkla tercih edilen $900\text{ }^\circ\text{C}$ ısıl işlem sıcaklığında, bir saat boyunca tüm alaşımlara TG/DTA (termogravimetrik analiz cihazı) ile oksitlenme uygulanmıştır. Oksitlenme işlemi sonrasında, Alaşımların oksitlenme sabitleri, kristal yapısı, yüzeyleri üzerinde meydana gelen kimyasal kompozisyon değişimi X ışınları ve SEM-EDX ölçümleri ile belirlenmiştir.

3. Bulgular

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) şekil hatırlamalı alaşımların $900\text{ }^\circ\text{C}$ de bir saatlik oksidasyon prosedürü yapılmıştır. Oksidasyon prosedürü şu şekildedir.

- Düzgün boyutta kesilen numune TG/DTA fırınına oda sıcaklığında yerleştirilip, saf argon gazı atmosferinde yüksek ısıtma hızı olan $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$. Isıtma hızıyla $900\text{ }^\circ\text{C}$ oksidasyon sıcaklığına kadar ısıtıldı.
- Sıcaklığı $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye gelen numune için argon gazı kapatılıp, yerine 100 ml/dakika oksijen gazı 1 saat boyunca sabit sıcaklıkta verildi. Böylece numunelerin $900\text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık altında oksitlenmesi sağlandı.



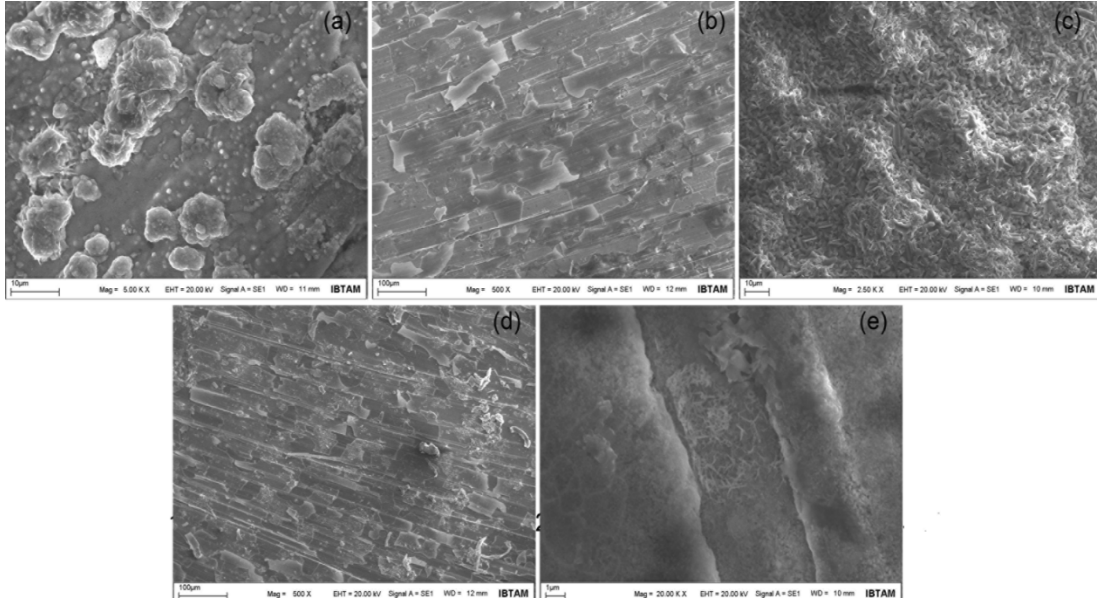
Şekil 1. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) şekil hatırlamalı alaşımlarının zamanla kütle kazanım değişimi.

Termogravimetrik analiz yapıldığı TG/DTA cihazında, oksitlenme sonrası $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımların oksijen bağlı kütle kazanım eğrileri Şekil 1 de görülmektedir.

Bu çalışmada, CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşıma katkılanırlan elementlerin hepsi geçiş metaldir. Dolayısıyla hepsinin saf gaz içermeyen ısıl işlem atmosferiyle oksit oluşturması beklenir. Kütle kazanım eğrilerinden en çok kütle kazanımına sahip alaşımın Hf katkılı alaşım olduğu görülürken, en az kütle kazanımına sahip alaşımın Nb katkılı CuAl şekil hatırlamalı alaşım olduğu görülmüştür. Kütle kazanım eğrilerinden elde edilen sonuçlarla oksitlenme hızının ölçüsü olan oksidasyon sabiti değeri denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan oksidasyon değeri Tablo 1’de açıkça görülmektedir. Korelasyon sabiti değerlerinin %90 civarı olması yapılan hesaplamaların doğru olduğu sonucunu verir [5-8].

Tablo 1. Katkısız ve katkılı CuAl alaşımlarının oksidasyon sabiti değerleri.

Alaşım	Oksidasyon Sabiti (Kp) ($\text{mg}^2/\text{mm}^4\text{s}^{-1}$)	Korelasyon Sabiti (R^2)
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$	1.12×10^{-6}	0.98
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$	2.06×10^{-7}	0.86
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$	1.21×10^{-6}	0.99
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$	1.58×10^{-7}	0.93
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$	2.41×10^{-6}	0.99

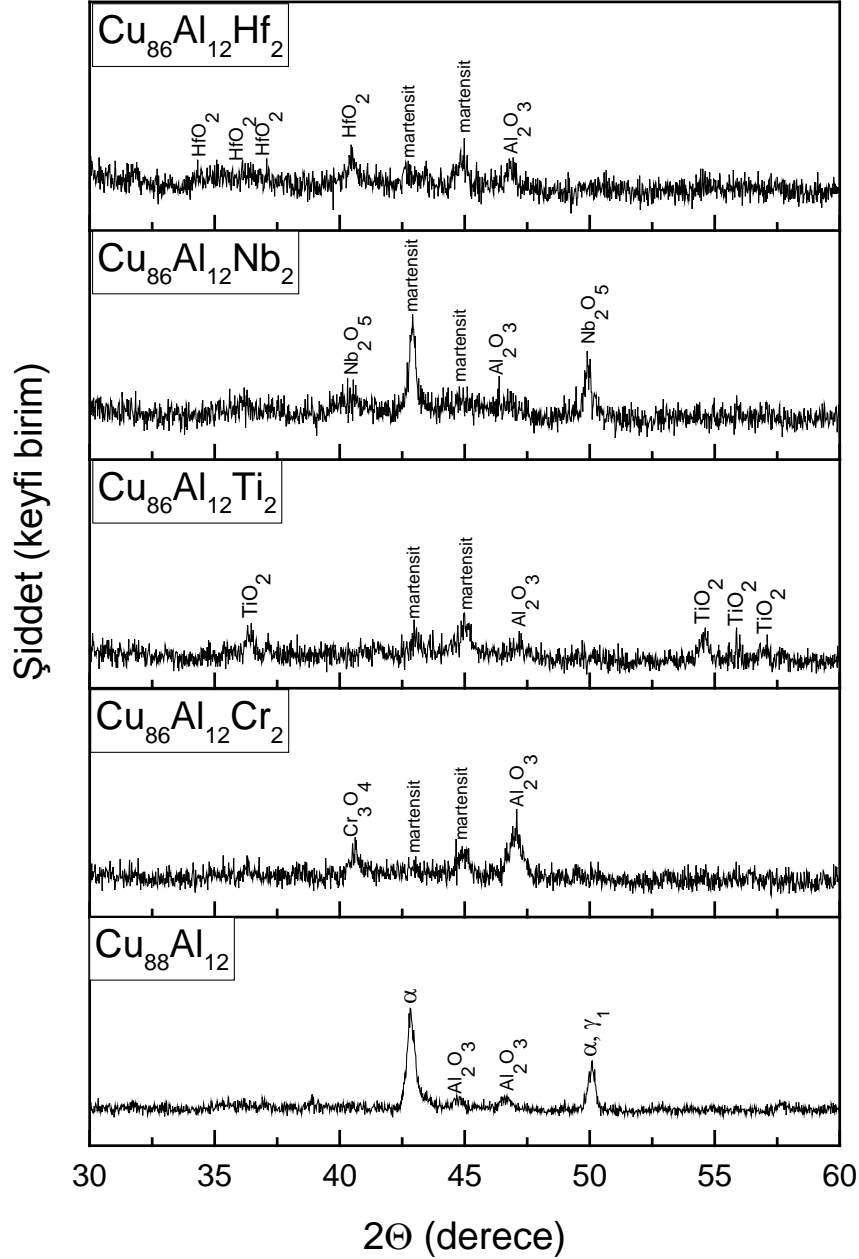


Şekil 2. Okside olmuş a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, b) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, c) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$, d) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, e) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ şekil hatırlamalı alaşımlarının yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları.

Tablo 1’ e göre, en yüksek oksidasyon sabiti değerlerine göre alaşımların büyükten küçüğe göre sıralanması şu şekildedir: $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2 > \text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2 > \text{Cu}_{88}\text{Al}_{12} > \text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2 > \text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ Bu sonuç kütle kazanım eğrisinde de açıkça görülmektedir. Alaşımlar içinde kullanılan elementlerin son yörüngelerindeki elektron konfigürasyonu şöyledir: Ti: $3d^2 4s^2$ – Cr: $4s^1 3d^5$ – Hf: $4f^{14} 5d^2 6s^2$ – Nb: $3d^{10} 4s^2 4p^6$ – Cu: $3d^{10} 4s^1$ – Al: $3s^2 3p^1$. O elementi elektron konfigürasyonu ile (O: $1s^2 2s^2 2p^4$) elektron almaya meyilli ve son yörüngesini doldurmaya karardır. Yukarıda elektron konfigürasyonları belirlenen elementlerden Hf ve Ti elementlerinin ise, d orbitallerindeki elektronları verme eğilimi yüksektir. Özellikle Hf elementinde 5. kabukta 2 elektron fazlalığı olduğu için Ti’ya göre

elektron verme olasılığının yüksek olduğunun teorik olarak ta görebiliyoruz. Bu nedenle Ti ve Hf elementleri oksijenle daha fazla reaksiyona girip oksitler oluşturmuştur ve oksidasyon hızları da diğer katkı elementlerine göre yüksektir.

Şekil 2 de $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ (% kütlece oranda) şekil hatırlamalı alaşımların TG/DTA cihazı ile 900 °C de bir saat oksitlenmesinden sonra, yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 2’de SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alaşımları kabuk şeklinde oksidasyon yüzeyleri içerirken, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarında oksit topaklar ve alaşım içine nüfuz etmiş oksit kristaller görülmektedir.



Şekil 3. Okside olmuş $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımlarının oda sıcaklığında alınmış x-ışınları difraktogramları.

Cu₈₈Al₁₂ SEM fotoğrafında görülen kabarik (topak) yüzeylerde kimyasal analiz sonuçları: %1.03 Cu, %28.39 Al ve %70.58 O elementidir. Düz bölgelerde ise; %28.15 Cu, %38.59 Al ve %33.26 O elementi. Cu₈₆Al₁₂Cr₂ alaşımının yüzeyi üzerinde iki farklı bölge vardır, birinci bölge kabuklu bölge diğer bölge kabuksuz bölgedir. Kabuklu bölgeden ve kabuksuz bölgede EDX ile kimyasal analiz yapıldığında, kabuksuz bölge elementlerin kimyasal oranı atomikçe: %75.83 Cu, %22.36 Al, %1.47 Cr elementleri, kabuklu bölge elementlerin kimyasal oranı atomikçe: %23.98 Cu, %28.10 Al, %1.43 Cr, %46.48 O elementleri. Bu sonuçlara göre kabuklu bölge Oksit bölgedir ve bu yüzey oksit tabaka olarak isimlendirilebilir. Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alaşımının yüzeyinden alınan EDX ölçüm sonuçlarına göre, %3.3 Cu, % 5.54 Al, %32.72 Ti ve %58.64 O elementi içerdiği görülmüştür. Buda atomikçe orana göre 1:2 oranında Ti:O elementinden dolayı TiO₂ fazını yüzeyde meydana geldiği sonucuna varılabilir. Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alaşımında elemental analiz yapıldığında; %7.87 Cu, %18.59 Al, %19.76 Nb ve %53.79 O elementi içermektedir. Son olarak, Cu₈₆Al₁₂Hf₂ alaşımında yapılan kimyasal analiz sonucunda, İki farklı oksit faza rastlanmıştır. (Bu SEM fotoğrafında da bellidir, iki farklı bölge vardır) Element oranları şöyledir: birinci bölgede: %2.2 Cu, %24.52 Al, %1.82 Hf, %71.46 O ve ikinci bölgede %8.86 Cu, %23.93 Al, % 19.09 Hf ve %48.12 O elementine rastlanmıştır. Bu da bize alaşım içinde hem Al₂O₃, hem de HfO₂ fazlarının olduğu gösterir.

900 °C de, oksijen atmosferinde 1 saat bekletilerek oksitlendirilmiş alaşım CuAl ve CuAl bazlı alaşım grubunun oda sıcaklığında x-ışınları ölçümü alınarak kristal yapılarında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Tüm alaşımların kristal yapı tayini literatürden faydalanarak gerçekleştirilmiştir [9-15]. Cu₈₈Al₁₂ austenit ana faz olan α ve γ' fazlarına ait piklerle birlikte Al₂O₃ fazına ait piklerde görüldü bu fazlar alaşımın yüzeyi üzerinden alınan EDX ölçüm sonuçları ile uyum içindedir. Katkılı CuAl bazlı alaşımlar da ise, ana faz olan martensit faz ve martensit fazın dışında oksit fazlara ait piklere rastlanmıştır. Bütün alaşımlarda ortak olan fazlar Al₂O₃ oksit fazıdır. Bunun dışında içerdikleri elementlere göre oksit fazlar da mevcuttur.

4. Sonuç ve tartışma

Oksidasyona uğrayan CuAl bazlı alaşımlar arasında, en çok kütle kazanımı olan, yani oksitlenen alaşımın Cu₈₆Al₁₂Hf₂ alaşımı olduğu, en az oksitlenen alaşımın ise Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alaşımı olduğu tespit edildi. Bunun sebebi, alaşım içindeki katkı elementlerinin elektronik konfigürasyonu olduğu söylenebilir. Hf elementi, Nb elementine göre oksijenle bağ oluşturmaya daha meyillidir. Okside olmuş alaşımların yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları ve bu fotoğraflara bağlı EDX ölçümleri alındığında, oksitlenme ile bazı alaşımlarda oksit kabuklar, bazı alaşımlarda topak şeklinde oksit fazlara rastlandı. Oksitlenen alaşımların x-ışınları ölçümleri alındığında hem oksit fazlara ait piklere hemde austenit ve martensit faza ait piklere rastlanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından FF.16.43 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar

[1] Gustmann, T., dos Santos, J.M., Gargarella, P., Kühn, U., Van Humbeeck, J. ve

- Pauly, S., Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting, **Shape Memory and Superelasticity**, 3, 1, 24-36, (2017).
- [2] Stipcich, M., ve Romero R., β -Phase thermal degradation in Zr-added Cu–Zn–Al shape memory alloy, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 129, 1, 201-207, (2017).
- [3] Alaneme, K.K. ve Eloho A.O., Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options—a review of copper and iron based shape memory metallic systems, **International Journal of Engineering Science Technology**, 19, 3, 1582-1592, (2016).
- [4] Asanović, V. ve Kemal D., The mechanical behavior and shape memory recovery of Cu-Zn-Al alloys, **Metalurgija**, 13, 1, 59-64, (2007).
- [5] Kök, M., Pirge, G. ve Aydoğdu, Y., Isothermal oxidation study on NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy at 600-1000 °C, **Applied Surface Science**, 268, 136-140, (2013).
- [6] Dağdelen, F. ve Ercan, E., The surface oxidation behavior of Ni-45.16%Ti shape memory alloys at different temperatures, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 115, 561-565, (2014).
- [7] Kök, M. ve Yildiz, K., Oxidation parameters determination of Cu-Al-Ni-Fe shape-memory alloy at high temperatures, **Applied Physics A**, 116, 2045-2050, (2014).
- [8] Kök M., Aydoğdu Y., Dağdelen F. ve Ateş G., Improving of the surface properties of NiTiCu shape memory alloy by oxidation, **Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 6, 1, 1-5, (2017).
- [9] Braga, T.P., Essayem, N. ve Valentini, A. Non-crystalline copper oxide highly dispersed on mesoporous alumina: synthesis, characterization and catalytic activity in glycerol conversion to acetol, **Química Nova**, 39, 6, 691-696, (2016).
- [10] Anđić, Z., Vujović, A., Tasić, M., Korać, M. ve Kamberovic, Z., Synthesis and Characterization of Dispersion Reinforced Sintered System Based on Ultra Fine and Nanocomposite Cu-Al₂O₃ Powders. **In Nanocrystal**, InTech. (2011).
- [11] Eliziário, S.A., Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C., Pizani, P.S., Varela, J.A., Espinosa, J.W.M. ve Longo, E., Morphology and Photoluminescence of HfO₂ Obtained by Microwave-Hydrothermal. **Nanoscale research letters**, 4, 11, 1371, (2009).
- [12] Raza, M.A., Kanwal, Z., Riaz, S. ve Naseem, S., Antibacterial performance of chromium nanoparticles against Escherichia coli, and Pseudomonas aeruginosa. **In World Congress on Advances in Civil, Environmental and Materials Research (ACEM'16)**. (2016, August).
- [13] De Lazzari, C.P., Simões, D.G. ve Capocchi, J.D.T., Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing, **Materials Research**, 10, 2, 215-218, (2007).
- [14] de Sousa, R.R., Sato, P.S., Viana, B.C., Alves Jr, C., Nishimoto, A. ve Nascente, P.A., Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 33, 4, 041502 (2015).
- [15] Khan, M.M., Kalathil, S., Lee, J.T. ve Cho, M.H., Enhancement in the photocatalytic activity of Au@ TiO₂ nanocomposites by pretreatment of TiO₂ with UV light. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 33, 5, 1753-1758, (2012).

Edremit Körfezi (Kuzey Ege Denizi, Türkiye)'nden avlanan *Trachurus trachurus* (L., 1758)'un bazı üreme özellikleri[‡]

Gülçin ULUNEHİR AYDIN*, Zeliha ERDOĞAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 02.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.04.2018

Özet

Bu çalışmada, Kuzey Ege Denizi, Edremit Körfezi'nden Ekim 2008-Ekim 2009 tarihleri arasında, *Trachurus trachurus* (Linnaeus, 1758) cinsiyet oranı, gonadosomatik indeksi, yumurtlama mevsimi, ilk eşeyssel olgunluk boyu ve fekonditesi incelenmiştir. Toplam 829 adet *T. trachurus* bireyi aylık olarak örneklenmiştir. *T. trachurus*'un 1-4 yaş grupları arasındaki bireylerin %55.73'ünü dişiler, %44.23'ünü erkek bireyler oluşturmuştur. *Trachurus trachurus* (L., 1758)'un üreme döneminin Nisan- Ağustos ayları arasında olduğu belirlenmiştir. İlk üreme boyu dişi bireyler için 13 cm olarak saptanmıştır. Türün mutlak yumurta verimliliği-toplam boy, mutlak yumurta verimliliği-toplam ağırlık sırasıyla $F = 1.672 \times TL^{3.311}$, $F = 491.91TW + 1306.6$ olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma *Trachurus trachurus*'un Türkiye sularında bazı üreme özelliklerine ilişkin ilk verileri içermektedir.

Anahtar kelimeler: *Trachurus trachurus*, üreme özellikleri, Edremit Körfezi.

* Gülçin ULUNEHİR AYDIN, g.ulunehir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0972-3507>
Zeliha ERDOĞAN, zaka@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-5725-4402>

[‡] Bu çalışma Gülçin ULUNEHİR AYDIN'ın "Kuzey Ege Denizi, Edremit Körfezi'nde yaşayan *Trachurus trachurus* (Linnaeus, 1758) ve *Trachurus mediterraneus* (Steindachner, 1868) popülasyonlarının biyolojik özelliklerinin araştırılması" başlıklı doktora tezinin bir bölümünü içermektedir.

Some reproductive characteristics of *Trachurus trachurus*, (Linnaeus, 1758) from Edremit Bay (Northern Aegean Sea, Turkey)

Abstract

In this study sex ratio, gonadosomatic index, spawning season, length at first sexual maturity and fecundity was investigated of Trachurus trachurus (Linnaeus, 1758) which caught in the Northern Aegean Sea between October 2008 and October 2009. A total of 829 specimens of T. trachurus was sampled monthly. The percentage of female was 55.73%, male 44.23 % of T. trachurus which ranged between ages 1-4. The spawning period of Trachurus trachurus (Linnaeus, 1758), occurred between April and August. First sexual maturity length was 13 cm for female. Absolute fecundity- total length and absolute fecundity- total weight relationships were estimated as $F = 1.672 \times TL^{3.311}$, $F = 491.91TW + 1306.6$, respectively. This study includes first data on some reproductive characteristics of Trachurus trachurus (Linnaeus, 1758) for Turkish waters.

Keywords: *Trachurus trachurus, reproductive characteristics, Edremit Bay.*

1. Giriş

Bir balık türünün üreme zamanı ve süresi, ilk üreme boyu, yumurta verimliliği ve cinsiyet oranı gibi üreme özelliklerinin belirlenmesi, balığın popülasyon dinamiği hakkında daha çok bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Bu da stoğun korunması ve sürdürülebilirliği açısından oldukça önemlidir [1,2].

T. trachurus, Türkiye’de ekonomik öneme sahip olup, Edremit Körfezi’nde yıl boyunca avlanmaktadır. Genellikle, sezonluk olarak sığ ve derin bölgeler arasında göç eder ve sürü oluşturarak, 500 m’den daha derinlere inebilirler [3]. Dünya denizlerinde Akdeniz ve Kuzey Doğu Atlantik’te Norveç’te, Güney Afrika’da Maputo kıyıları çevresinde dağılım gösterir [4].

Balıklarda üreme biyolojisi çalışmaları, balıkçılık kaynaklarının yönetim stratejilerinin belirlenmesi ve daha iyi korunması açısından oldukça önemlidir. *T. trachurus*’un üreme özellikleri üzerine Gail [5], ilk eşeyssel olgunluk yaş ve boyu; Macer [6], üreme biyolojisi; Arruda [7], popülasyonun olgunluk döngüsü; Eltnik ve Vingerhead [8], fekonditesi; Abaunza vd. [9], eşeyssel olgunluk, ilk üreme boyu ve gonad gelişimi; Karlou Riga ve Economidis [10], yumurtlaması ve fekonditesi; Coombs vd. [11], larva ve yumurtalarının dağılımlarındaki mevsimsel ve genetiksel değişimleri; Abaunza vd., [12], gonadosomatik indeksini, fekonditesini ve ilk üreme boyunu; Van Damme vd., [13], fekonditesi gibi yabancı araştırmacılar tarafından yapılan bir çok çalışma olmasına karşın, bu konu ile ilgili Türkiye’deki çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu çalışmalarda; Artüz [14], yumurta ve larvalarının büyüme safhalarını; Kalaycı [15], üreme özellikleri ve popülasyon parametrelerini; Aydın ve Karadurmuş [16], yaş, büyüme, boy-ağırlık dağılımları ve üreme durumunu incelemişlerdir.

Bu çalışmada, *T. trachurus* (karagöz istavrit) türünün, eşey oranı, ilk olgunluk boyu, fekondite ve yumurtlama dönemini içeren üreme özellikleri hakkında bilgi sağlanarak, balıkçılık yönetimine, stoğun korunmasına yönelik zaman ve boy yasaklarına temel oluşturabilecek bilgilerin sunulması ve sonraki çalışmalara kaynak teşkil etmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve method

2.1 Çalışma alanı ve balıkların örneklenmesi

Edremit Körfezi, Kuzey Ege Denizi'nin en büyük körfezlerinden birisidir. Körfeze ait en dar yer 34 km, en geniş yer 45 km olup, 39° 17' 00" N - 26° 34' 00" E ve 39° 35' 12" N - 26° 34' 00" E koordinatları içinde kalan çalışma alanımız, doğudan batıya 34.5 km, kuzeyden güneye 25.5 km uzunluğundadır [17]. Edremit Körfezi Kuzey Ege Denizi'nde iki akıntının karşılaştığı bir bölge de bulunan planktonca zengin bir alandır. Dip sahalarının trol avcılığına uygun bulunması ve bölgenin zaman zaman Karadeniz'den gelen besince zengin sularla beslenmesi, bölgede zengin balık topluluğunun yerleşmesini sağlamaktadır [18].

T. trachurus'a ait örnekler Ekim 2008-Ekim 2009 tarihleri arasında, gırgır tekneleri ile avcılık yapan balıkçılardan aylık olarak rastgele örnekleme ile alınarak, bireylerin temsil etmeleri sağlanmıştır. Soğuk muhafaza koşullarında laboratuvara getirilen örneklerin toplam boy, toplam ağırlık ve gonad ağırlığı ölçümleri ile gonadların olgunluk safhalarına ilişkin incelemeler ve yaş tayinleri yapılmıştır. Balıkların boyları ± 1 mm, vücut ağırlıkları ± 0.01 g, gonad ağırlıkları ise ± 0.0001 g hassasiyette belirlenmiştir.

2.2 Cinsiyet tayini ve ilk üreme boyu

Eşey tayini, gonadlardan yapılmıştır. Eşeyssel olgunluğa erişmemiş balıklarda gonadlar küçük, gelişmemiş ve şeffaf renktedir [19]. Türlerin üreme aktivitelerinin belirlenmesi amacı ile dişi bireylerin ovaryum gelişimleri aşağıdaki kriterler esas alınarak 5 safhada incelenmiştir.

SAFHA I Olgunlaşmamış ovaryum: Bu dönemde her iki eşeyin sadece genç bireylerinde rastlanabilir ve çıplak gözle eşey ayrımı yapmak olası değildir. Gonad, vücut boşluğunun sadece $\frac{1}{3}$ ' lük kısmını kapsar. Dişilerin ovaryumları ince ve tüp şeklinde olup saydamdır.

SAFHA II Olgunlaşmaya başlamış ovaryum: gonadlar vücut boşluğunun $\frac{1}{2}$ ' sinden daha azını doldurur. Dişilerin ovaryumları pembemsi olup saydamdır.

SAFHA III Olgunlaşan ovaryum: Ovaryumlar vücut boşluğunun $\frac{2}{3}$ 'ünü kapsar. Çıplak gözle eşeyleri birbirinden ayırmak olasıdır. Ovaryumlar pembemsi sarı renkte ve taneli görünümlüdür.

SAFHA IV Olgun ovaryum: Ovaryum vücut boşluğunun $\frac{2}{3}$ 'sinden daha fazla yer kaplar. Ovaryumlar turuncu ya da pembe renkli olup gelişmiş kan damarlarıyla çevrilmiştir. Büyük, saydam ve olgun yumurtalar bulunur.

SAFHA V Boşalmış ovaryum: Yumurtalar bırakıldıktan sonra ovaryumlar IV'üncü dönemle II'inci dönem arasında değişen durum arz ederler. Ovaryum ve vücut boşluğunun 1/3'ünden daha azını kapsayacak şekilde küçülmüştür. Ovaryumda birbirine yapışmış koyu renkli olgun yumurtalara rastlamak olasıdır. Koyu renkli ya da saydam ve sarkık görünüşlüdür [20].

İlk üreme boyu, popülasyonun %50'sinin olgunlaştığı boy olarak kabul edilmiş, [21, 22] ve Log-Log modelden yararlanılarak hesaplanmıştır:

$$r(L) = \exp(-\exp(a + b \times L)) \quad (1)$$

$$r(50) = \frac{-\log_e(-\log_e(0.5)) - a}{b} \quad (2)$$

Formüllerde L balık boyunu, $r(L)$ L boydaki bireyler için olgunluk yüzdesini, a kesim, b eğim, $r(50)$ ise % 50 olgunluk boyunu temsil etmektedir. Analiz programı olarak L50 Sürüm:1.0.0 bilgisayar programı kullanılmıştır [23].

2.3 Gonadosomatik indeks (GSI)

Türlerin yumurtlama dönemi ve eşeyssel olgunluk süreci ile ilgili temel parametre olan gonadosomatik indeksin hesaplamasında Avşar, 2005 [20]'in önerdiği eşitlik kullanılmıştır.

$$GSI = \frac{\text{Gonad ağırlığı}}{\text{Gonadsız vücut ağırlığı}} \times 100 \quad (3)$$

2.4 Mutlak yumurta verimliliği (fekondite)

T. trachurus gibi kısmi yumurtlayan balıklarda yumurtlama olayı tek batında gerçekleşmeyip, porsiyonlar şeklinde olmaktadır. Bu nedenle, üreme mevsimi boyunca balıkların yumurtalıklarında değişik büyüklüklerde yumurtalara rastlamak olasıdır. Yumurta bırakan dişinin, üremenin en fazla olduğu dönemde aktif olarak ovaryumunda, miktarı değişen, hemen her çapta yumurta bulunabilir. Su alarak şişen şeffaf, olgun yumurtalar, belli bir büyüklüğe ulaştığında, belirli aralıklarla dışarıya atılır. Bu balığın dönem dönem yumurta bıraktığının da bir göstergesidir [24, 25].

Bireysel ya da mutlak yumurta verimi, belirli bir zamanda belirli bir büyüklükteki balığın ovaryumundaki toplam yumurta sayısıdır. Mutlak yumurta verimliliğini saptamak için üreme mevsiminde olgunlaşmış ve yumurtalarını dökmemiş olan dişi bireylerin dördüncü gonad safhasındaki ovaryumları kullanılmıştır. Yumurta verimliliği gonadın ön, orta ve arka kısmından alınan gonad örneklerindeki yumurtalar, Bagenal [19]'in önerdiği gravimetrik yöntemle stereo mikroskopta sayılarak yapılmış ve ortalama yumurta sayısı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır [20];

$$F = n \times \left(\frac{G}{g} \right) \quad (4)$$

Burada; F= yumurta verimliliği; G= gonad ağırlığını (g); g=alt örneğin ağırlığını (g); n=alt örnekteki yumurta sayısı (adet)'dir.

Balıklarda türden türe değişim göstermekle birlikte, fekondite ile boy arasında, genel olarak ($y=a*x^b$) şeklinde üssel bir ilişki mevcuttur. Fekondite ile ağırlık arasında ise genellikle doğrusal ($y=a+bx$) bir ilişki vardır. Yani balığın fekonditesi, ağırlık ve yaş arttıkça, düzenli bir şekilde artış göstermektedir [26]. Araştırmada fekondite- toplam boy ve fekondite-gonadsız balık ağırlığı için aşağıda verilen formüller kullanılmıştır [26, 27].

$$F = a L^b \quad (5)$$

$$F = a+b(W-GW) \quad (6)$$

Burada; F: Toplam yumurta sayısı, L: Toplam balık boyu (cm), GW=Gonad ağırlığı (g)'dir.

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Dişi:erkek oranı

Ekim 2008-Ekim 2009 döneminde örneklenen 829 adet *T. trachurus* balığında eşey oranı hesaplanmıştır. İncelenen balıklarda yapılan eşey tayinleri sonucunda, popülasyonun (N=829) toplam miktarının %55.73'ünü 462 birey ile dişilerin, %44.23'nü 367 birey ile erkeklerin oluşturduğu belirlenmiştir. Dişilerin erkeklere oranı 1.25:1 olarak hesaplanmıştır. Eşey oranları arasındaki fark, istatistiksel olarak önemli değildir. (khi-kare test, $P>0.05$). Diğer araştırmacılar tarafından saptanan dişi:erkek oranları Tablo 1'de verilmiştir. Bu çalışmadaki sonuçlar, Çanakkale Boğazı [28] popülasyonu ile aynı iken, diğer bölgelerdeki sonuçlardan farklılık göstermiştir.

Tablo 1. *Trachurus trachurus*'un diğer araştırmacılar tarafından bildirilen dişi:erkek oranları.

Araştırmacı	Bölge	D:E
Akyol, [29]	Ege Denizi	1.71:1
Yücel vd., [30]	Karadeniz	0.69:1
Güroy vd., [28]	Çanakkale Boğazı	1.25:1
Samsun vd., [31]	Karadeniz	1.09:1
Santic vd., [32]	Adriyatik Denizi	1.07:1
Aydın vd., [16]	Karadeniz	1.02:1
Kerkich vd., [33]	Akdeniz	0.60:1
Erdoğan vd., [34]	Kuzey Ege Denizi	0.66:1
Erdoğan vd., [34]	Ege Denizi	0.78:1
Erdoğan vd., [34]	Marmara Denizi	0.38:1
Erdoğan vd., [34]	Karadeniz	0.66:1
Bu çalışmada	Kuzey Ege Denizi	1.25:1

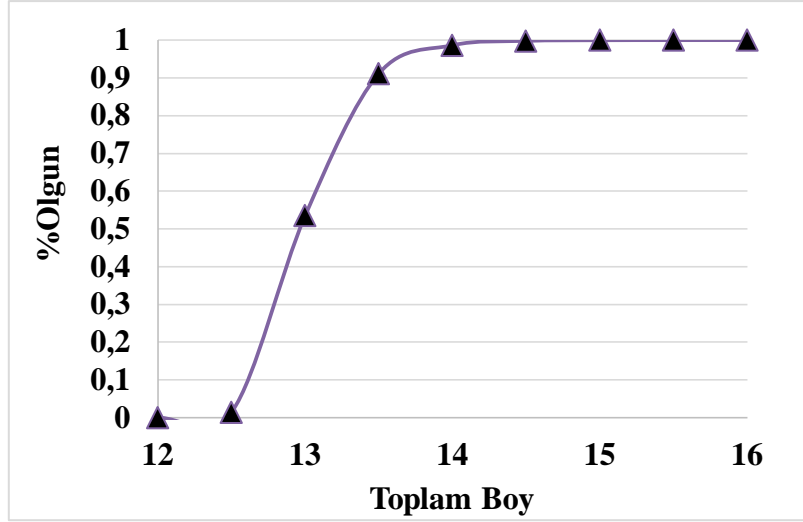
Balıklarda eşey oranı, genellikle 1:1 oranına yakın bulunmakla birlikte; bu oran türden türe, aynı türün bir popülasyonundan diğerine, hatta aynı popülasyonda yıldan yıla farklılık göstermektedir [35]. Erdoğan vd. [34] tarafından yapılan çalışmada, *T. trachurus*'un Türkiye denizlerindeki farklı popülasyonlarında eşey oranlarının farklılık gösterdiği kaydedilmiştir.

3.2 İlk üreme boyu

Bir popülasyondaki bireylerin çoğunluğunun eşeysel olgunluğa ulaştığı yani ilk defa üredikleri bu dönemdeki boy uzunluğu "ilk üreme boyu" olarak tanımlanmaktadır. *T. trachurus* popülasyonunun ilk eşeysel olgunluk boyu 13 cm (2 yaş) olarak

hesaplanmıştır. Dişi bireylere ait ilk üreme boyu Şekil 1’de verilmiştir. Bu çalışma ve farklı habitatlardaki üreme boyuna ilişkin değerler Tablo 2’de verilmiştir. Buna göre, ilk üreme boyu, Kalaycı [15]’nin Karadeniz’deki değeri ile benzerlik göstermektedir.

Balıklar ilk üreme boyu açısından geniş bir varyasyona sahip olup, yaş, büyüklük, cinsiyet, türler hatta aynı türe ait popülasyonlar arasında bile önemli farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle türlerin ilk eşeyssel boyunun belirlenmesi avcılık politikalarının düzenlenmesi ile stokların yönetimi ve korunması bakımından oldukça önemlidir [36].



Şekil 1. Dişi bireyler için ilk olgunluk boyu.

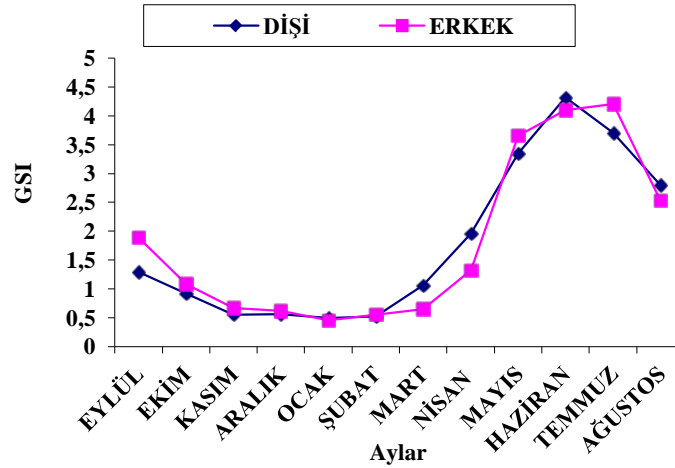
Tablo 2. *T. trachurus* popülasyonunun ilk olgunluk boy değerleri.

Araştırmacı	Bölge	İlk olgunluk boyu
Sedlets kaya, [45]	Kuzey Afrika	16-23
Lozano Cabo, [46]	İspanya'nın Kuzey Batısı	20.1
Planas ve Vives, [47]	Katalonya (Kuzeybatı Akdeniz)	16
Gail, [5]	Kuzey Afrika	15
Sahrhage, [48]	Kuzey Denizi	18-19
Macer, [6]	Kuzey Denizi ve İngiliz Kanalı	20-24
Arruda, [49] [6]	Portekiz'in Batı Kıyıları	21-24
Arruda, [49] [6]	Portekiz'in Güney Kıyıları	16-19
Kerstan, [26]	Iris ve Celtic Denizi	22.3 D 25.4 E
Lucio ve Martin, [50]	Biscay Körfezi	20.1 D 20.6 E
Borges ve Gordo, [25]	Portekiz Kıyıları	22.5
Abaunza vd., [9]	İspanya'nın Kuzey Batısı	20.9 D 21.9 E
Karlou-Riga ve Economidis, [10]	Ege Denizi	22
Ragonese vd., [51]	Ege Denizi	17.1
Ragonese vd., [51]	İspanya Kıyıları	19.9
Ragonese vd., [51]	Lion Körfezi	33.2
Abaunza vd., [12]	Kuzey Batı Atlantik	16-25
Kalaycı, [15]	Karadeniz	12.4 D 13 E
Bu çalışmada	Kuzey Ege Denizi	13

Eşeyssel olgunluk boyu, genellikle dişiler için hesaplanmakta olup, deniz balık stoklarında, seçici balıkçılık baskısının göstergesi olarak kullanıldığı belirtilmektedir. [37]. Balıklarda, ilk eşeyssel olgunluk boyu, güçlü bir evrimsel seçim baskısı altındadır. Yoğun balıkçılıktan kaynaklanan bu baskının, balıkların daha küçük boylarda olgunlaşması yönünde evrimsel değişimlere neden olduğunu gösteren birçok çalışma bulunmaktadır [38- 44]. İlk üreme boyunu etkileyen diğer bir faktör de, popülasyonun içinde bulunduğu ekolojik koşullardır. Ancak, bu koşullardan çevresel sıcaklık ve ortamdaki besinin varlığı daha belirleyicidir [35]. Bu çalışmadaki ilk üreme boyu değeri diğer çalışma sonuçlarının büyük çoğunluğuyla farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, o bölgelerdeki balıkçılık yönetimi ile örnekleme alanındaki biyotik ve abiyotik koşullardaki farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

3.3 Gonadosomatik indeks (GSI)

GSI, balıklarda gonat gelişimi ve üreme döneminin belirlenmesinde kullanılan başlıca parametrelerden biridir. Yapılan çalışmada *T. trachurus* bireylerinde, GSI değerleri aylara göre incelendiğinde, dişi bireylerde en yüksek değerler sırasıyla Haziran 4.321 ile Temmuz 3.703 olarak bulunmuştur. Sonraki aylarda düşerek devam etmiş Ocak'ta 0.497 ve Şubat'ta 0.519'a ulaşmıştır. Bununla beraber erkek bireylerin en yüksek Haziran ve Temmuz aylarında 4.433 ve 4.207, en düşük ise Ocak 0.457 ve Şubat 0.548 aylarında tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerlere göre gonad gelişiminin, dişi ve erkek bireylerde Nisan-Ağustos aylarında artış gösterdiği ve Haziran ayında en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. *T. trachurus* dişi ve erkek bireylerinde GSI değerlerinin aylara göre değişimi.

Bu değerler sonucunda türün üreme döneminin Nisan-Ağustos arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki üreme dönemi ile ve bundan önceki çalışmalarda saptanan üreme dönemlerinin karşılaştırılması Tablo 3'de verilmiş olup belirlemiş olduğumuz üreme döneminin, diğer araştırmacıların sonuçları ile büyük oranda benzer olup, bazı çalışmalardan ise farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Her balık türü, farklı ekolojik koşullar altında geliştiğinden, anatomik, gelişimsel, davranışsal, fizyolojik ve enerji adaptasyonlar dahil olmak üzere özel bir üreme stratejisine ve üreme dönemine sahiptir. Bu nedenle, aynı türün farklı popülasyonlarında, ekolojik ve iklim şartlarındaki farklılıklardan dolayı, üreme dönemi başlangıç ve bitiş zamanları da farklılık gösterebilir [35].

Tablo 3. *T. trachurus* çeşitli çalışmalarda belirlenen üreme dönemleri.

	Bölge	Üreme zamanı
Wheeler, [53]	Doğu Akdeniz	Mayıs -Ağustos
Geldiay, [54]	Ege Denizi	Mayıs -Ağustos
Arruda, [6]	Portekiz Kıyıları	Nisan -Ağustos
Allegria, [55]	Adriyatik Denizi	Nisan- Mayıs
Allegria, [56]	Adriyatik Denizi	Nisan -Ağustos
Karlou-Riga ve Economidis, [10]	Ege Denizi	Nisan -Temmuz
Şahin vd., [57]	Karadeniz	Haziran- Ağustos
Genç vd., [58]	Karadeniz	Temmuz-Eylül
Jardas vd., [59]	Adriyatik Denizi	Temmuz-Eylül
Kalaycı, [15]	Karadeniz	Mayıs -Ağustos
Güroy vd., [28]	Çanakkale Boğazı	Nisan -Ağustos
Aydın ve Karadurmuş, [16]	Karadeniz	Nisan -Ağustos
Bu çalışmada	Kuzey Ege Denizi	Nisan -Ağustos

3.4 Mutlak yumurta verimliliği (fekondite)

Yumurta verimliliği (fekondite), balıklarda üreme biyolojisinin en önemli bileşenlerinden biri olup, balık stoklarının değerlendirilmesinde oldukça önemlidir. Özellikle, yıllık fekonditenin tahmininin zor olduğu kısmi yumurtlama yapan türlerde mutlak yumurta verimliliğinin hesaplanması daha önemlidir.

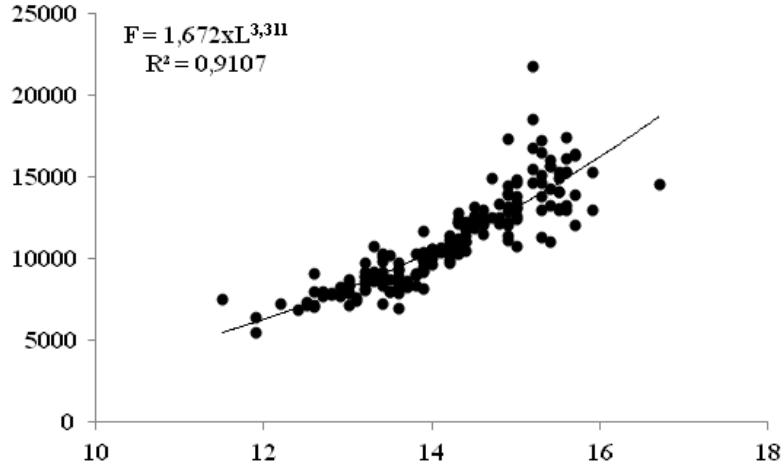
Bu amaçla, ovaryumları incelenen 186 *T. trachurus* bireyinin boyları 11.5-16.7 cm, ağırlıkları ise 18.64-40.55 g aralığındadır. Minimum ve maksimum boya sahip bireylerin ovaryumlarında sırasıyla 7534 ve 14609 yumurta olduğu belirlenmiştir. Ortalama boy ve ağırlığın, 14.18±0.151 cm ve 25.30±0.923 g olduğu, ortalama yumurta sayısının ise 11139 olduğu tespit edilmiştir. Ortalama boya karşılık gelen yumurta sayısı 777 yumurta/cm, ortalama ağırlığa karşılık gelen yumurta sayısı ise 439 yumurta/g olarak hesaplanmıştır. Birim boya karşılık gelen yumurta verimi 458-1435 yumurta/cm; birim ağırlığa karşılık gelen yumurta verimi de 270-813 yumurta/g olarak hesaplanmıştır. Farklı çalışmalarda saptanan gram başına düşen mutlak fekondite değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. *T. trachurus*’un, bireyin gram başında düşen yumurta sayıları.

Araştırmacı	Bölge	<i>T. trachurus</i>
Elnik ve Vingerhead, [8]	Hollanda	1478 yum./g
Karlou-Riga ve Economidis, [10]	Sarakinos Körfezi	3280 yum./g
Abaunza vd., [12]	Sarakinos Körfezi	1040-3280 yum./g
Abaunza vd., [12]	Kuzey Batı Atlantik	172-209 yum./g
Van Damme vd., [13]	İspanya	176-725 yum./g
Van Damme vd., [13]	İrlanda-Hollanda-Norveç	672-1152 yum./g
Kalaycı, [15]	Karadeniz	927 yum./g
Bu çalışmada	Kuzey Ege Denizi	439 yumurta /g

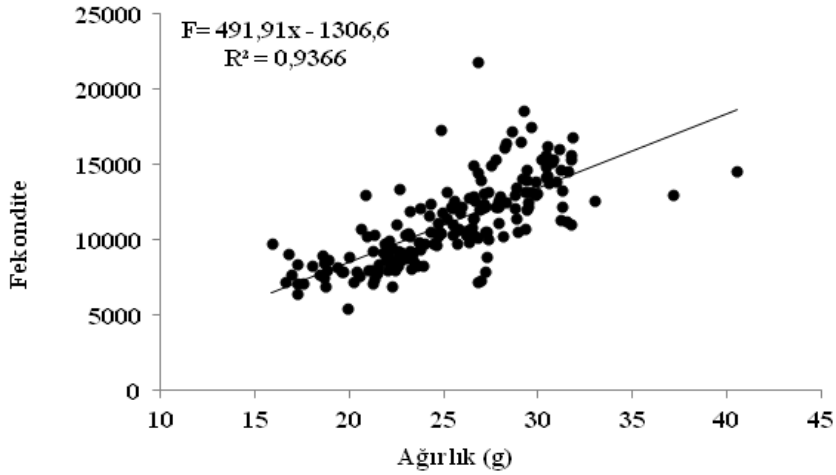
T. trachurus populasyonunda,

Mutlak yumurta verimliliği - toplam boy ilişkisi, $F= 1.672 \times TL^{3.311}$ (Şekil 3);



Şekil 3 Dişi *T. trachurus* bireylerinin fekondite-boy ilişkisi.

Mutlak yumurta verimliliği-ağırlık ilişkisi; $F = 1306.6 + 491.91xW$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Dişi *T. trachurus* bireylerinin fekondite-gonadsız ağırlık ilişkisi.

Balıklarda fekondite-boy arasındaki ilişki türden türe değişim gösterebilmektedir. Eşitlikteki b değeri genel olarak 3'e yakındır. Bu çalışmada b değeri 3'e yakın olarak bulunmuştur. Fekondite ile ağırlık arasında ise genellikle doğrusal bir ilişki vardır. Ağırlık arttıkça balığın fekonditesi de düzenli bir artış göstermiştir. Dişi bir balığın yumurta verimliliği tür ve büyüklüğe bağlı olarak değişiklik göstermekle beraber, aynı tür bireyleri arasında da değişiklik gösterebilmektedir [52]. Bununla beraber yumurta verimliliği, balıkların tükettiği besinlerin kalitesine ve miktarına bağlı olarak da değişebilir. Aynı zamanda, tüketilen besin miktarı arttıkça yumurta verimliliği doğru orantılı olarak artmaktadır [20].

4. Sonuçlar

Bir balık popülasyonunun devamlılığı, üreme biyolojisinin doğru bir biçimde belirlenerek, en az bir kez üreme şansı verilmesine bağlıdır. Bu çalışmada belirlenen,

ilk üreme boyu göz önüne alınarak, *T. trachurus* için en küçük avlama boyunun 14 cm olması gerektiği önerilebilir. GSI değerlerinin bahar aylarından itibaren artmaya başlaması ve Nisan-Ağustos ayları arasında da yumurtalarını bırakması dikkate alındığında, türe özgü avlanma yasağı dönemlerinin bu veriler ışığında belirlenmesinin, stokların korunması açısından daha doğru olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, öncelikli olarak, mevcut balıkçılık yönetimine ilişkin stratejilerin tekrar gözden geçirilerek, yeni stratejik önlemler alınması, seçici trol av araçlarının geliştirilmesi ve alınan önlemlerin uygulamaya konularak devamlılığın sağlanması gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Murua, H., Kraus, G., Saborido-Rey, F., Witthames, P.R., Thorsen, A. and Junguera, S., Procedures to estimate fecundity of marine fish species in relation to their reproductive strategy. **Journal of Northwest Atlantic Fishery Science**, 33, 33-54, (2003).
- [2] Muchlisin, Z.A., A general overview on some aspect of fish reproduction. **Aceh International Journal Science and Technology**, 3,1, 43-52, (2014).
- [3] Golani, D., Massuti, E., Orsi-Relini, L. and Quingnard, J.P., CIESM Atlas of Exotic Fishes in the Mediterranean, <http://www.ciesm.org/atlas/appendix1.html>. (2006).
- [4] Smith-Vaniz, W.F., Carangidae. p. 815-844. In: Whitehead, P.J.P., Bauchot, M.-L., Hureau, J.-C., Nielsen J. and Tortonese E. (eds.) Fishes of the north-eastern Atlantic and the Mediterranean. UNESCO, Paris. vol. 2. (1986).
- [5] Gail, R., État sexuel et croissance du saurel des côtes Atlantiques du Maroc (*Trachurus trachurus* L.). **Annual Biologia C.I.E.M.** 8, 90-91, (1954).
- [6] Macer, C.T., The reproductive biology of the hors mackerel *Trachurus trachurus* (L.) The North Sea and English Chan. **Journal Fisheries Biology**, 6, 415-438, (1974).
- [7] Arruda, L.M., Sexual maturation and growth of *Trachurus trachurus* (L.) along the Portuguese coast. *Inv. Pesq.*, 48,3, 419-430, (1984).
- [8] Eltink, A. and Vingerhoed, B., The total fecundity of western horse mackerel (*Trachurus trachurus* L.). Netherlands, *Ices C.M. H:44*, **Pelagic Fish committee**, (1989).
- [9] Abaunza, P., Farina, A.C. and Carrera, P., Geographic variations in sexual maturity of the horse mackerel, *Trachurus trachurus*. The Galician and Cantabrian shelf. *Scientia Marina*, 59, 3-4, 211-222, (1995).
- [10] Karlou-Riga, C. and Economidis, P. S., Spawning frequency and batch fecundity of horse mackarel, *Trachurus trachurus* (L.), in the Gulf of Sarokinis (Greece). **Fisheries Research**, 32, 157-171, (1997).
- [11] Coombs, S.H., Morgans, D. and Hallidoy, N.C., Seasonel and ontogenetic changes in the vertical distribution of eggs and larvae of Mackerel (*Scomber scombrus* L.) and Horse Mackerel (*Trachurus trachurus*). **Fisheries Resources**, 50, 27-40, (2001).
- [12] Abaunza, P., Gordo, L., Karlou-Riga, C., Murta, A., Eltink, A.T.G.W., Garcia Santamaria, M.T., Zimmermann, C., Hammer, C., Lucio, P., Iversen, S.A., Molloy, J. and Gallo, E., Growth and reproduction of horse mackerel, *Trachurus tarchurus* (carangidae). **Reviews in Fish Biology and Fisheries**, 13, 27-61, (2003).

- [13] Van Damme, C.J.G., Dransfeld, L., Eltink, A.T.G.W., Krüger-Johnsen, M., Pérez, J.R., Ulleweit, J. and Witthames, P.R., Horse mackerel fecundity in relation to lipid content. International Council for the Exploration of the Sea (ICES), Conference and Meeting (CM), Q:03 (2005).
- [14] Artüz, M.L., The egg and larval growth stages of Horse mackerel *Trachurus trachurus* (Linnaeus, 1758) from the Sea of Marmara. **Fisheries Advisory Comission Technical**, Paper No: 202, (2000).
- [15] Kalaycı, F., Orta Karadeniz’de Avlanan İstavrit (*Trachurus trachurus* L., 1758) Balığının Üreme Özellikleri ve Populasyon Parametrelerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, SOMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, 119. s, Samsun, (2006).
- [16] Aydın, M., ve Karadurmuş, U., Age, growth, length-weight relationship and reproduction of the Atlantic horse mackerel (*Trachurus trachurus* Linnaeus,1758) in Ordu (Black Sea). Ordu University, **Journal of Science Technology**, 2, 68-77, (2012).
- [17] Soykan, A., Ayvalık ve Ören Arsinın Kıyı Jeomorfolojisi. **Türk Coğrafya Dergisi**, 32, 99-120, (1997).
- [18] Whitehead, P.J.P., Bauchot, M.L., Hureau, J.C., Nielsen, J., and Tortonese, E., Fishes of the north-eastern Atlantic and the Mediterranean, United Nations Educational Scientific and Cultural Organization, (1986).
- [19] Bagenal, T., Methods of assessment of the fish production in fresh waters. **Blackwell Scientific Publication**, London, 365, (1978).
- [20] Avşar, D., Balıkçılık Biyolojisi ve Populasyon Dinamiği. **Nobel Yayınevi**, Adana, 332, (2005).
- [21] Somerton, D.A., A Computer Technique of Estimating the Size of Sexual Maturity in Crabs. **Can. Journal Fisheries Aquatic Science**, 37, 1488-1494, (1980).
- [22] King, M., Fisheries biology, assessment and management. Fishing news books 339, (1996).
- [23] İlkyaz, A.T.C. Metin and H.T. Kınacıgil, A computer program about the calculation of the selectivity parameters in towed fishing gear illustrated with cover-end method (L50 Version:1.0.0) (in Turkish). **Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 15, 3-4, 305-314, (1998).
- [24] Lucio, P. and Martin, I., Biological aspects of horse mackerel (*Trachurus trachurus* L. 1758) in the bay of Biscay in 1987 and 1988. International Council for the Exploration of the Sea (ICES), Conference and Meeting (CM), 1989, H. 28, (1998).
- [25] Borges, M.F. and Gordo, L.S., Spatial distribution by season and somebiological parameters of horse mackerel (*Trachurus trachurus* L.) in the Portuguese continental waters (Division IXa). International Council for the Exploration of the Sea (ICES), Conference and Meeting (CM), 1991, H, 54, (1991).
- [26] Kerstan, M., Age, growth, maturity and mortality estimates of horse mackerel (*Trachurus trachurus*) from the waters west of Great Britain and Ireland in 1984. **Archiv Fischwiss**, 36, 1/2, 115-154, (1985).
- [27] Karlou-Riga, C. and Economidis, P.S., Spawning frequency and batch fecundity of horse mackarel, *Trachurus trachurus* (L.), in the Gulf of Sarokinos (Greece). **Fisheries Research**, 32, 157-171, (1997).
- [28] Güroy, D., Kahyaoğlu, G., Özen, Ö. ve Tekinay, A.A., Çanakkale Boğazı ve Civarında Yakalanan İstavrit Balığının Bazı Biyolojik Özellikleri. **Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi**, 23, 1/1, 91-93, (2006).

- [29] Akyol, O., İzmir Körfezi'nde (Ege Denizi) dağılım gösteren istavrit balığı'nın (*Trachurus trachurus* L., 1758) bazı biyolojik ve denekolojik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, DEÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Bölümü, İzmir, 52, (1995).
- [30] Yücel, Ş., Orta Karadeniz Bölgesi'nde Avlanan İstavrit (*Trachurus trachurus*) Balığının Balıkçılık Biyolojisi Yönünden İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sinop, (1997).
- [31] Samsun, N., Kalaycı, F., Samsun, O. ve Bilgin, S., Samsun Körfezi'nde avlanan istavrit (*Trachurus trachurus* L., 1758) balığının bazı biyolojik özelliklerinin belirlenmesi. **Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi**, 23, 481-486, (2006).
- [32] Santić, M., Rada B., and Paladin, A., Condition and length-weight relationship of the horse mackerel (*Trachurus trachurus* L.) and the Mediterranean horse mackerel (*Trachurus mediterraneus* L.) from the eastern Adriatic Sea. **Archiv Biology Science**, Belgrade, 63-2, 421-428, (2011).
- [33] Kerkich M., Aksissou M., Casal J.A.E., Age and growth of the horse mackerel *Trachurus trachurus* (Linnaeus,1758) catches in the bay of M'diq (Mediterranean coast of Morocco). **IRACST - Engineering Science and Technology: An International Journal**, 3, 708-714, (2013).
- [34] Erdoğan, Z., Torcu-Koc, H., Ulunehir, G. and Joksimovic, A., Some biological properties of different populations of the Atlantic horse mackerel *Trachurus trachurus* (L.) in Turkish Seas, **Acta Adriatica**, 57-1, 51-62, (2016).
- [35] Nikolsky, G.V., The ecology of fishes (Trans L. Birkett).1-3. **Academic Press**, London and New York, 352, (1963).
- [36] Karataş, M., Balık Biyolojisi Araştırma Yöntemleri. **Nobel Yayın Dağıtım**. Ankara, s.70-76,118, (2005).
- [37] Chen, Y. and Paloheimo, J.E., Estimating fish length and age at 50% maturity using a logistic type model. **Aquatic Science**, 56, 206-219, (1994).
- [38] Hutchings, J.A. and Reynolds, J.D., Marine fish population collapse: consequences for recovery and extinction risk. **Bioscience**, 54, 297-309, (2004).
- [39] Olsen, E.M., Heino, M., Lilly, G., Morgan, M.J., Brattey, J., Ernande, B. and Dieckmann U., Maturation trends indicative of rapid evolution preceded the collapse of northern cod. **Nature**, 428, 932-935, (2004).
- [40] Olsen, E.M., Lilly, G.R., Heino, M., Morgan, M.J., Brattley, J. and Dieckmann, U., Assessing changes in age and size at maturation in collapsing populations of Atlantic cod (*Cadus morhua*). **Canada. Journal Fisheries Aquatic Science**, 62, 811-823, (2005).
- [41] Sharpe, D. and Hendry, A., Life history change in commercially exploited fishstocks: an analysis of trends across studies. **Evolutionary Applications**, 2, 260-275, (2009).
- [42] Enberg, K., Jørgensen, K., Dunlop, E. S., Varpe, Ø., Boukal, D. S., Baulier, L., Eliassen, S. ve Heino, M., Fishing-induced evolution of growth concepts, mechanism and the empirical evidence. **Marine Ecology**. 33, 1-25, (2012).
- [43] Vainikka, A. and Hyvärinen, P., Ecologically and evolutionarily sustainable fishing of the pikeperch Sander lucioperca: Lake Oulujärvi as an example. **Fisheries Research** 113, 8-20, (2012).
- [44] Pukk, L., Kuparinen, A., Järv, L., Gross, R. and Vasemägi, A., Genetic and life-history changes associated with fisheries-induced population collapse. **Evolutionary Applications**, 6, 749-760, (2013).
- [45] Sedletskaia, V.A., Development and distribution of eggs and larvae of *Trachurus trachurus* (L). Rapp. Proc.-Verb. **CIEM**. 159, 194-198, (1970).

- [46] Lozano Cabo, F., El jurel o chicharro (*Trachurus trachurus* L.). **Trab Institute Ciencence Nationalia**, José de Acosta. 3, 1–133, (1952).
- [47] Planas, A. and Vives, F., Contribución al estudio del jurel (*Trachurus trachurus* L.) del Mediterráneo occidental (Sectoros de Vinaroz e islas Columbretes). **P. Institute Applied Biology** 13, 155–186, (1953).
- [48] Sahrhage, D., Ein Beitrag zur Biologie des Stöckers (*Trachurus trachurus* (L.)) in der Nordsee. **Ber. dt. wiss. Komm. Meeresforsch.** 21, 122–169, (1970).
- [49] Arruda, L.M, Aspectos da biologia de *Trachurus trachurus* (Linnaeus 1758) vivendo ao longo da costa Portuguesa. As populações, o crescimento maturaçãosexual. **PhD Thesis. Portugal, University of Lisbon**, 407, (1982).
- [50] Lucio, P. And Martin, I., Biological aspects of horse mackerel (*Trachurus trachurus* L. 1758) in the bay of Biscay in 1987 and 1988. International Council for the Exploration of the Sea (ICES), Conference and Meeting (CM), 1989, H., (1989).
- [51] Ragonose S., Fiorentino, F., Garofalo, G., Gristina, M., Levi, D., Gancitano, S., Giusto, G.B., Rizzo, P. and Sinacori G., Distribution, abundance and biological features of picarel (*Spicara flexuosa*), Mediterranean (*Trachurus mediterraneus*) and Atlantic (*T. trachurus*) horse mackerel based on experimental bottom-trawl data (MEDITS, 1994–2002) in the Strait of Sicily. **MedSudMed Technical Documents**, 5, 100–114, (2002).
- [52] Demirsoy, A., *Yaşamın Temel Kuralları Omurgalılar / Anamniyota*. Cilt III / Bölüm I, Meteksan A.Ş. Baskı Tesisleri, Ankara, 684, 1993.
- [53] Wheeler, A., *The Fishes of the British Isles and North West Europe*. Macmillan, London, (1969).
- [54] Geldiay, R., Important Fishes Found in the Bay of Izmir and Their Possible Invasions (in Turkish). Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Monografiler Seri, 11, 135, (1969).
- [55] Alegría-Hernández, V.,. Observations on the age and growth of *Trachurus trachurus* (L.) in the middle Adriatic, **Institut Za Oceanografiju Iribarstvo-Split Sfr. Jugoslavija, Bilejeske- Notes**, No: 58, (1984).
- [56] Alegria-Hernandez, V. (1994). Reproductive cycle and change in condition of the horse mackerel (*Trachurus trachurus* L.) from the Adriatic Sea, **Acta Adriatica**, 35, 59-67, (1994).
- [57] Şahin, T., Genç, Y. ve Okur, H., Karadeniz'in Türkiye sularındaki istavrit(*Trachurus mediterraneus* ALIEV) populasyonunun gelişme ve üreme özelliklerinin incelenmesi. **Turkish Journal of Zoology**, 21, 321-327, (1997).
- [58] Genç, Y., Türkiye'nin Doğu Karadeniz Kıyılarındaki Barbunya (*Mullus barbatus ponticus*, Ess. 1927) Balığının Biyo-Ekolojik Özellikleri ve Populasyon Parametreleri", Doktora Tezi, **KTÜ, Fen Bilimleri Enstitü, Balıkçılık Teknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon**, 181, (2000).
- [59] Jardas, I., Santic, M. and Pallaoro, A., Biometric properties of Mediterranean horse mackerel, *Trachurus mediterraneus* (Osteichthyes: Carangidae) from the central Adriatic Sea. **Natural Croatian**, 13, 4, 343-355, (2004).

İş güvenliği uzmanlığı sisteminin gelişimi üzerine bir alan çalışması

Özge AKBOĞA KALE^{1*}, Seyyit Ümit DİKMEN², Gürkan Emre GÜRCANLI³,
İrem BAYRAM¹, Selim BARADAN¹

¹Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir
²Boğaziçi Üniversitesi, Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü, İstanbul
³İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Geliş Tarihi (Received Date): 13.11.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.03.2018

Özet

İş kazalarının en aza indirilmesi amacıyla 2012 yılında 6331 sayılı “İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu” yürürlüğe konmuştur. Kanun, işyeri tehlike sınıfı ve çalışan sayısına bağlı olarak, işyerlerince iş güvenliği uzmanından hizmet alınmasını zorunlu kılmaktadır. Bu kanun kapsamında yayınlanan 28512 sayılı yönetmelik ile de iş güvenliği uzmanlarının görev ve yetkileri düzenlenmiştir. Ancak, her yeni uygulamanın sorun ve eksikliklerinin giderilerek tam anlamıyla kabul görmesi ve işlerlik kazanması belirli bir süre gerektirmektedir. Bu çalışmanın amacı, 2015 ve 2017 yıllarında yapılan anket çalışmaları ile iş güvenliği uzmanlığı konusundaki sürecin bir değerlendirmesinin yapılmasıdır. Ankete, 2015 yılında 63, 2017 yılında ise 75 uzman katılmıştır. Anketler, kıyaslamalı olarak değerlendirilerek, aradaki zaman dilimi içerisindeki gelişmeler değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: İş güvenliği uzmanı, iş sağlığı ve güvenliği kanunu, uzmanların yetkileri, isg eğitimi.

* Özge AKBOĞA KALE, ozge.akboga@ege.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3848-0578>
Seyyit Ümit DİKMEN, umit.dikmen@boun.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4003-1368>
Gürkan Emre GÜRCANLI, gurcanlig@itu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0807-2020>
İrem BAYRAM, irem.bayram@ege.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-9630-2422>
Selim BARADAN, sbaradan@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9172-8552>

A field study about the development of occupational safety expertise system

Abstract

In 2012 the “Occupational Health and Safety Code”, code numbered 6331 is enacted with an objective to reduce the occupational accidents to a minimum. The code required the businesses to procure the services of an occupational safety expert based on the danger class of the workplace and the number of employees. In this respect, the scope and the authority of the work safety experts is organized in regulation number 28512. Yet, every new procedure requires time for sifting out the problems for being accepted and become operational fully. The objective of this study is to make an evaluation of the process regarding the occupational safety experts through questionnaire studies performed in 2015 and 2017. In 2015 and 2017, 63 and 75 experts attended survey, respectively. The surveys are evaluated comparatively to observe the developments within the selected period.

Keywords: *Occupational health and safety code, work safety expert, authority of experts, OHS education.*

1. Giriş

20/6/2012 tarihinde yürürlüğe konulan 6331 sayılı “İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu”, esas itibariyle toplumda işçi sağlığı ve iş güvenliği (İSİG) bilincinin ve öneminin artırılması için 4857 sayılı kanunda iş güvenliği maddelerinin ayrı bir kanun halinde düzenlenmesi şeklinde oluşmuştur. Bu bağlamda, kanunun amacı Madde 1’de “iş sağlığı ve güvenliğinin sağlanması ve mevcut sağlık ve güvenlik şartlarının iyileştirilmesi için işveren ve çalışanların görev, yetki, sorumluluk, hak ve yükümlülüklerini düzenlemektir” olarak tanımlanmıştır [1]. Kanun ile 4857 sayılı kanunun ilgili maddelerin yeniden düzenlenmesi haricinde bazı yeni düzenlemeler de getirilmiştir. Örneğin yapılan düzenleme ile 4857 sayılı İş Kanunu’nda mevcut olan iş güvenliği uzmanı çalıştırma zorunluluğu için 50 çalışan sınırı olması kaldırılarak, zorunluluğun sınırları genişletilmiştir. Ayrıca, işyeri tehlike sınıfı ve çalışan sayısına göre, işyerlerinde iş güvenliği uzmanlarından hizmet alınması zorunluluğu getirilmiştir.

Bu çalışmada mevzuatta yer alan yükümlülükleri uygulamak üzere görevlendirilen iş güvenliği uzmanlarının; almış oldukları eğitimler, uzmanlık belgesi için katıldıkları sınav, yetki ve sorumlulukları, uygulamada yaşadıkları sorunlar ve konuya ilişkin görüşleri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Ancak, her yeni uygulamanın sorun ve eksikliklerinin giderilerek tam anlamıyla kabul görmesi ve işlerlik kazanması zaman almaktadır. Bu nedenle, zaman içinde olabilecek değişimleri de gözlemleyebilmek amacıyla, çalışma iki aşamada yürütülmüştür. Öncelikle, 2015 yılında aktif olarak faaliyet gösteren iş güvenliği uzmanlarına yöneltilen bir anket çalışması yapılmıştır [2]. Sonrasında, 2017 yılında anket çalışması bir kez daha tekrarlanmıştır. Çalışmaya her iki yılda katılan iş güvenliği uzmanlarının oluşturduğu örneklem grubu rastgele seçilmiştir ve farklıdır. Aradan geçen zaman dilimi içerisinde mevzuattaki revizyonlar da dikkate alınarak uzmanların görüş ve yaklaşımlarında ne gibi değişimlerin olduğu irdelenmiştir.

2015 yılında çalışmaya 63 iş güvenliği uzmanı katılmışken, 2017 yılında 75 iş güvenliği uzmanı katılmıştır.

2. İş güvenliği uzmanlığı

İş güvenliği uzmanı, 6331 sayılı kanunda, “Usul ve esasları yönetmelikle belirlenen, iş sağlığı ve güvenliği alanında görev yapmak üzere Bakanlıkça yetkilendirilmiş, iş güvenliği uzmanlığı belgesine sahip, Bakanlık ve ilgili kuruluşlarında çalışma hayatını denetleyen müfettişler ile mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakültelerin mezunları ile teknik elemanı” olarak tanımlanmıştır. Burada bakanlık kelimesi “Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı’nı, yönetmelik ise aynı kanun kapsamında 29 Aralık 2012 tarih ve 28512 sayılı Resmî Gazete ’de yayınlanan “İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelik” başlıklı yönetmeliği ifade etmektedir [1]. Yönetmeliğin amacı, yönetmeliğin 1. Madde ’sinde “İş sağlığı ve güvenliği hizmetlerinde görevli iş güvenliği uzmanlarının nitelikleri, eğitimleri ve belgelendirilmeleri, görev, yetki ve sorumlulukları ile çalışma usul ve esaslarını düzenlemektir” olarak belirtilmiştir. Bu yönetmeliğe, sırasıyla 31/01/2013 (28545 sayılı Resmî Gazete), 11/10/2013 (28792 sayılı Resmi Gazete), 30/04/2015 (29342 sayılı Resmi Gazete), 19/11/2015 (29537 sayılı Resmi Gazete) ve 15/02/2016 (29625 sayılı Resmi Gazete) tarihlerinde 5 revizyon yapılmıştır [3-8]. Makalenin devamında, “yönetmelik” sözcüğü aksi belirtilmedikçe bu yönetmeliğin en son değişiklikleri içeren halini ifade edecektir. Bu yönetmelik, 6331 ve 4857 sayılı kanunlarla birlikte iş güvenliği uzmanlığı konusundaki mevzuatın ana omurgasını teşkil etmektedir.

Mevzuatta iş güvenliği uzmanları A, B ve C olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Sınıflamaya bağlı olarak uzmanların nitelik ve eğitimleri aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

“(C) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı belgesi:

(C) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı eğitimine katılarak yapılacak (C) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı sınavında başarılı olan mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakültelerin mezunları ile teknik elemanlara.....

İş sağlığı ve güvenliği alanında teftiş yapan mühendis, mimar veya teknik eleman olan iş müfettişleri hariç Bakanlık ve ilgili kuruluşlarında müfettiş yardımcılığı süresi dâhil en az on yıl görev yapan müfettişlerden (C) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı eğitimine katılanlara, Genel Müdürlükçe verilir.”

(B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı belgesi:

(C) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı belgesiyle en az üç yıl fiilen görev yaptığını iş güvenliği uzmanlığı sözleşmesi ile belgeleyen ve (B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı eğitimine katılarak yapılacak (B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı sınavında başarılı olan mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakültelerin mezunları ile teknik elemanlara...

İş sağlığı ve güvenliği veya iş güvenliği programında yüksek lisans yapmış mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakültelerin mezunları ile teknik elemanlardan (B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı için yapılacak sınavda başarılı olanlara, İş sağlığı ve güvenliği alanında teftiş yapan mühendis, mimar veya teknik eleman olan iş müfettişleri hariç, Bakanlık ve ilgili kuruluşlarında müfettiş yardımcılığı süresi dahil en az on yıl görev yapan müfettişlerden (B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı eğitimine katılarak yapılacak (B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı sınavında başarılı olanlara Genel Müdürlükçe verilir”

(A) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı belgesi:

(B) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı belgesiyle en az dört yıl fiilen görev yaptığını iş güvenliği uzmanlığı sözleşmesi ile belgeleyen ve (A) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı eğitimine katılarak yapılacak (A) sınıfı iş güvenliği uzmanlığı sınavında başarılı olanlara, Mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakülte mezunları ile teknik elemanlardan...

İş sağlığı ve güvenliği veya iş güvenliği programında doktora yapmış olanlara, Genel Müdürlük veya bağlı birimlerinde en az on yıl görev yapmış mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakülte mezunları ile teknik elemanlara, İş sağlığı ve güvenliği alanında müfettiş yardımcılığı süresi dâhil en az on yıl görev

yapmış mühendis, mimar veya teknik eleman olan iş müfettişlerine, Genel Müdürlük ve bağlı birimlerinde uzman yardımcılığı süresi dâhil en az on yıl fiilen görev yapmış mühendislik veya mimarlık eğitimi veren fakülte mezunları ile teknik elemanı olan iş sağlığı ve güvenliği uzmanlarına Genel Müdürlükçe verilir.”

Belgelendirmeler, 6331 sayılı kanunda da belirtildiği üzere, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü'nce yapılmaktadır. Yine mevzuata göre yukarıda sıralanan koşullardan birini yerine getirerek İş güvenliği uzmanı olarak hizmet verecek olanların rehberlik, risk değerlemesi, çalışma ortamı gözetimi, eğitim/öğretim, kayıt ve bilgilendirmenin yanı sıra konu ile ilgili birimlerle iş birliği gibi görev ve sorumlulukları vardır. İş güvenliği uzmanlarının sıralanan görevleri yerine getirirken hangi yetki ve yükümlülere sahip olduğu, çalışma süreleri, eğitimleri, sınavları ve belgelendirilmeleri ayrıca Yönetmelik'te detaylı olarak açıklanmıştır. Mevzuat, iş güvenliği uzmanları için, (C) sınıfı belgeye sahip olanların az tehlikeli sınıfta, (B) sınıfı belgeye sahip olanların az tehlikeli ve tehlikeli sınıf, (A) sınıfı belgeye sahip olanlar ise bütün tehlike sınıfı işyerlerinde görev yapabileceği şartını da koymuştur.

3. Anket çalışması ve değerlendirilmesi

Katılımcılara yöneltilen anket çalışması toplam 34 sorudan oluşmaktadır. Anket formunun ilk 10 sorusunda katılımcı iş güvenliği uzmanının demografik bilgileri çoktan seçmeli ve açık uçlu sorular ile elde edilmiştir. Geri kalan sorular ise iş güvenliği uzmanlığı sisteminin işleyişine ilişkin uzman görüşlerini elde etmek için oluşturulmuş ve bu kapsamda çoktan seçmeli, açık uçlu ve likert ölçekli sorular kullanılmıştır. Çalışmada değerlendirilen ve yorumlanan 2015 ve 2017 yıllarına ilişkin veriler aynı anket formu kullanılarak elde edilmiştir. Benzer şekilde anket iş güvenliği uzmanlarına aynı platformlar (uzmanların oluşturdukları topluluklar, sosyal medya) kullanılarak ulaştırılmıştır. Örneklem grubu rastgele seçilerek oluşturulmuştur. Ülkemizde Mart 2017 dönemi itibarıyla 105.087 iş güvenliği uzmanı olduğu belirtilmektedir [9]. Kitle grubu olarak toplam iş güvenliği uzmanı sayısı dikate alındığında katılımcı sayısı %10 hata payı ile yeterlidir [10]. Yapılan bu çalışma uzmanlara görüşlerini paylaşma olanağı sunmuştur. Ayrıca anketin 2 yıl sonra yeniden uygulanması hem uzmanların konuya ilişkin değişen görüşlerini öne çıkartmış, hem de çalışmayı güncelleme olanağı sağlamıştır. Çalışmada değerlendirilen bulgular öncelikle katılımcı profili üzerinedir. Sonraki bölümlerde iş güvenliği uzmanı olabilmek için tamamlanması gereken eğitim programı, eğitim sonrasında belge sahibi olmak için adayların katıldığı sınavın ölçme/değerlendirme süreci ve mevzuat açısından uzmanların yetki ve sorumlulukları irdelenerek, uzman görüşleri de dikkate alınarak tartışılmıştır. Bunun yanında uzmanların karşılaştıkları uygulama sorunları ve konuya ilişkin görüşleri incelenmiştir. Çalışmaya katılan uzmanların formları belirli sorulara cevap vermemeleri durumunda çalışma dışında bırakılmak yerine yorumlama mevcut katılımcı görüşleri üzerinden yapılmıştır.

3.1. Katılımcı profili

2015 ve 2017 yılında çalışmaya katılan iş güvenliği uzmanlarının demografik bilgileri Tablo 1'de sunulmuştur. 2015 yılında anketi yanıtlayan katılımcıların belge sınıfları %63,5 C sınıfı, %20,6 B sınıfı ve %15,8 A sınıfı olarak dağılım göstermektedir. 2017 yılında ise B ve A sınıfı uzman sayısında artış gözlenmiştir. Katılımcıların %44,0'ü C sınıfı, %24,0'ü B sınıfı, %32,0'si ise A sınıfı iş güvenliği uzmanıdır. 2015 yılında katılımcıların %55,5'i 1-3 yıl, %23,8'i 0-1 yıl, %14,3'ü 3-5 yıl ve %6,4'ü 5 yıldan fazla

iş deneyimine sahiptir. 2017 yılında ise katılımcıların deneyim sürelerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Dağılıma göre; katılımcıların %40,0'ı 1-3 yıl arası, %30,7'si 3-5 yıl arası, %17,3'ü 0-1 yıl ve %12,0'si 5 yıldan fazla deneyime sahiptir. Katılımcıların özellikle deneyim sürelerindeki artış göz önüne alındığında İş Güvenliği Uzmanlığı belge sınıflarını yükselttikleri görülmektedir. Elbette 2017 yılında B ve A sınıfı iş güvenliği uzmanı sayısındaki artış rastgele seçilen örnekleme deneyimli uzmanların çalışmaya katılmış olması olabilir (Tablo 1).

İş güvenliği uzmanlarının çalıştığı sektörler incelendiğinde, 2015 yılında inşaat sektöründe çalışanlar ilk sıradadır (%47,4). İnşaat sektörünü hizmet sektörü (%21,1) ve diğer (%21,1) (kimya, tekstil, vb.) izlemektedir. 2017 yılında ise inşaat (%38,0), metal (%12,7) ve hizmet (%8,5) sektörleri ön plana çıkmaktadır. 2015 yılında katılımcılara mesleklerini ne şekilde tanımladıkları sorulduğunda uzmanların yarısından fazlası mesleğini iş güvenliği uzmanı (%55,6) olarak tanımlamıştır. Bunun yanında iş sağlığı ve güvenliği uzmanı (%12,7), işçi sağlığı ve iş güvenliği uzmanı (%11,1), iş sağlığı ve güvenliği teknikeri (%3,2) veya İSG gönüllüsü gibi diğer (%3,2) olarak ifade etmiştir. %14,3'ü ise mühendis olarak tanımlamıştır. Bu dağılım, katılımcıların bir kısmının iş güvenliği uzmanı olarak faaliyet göstermesine rağmen lisans eğitimi aldıkları bilim dalını “esas meslek” olarak değerlendirdiklerini göstermektedir. 2017 yılında katılımcılara mesleklerini nasıl tanımladıkları tekrar sorulmuştur. Elde edilen sonuçlar katılımcıların “uzmanlık” konusunda yoğunlaştığını göstermiştir. Katılımcıların %54,2'si kendisini iş güvenliği uzmanı, %19,4'ü iş sağlığı ve güvenliği uzmanı, %18,1'i ise işçi sağlığı ve iş güvenliği uzmanı olarak tanımlamıştır. %8,3 dilimi ise mesleğini mühendis, İSG danışmanı, yaşam destek koçu ve iş güvenliği formeni olarak tanımlamıştır. 2015 yılında katılımcıların %59,7'si hizmet verdikleri işyerinde yasal olarak tanımlanmış iş güvenliği uzmanıyken %40,3'ü yasal olarak tanımlanmamıştır. 2017 yılında ise bu hususta pozitif bir gelişme sağlanmıştır. Uzmanların %88,0'i yasal olarak tanımlı iş güvenliği olarak çalışma hayatına devam etmektedir.

Tablo 1. Katılımcı profili özet tablosu.

		Sıklık		Yüzde (%)	
		2015	2017	2015	2017
Cinsiyet	Kadın	23	34	36,5	45,3
	Erkek	40	41	63,5	54,7
Medeni Durum	Evli	29	37	45,2	49,3
	Bekâr	34	38	54,8	50,7
Yaş Aralığı	19-24	1	3	1,6	4,0
	25-29	30	15	47,6	20,0
	30-34	16	13	25,4	17,3
	35-39	6	12	9,5	16,0
	40-44	5	13	7,9	17,3
	45-49	2	9	3,2	12,0
	50-54	1	-	1,6	-
	55-59	2	9	3,2	12,0
Öğrenim Durumu	60-64	0	1	0	1,3
	Ön Lisans	3	4	4,8	5,3
	Lisans	38	47	61,3	62,7
	Yüksek Lisans	19	23	30,6	30,7
Belge Sınıfı	Doktora	2	1	3,2	1,3
	A Sınıfı	10	24	15,8	32,0
	B sınıfı	13	18	20,6	24,0
	C Sınıfı	40	33	63,5	44,0
Uzmanlık Deneyimi	0-1yıl	15	13	23,8	17,3
	1-3 yıl	35	30	55,5	40,0
	3-5 yıl	9	23	14,3	30,7
	>5 yıl	4	9	6,4	12,0

Tablo 1. (Devamı).

	İnşaat	31	28	47,4	38,0
	Hizmet sektörü	13	6	21,1	8,5
Çalışılan Sektör	Maden	3	8	5,3	11,0
	Metal	3	10	5,3	12,7
	Diğer	13	23	21,1	30,2

2015 yılında çalışmaya katılan uzmanların arasında Ortak Sağlık Güvenlik Biriminde (OSGB) çalışanların oranı %56,9'dur. Bakiyeyi oluşturan diğer uzmanlar ise OSGB harici bir işyerinde (%31,0), bireysel olarak (%8,6) veya kamuda (%3,4) çalışmaktadır. Katılımcılardan meslek sorumluluk sigortasına sahip olanların oranı ise sadece %20,0'dir. Çalışmaya katılan uzmanlarından %65,1'i ya bir iş kazasına tanık olmuş ya da bizzat kendileri geçirmiştir. 2017 yılında ise OSGB'de çalışan uzman sayısında artış görülmektedir (%68,0). Bireysel çalışan iş güvenliği uzmanı oranında yine bir artış söz konusudur (%14,7). Bunun yanında bir işveren yanında uzman olarak çalışan kesimde ciddi bir azalma gözlenmiştir (%10,7). Mesleki sorumluluk sigortası açısından konuda bir değişimin olmadığı söylenebilir, uzmanların %81,3'ü mesleki sorumluluk sigortası olmadan çalışmaya devam etmektedir. Benzer şekilde iş kazası geçiren/tanık olan uzman oranı neredeyse değişmemiştir (%64,0).

3.2. Eğitim ve ölçme/değerlendirme süreci

İş güvenliği uzmanlarının eğitimleri, sınavları ve belgelendirilmelerine ilişkin usuller 28512 sayılı Yönetmeliğin beşinci bölümünde detaylı olarak açıklanmıştır. Buna göre İş Güvenliği Uzmanlığı Temel Eğitim Programı, asgari 180 saat teorik bölüm ve yine asgari 40 saatten oluşan uygulama bölümlerinden oluşmaktadır. Ayrıca iki bölümün tek bir program dâhilinde uygulanması gerektiği belirtilmiştir. Yönetmelik teorik bölüm için belli bir oranda uzaktan eğitime imkân tanımıştır. Bu durumda programdaki teorik bölüm tamamen yüz yüze uygulanabileceği gibi kısmen yüz yüze ve kısmen de uzaktan eğitim şeklinde olabilecektir. Kısmen yüz yüze ve kısmen uzaktan eğitim olması halinde, uzaktan eğitim sisteminin uygulanması halinde, katılımcılar öncelikle uzaktan eğitimi tamamlanması gerekmektedir. Programın, uygulama bölümünün teorik bölümünü takiben yapılması gerekmektedir. Uygulama eğitimi ile adayların, teorik bölümde sunulan bilgileri bizzat uygulayarak kullanmak ve sonucunda da uygulama becerilerini geliştirmeleri hedeflenmiştir.

2015 yılında katılımcılardan iş güvenliği uzmanı olabilmek için tamamlanan eğitim programının, uzmanlık yapabilmek için yeterli düzeyde olup olmadığını yorumlamaları istenmiştir. Uzmanların %29,0'u kesinlikle yetersiz olduğunu, %12,9'u yetersiz olduğunu, %27,4'ü yeterli olduğunu belirtmiştir. Uzmanların sadece %4,8'i eğitim programının kesinlikle yeterli olduğunu düşünmektedir. Ayrıca katılımcıların %25,8'i kararsız kalmıştır. 2017 yılında ise öncelikle dikkat çeken husus kararsız kalan katılımcıların sayısındaki artıştır (%34,7). Katılımcıların %28,0'i iş güvenliği uzmanı olabilmek için tamamlanan eğitim programının, uzmanlık yapabilmek için kesinlikle yetersiz olduğunu düşünürken %12'si yeterli olmadığı görüşündedir. Katılımcıların %16,0'sı yeterli olduğunu düşünmüş sadece %9,3'ü kesinlikle yeterli olduğunu belirtmiştir. Her iki yılda da en düşük kategori kesinlikle düşünüyorum grubudur.

Katılımcılara iş güvenliği uzmanı olmak için uygulanan sınavın mesleki uygulamalar açısından yeterli olup olmadığı sorulmuştur. 2015 yılında katılımcıların %40,0'ı kesinlikle yetersiz olduğunu düşünmektedir, %31,7'si yeterli olduğunu düşünmemekte, %5,0'i yeterli kriterlere sahip olduğunu düşünmekte, %5,0 ise kesinlikle yeterli

kriterlere sahip olduğunu düşünmektedir. Katılımcıların %18,3'ü kararsız kalmıştır. 2017 yılında ise yine konuya ilişkin kararsız kalan katılımcı yüzdesinde artış gözlenmiştir (%33,3). Katılımcıların %30,7'si kesinlikle yetersiz olduğunu düşünürken %24,0'ü yetersiz bulmuştur. Sadece %8,0'lik bir grup yeterli, %4,0'lük bir grup ise kesinlikle yeterli bulmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. 2015 ve 2017 yılları katılımcıların uzmanlık sınavı ve eğitimi yeterliliğine dair görüşleri.

		Sıklık		Yüzde (%)	
		2015	2017	2015	2017
Uzman olmak için aldığımız eğitimin mesleğinizi icra için yeterli olduğunu düşünüyor musunuz?	Kesinlikle	18	21	29,0	28,0
	Düşünmüyorum				
	Düşünmüyorum	9	9	12,9	12,0
	Kararsızım	16	26	25,8	34,7
	Düşünüyorum	17	12	27,4	16,0
	Kesinlikle Düşünüyorum	3	7	4,8	9,3
Uzmanlık sınavının mesleki uygulamalar bakımından yeterli kriterlere sahip olduğunu düşünmüyor musunuz?	Kesinlikle	25	23	40	30,7
	Düşünmüyorum				
	Düşünmüyorum	20	18	31,7	24,0
	Kararsızım	12	25	18,3	33,3
	Düşünüyorum	3	6	5	8,0
	Kesinlikle Düşünüyorum	3	3	5	4,0

İş Güvenliği Uzmanlığı eğitim programı irdelendiğinde 220 saatlik toplam iş güvenliği uzmanlığı eğitimi programı içinde inşaat sektörü ile ilgili konuları içeren eğitimin A Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı için 6 saat, B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı için 3 saat, C sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı için 2 saat olduğu görülmektedir. İnşaat sektörü ile ilişkili diğer konu başlıkları da dikkate alındığında, sektöre ilişkin eğitimin azami 12 saat, diğer başlıklar altındaki konuların içeriğine bağlı olarak ise 20 saat olduğu sonucu elde edilmektedir. Ortaya konulan tabloya göre bir biyolog, 20 saatlik bir eğitimle, bir şantiye sahasında iş güvenliği uzmanı olarak görev yapabilir durumdadır [11]. Eğitim programı içinde 40 saat ayrılmış olan uygulama eğitimi ile katılımcıların, programın teorik bölümünde edindikleri bilgileri uygulamada kullanmalarını sağlamak ve böylece uygulama becerilerini geliştirmek amaçlanmaktadır. Çıkış noktası oldukça faydalı olan bu uygulamada gözlenen eksiklik iş güvenliği uzmanı adaylarının bir kısmının bu aktif eğitim sürecine fiilen katılımında bulunmadığıdır. Uygulama evrak üzerinde kalmakta, uygulama eğitimi amacına ulaşamamaktadır. Eğitim programı tamamlandıktan sonra adayın başarı durumunu belirlemek için yapılan ölçme ve değerlendirme ise üzerinde düşünülmesi gereken bir başka husustur. Eğitim kurumlarında ders veren eğiticiler ve iş güvenliği uzmanlarının ifadelerine göre uzman adayları sınava hazırlanma sürecinde çoğunlukla mevcut soru havuzlarını karıştırma, mevzuatta yer alan sayısal bilgileri ezberleme, eğitim kurumlarının hazırladığı ders notlarında koyu punto ile yazılan metinlere odaklanma ve geçmiş yıllarda yapılan sınavlara ilişkin soru arşivlerini inceleme yöntemleri ile sınava hazırlanmaktadır. Dolayısıyla ölçme ve değerlendirme hususunda sıralanan negatif unsurları tartışmak gerekmektedir.

3.3. Yetki ve sorumlulukların incelenmesi

28512 sayılı Yönetmelik Madde 10'da iş güvenliği uzmanının yetkileri belirtilmiştir. İlgili Maddenin son hali 29342 sayılı Yönetmelikte (30/4/2015) güncellenmiştir;

•İşyerinde belirlediği hayati tehlikenin ciddi ve önlenemez olması ve bu hususun acil müdahale gerektirmesi halinde işin durdurulması için işverene başvurmak.

•Görevi gereği işyerinin bütün bölümlerinde iş sağlığı ve güvenliği konusunda inceleme ve araştırma yapmak, gerekli bilgi ve belgelere ulaşmak ve çalışanlarla görüşmek.

•Görevinin gerektirdiği konularda işverenin bilgisi dâhilinde ilgili kurum ve kuruluşlarla işyerinin iç düzenlemelerine uygun olarak iş birliği yapmak.

Yönetmeliğin 11. Maddesinde ise yine 30/4/2015 tarihinde yürürlüğe giren 29342 sayılı Yönetmelikte güncellenmiş haliyle iş güvenliği uzmanının yükümlülükleri belirtilmiştir;

•İş güvenliği uzmanları, bu Yönetmelikte belirtilen görevlerini yaparken, işin normal akışını mümkün olduğu kadar aksatmamak ve verimli bir çalışma ortamının sağlanmasına katkıda bulunmak, işverenin ve işyerinin meslek sırları, ekonomik ve ticari durumları ile ilgili bilgileri gizli tutmakla yükümlüdürler.

•İş güvenliği uzmanları, iş sağlığı ve güvenliği hizmetlerinin yürütülmesindeki ihmallerinden dolayı, hizmet sundukları işverene karşı sorumludur.

•İş güvenliği uzmanı, işverene yazılı olarak bildirilen iş sağlığı ve güvenliğiyle ilgili alınması gereken tedbirlerden acil durdurma gerektiren haller ile yangın, patlama, göçme, kimyasal sızıntı gibi hayati tehlike arz edenleri, belirlenecek makul bir süre içinde işveren tarafından yerine getirilmemesi hâlinde, işyerinin bağlı bulunduğu çalışma ve iş kurumu il müdürlüğüne yazılı olarak bildirmekle yükümlüdürler.

•İş güvenliği uzmanı, görevlendirildiği işyerinde yapılan çalışmalara ilişkin tespit ve tavsiyeleri ile 9 uncu maddede belirtilen hususlara ait faaliyetlerini, işyeri hekimi ile birlikte yapılan çalışmaları ve gerekli gördüğü diğer hususları onaylı deftere yazar.

2015 yılında katılımcılara kendi sorumluluklarını ne düzeyde bildiği sorulduğunda iş güvenliği uzmanlarının %53,2'si iyi bildiğini belirtirken %29'u sadece bildiğini belirtmiştir. Bunun yanında uzmanların bir kısmı sorumluluklarını bilmediğini (%14,5) hatta hiç bilmediğini (%3,2) ifade etmiştir. Uzmanlara birlikte çalıştıkları şantiye şefi ve saha mühendislerinin sorumluluklarını ne düzeyde bildiği sorulmuş, %33,3'ü iyi bildiğini, %26,7'si ise sadece bildiğini belirtmiştir. Çalışmaya katılan uzmanlar arasında şantiye şefi ve saha mühendislerinin sorumluluklarını bilmediğini (%6,7) hatta hiç bilmediğini (%6,7) beyan edenler olmuştur. %26,7 ise kararsız kalmıştır. Uzmanlara görev yetki ve sorumluluklarını bilme düzeyleri sorulmuş, katılımcıların %61,7'si iyi bildiğini, %35'i bildiğini ve %3,3'ü kararsız kaldığını belirtmiştir. Uzmanlara işverenlerin sorumluluklarını bilme düzeyi sorgulandığında katılımcılar büyük oranda iyi bildiğini (%62,9) ifade etmiştir. Bunun yanında sadece bildiğini (%30,6), hiç bilmediğini (%3,2) ve kararsız (%3,2) kaldığını belirten uzmanlar olmuştur (Tablo 3).

2017 yılında uzmanların sorumlulukları hakkında bilinç düzeylerinin arttığı gözlenmiştir. Katılımcıların %57,3'ü kendi sorumluluklarını iyi bildiğini belirtirken, %32,0'si bildiğini belirtmiştir. Uzmanların %8,0'i kararsız kalırken 2015 yılının aksine toplamda sadece %2,6 bilmediğini/hiç bilmediğini belirtmiştir. Şantiye şefi ve saha mühendislerinin İSİG konusundaki sorumlulukları hakkında bilgi düzeyleri sorulduğunda ise katılımcıların %38,7'si iyi bildiğini, %37,3'ü bildiğini %16'sı ise kararsız kaldığını belirtmiştir. Konu hakkında bilgisi olmadığını belirten uzmanlar %6,7 olarak gözlenirken hiç bilmediğini belirten uzmanlarda düşüş gözlenmiştir (%1,3). Katılımcı uzmanlara kendi görev, yetki ve sorumluluklarını ne düzeyde bildikleri sorulmuştur. Sonuca göre %65,3'ünün iyi bildiği görülürken, %29,3'ünün bildiği ve %4'ünün kararsız kaldığı görülmüştür. 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Yasası'nın işverenlere yüklediği sorumlulukları bilme düzeyi sorgulandığında katılımcıların %67,6'sının iyi bildiği, %28,4'ünün sadece bildiği bilgisi elde edilmiştir. Bunun yanında uzmanlar arasında hiç bilmediğini (%1,4) ve kararsız (%2,7) olduğunu belirtenler olmuştur. Yine her iki senenin sonuçları bütünleşik olarak değerlendirildiğinde, iş güvenliği uzmanlarının görev, yetki ve paydaş sorumlulukları hakkındaki bilgi düzeylerinin arttığı gözlenmektedir (Tablo 3).

Tablo 3. 2015 ve 2017 yıllarında katılımcıların sorumluluklara ilişkin görüşleri.

		Sıklık		Yüzde (%)	
		2015	2017	2015	2017
6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Yasası'nın işverenlere yüklediği sorumluluklar	İyi biliyorum	40	50	62,9	67,6
	Biliyorum	19	21	30,6	28,4
	Kararsızım	2	3	3,2	2,7
	Bilmiyorum	0	0	0	0
	Hiç bilmiyorum	2	1	3,2	1,4
İş Güvenliği Uzmanlarının görev, yetki ve Sorumluluğu	İyi biliyorum	39	49	61,7	65,3
	Biliyorum	22	22	35,0	29,3
	Kararsızım	2	3	3,3	4,0
	Bilmiyorum	0	0	0	0
	Hiç bilmiyorum	0	1	0	1,3
Şantiye Şefi / Saha Mühendisinin sorumluluğu	İyi biliyorum	21	29	33,3	38,7
	Biliyorum	17	28	26,7	37,3
	Kararsızım	17	12	26,7	16,0
	Bilmiyorum	4	5	6,7	6,7
	Hiç bilmiyorum	4	1	6,7	1,3
İşçi sağlığı ve iş güvenliği açısından kendi sorumlulukları	İyi biliyorum	33	43	53,2	57,3
	Biliyorum	18	24	29,0	32,0
	Kararsızım	0	6	0	8,0
	Bilmiyorum	10	1	14,5	1,3
	Hiç bilmiyorum	2	1	3,2	1,3

3.4. Uygulamadaki sorunların değerlendirilmesi

İş güvenliği uzmanlarının uygulamada yaşadığı problemler konuya ilişkin çözüm önerilerinin geliştirilmesine katkı sağlaması amacıyla irdelenmiştir. 2015 yılında çalışmaya katılan uzmanların %63,9'u üniversitede mezun oldukları program ile ilişkili olmayan bir alanda çalıştıklarını belirtmiştir. 2017 yılında ise mezun oldukları programa uygun olmayan bir sektörde çalıştığını belirten uzman sayısı %70,3'e ulaşmıştır. 2015 yılında tespit ve öneri defterini aktif olarak kullanan iş güvenliği uzmanı %53,3 oranındadır. Kısmen kullandığını belirten uzman oranı %35,0 iken %16,7'si hiç kullanmadığını iletmiştir. 2017 yılında ise tespit ve öneri defterini işyerlerinde aktif kullanan uzman oranı %65,3'e yükselmiştir. Uzmanların %36'sı tespit ve öneri defterini kısmen kullanırken %1,3'ü kullanmadığını belirtmiştir. 2015 yılında çalışmaya katılan uzmanlar çalışma süreçlerinde yetki karmaşasını en sık sorun yaşanan konu olarak seçerken (%35,5), çalışma düzensizliği (%25,8), iş yetiştirme kaygısı (%22,6), iletişim çatışmaları (%12,9) ve diğer (%3,2) (işverenin maddiyatı öne sürmesi vb.) konular öne çıkan sorun başlıkları olmuştur. 2017 yılında yetki karmaşası en sık yaşanan sorunlar olmaya devam ederken, iletişim çatışmaları biraz daha ön plana çıkmıştır.

Tablo 4. 2015 yılı katılımcıların meslekleri ve çalıştıkları sektör arasındaki çapraz tablolama.

Meslekler	Çalışılan Sektör						
	İnşaat	Tekstil	Metal	OSGB	Hizmet	Endüstriyel Tesis	Diğer
Biyoloji	1(%33,3)	-	1(%33,3)	1(%33,3)	-	-	-
Çevre Müh.	3(%75,0)	-	-	-	-	1(%25,0)	-
Elektrik Elektronik Müh.	-	-	-	1(%33,3)	1(%33,3)	-	1(%33,3)
Endüstri Müh.	-	-	-	1(%50,0)	-	-	1(%50,0)
Fizik	1(%20,0)	-	1(%20,0)	-	1(%20,0)	1(%20,0)	1(%20,0)
Gıda Müh.	2(%66,7)	-	1(%33,3)	-	-	-	-
İnşaat Müh.	6(%100,0)	-	-	-	-	-	-
İş Sağlığı ve Güvenliği	1(%100,0)	-	-	-	-	-	-
Jeoloji Müh.	2(%33,3)	-	-	-	1(%16,7)	1(%16,7)	2(%33,3)
Kimya	1(%25,0)	-	1(%25,0)	2(%50,0)	-	-	-
Kimya Müh.	3(%60,0)	-	-	-	-	1(%20,0)	1(%20,0)
Maden Müh.	1(%25,0)	-	1(%25,0)	1(%25,0)	-	-	1(%25,0)

Tablo 4. (Devamı).

Makine Müh.	1(%25,0)	-	1(%25,0)	-	1(%25,0)	-	1(%25,0)
Malzeme Bilimi Müh.	1(%100,0)	-	-	-	-	-	-
Orman Müh.	-	-	1(%100,0)	-	-	-	-
Peyzaj Mimarı	-	1(%100,0)	-	-	-	-	-
Su Ürünleri Müh.	1(%100,0)	-	-	-	-	-	-
Teknik Eğitim Fak.	2(%50,0)	-	1(%25,0)	-	1(%25,0)	-	-
Tekstil Müh.	1(%50,0)	-	-	-	-	-	1(%50,0)
Ziraat Müh.	1(%50,0)	-	-	-	-	-	1(%50,0)
Toplam	28(%45,2)	1(%1,6)	7(%11,3)	7(%11,3)	5(%8,1)	4(%6,5)	10(%16,1)

Tablo 4 ve Tablo 5’te katılımcıların meslekleri ve çalıştıkları sektör arasındaki ilişkiyi gösteren çapraz tablolama analizi sunulmuştur. Her iki tablodan da görüleceği üzere katılımcılar yetkin oldukları alan dışında da iş güvenliği uzmanlığı yapmaktadır. Her ne kadar iş güvenliği uzmanlığı eğitim programı kapsamında bütün sektörlerle ilişkin bilgi yer alsın da inşaat sektörü gibi kendine özgü riskleri barındıran ve yüksek iş kazası sıklığına sahip sektörlerde bu durumun sakıncalı olduğu düşünülmektedir. Örneğin 2015 yılında 28 iş güvenliği uzmanı inşaat sektöründe çalışırken sadece 6 tanesi inşaat mühendisidir. Benzer şekilde 2017 yılında 31 iş güvenliği uzmanı inşaat sektöründe çalışırken, sadece 3’ü inşaat mühendisidir. Bunun yanında her iki yılda toplam 15 iş güvenliği uzmanı OSGB bünyesinde çalıştıkları için birden çok sektöre hizmet verdiğini belirtmiştir. Uzmanlar diğer kategorisinde ise nakliye, eczane, deri, tuğla, telekomünikasyon, ambalaj, danışmanlık gibi alanları sıralamıştır.

Tablo 5. 2017 yılı katılımcıların meslekleri ve çalıştıkları sektör arasındaki çapraz tablolama.

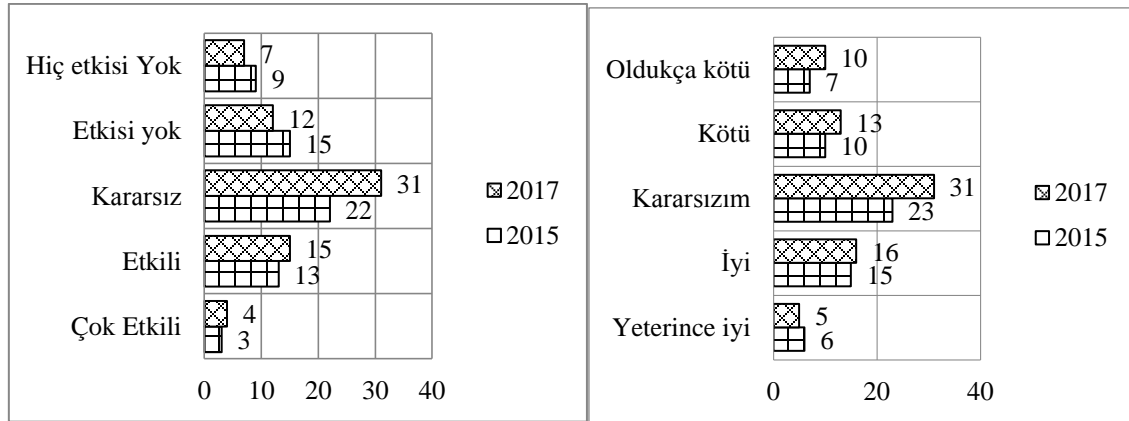
Meslekler	Çalışılan sektör							
	İnşaat	Tekstil	Gıda	Metal	OSGB	Hizmet	Endüstriye 1 Tesis	Diğer
Bilgisayar Müh.	-	-	-	1(%100)	-	-	-	-
Biyoloji	1(%25)	-	-	-	1(%25)	1(%25)	-	1(%25)
Çevre Müh.	2(%100)	-	-	-	-	-	-	-
Elektrik Elektronik Müh.	4(%66,7)	-	-	-	-	1(%16,7)	-	1(%16,7)
Endüstri Müh.	1 (%50)	-	-	1 (%50)	-	-	-	-
Fizik	5(%50)	-	-	2(%20)	-	-	1(%10)	2(%20)
Gıda Müh.	1(%50)	-	-	-	-	-	1 (%50)	-
İnşaat Müh.	3(%100)	-	-	-	-	-	-	-
İş Sağlığı ve Güvenliği	1(%33,3)	1(%33,3)	-	1(%33,3)	-	-	-	-
Jeoloji Müh.	3(%50)	-	-	-	2(%33,3)	-	1(%16,7)	-
Kimya	1(%16,7)	1(%16,7)	1(%16,7)	2(%33,3)	1(%16,7)	-	-	-
Maden Müh.	-	-	2 (66,7)	-	1 (33,3)	-	-	-
Makine Müh.	-	-	-	-	1 (%50)	-	-	1(%50)
Malzeme Bilimi Müh.	2(66,7)	-	-	-	-	-	-	1 (%33,3)
Metaller Fak.	1(%100)	-	-	-	-	-	-	-
Orman Müh.	-	-	-	-	-	-	-	1(%100)
Peyzaj Mimarı	1 (%100)	-	-	-	-	-	-	-
Su Ürünleri Müh.	4(%36,4)	-	-	2(%18,2)	2(%18,2)	2(%18,2)	-	1(%9,1)
Teknik Eğitim Fak.	1(%50)	-	-	-	-	-	-	1(%50)
Tekstil Müh.	-	1(%50)	-	-	-	1 (%50)	-	-
Ziraat Müh.	-	-	-	1(%25)	-	1(%25)	-	2(%50)
Toplam	31(%41,3)	3(%4,0)	3 (%4,0)	10(%13,3)	8(%10,7)	6(%8,0)	3(%4,0)	11(%14,7)

3.5. Katılımcı uzman görüşleri

2015 yılında katılımcılara iş güvenliği uzmanlarının iş kazalarının önlenmesinde ne gibi bir etkisi olduğu sorulmuş, uzmanların %35,5’i konu hakkında kararsız kalarak görüş belirtmemiştir. Görüşlerini belirten uzmanların %14,5’i iş güvenliği uzmanlarının iş kazalarının önlenmesinde hiç etkili olmadığını %24,2’si ise etkili olmadığını belirtmiştir. Uzmanların sadece %21,0’i etkili olduğunu düşünürken %4,8’i çok etkili olduğunu düşündüğünü ifade etmiştir. 2017 yılında ise iş güvenliği uzmanlarının iş

kazalarının önlenmesinde çok etkili olduğunu düşünen uzman oranı %5,3'e yükselmiştir. Uzmanların %20,0'si etkili olduğunu düşünürken %41,3 gibi büyük bir kesim kararsız kalmıştır. Uzmanların %25,3'ü bu hususta etkili olduğunu düşünürken sadece %8,0'i çok etkili olduğunu düşünmüştür (Şekil 1). İki yılın sonuçları, uzmanların etkinliklerine olan inançlarının zaman içerisinde pek değişmediği yönündedir.

Katılımcılara işverenlerin İSİG hususlarındaki hassasiyetlerini nasıl buldukları sorulduğunda 2015 yılındaki katılımcıların %37,7'si kararsız kalmıştır. Uzmanlar işveren hassasiyetini yeterince iyi (%9,8), iyi (%24,6), kötü (%16,4) ve oldukça kötü (%11,5) olarak değerlendirmiştir. 2017 yılında ise konuya ilişkin kararsız kalan uzman oranı %41,3'e yükselmiştir. Uzmanların sadece %6,7'si işveren hassasiyetini yeterince iyi bulurken %21,3'ü iyi bulmuştur. Bunun yanında %17,3'ü işveren hassasiyetini kötü bulurken %13,3 ise oldukça kötü bulmuştur (Şekil 1). Uzmanların görüşü, geçen iki yıl içinde işveren yaklaşımının olumsuzlaştığı yönündedir. 2015 yılında çalışmaya katılan uzmanların %90,3'ü verdikleri emeğe karşılık aldıkları ücretin yeterli olmadığını düşünürken 2017 yılında bu oran %86,7'dir. Maaş tatminindeki bu pozitif gelişmenin ekonominin daha iyiye gitmesi ve/veya mesleğe değer verilmesinin artışı sonucu olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla iş güvenliği uzmanlarının ücretlerinde bir miktar iyileşme söz konusu olmuş olabilir. Bir başka deyişle sistemin giderek oturduğunu düşünmek mümkündür.



Şekil 1a. İş güvenliği uzmanlarının iş kazalarının önlenmesindeki etkisi. Şekil 1b. Katılımcıların işverenlerin İSİG hususlarındaki hassasiyetine ilişkin görüşleri.

2015 yılında çalışmaya katılan uzmanlara göre çalışma koşulları oldukça kötü (%46,9), kötü (%23,4), iyi (%4,7) ve yeterince iyi (%9,4) olarak değerlendirilmiştir. Katılımcıların %10,9'u bu konuda kararsız kalmıştır. 2017 yılında ise genel olarak, uzmanlara göre, çalışma koşulları kötüleşmiştir. Koşulların yeterince iyi olduğunu düşünen uzman yokken iyi olduğunu düşünen uzman oranı sadece %2,7'dir. Kararsız kalan uzman oranı %16 iken, uzmanların %38,7'si çalışma koşullarını kötü ve yine %38,7'si yeterince kötü olarak tanımlamıştır. Bu durumun nedenleri arasında iş güvenliği uzmanlarının konuyla ilgili içtihatın oluşmaması ve bilgi eksikliği dolayısıyla çoğu kez ceza ve tazminat davalarında yargılanması, maaşlarını işverenlerinden aldıkları için yaptırım konusundaki yetki karmaşası bulunmaktadır. İş güvenliği uzmanlarının görevlerini yerine getirirken hem gelecek kaygısı taşıdığı hem de kendilerine tanınmış yetki ve görevleri yerine getirmekte zorlandıkları düşünülmektedir.

4. Tartışma, öneriler ve sonuçlar

İşçinin korunmasının ön planda olması, kuralların genellikle nispi emredici olması ve hukuk uygulamalarında çalışan lehine yorum yapılması ülkemiz iş hukukunun en temel özellikleri arasında yer almaktadır [12]. Bu noktada iş güvenliği uzmanlarından sektör aktörü olarak çalışan, işletme ve üretim güvenliğini sağlamakta rehberlik etmesi, yol göstermesi ve mevzuatın uygulanmasını denetmesi beklenmektedir. İlk etapta sorgulanması gereken; iş güvenliği uzmanı adaylarının katıldıkları eğitim programının verecekleri hizmet için yeterli olup olmadığıdır. Bunun yanında iş güvenliği uzmanlığı yapılacak sektörün, uzmanın mezun olduğu lisans programına uygunluğunu gerektirip gerektirmediği tartışılmalıdır. Çünkü tamamlanan eğitim programının her türden işyerlerinde iş güvenliği uzmanlığı yapmak için yeterli olup olmadığı tartışmaya açıktır. Uzmanların yetkilerini ne derece kullanabildikleri yine bir başka tartışma konusudur, zira uzmanların maaşlarını denetimi yaptıkları işverenden almaları çelişkiye sebebiyet vermektedir. Bunun yanında uzman adaylarının eğitim programını tamamladıktan sonra belge sahibi olabilmek için katıldıkları sınav mevzuat ağırlıklı olup teknik konulardan uzaktır, bu durum sorunları teknik olarak çözümlenmede yetersizlik yaratmaktadır.

Uluslararası platformda uzmanlığın yalnızca sınav odaklı olmayan kişilerin mesleki deneyim edindikten sonra gerekli koşulları sağladıktan sonra sahip olunan bir kavram olarak tanımlandığı görülmektedir [13-14]. Ülkemizde ise her ne kadar İSİG alanındaki yasal düzenlemelerle uzmanlık sınıfları için belirli kısıtlar getirilse de nihayetinde bu unvanın elde edilmesi yalnızca sınav başarısına bağlıdır. Yeterli formasyona sahip olmayan kişilerin iş güvenliği uzmanı olmasının önünün açılması, yeterli eğitime sahip olmayan birçok iş güvenliği uzmanının sektörde çalışmasına neden olmuştur [15]. Ayrıca henüz eğitimini aldıkları mesleklerine ilişkin herhangi bir deneyime sahip olmayan, lisans eğitimini yeni tamamlamış mezunların iş güvenliği uzmanı sıfatıyla faaliyet göstermelerinin sebep olduğu olumsuz durumlar anket çalışması sonuçlarında kendini göstermiştir. Nitekim çalışmaya katılmış bugün aktif olarak iş güvenliği uzmanlığı yapan katılımcıların çok düşük bir yüzdesi uzmanlık eğitimini ve sonrasında yapılan sınavı yeterli bulmaktadır. Dikkat edilmesi gereken bir başka husus kısıtlı bir eğitim ve yeterli bulunmayan bir sınav sonrasında çeşitli meslek gruplarında yetkinlikleri olan uzmanların mezun oldukları programa uygun olmayan bir alanda çalıştırılmalarıdır. Uzmanların sürecini, işleyişini ve hepsinden önemlisi risklerini tam anlamıyla bilmedikleri sektörlerde hizmet vermeleri, iş kazalarının sıklık ve şiddetini azaltmaya katkı sağlamamaktadır. Uzmanlık yapılan sektöre hâkim olmama, risk değerlendirme raporlarının kopyala-yapıştır mantığıyla işletmenin öznel koşulları göz önüne alınmadan yapılmasına sebep olmaktadır. İş güvenliği uzmanlarının bir araya gelerek oluşturdukları sosyal medya ya da forum hesaplarında birbirlerinden farklı sektörlere ait risk analizi raporlarını istedikleri ve çoğu zaman analiz yapılacak işletmeyi görmeden risk analizini oluşturdukları bilinen bir gerçektir.

Tartışılması gereken bir başka husus uzmanların çalışma süreleridir. Aylık toplam 217 saat olarak belirlenen çalışma süreleri oldukça fazladır. Tehlike sınıflarına göre belirlenen iş yerleri için yasa ile öngörülen çalışma sürelerinin az olması ve OSGB'ler tarafından 217 saatin hepsinin kullanılmak istenmesi nedeniyle uzmanlar günde 5-6, ayda 50-60 işletmeye bakmak zorunda kalmaktadır. Günde 5-6 işletmeye bakılması sonucunda, sağlıklı ve verimsiz denetimler ortaya çıkmaktadır [16]. Ayrıca mevzuata göre yolda geçen süreler haftalık kanuni çalışma süresinden sayılmamaktadır ki bu

mantık dışı senaryoların oluşmasına sebebiyet vermektedir. Mevzuatta uzmanların çalışma sürelerine ilişkin bir iyileştirme yapılması ihtiyacıdır.

Özel sektöre ait işyerlerinde iş güvenliği uzmanları, görevlerini yapacakları işyerlerinin sahipleri ile yaptıkları sözleşmeden dolayı o işverenlerin çalışanı konumunda görev yapmaktadır [17]. Bu sebeple iş güvenliği uzmanı ve işveren arasındaki maaş ilişkisi ve iş sözleşmesi bağımlılığı ortadan kaldırılmalıdır. Bu hususta önerilebilecek ilk seçenek iş güvenliği uzmanlarına kamusal denetim yapma yetkisinin verilmesidir. Ayrıca iş güvenliği uzmanları maaşlarını işverenden almak yerine devletten almalıdırlar. Bir başka seçenek ise iş güvenliği uzmanlarının işletmeye dış bir göz olarak bakabildiği, başka bir deyişle bağımsız denetim yapabildiği ve gereken denetimleri yaptıktan sonra yaptırım kararı alabildiği, bütün sürecin ise kamu otoritelerince denetlendiği bir sistemin kurulmasıdır. Bu sayede iş güvenliği uzmanlarının denetim yapabilmeleri için sahip olmaları gereken bağımsızlık sağlanacaktır. Mevcut durumda aradaki ekonomik bağ sürecin sağlıklı işlemesine engel olmaktadır. İş Sağlığı Uluslararası Komisyonu tarafından belirlenen etik kodlara göre uygun bir iş sağlığı uygulamasının temel şartları arasında “mesleki bağımsızlık” yer almaktadır. İş sağlığı profesyonelleri, görevlerini yerine getirirken, bilgileri ve vicdanları doğrultusunda, çalışanların sağlığını korumak ve güvenliklerini sağlamak için kararlar almalarına ve onlara önerilerde bulunabilmelerine olanak tanıyacak kadar bağımsız olabilmelidirler [18].

Yönetmelik’te 30.04.2015’de yapılan değişiklikle önceden İSG uzmanının yetkileri arasında bulunan “hayati tehlike durumunda işyerini Bakanlığa şikâyet etme” maddesi, yükümlülükler başlığı altına alınmıştır. Böylece İSG uzmanının üzerine aldığı yük daha da artmıştır. Fakat bir uzmanın ücretini aldığı işvereni, Bakanlığa şikâyet etmesi uygulanabilir değildir. Nitekim çalışmaya katılan uzmanlar, yetki karmaşasını sektörde en sık yaşanan sorun olarak tanımlamıştır. İş güvenliği uzmanları, işlerini kaybetme korkusuyla çalıştıkları şirkete ilişkin Bakanlığa şikâyette bulunamamakta, şikâyet etmek yerine işyeriyle yapılan hizmet sözleşmesini feshetmeyi tercih etmektedir [19]. Özetle, İSİG faaliyetlerinin etkinliği ve iş kazalarının önlenmesi bir anlamda iş güvenliği uzmanlarının etkinliğine bağlıdır. Yapılan çalışma iki yıllık süre zarfında uzmanların çalışma alanları ile bilgilendirilmeleri ve bilinçlendirilmeleri yönünde pozitif gelişmeler olduğunu göstermektedir. Fakat diğer yandan, ne yazık ki, çalışmaya katılan uzmanların, iş kazalarının önlenmesinde kendi rollerini oldukça düşük ve çalışma koşullarını oldukça kötü bulması bu resmin üzücü yanıdır. Kanunda ve ilgili yönetmelikte ileride yapılacak değişikliklerde bu noktaların dikkate alınması ülkemizdeki iş ortamlarının daha sağlıklı ve güvenilir olmasına katkı sağlayacaktır.

Kaynaklar

- [1] 6331 Sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**, Ankara, (2012).
- [2] Akboğa, Ö., Baradan, S., Güranlı, G.E., Dikmen, S.Ü., Bayram İ., İş güvenliği uzmanlığı: sistemin işleyişinin değerlendirilmesi üzerine bir araştırma çalışması, **Türkiye Mühendislik Haberleri**, Sayı: 489 61/2016-1, (2016).
- [3] 28512 Sayılı İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelik, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Ankara, (2012).

- [4] 28545 Sayılı İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**, Ankara, (2013).
- [5] 28792 Sayılı İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**, Ankara, (2013).
- [6] 29342 Sayılı İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**, Ankara, (2015).
- [7] 29537 Sayılı İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**, Ankara, (2015).
- [8] 29625 Sayılı İş Güvenliği Uzmanlarının Görev, Yetki, Sorumluluk ve Eğitimleri Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**, Ankara, (2016).
- [9] Martı Kurumsal Hizmetler, Türkiye’de Güncel İş Güvenliği Uzmanı Rakamları, <http://www.martikurumsal.com/blog/2017/05/22/turkiyedeki-guncel-is-guvenligi-uzmani-rakamlari/> (Erişim Tarihi: 27.12.2017)
- [10] Survey Monkey, İhtiyacınız Olan Yanıtlayan Sayısını Hesaplama, <https://help.surveymonkey.com/articles/tr/kb/How-many-respondents-do-I-need> (Erişim Tarihi: 27.12.2017)
- [11] Gürcanlı, E., İş Güvenliği Uzmanları Kurbanlık Koyun mu? (2015) <http://ilerihaber.org/yazar/is-guvenligi-uzmanlari-kurbanlik-koyun-mu-30928.html> (Erişim Tarihi: 11.11.2017)
- [12] Akyiğit, E., **İş Hukuku**, Ankara, Seçkin Yayınları, (2014).
- [13] Explore Health Careers, Occupational Health and Safety Expert, <https://explorehealthcareers.org/career/environmental-health/occupational-health-safety-expert/> (Erişim Tarihi: 27.12.2017)
- [14] Career Profiles, Occupational Safety and Health Expert, <http://www.careerprofiles.info/occupational-health-safety-expert.html> (Erişim Tarihi: 27.12.2017)
- [15] Güzey, Z., 6331 Sayılı Yasa Çerçevesinde İş Güvenliği Uzmanlarının Sorunları, **Mühendis ve Makine**, 55(655), (2014).
- [16] TMMOB Maden Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, İş Güvenliği Uzmanları Sorunları Çalıştayı Sonuç Raporu, (2014).
- [17] Orhan, S., İş güvenliği uzmanlarının iş güvencesi sorunu, **HAK-İŞ Uluslararası Emek ve Toplum Dergisi**, 3(6), (2014).
- [18] International Commission on Occupational Health Secretariat General, **International Code of Ethics for Occupational Health Professionals**, 4th edition, Roma, (2016). http://www.icohweb.org/site_new/multimedia/core_documents/pdf/code_ethics_eng_2012.pdf (Erişim Tarihi: 11.11.2017)
- [19] Namal, B., Kanber, H, Kavas, M.V., İş güvenliği uzmanlarının ücretlerini denetledikleri kurumlardan almaları nedeniyle karşılaştıkları etik sorunlar, **Türkiye Biyotik Dergisi**, 3(3), 146-164, (2016).

Zincblende yapıdaki $Tl_xIn_{1-x}As$ 'ın örgü sabitleri ve eğilme parametrelerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile incelenmesi

Sinem ERDEN GÜLEBAĞLAN*

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Elektrik ve Enerji Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Geliş Tarihi (Recived Date): 06.02.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 15.05.2018

Özet

Bu çalışmada yarıiletken $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile lokal yoğunluk yaklaşımından yola çıkılarak minimum toplam enerjiden türetilmiştir. Üçlü $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımını modellemek için 16 atomlu süperhücre kullanılmıştır. Örgü parametreleri, band aralığı enerjileri ve band aralığı eğilme (bowing) parametresi incelenmiştir. Alaşımın örgü sabitleri, Vegard kanunuyla iyi uyum göstermektedir. Band aralığı eğilme parametreleri, Talyum'un konsantrasyonuna bağlılık açısından çok güçlüdür. $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının ortalama eğilme parametresinin $b = \sim 1.0396$ eV olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının konsantrasyona bağlı eğilme parametresi üçüncü dereceden polinom denklemi olan $b(x) = -12.84817x^3 + 24.29015x^2 - 15.86767x + 4.17591$ eV ile ifade edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, alaşım, elektronik özellikler.

Investigation of lattice constants and bowing parameters of $Tl_xIn_{1-x}As$ in zincblende structure by Density Functional Theory

Abstract

In this study, the structural and electronic properties of semiconducting $Tl_xIn_{1-x}As$ alloys were derived from the minimum total energy with density functional theory by approaching the local density approach. A 16 atom super cell was used to model the ternary $Tl_xIn_{1-x}As$ alloy. The lattice parameters, band gap energies and band gap bowing parameters were investigated. The lattice constants at different concentrations of the alloy are also well suited to Vegard's law. The band gap bowing parameters are

* Sinem ERDEN GÜLEBAĞLAN, sinemerden@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9446-2211>

very strong in terms of dependence on the concentration of Thallium. The average bowing parameter of the $Tl_xIn_{1-x}As$ alloys is $b = \sim 1.0396$ eV. The results also show that the concentration-dependent bowing parameter of the $Tl_xIn_{1-x}As$ alloys can be expressed by the third-order polynomial equation $b(x) = -12.84817x^3 + 24.29015x^2 - 15.86767x + 4.17591$ eV.

Keywords: Density functional theory, alloy, electronic properties.

1. Giriş

Günümüzde yapılan teorik ve deneysel çalışmalar teknolojiye uygulamalı olarak ele alınmaktadır. III-V bileşikler ve alaşımlardan Talyum (Tl) içerenler yeni yarıiletken malzemeler olarak birçok deneysel ve teorik çalışmada önerilmiştir. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda Talyum-V temelli malzemeler mikro elektronik endüstrisinde detektörler, diyotlar, lazerler gibi optik iletişim sistemlerinde tavsiye edilmektedirler [1-5]. Krishna-murthy ve ark. [6] ve Schilfgaarde ve ark. [7] Talyum içeren III-V bileşiklerinin elektronik özelliklerini, epitaksiyel moleküler ışınli epitaksi (MBE) ile araştırmışlardır. Houat ve ark. [8] Wurtzite yapısındaki TlGaN alaşımlarının yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Schilfgaarde ve ark. [7] kızılötesi detektörler için materyal olarak TlInP yeni bir üçlü alaşımı olarak önermişlerdir. Koh ve ark. [3] TlInP, TlGaP ve TlInGaP gibi üçlü ve dördü alaşımları araştırmışlardır. Takushima ve ark. [9] düşük sıcaklıklı epitaksiyel moleküler ışınli epitaksi (MBE) ile üçlü alaşım olan TlInAs'ı incelemişlerdir. Ayrıca, Erden Gulebaglan [10] yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak zincblende yapısındaki $Tl_xAl_{1-x}As$ alaşımlarının elektronik özelliklerini hesaplamıştır. Mankefors ve Svensson [11] yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ile Zincblende yapıdaki $Ga_{1-x}Tl_xAs$ alaşımının elektronik ve geometrik özellikleri incelenmişlerdir. Schilfgaarde ve ark. [12] InTlP alaşımını kızılötesi detektörler için umut verici materyal olarak önermişlerdir. Souza Dantas ve ark. [13] Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini kullanarak $Al_{1-x}Tl_xN$ alaşımının yapısal elektronik ve optik özelliklerini inceleyerek $Al_{1-x}Tl_xN$ alaşımının opto-elektronik uygulamalar için uygun olabileceği önerisinde bulunmuşlardır.

Son yirmi yılda yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak malzemelerin yapısal, elektronik, optik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. [14-18] III-V tipi yarıiletken malzemelerin çoğu, uzun yıllar yoğun teorik ve deneysel araştırmalara konu olmuştur.

Bu çalışmada, ilk prensiplere dayanan sayısal hesaplamalar yoluyla üçlü $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımının örgü sabitleri, enerji band aralığı, eğilme (bowing) parametresi ve eğilme parametresinin bileşenlerinin konsantrasyon miktarına bağlı değişimleri araştırılmıştır. Bu araştırmalar sırasında değiş tokuş-korelasyon potansiyeli için Yerel Yoğunluk Yaklaşımını kullanılmıştır. TlInAs alaşımları için band aralığı enerjisinin Talyum konsantrasyonuna bağlı olarak değişiminden yola çıkarak eğilme parametresinin konsantrasyona bağlı üçüncü dereceden fonksiyonu $b(x)$ üretilmiştir.

2. Metod

Bu çalışma hazırlanırken, Quantum Espresso (PWSCF) [19] programı kullanılarak Zincblende yapısındaki $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımının taban durumundaki yapısal ve elektronik özellikleri yerel yoğunluk yaklaşımı [20] ile araştırılmıştır. Elektron-iyon etkileşimleri ultrasoft psödopotansiyeller ile tanımlanmıştır ve bu psödopotansiyeller ile kesme enerjisi test edilmiştir. TlAs ve InAs bileşikleri için farklı kesme enerjilerine karşılık taban durum enerjileri Tablo 1’de verilmiştir. Dalga fonksiyonları bir düzlem dalga temelinde 50 Ry’lik kesme enerjisi olarak seçilmiştir. Bu kesme enerjisi değeri $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımı içinde kullanılmıştır. Brillouin bölgesi incelemeleri, Monkhorst ve Pack’un [21] standart özel k-noktaları tekniği kullanılarak gerçekleştirilir. Bu incelemeler sırasında $12 \times 12 \times 12$ ’lik bir kafes kullanılmıştır. Seçilen düzlem-dalga kesme enerjisi ve k nokta sayısı, toplam enerjinin minimumunu sağlamak için dikkatlice kontrol edilmiştir. $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımları için 16 atom içeren süper hücre kullanılmıştır. 16 atomlu süper hücreye karşılık gelen $2 \times 2 \times 2$ klasik Zincblende kübik hücreler (rasgele $Tl_nIn_{8-n}As_8$ süper hücrelerini modellemek için) uygulanmıştır. $n = 0$ ’dan Tl atomları 8’e kadar, yapısal olarak en uygun hale getirilmesi gereken $\binom{8}{n}$ farklı atomik

konfigürasyonları vardır. Tüm konfigürasyon için band aralığı enerjisi ve band aralığı eğilme katsayıları hesaplanarak benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu şekilde, katkılama yaparak ortalama etki incelenmiş olmaktadır. Maksimum InAs kümelenmiş konfigürasyonu ile başlanarak, TlAs kümelenmiş bir alaşım üretmek için In atomları birer birer kümeden çıkarılmış ve Tl atomları birer birer eklenmiştir. Ek olarak, In ($4d^{10}5s^25p^1$), As ($3d^{10}4s^24p^3$) ve Tl ($4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$) orbitalleri valans elektronları olarak ele alınmıştır. Hesaplamalarda spin-yörünge etkileşimleri dikkate alınmamıştır. Hesaplama sürecinde elde edilen enerjinin ortalama hata değeri $1.0 \cdot 10^{-8}$ Ry’den düşük alınmıştır. Bu durum yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır.

Tablo 1. TlAs ve InAs için kesme enerjilerine karşın taban durum enerjileri.

Kesme Enejsi (Ry)	Taban Durum Enerjisi (Ry) TlAs	Taban Durum Enerjisi (Ry) InAs
20	-113.748	-16.937
30	-113.750	-16.943
40	-113.753	-16.945
50	-113.754	-16.946
60	-113.754	-16.946
70	-113.754	-16.946

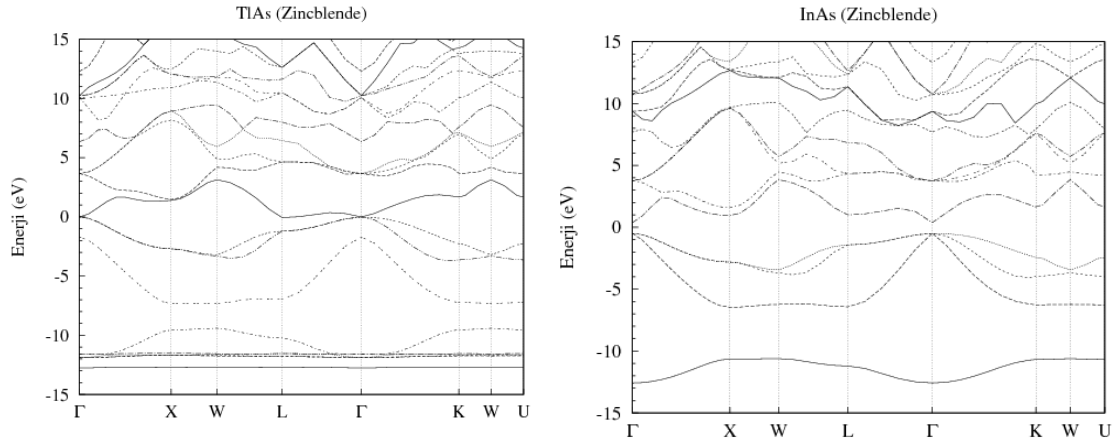
3. TlAs ve InAs’ın yapısal ve elektronik özellikleri

İlk olarak, TlAs ve InAs’in bileşiklerinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelenmiştir. TlAs ve InAs ikili bileşiklerinin kararlı durumları Zincblende (B3) yapıdır ve uzay grubu $F43m(216)$ ’dır. TlAs ve InAs’ın toplam enerjileri, düzlem dalga psödopotansiyeller kullanılarak Zincblende fazındaki hacminin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Enerji hacim eğrisi Vinet [22] denklemine fit edilerek örgü sabitleri ve bulk modulusü (yığın modülü) elde edilmiştir. Hesaplanan bütün değerler önceki hesaplamalar ile iyi uyum içindedir (Tablo 2). Zincblende (TlAs, InAs) taban durumu için hesaplanan değerler sırasıyla $a_{TlAs} = 6.052 \text{ \AA}$ ve $a_{InAs} = 5.9856 \text{ \AA}$ ’dır. InAs için, hesaplanan band aralığı 0.37 eV olup, deneysel değerlerden daha büyüktür. Diğer

bileşik olan TIAs'da, band aralığı neredeyse sıfır olup ve diğer teorik sonuçlarla çakışan yarı metal karakter göstermiştir. Hesaplanan elektronik band yapıları TIAs ve InAs için Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 2. TIAs ve InAs bileşikleri için örgü parametresi (a (Å)) ve bulk modulus (B (GPa)).

	a (Å)	B (GPa)
TIAs(Bu Çalış.)	6.052	45.2
TIAs[1]	6.382	44.37
TIAs[23]	5.946	49
InAs(Bu Çalış.)	5.9856	58.18
InAs [23]	6.031	60.32
InAs [24]	6.030	60.9



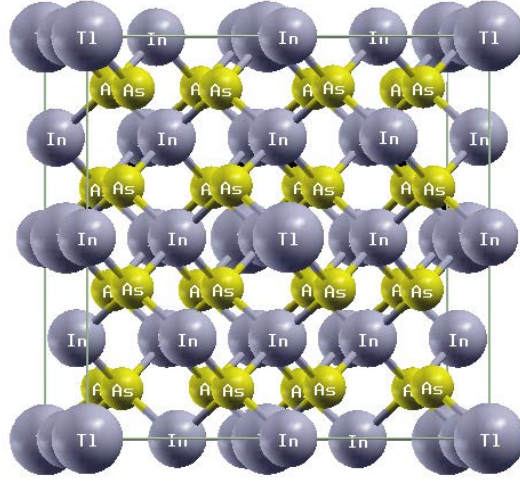
Şekil 1. TIIn ve InAs bileşiklerinin band yapıları.

3.1. $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımının yapısal ve elektronik özellikleri

Zincblende yapı olan InAs bileşiğin atomik koordinatları In (0.0 0.0 0.0) ve As (0.25 0.25 0.25) şeklindedir. InAs bileşiğini $2 \times 2 \times 2$ şeklinde büyütülürse 16 atomlu süper hücre elde edilir. Bu yapı Zincblende yapısını korumaya devam eder. InAs süper hücresine Tl katkılандığında oluşan TIInAs alaşımının kristal yapısı Şekil 2 de verilmiştir. Malzemedeki In atomunun yerine Tl yerleştirildiğinde, yerleştirilen Tl atom sayısı oranında katkılama yapılmış olur. Bu durumda, Vegard yasasından yola çıkarsak, $Tl_xIn_{1-x}As$ 'ın örgü sabitleri Talyum katkılama oranı (x) ile ilişkili olarak ifade edilebilir. Bu sebeple, taban durumundaki $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımları için Vegard yasası temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Üçlü Yüzey Merkezli Kübik (FCC) $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımının örgü parametresi Vegard yasası ile aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$a(x) = xa_{TIAs} + (1-x)a_{InAs} \quad (1)$$

burada $a(x)$, $Tl_xIn_{1-x}As$ 'ın örgü sabitidir, a_{TIAs} , TIAs'ın ve a_{InAs} , InAs'ın örgü sabitidir. Yüzde olarak Tl katkılamanın % 0, % 12.5, % 25, % 37.5, % 50, % 62.5, % 75, % 87.5 ve % 100 olduğu durum için hesaplama yapılmıştır. Zincblende $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının örgü sabitlerinin alaşıma olan katkılama miktarı (x) ile neredeyse doğru orantılı olduğu bulunmuş olup Şekil 3'de gösterilmiştir.

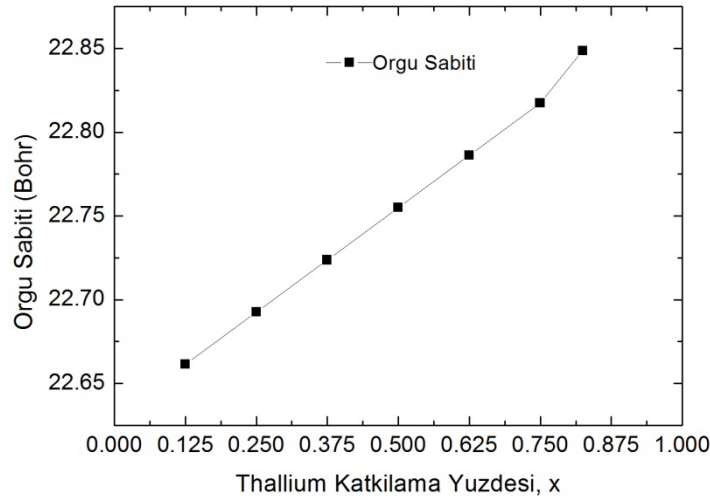


Şekil 2. TlInAs alaşımasının kristal yapısı.

Tl_xIn_{1-x}As alaşımlarının band aralığını

$$E_g(x) = xE_{g,TlAs} + (1-x)E_{g,InAs} - bx(1-x) \quad (2)$$

ile ifade edilebilir. Burada, $E_g(x)$, Tl_xIn_{1-x}As, katkılama miktarına bağlı band aralığı enerjisidir; $E_{g,TlAs}$, TlAs'ın band aralığı enerjisidir; $E_{g,InAs}$ ise InAs'ın band aralığı enerjisidir ve b ise Tl_xIn_{1-x}As 'ın band aralığı eğilme parametresidir. Her bir konsantrasyona bağlı olarak elde edilen band enerji aralığı değerleri Şekil 4'de gösterilmiştir ve eşitlik 2'den $0 < x < 1$ aralığında 1.0396 eV'lik bir ortalama band aralığı eğilme parametresi hesaplanmıştır.

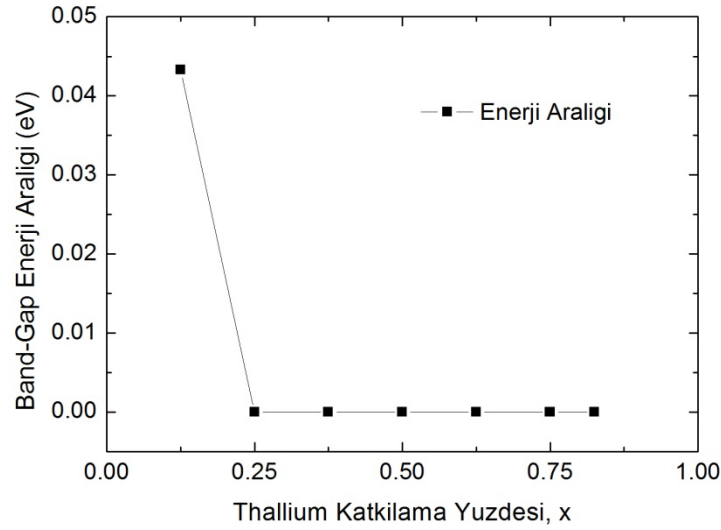


Şekil 3. TlInAs alaşımasının katkılama miktarına bağlı örgü sabiti değişimi.

Araştırmanın sonucu gösterdi ki, Tl konsantrasyonu attıkça, Tl_xIn_{1-x}As'ın band aralığı azalmaktadır. Tl yoğunluğunun yüksek olması halinde, alaşımda elektron konsantrasyonu daha yüksektir, bu da iletim bandının kenarını daha da düşürecektir. InAs ikili yapısının sahip olduğu band aralığı 0.37 eV iken %12.5 oranında Tl katkılandığında Tl_{0.125}In_{0.875}As alaşımasının band aralığı 0.0433 eV'ye düşmektedir. Katkılama yüzdesi arttıkça enerji band aralığı 0.0 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil.4'de InAs'ların band aralığının büyük bir azalmasının fark edildiği, Talyum konsantrasyonuna bağlı olarak göstermektedir. Ayrıca $Tl_{0.125}In_{0.875}As$ enerji band diyagramı şekil 5 de ve toplam durum yoğunluğu (DOS) şekil 6'da çizilmiştir. TlAlAs'ın yapısında olduğu gibi band enerji aralığı değeri Tl katkılanması ile azalmaktadır yani benzer sonuçlar görülmüştür. [10] Bu alaşım malzemeleri kızılötesi optik cihazların yapımında oldukça faydalı olacağı düşünülmektedir.

Ayrıca, üçlü alaşımların band aralıkları için parabolik kompozisyon bir yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir. Parabolik faktörün büyüklüğü eğilme parametresi olarak bilinmektedir. Doğrusal eğilme fonksiyonu, bu sonuçlarından yola çıkarak tanımlamak mümkündür. Bu eğrinin minimum değeri ve maksimum değeri vardır. Şekil 7 de konsantrasyon miktarına bağlı eğilme parametresinin değişimi çizilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, üçlü $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının konsantrasyona bağlı olarak eğilme parametresi üçüncü dereceden bir polinom denklemi ile temsil edilebilir ki bu polinom $b(x) = (-12.84817x^3 + 24.29015x^2 - 15.86767x + 4.17591)$ eV gibidir.

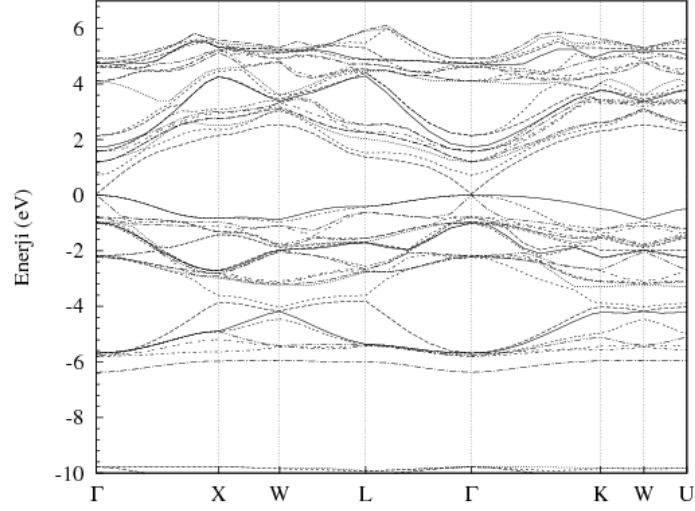


Şekil 4. TlInAs alaşımının katkılama miktarına bağlı enerji band aralığı değişimi.

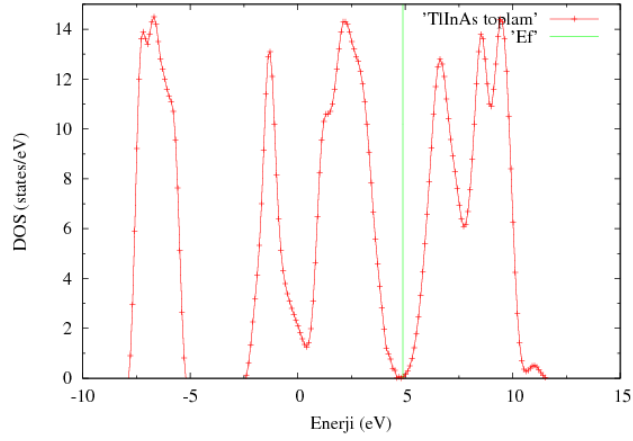
Katkılama miktarına bağlı eğilme fonksiyonu $b(x)$,

$$b(x) = \frac{x E_{g,TlAs} + (1-x) E_{g,InAs} - E_g(x)}{x(1-x)} \quad (3)$$

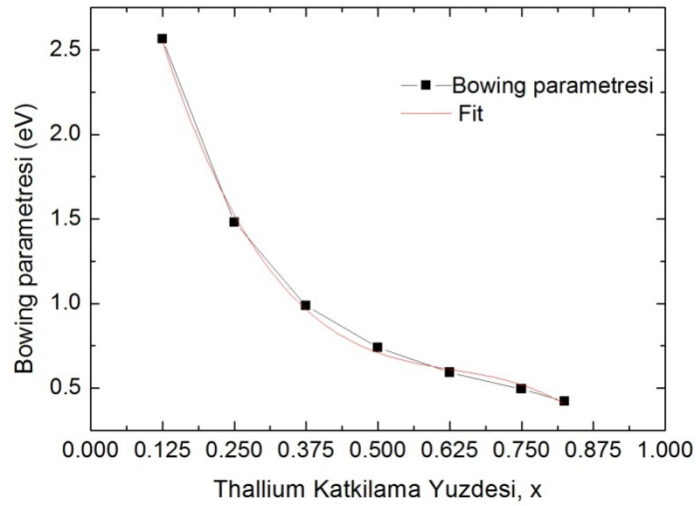
şeklinde ifade edilebilir.



Şekil 5. $Tl_{0.125}In_{0.875}As$ alaşımının enerji band yapısı.



Şekil 6. $Tl_{0.125}In_{0.875}As$ alaşımının toplam durum yoğunluğu (DOS).



Şekil 7. $TlInAs$ alaşımının katkılama miktarına bağlı bowling parametresi değişimi

Katkılama miktarına bağlı band aralığı ($E_g(x)$) ve eğilme ($b(x)$) parametresinin fiziksel kökenlerini anlamak için, b 'yi fiziksel olarak üç parçaya ayırmak gerekir. Eğilme parametresi bu üç parçanın toplamı olarak tanımlanır [25];

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (4)$$

Bu parametrenin bileşenleri ise hacim deformasyonu (b_{VD}), yük değişimi (b_{CE}) ve yapısal gevşeme (b_{SR}) olarak adlandırılmaktadır. b_{VD} terimi, InAs (TIAs) 'nın denge örgü sabiti a_{GaN} (a_{TIAs})' dan alaşım değerine $a(x)$ hidrostatik basınca görelî tepkisini ifade eder. İkinci terim b_{CE} , $a = a(x)$ 'da InAs ve TIAs'da yük transferine temsil etmektedir. Üçüncü terim b_{SR} , relax olamayan alaşım durumdan relax alaşım durumuna geçişteki band aralığının değişimini tanımlar, $a(x) \rightarrow a_{eq}$ $a(x)$. $b(x)$ 'in bileşenlerinin katkılama miktarına bağlı hesaplamak için

$$b_{VD} = \frac{E_{TIAs}(a_{TIAs}) - E_{TIAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{InAs}(a_{InAs}) - E_{InAs}(a)}{x} \quad (5)$$

$$b_{CE} = \frac{E_{TIAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{InAs}(a)}{x} - \frac{E_{TlInAs}(a)}{x(1-x)} \quad (6)$$

$$b_{SR} = \frac{E_{TlInAs}(a) - E_{TlInAs}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (7)$$

formülleri kullanılır.

Eğilme ($b(x)$) parametresi ve bileşenleri (b_{VD} , b_{CE} , b_{SR}) Tablo 3'de listelenmiştir.

Tablo 3. Talyum konsantrasyonuna bağlı olarak b , b_{VD} , b_{CE} ve b_{SR} 'nin (eV) değişimleri.

Katkılama (x)	% 12.5	% 25	% 32.5	% 50	% 62.5	% 75	% 82.5
b_{VD} (eV)	0.0600	0.2228	0.2219	0.2218	0.2211	0.2204	0.2200
b_{CE} (eV)	2.5680	1.2892	0.7860	0.5342	0.3837	0.2836	0.2120
b_{SR} (eV)	-0.0640	-0.0320	-0.0219	-0.0160	-0.0128	-0.0110	-0.0100
b (eV)	2.5640	1.4800	0.9860	0.7400	0.5920	0.4930	0.4220

b_{VD} 'nin önemi, üçlü alaşımı oluşturan ikili bileşiklerin örgü sabitlerinin uyumsuzluğuyla ilişkilendirilebilir. Yük transfer katkısı b_{CE} , her konsantrasyon değeri için b_{VD} 'den büyük bulunmuştur. Bu katkı, Tl ve In veya As atomlarının diğer elektron olumsuzluklarından kaynaklanmaktadır. Yapısal gevşeme b_{SR} 'nin katkısı zayıftır ve bu, dengedeki alaşımların örgü sabit uyumsuzluğundan veya Vegard'ın kuralı kullanılarak hesaplandığından kaynaklanmaktadır.

4. Sonuçlar ve tartışma

İlk prensipler hesaplamaları kullanan sayısal simülasyon programı ile Zincblende yapıdaki TIAs ve InAs ikili bileşiklerinin ve $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının örgü sabitleri hesaplanmıştır. TIAs ve InAs için bulunan sonuçlar literatürdeki diğer sonuçlar ile uyum içindedir. Farklı konsantrasyondaki $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının elektronik band yapısı hesaplanmıştır. Alaşımın örgü sabitlerinin Vegard yasasına uyumlu olduğu tespit edilmiştir olup, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı kullanılarak, Zincblende yapısı için band

aralığı eğilme parametresi elde edilmiştir. Enerji band aralığı eğilme parametresi katkılama miktarına kuvvetli olarak bağlı olduğu bulunmuştur. $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının ortalama eğilme parametresi ~ 1.0396 eV olduğunu hesaplanmıştır. Simülasyon sonuçlarına göre, $Tl_xIn_{1-x}As$ alaşımlarının katkılama miktarına bağlı enerji aralığı eğilme parametresinin $b(x) = -12.84817x^3 + 24.29015x^2 - 15.86767x + 4.17591$ eV üçüncü derece polinom denklemi ile hesaplanabileceği ileri sürülmektedir. Bu sonuçların deneysel ve teorik çalışmaları yönlendireceğine inanılmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Saidi-Houat, N., Zaoui, A. and Ferhat, M., Structural stability of thallium-V compounds, **Journal of Physics:Condensed Matter**, 19, 106221/1–18 (2007).
- [2] Chandvankar, S.S., Sharma, T.K., Shah, A.P., Chandrasekaran, K.S., Arora, B.M., Kapoor, A.K., Verma, D. and Sharma, B.B., Indium thallium phosphide: experiments versus predictions, **Journal of Crystal Growth** 213, 3, 250-258 (2000).
- [3] Koh, H., Asahi, H., Fushida, M., Yamamoto, K., Takenaka, K., Asami, K., Gonda, S. and Oe, K., Photoconductance measurement on TlInGaP grown by gas source MBE, **Journal of Crystal Growth**, 188, 107-112, (1998).
- [4] Berding, M.A., van Schilfgaarde, M., Sher, A., Antonell, M.J. and Abernathy, C.R., Thermodynamical properties of thallium-based III-V materials, **Journal of Electronic Materials**, 26, 6, 683-687, (1997).
- [5] Ferhat, M. and Zaoui, A., Do all III-V compounds have the zinc-blende or wurtzite ground state structure?, **Applied Physics Letters**, 88, 161902, (2006).
- [6] Krishnamurthy, S., Chen A., B. and Sher, A., Near band edge absorption spectra of narrow-gap III–V semiconductor alloys, **Applied Physics Letters**, 80, 7, 4045-4048, (1996).
- [7] Schilfgaarde, M.V., Chen, A.B., Krishnamurthy, S. and Sher, A., InTIP – a proposed infrared detector, **Applied Physics Letters**, 65, 2714-2716, (1994).
- [8] Saidi-Houata, N., Zaoui, A., Belabbes, A., and Ferhat, M., Ab initio study of the fundamental properties of novel III–V nitride alloys $Ga_{1-x}Tl_xN$, **Materials Science and Engineering B**, 162, 1, 26-31, (2009).
- [9] Takushima, M., Kobayashi, N., Yamashita, Y., Kajikawa, Y., Satou, Y., Tanaka, Y. and Sumida, N., Thallium incorporation during TlInAs growth by low-temperature MBE, **Journal of Crystal Growth**, 301-302, 117-120, (2007).
- [10] Erden Gulebaglan, S., The composition effect on the bowing parameter in the cubic $Tl_xAl_{1-x}As$, **Modern Physics Letters B**, 26, 30, 1250199-8, (2012).
- [11] Mankefos S. and Svensson S.P., Ab initio investigation of the electronic and geometric structure of Zincblende $Ga_{1-x}Tl_xAs$ alloys, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 12, 1223-1237, (2000).
- [12] Van Schilfgaarde M., Chen An-Ben, Krishnamurthy S. and Sher A., InTIP – a proposed infrared detector material, **Applied Physics Letters**, 65(12) (1994).
- [13] Souza Dantas N., de Almeida J.S., Ahuja R., Persson C. and Ferreira da Silva A., Novel semiconducting materials for optoelectronic applications: $Al_{1-x}Tl_xN$ alloys, **Applied Physics Letters**, 92, 121914, (2008).
- [14] Milman, V., Winkler, B., White, J.A., Pickard, C.J., Payne, M.C., Akhmatkaya, E.V. and Nobes, R.H., Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study, **International Journal of Quantum Chemistry**, 77, 5, 895-910, (2000).

- [15] Cheng, D.Y., Wang, S.Q. and Ye, H.Q., Calculations showing a correlation between electronic density and bulk modulus in fcc and bcc metals, **Physical Review B**, 64, 024107, (2001) .
- [16] Geller, C.B., Wolf, W., Picozzi, S., Continenza, A., Asahi, R., Mannstadt, W., Freeman, A.J. and Wimmer, E., Computational band-structure engineering of III-V semiconductor alloys, **Applied Physics Letters**, 79, 368-370, (2001).
- [17] Ciftci, Y.O., Colakoglu, K. and Deligoz, E., A first-principles studies on TIX (X=P, As), **Central European Journal of Physics**, 6, 4, 802-806, (2008).
- [18] Liou, B.T., Yen, S.H. and Kuo, Y.K., First-principles calculation for bowing parameter of wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, **Applied Physics A**, 81, 7, 1459-1463, (2005).
- [19] Baroni, S., Dal Corso, A., de Gironcoli S. and Giannozzi, P., (<http://www.pwscf.org>)
- [20] Hohenberg, P. and Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, **Physical Review**, 136, 3, 864-871, (1964).
- [21] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, **Physical Review B**, 13, 5188-5192, (1976).
- [22] Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J.R. and Rose, J.H., A universal equation of state for solids, **Journal of Physics C**, 19, 467, (1986).
- [23] Wang, S.Q. and Ye, H.Q., Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure, **Physical Review B**, 66, 235111-235118, (2002).
- [24] Mendoza-Estrada, V., Romero-Baños, M., Dovale-Farelo, V., López-Pérez, W., González-García, A. and González-Hernández, R., Structural, elastic, electronic and thermal properties of InAs: A study of functional density, **Revista Facultad de Ingeniería**, 26, 46, 81-91, (2017).
- [25] Ahmed, R., Hashemifar, S.J., Akbarzadeh, H., Ahmed, M., and e-Aleem, F., Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds, **Computational Material Science**, 39, 3, 580-586,(2007).

Length-weight and length-length relationships of the European bitterling, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782) inhabiting inland waters of Samsun Province

Semra SAYGIN*, Melek ÖZPİÇAK, Aykut AYDIN, Enes HANÇER,
Savaş YILMAZ, Nazmi POLAT

Ondokuz Mayıs University, Faculty of Art and Sciences, Biology Department, Atakum, Samsun

Geliş Tarihi (Received Date): 23.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.05.2018

Abstract

In this study, length-weight relationships (LWRs) and length-length relationships (LLRs) for *Rhodeus amarus* sampled from the Terme and Terice Streams were calculated in April-November 2016. A total of 117 fish specimens (from Terme = 57, from Terice= 60) were examined. Total, fork and standard length were measured (± 0.1 cm) and weighted (± 0.01 g) for all captured fish. Total length varies between 4.5 and 8.9 cm, weight varies between 0.730-9.940 g for all populations. Length-weight equations were calculated as $W=0.005TL^{3.479}$ and $W=0.004TL^{3.586}$ for Terme and Terice, respectively. According to analyses bitterling has positive allometric growths for two localities. Length-length relationships equations show that total, fork and standard length values are very strong between each other ($P<0.001$, coefficient of determination >0.95).

Keywords: *Rhodeus amarus*, length-weight relationships, length-length relationships, fisheries, Samsun.

* Semra SAYGIN, semra.saygin@omu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3249-5074>
Melek ÖZPİÇAK, melek.zengin@omu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3506-4242>
Aykut AYDIN, aykutaydn55@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5222-0353>
Enes HANÇER, hancer.enes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8688-4588>
Savaş YILMAZ, savasyilmaz033@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0003-2859-4886>
Nazmi POLAT, npolat@omu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-9785-9927>

Samsun bölgesi iç sularında yaşayan acı balık, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782)'un boy-ağırlık ve boy-boy ilişkileri

Özet

Bu çalışmada, Nisan-Kasım 2016 tarihleri arasında Terme ve Terice akarsularından örneklenen *Rhodeus amarus* türünün boy-ağırlık ilişkisi (LWRs) ve boy-boy ilişkileri (LLRs) hesaplanmıştır. Toplam 117 balık örneği (Terme'den=57, Terice'den=60) incelenmiştir. Tüm balıkların total, çatal ve standart boyları ölçülmüş (± 0.1 cm) ve ağırlıkları tartılmıştır (± 0.01 g). Tüm populasyonlar için total boylar 4.5 ve 8.9 cm arasında, ağırlıklar 0.730-0.940 g arasında değişmiştir. Boy-ağırlık ilişkisi denklemleri Terme ve Terice için sırası ile $W=0.005TL^{3.479}$, $W=0.004TL^{3.586}$ olarak hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarına göre her iki habitatta da acı balık pozitif alometrik büyüme özelliğine sahiptir. Boy-boy ilişki denklemleri total, çatal ve standart boylar arasında birbirleri ile çok güçlü ilişki olduğunu gösterir ($P<0.001$, belirtme katsayısı >0.95).

Anahtar kelimeler: *Rhodeus amarus*, boy-ağırlık ilişkisi, boy-boy ilişkisi, balıkçılık, Samsun.

1. Introduction

Length-weight relationship has been widely used to predict body weight from length measurements. Since weighting of fish is difficult due to both temporal and technical reasons in the study area [1]. The length-weight relationships (LWRs) and length-length relationships (LLRs) are useful for estimating the biomass of fish stocks, transformation of different body length types, respectively [2-7]. The length-weight relationship and length-length relationship are often used to calculate the condition indices, standing stock biomass, in the determination of ontogenetic changes, compare the life history characteristics and morphology of populations from different regions, several other aspects of fish population dynamics [5, 8-12]. Length-weight relationships (LWRs) are important in assessing the well-being of individuals within a particular species or separate stocks of the same species [13].

Rhodeus amarus is a small, short lived fish. The bitterling lives in central, eastern Europe and northern Asia [14]. Studies on this species are concentrated on behavioural aspect of reproduction, feeding, population genetic structure, systematics and morphology [15-19]. However, there are limited studies about bitterling population dynamics [20-25]. In this context, length-weight and length-length relationships are very important for fisheries researchs. Length-weight related parameters provide predicting the weight of the fish from its length, a comparison of the morphology and life cycle of the populations from different habitats. The aim of this study is to determine the length-weight and length-length relationships of *Rhodeus amarus* in Terme and Terice Stream.

2. Material and methods

Rhodeus amarus (Figure 1) samples were collected between April and November 2016 from the two different localities (Terme and Terice Streams) in Samsun, Turkey (Figure 2).



Figure 1: *Rhodeus amarus* (original foto).

All captured fish were measured (± 0.1 cm) for total length (TL), fork length (FL), standart length (SL) and weighted (± 0.01 g) using electronic balance. Fish identification was confirmed using the FishBase [26].

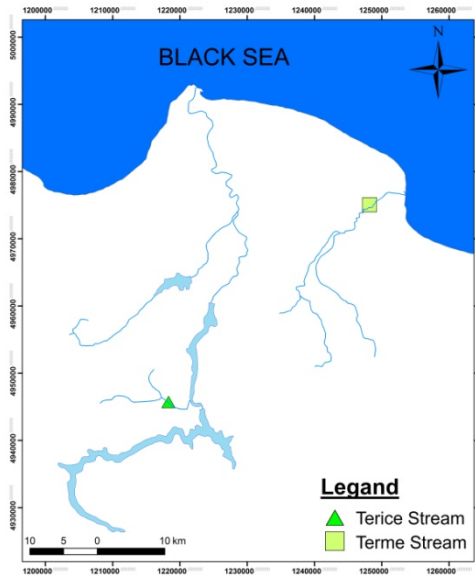


Figure 2: Study area.

LWR equation is indicated in;

$$W = aL^b \quad (1)$$

where W is fish weight (in grams), L is total length (in cm), a is a constant and b is the slope. Length-weight were log-transformed and estimated by linear regression equation of the log-transformed data:

$$\log_{10} W = \log_{10} a + b \log_{10} TL \quad (2)$$

where a is the intercept and b is the allometric coefficient [27]. The t-test (confidence level of 95%) is applied to confirm whether b value is different from 3 (isometric growth value) [28]. This equation is sometimes also referred as the length-weight key [29].

Length-length relationships (LLR) are calculated using linear regression model for TL, FL and SL [30]. Length-weight and length-length relationships were determined for two localities separately. Analyses were conducted using SPSS 20, Minitab 17.0 and the Excel software, and results were considered as significant for $P < 0.05$.

3. Results

The average total lengths and weights of the individuals sampled from the Terme and Terice Streams were determined as 6.809 ± 0.108 , 5.463 ± 0.102 cm and 4.454 ± 0.248 , 1.828 ± 0.164 g, respectively. The descriptive statistics calculated separately for two different habitats were offered in Table 1.

Table 1. Values of length and weight for *Rhodeus amarus* (N: number of specimens, Se: standard error, Sd: standard deviation, Min.: minimum, Max.: maximum; all TL in cm W in g).

Localities	Variable	N	Mean	Se	Sd	Min.	Max.
Terme Stream	TL	57	6.81	0.11	0.82	4.60	8.90
	W	57	4.46	0.25	1.87	1.12	9.94
Terice Stream	TL	60	5.46	0.10	0.79	4.50	8.00
	W	60	1.83	0.16	1.27	0.73	7.24

According to the statistical analyses there are differences in terms of total length and weight between localities ($P < 0.001$). Overall, there is a strong correlation between length and weight relationship for two localities ($R^2 > 0.921$). These values are suggesting that the total length and weight are in a harmony with each other. Length-weight equations were calculated as $W = 0.005TL^{3.479}$ and $W = 0.004TL^{3.586}$ for Terme and Terice, respectively. (Table 2).

Table 2: Parameters of length-weight relationships for *R. amarus*. (CI: Confidence intervals, r^2 : correlation coefficient, P; P-value).

Localities	Regression parameters				
	a	b	95% CI of b	R^2	P
Terme Stream	0.005	3.479	3.242-3.717	0.921	<0.001
Terice Stream	0.004	3.586	3.370-3.802	0.952	<0.001

As seen in Table 2, the b values varies between 3.479 and 3.586. Analyses showed that bitterling has positive allometric growths for two localities (Figure 3, 4).

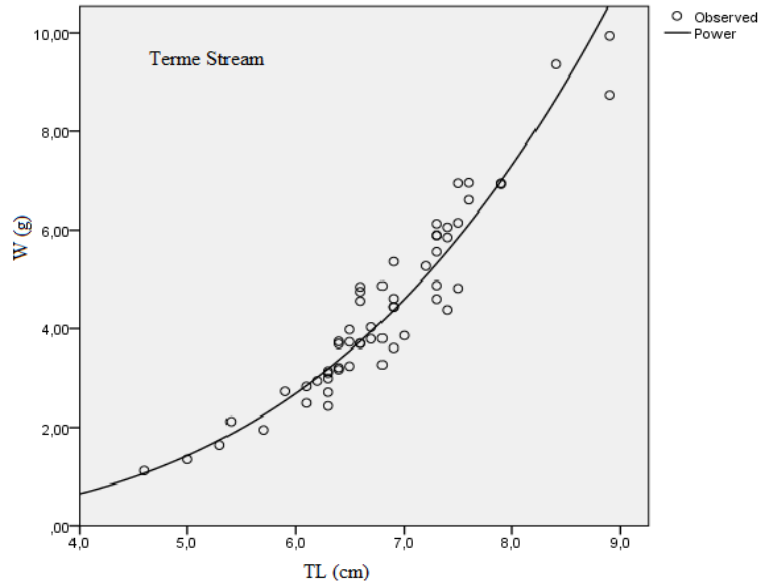


Figure 3: LWR for *Rhodeus amarus* in Terme Stream.

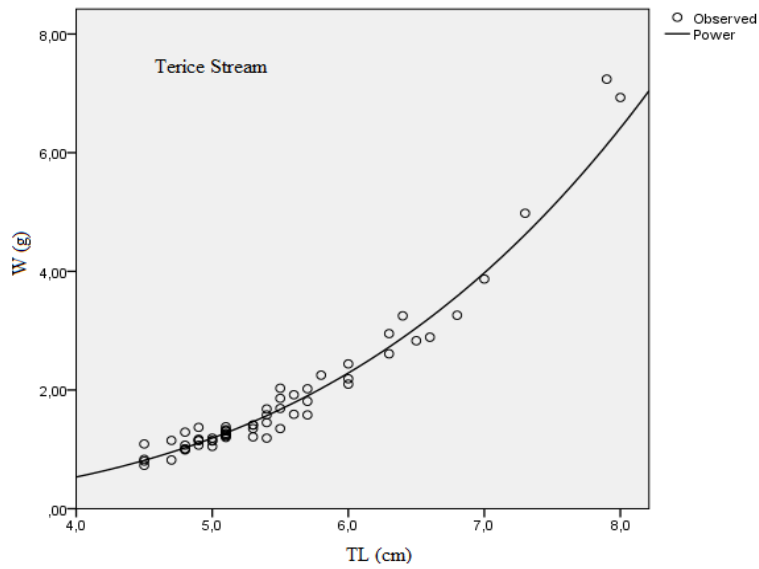


Figure 4: LWR for *Rhodeus amarus* in Terice Stream.

Length-length relationships reveal that all length values are very strong between each other ($P < 0.001$) (Table 3).

Table 3: Parameters of length-length relationships for *Rhodeus amarus*.

Localities	Equation	a	b	r^2	P
Terme Stream	TL= a+b FL	0.414	0.998	0.97	<0.001
	FL= a+b SL	0.304	1.070	0.97	<0.001
	SL= a+b TL	-0.408	0.900	0.98	<0.001
Terice Stream	TL= a+b FL	0.284	1.020	0.95	<0.001
	FL= a+b SL	0.253	1.100	0.95	<0.001
	SL= a+b TL	-0.194	0.841	0.98	<0.001

4. Discussion

The regression coefficient values obtained from both LWRs and LLRs are high ($R^2 > 0.92$). This means that the our results of both relationships can be reliably used. The range of b is normally between 2.5 and 3.5 [28]. However, the b values in fish differ according to species, sex, age, seasons and feeding [31]. In this study b values of LWR was 3.479, 3.586 for Terme Stream and Terice Stream, respectively. The b value of LWR ranged 2.288-3.400 in different studies [20-25, 32-35] (Table 4).

Table 4: The LWRs parameters of the *Rhodeus amarus* species at different localities (TL: total length; FL: fork length; SL; standard length, I: Isometric, A(+): positive allometry, A(-): negative allometry, tg: type of growth).

References	Locality	Measured Length	Min-Max. (cm)	a	b	R ²	tg
Ustaoğlu et al. [32]	Göksu Springs (Turkey)	FL	3.1-6.4	0.0170	3.200	0.970	-
Tarkan et al. [20]	Ömerli Dam Lake (Turkey)	TL	5.0-8.7	0.0132	3.010	-	I
Battes and Stoica [21]	Bistrița River (Romania)	SL	3.68-7.11	0.0568	2.288	-	A(-)
Tarkan et al. [22]	Ömerli Dam Lake (Turkey)	TL	5.6-9.0	0.0124	3.040	0.900	A(+)
Tarkan et al. [22]	Büyükçekmece Dam Lake (Turkey)	TL	5.7-7.0	0.0065	3.400	0.815	A(+)
Koutrakis et al. [33]	Rihios Estuary (Greece)	TL	1.2-8.3	0.0097	3.035	0.949	-
Verreycken et al. [34]	Yser, Scheldt and Meuse Rivers (Belgium)	TL	1.8-11.2	0.0079	3.266	0.920	-
İlhan et al. [23]	Western Black Sea (Turkey)	TL	5.4-7.1	0.0083	3.374	0.964	I
İlhan et al. [23]	Gediz Basin (Turkey)	TL	2.2-8.3	0.0197	2.865	0.969	A(-)
İlhan et al. [23]	Small Meander Basin (Turkey)	TL	2.3-6.1	0.0218	2.886	0.973	A(-)
İlhan et al. [23]	Northern Eagean Basin (Turkey)	TL	2.20-7.30	0.0178	2.978	0.978	I
İlhan et al. [23]	Marmara Basin (Turkey)	TL	1.6-8.1	0.0168	2.998	0.973	I
İlhan et al. [23]	Meriç Basin (Turkey)	TL	2.8-7.8	0.0151	3.058	0.974	I
İlhan et al. [23]	Sakarya Basin (Turkey)	TL	1.6-6.9	0.0169	2.948	0.984	A(-)
İlhan et al. [23]	Susurluk Basin (Turkey)	TL	1.9-7.9	0.0174	2.924	0.923	A(-)
İlhan et al. [23]	Yeşilirmak Basin (Turkey)	TL	5.5-6.9	0.0183	2.884	0.959	I
İlhan et al. [24]	Lake Marmara (Turkey)	TL	2.8-6.5	0.0089	3.328	0.972	A(+)
Stavrescu-Bedivan et al. [25]	Timiș River (Romania)	SL	2.3-6.6	0.0204	3.044	0.914	A(+)
Saç and Okgerman [35]	Büyükçekmece Reservoir (Turkey)	TL	5.3-8.2	0.0170	2.837	0.710	A(-)
This Study	Terme Stream	TL	4.6-8.9	0.0050	3.479	0.921	A(+)
This Study	Terice Stream	TL	4.5-8.0	0.0040	3.586	0.952	A(+)

According to this study bitterling has positive allometric growth for Terme and Terice Streams. The results were determined similar, except for those by [22, 24, 25]. There

are a few studies showing different growth type from *R. amarus* inhabiting Terme and Terice Stream (isometric or negative allometry) [20, 21, 23]. Data on the lengths and weights of fish have commonly been analysed to yield biological information. Value of b can be affected by geographic difference and environmental conditions such as stomach fullness, time and date of catching fish, area, disease. A number of factors influence the LWRs in fish, such as growth phase, season, gonad maturity, sex, size ranges, the measured length [36]. In the present study, these factors were not considered. The aim of this study was only to analyse length-length and length-weight relationship for *R. amarus* in Terme and Terice Stream. That will be helpful for sustainable fishery management, conservation programs and comparative growth studies [37]. The coefficient of correlation ranged between 0.815 and 0.984 for *R. amarus* in literature. In this study, coefficient of correlation (LWR) was >0.92 ($P<0.001$).

Most of the researches used total length while the others use fork and standard length. For *R. amarus* most researches measured total length [20, 23, 24, 33, 34] while some researches used fork length [32] and standard length [21, 25]. In this study, coefficient of correlation (LLR) was estimated as >0.95 ($P<0.001$). When the literature is examined, it is observed that the regression coefficient of length-length relationships for *R. amarus* is >0.92 (Table 5). Length-length relationships in fish are useful for comparative studies using different length measures. Length-length relationships provides important baseline data to facilitate future fish monitoring and researches. As no study currently exists on the length-weight relationship and length-length relationship of *R. amarus* from the Terme and Terice Stream, the aim of this study was to investigate the LWRs and LLRs in Terme and Terice Stream for *R. amarus*. Moreover, to the best of author's knowledge, this study provides the first findings on the length-length relationship parameters for *R. amarus*.

Table 5: The LLRs parameters of the *Rhodeus amarus* species at different localities (N: individuals).

References	Locality	N	Equation	a	b	r ²
Gaygusuz et al. [38]	Büyükçekmece Dam Lake	41		0.0323	1.2024	0.928
Gaygusuz et al. [38]	Ömerli Dam Lake	266	TL=a+b SL	0.1737	1.924	0.975
Gaygusuz et al. [38]	Terkos Dam Lake	46		0.4962	1.1020	0.963
Gaygusuz et al. [38]	Büyükçekmece Dam Lake	41		0.2578	1.0552	0.914
Gaygusuz et al. [38]	Ömerli Dam Lake	266	FL=a+b SL	-0.0792	1.1361	0.979
Gaygusuz et al. [38]	Terkos Dam Lake	46		0.0796	1.0791	0.969
Gaygusuz et al. [38]	Büyükçekmece Dam Lake	41		-0.0299	1.0980	0.943
Gaygusuz et al. [38]	Ömerli Dam Lake	266	TL=a+b FL	0.3033	1.0419	0.982
Gaygusuz et al. [38]	Terkos Dam Lake	46		0.4481	1.0156	0.983
Saç and Okgerman [35]	Büyükçekmece Reservoir	1477	FL=aTL+ b	0.9110	0.0280	0.975
Saç and Okgerman [35]	Büyükçekmece Reservoir	1477	SL= aTL- b	0.7740	-0.0580	0.931
			TL= a+b FL	0.414	0.998	0.970
This Study	Terme Stream	57	FL= a+b SL	0.304	1.070	0.970
			SL= a+b TL	-0.408	0.900	0.980
			TL= a+b FL	0.284	1.020	0.950
This Study	Terice Stream	60	FL= a+b SL	0.253	1.100	0.950
			SL= a+b TL	-0.194	0.841	0.980

This study is the first study that examined the relationships between total length-weight and length-length relationships of *R. amarus* sampled from Terme and Terice Streams. This paper will be a useful reference for fishery biologists in future studies on the

population assessment of the species inhabiting the Terme and Terice Streams freshwater ecosystem.

References

- [1] Morato, T., Afonso, P., Lourinho, P., Barreiros, J.P., Santos, R.S. and Nash, R.D.M., Length-weight relationships for 21 coastal fish species of the Azores, north-eastern Atlantic. **Fisheries Research**, 50, 297-302, (2001).
- [2] Giarrizzo, T., de Sena Oliveira, R.R., Costa Andrade, M., Pedrosa Gonçalves, A., Barbosa, T.A.P., Martins, A.R., Marques, D.K., Brito dos Santos, J.L., de Paula da Silva Frois, R., Oliveira de Albuquerque, T.P., Fogaça de Assis Montag, L., Camargo M. and Melo de Sousa, L., Length-weight and Length-length relationships for 153 fish species from the Xingu River (Amazon Basin, Brazil). **Journal of Applied Ichthyology**, 31, 415-424, (2015).
- [3] Liang, Y.Y., He, D.K., Sui, X.Y., Shen, Z.X., Xiong, W. and Chen, Y.F., Length-weight and length-length relationships of four native fish species of the Qinghai-Tibet Plateau, China. **Journal of Applied Ichthyology**, 32, 1, 134-136, (2016).
- [4] Özpiçak, M., Saygın, S. and Polat N., The length-weight and length-length relationships of bluefish, *Pomatomus saltatrix* (Linnaeus, 1766) from Samsun (middle Black Sea region). **Natural and Engineering Sciences**, 2, 3, 28-36, (2017).
- [5] Balai, V.K., Sharma, L.L. and Ujjania, N.C., Length weight relationships and condition factors of Indian major carps in Jaisamand Lake (India), **International Journal of Fisheries and Aquatic Studies**, 5,1, 01-04, (2017).
- [6] Basumatary, S., Choudhury, H., Talukdar, B., Kalita, H.K. and Sarma, D., Length-weight relationships of three small indigenous fish species from the Lower Brahmaputra, India, **Journal of Applied Ichthyology**, 33, 615-616, (2017).
- [7] Erdoğan, Z. and Koç, H.T., An investigation on length-weight relationships, condition and reproduction of the bleak, *Alburnus alburnus* (L.) population in Çaygören Dam Lake (Balıkesir), Turkey. **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 19, 1, 39-50, (2017).
- [8] Safran, P., Theoretical analysis of the weight-length relationships in the juveniles. **Marine Biology**, 112, 545-551, (1992).
- [9] Petrakis, G. and Stergiou, K.I., Weight-length relationships for 33 fish species in Greek waters. **Fisheries Research**, 21, 465-469, (1995).
- [10] Avşar, D., **Balıkçılık Biyolojisi ve Populasyon Dinamiği**, 332, Baki Kitap Evi Yayınları, Adana, (2005).
- [11] Hossain, M.Y., Rahman, M.M., Abdallah E.M. and Ohtomi, J., Biometric relationships of the pool barb *Puntius sophore* (Hamilton 1822) (Cyprinidae) from three major rivers of Bangladesh. **Sains Malaysiana**, 22, 1571-1580, (2013).
- [12] Saygin, S., Yilmaz, S., Yazıcıoğlu, O. and Polat, N., Biological characteristics of European perch (*Perca fluviatilis* L., 1758) inhabiting Lake Ladik (Samsun, Turkey). **Croatian Journal of Fisheries**, 74, 4, 141-148, (2016).
- [13] King, M., **Fisheries Biology, Assessment and Management**, 381, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, (2007).

- [14] Kottelat, M., **European freshwater fishes**, in *Biologia* 52 Suppl. 5, 1-271, (1997).
- [15] Przybylski, M., The diel feeding pattern of bitterling, *Rhodeus sericeus amarus* (Bloch) in the Wieprz-Krzna Canal, Poland, **Polskie Archiwum Hydrobiologii**, 43, 203-212, (1996).
- [16] Reichard, M. and Jurajda, P., Patterns of ontogenetic changes in relative growth in the precocial cyprinid, bitterling (*Rhodeus sericeus*). **Netherlands Journal of Zoology**, 49, 111-124, (1999).
- [17] Smith, C., Reichard, M., Jurajda, P. and Przybylski, M., The reproductive ecology of the European bitterling (*Rhodeus sericeus*). **Journal of Zoology**, 262, 107-124, (2004).
- [18] Bryja, J., Smith, C., Konécný, A. and Reichard, M., Range-wide population genetic structure of the European bitterling (*Rhodeus amarus*) based on microsatellite and mitochondrial DNA analysis. **Molecular Ecology**, 19, 4708-4722, (2010).
- [19] Esmaili, H.R., Nazari, N., Gholamifard, A., Gholamhosseini, G., Teimory, A. and Coad, B.W., Range extension and translocation for *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782) (Actinopterygii: Cyprinidae) in northwestern Iran. **Turkish Journal of Zoology**, 35, 6, 883-885, (2011).
- [20] Tarkan, A.S., Gaygusuz, Ö., Gürsoy, Ç. and Acı-pınar, H., Life history pattern of an Eurasian Cyprinid, *Rhodeus amarus*, in a large drinking-water system (Ömerli Dam Lake-Istanbul, Turkey). **Journal Black Sea/Mediterranean Environment**, 11, 205-224, (2005).
- [21] Battes, K.W. and Stoica, I., Bitterling growth biology (*Rhodeus amarus* L.) in the Bistrița River. **Analele Universității Din Oradea, Fascicula De Biologie**, XII, 21-29. (2005).
- [22] Tarkan, A.S., Gaygusuz, Ö., Acı-pınar, H., Gürsoy, Ç. and Özuluğ, M., Length-weight relationship of fishes from the Marmara region (NW-Turkey). **Journal of Applied Ichthyology**, 22, 271-273, (2006).
- [23] İlhan, A., Sarı, H.M. and Ekmekçi, B., Türkiye iç sularındaki acı balık, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782)'in boy-ağırlık ilişkisi. **Journal of FisheriesSciences.com**, 8, 3, 181-185, (2014).
- [24] İlhan, A. and Sarı, H.M., Length-weight relationships of fish species in Marmara Lake, west Anatolia, Turkey. **Croatian Journal of Fisheries**, 73, 30-32, (2015).
- [25] Stavrescu-Bedivan, S., Aioanei F.T. and Scăețeanu G.V., Length-weight relationships and condition factor of 11 fish species from the Timiș River, western Romania. **Agriculture and Forestry, Podgorica**, 63, 4, 281-285, (2017).
- [26] Froese, R. and Pauly, D., FishBase. World wide web electronic publication, (2018). <http://www.fishbase.org/summary/4483>, (19.01.2018).
- [27] Ricker, W.E., Linear regressions in fishery research. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, 30, 3, 409-434, (1973).
- [28] Froese, R., Cube law, condition factor and weight-length relationships: history, meta-analysis and recommendations. **Journal of Applied Ichthyology**, 22, 241-253, (2006).
- [29] Biswas, S.P., **Manual of Methods in Fish Biology**, in *Length-weight relationship and condition factor*, 60-64, South Asian Publishers, New Delhi, India, (1993).
- [30] Zar J.H., **Biostatistical analysis**, 4th; ed. Prentice-Hall., New Jersey, (1999).

- [31] Bagenal, T.B. and Tesch, F.W., **Age and growth**, in Bagenal, T., **Methods for assessment of fish production in freshwaters**, Blackwell Science Publications, 101-136, Oxford, (1978).
- [32] Ustaoglu, M.R., Balık, S. and Özdemir, D., Göksu kaynaklarındaki (Muradiye-Manisa) Acıbalık [*Rhodeus sericeus amarus* (Bloch, 1782)] populasyonunun biyoekolojik özelliklerinin incelenmesi. **XI. Ulusal Biyoloji Kongresi**, Elazığ, 253-262. (1992).
- [33] Koutrakis, E. T. and Tsikliras, A. C., Length-weight relationships of fishes from three northern Aegean estuarine systems (Greece). **Journal of Applied Ichthyology**, 19, 258-260, (2003).
- [34] Verreycken, H., Van Thuyne, G. and Belpaire, C., Length-weight relationships of 40 freshwater fish species from two decades of monitoring in Flanders (Belgium). **Journal of Applied Ichthyology**, 27, 1416-1421, (2011).
- [35] Saç, G. and Okgerman, H., Büyükçekmece Rezervuarı (İstanbul, Türkiye)'ndeki bazı balık türlerinin boy-ağırlık ve boy-boy ilişkileri ile kondisyon faktörleri. **Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research**, 2, 1, 43-48, (2016).
- [36] Tesch, F.W., **Age and growth**, in Ricker, W.E., *Methods for assessment of fish production in fresh waters*. Blackwell Scientific Publications, 99-130, Oxford, (1971).
- [37] Moutopoulos, D.K. and Stergiou, K.I., Length-weight and length-length relationships of fish species from the Aegean Sea (Greece). **Journal of Applied Ichthyology**, 18, 3, 200-203, (2002).
- [38] Gaygusuz, Ö., Gürsoy, Ç., Özuluğ, M., Tarkan, A.S., Acıpinar, H., Bilge, G. and Filiz, H., Conversions of total, fork and standard length measurements based on 42 marine and freshwater fish species (from Turkish Waters). **Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 6, 79-84, (2006).

Various types of fixed-point theorems on S -metric spaces

Nihal TAŞ^{1,*}

¹ Balıkesir University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Cagis Campus, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 16.02.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 17.04.2018

Abstract

Recently, some generalized metric spaces have been studied to obtain new fixed-point theorems. For example, the notion of S -metric space was introduced for this purpose. In this study, some fixed-point results are proved using different contractive conditions on S -metric spaces. Various techniques such as Hardy-Rogers type contraction, Khan type contraction, Meir-Keeler-Khan type contraction are used in our theorems to be proved. These fixed-point results extend some known fixed-point theorems on S -metric spaces. Also, to illustrate obtained theoretical results, some examples are given using an S -metric which is not generated by any metric. As an application, a new fixed-circle result is presented using modified C -Khan type contraction on S -metric spaces.

Keywords: S -metric space, modified Hardy-Rogers type contraction, Khan type contraction, fixed point, fixed circle.

S -metrik uzaylar üzerinde sabit-nokta teoremlerinin çeşitli türleri

Özet

Son zamanlarda yeni sabit nokta teoremleri elde etmek için bazı genelleştirilmiş metrik uzaylar çalışılmaktadır. Örneğin, S -metrik uzay kavramı bu amaç için tanıtılmıştır. Bu çalışmada, S -metrik uzaylar üzerinde farklı daralma koşulları kullanılarak bazı sabit nokta sonuçları ispatlanmıştır. İspatlanan teoremlerde Hardy-Rogers tipinde daralma, Khan tipinde daralma, Meir-Keeler-Khan tipinde daralma gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu sabit nokta sonuçları S -metrik uzaylar üzerindeki bazı bilinen sabit nokta sonuçlarını genellemektedir. Ayrıca, herhangi bir metrik tarafından üretilemeyen S -metrik örnekleri kullanılarak elde edilen teorik sonuçları gerçekleyecek bazı örnekler

* Nihal TAŞ, nihaltas@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-4535-4019>

verilmiştir. S -metrik uzaylar üzerinde bir uygulama olarak değiştirilmiş C -Khan tipinde daralma kavramı kullanılarak yeni bir sabit çember sonucu verilmiştir.

Anahtar kelimeler: S -metrik uzay, değiştirilmiş Hardy-Rogers tipinde daralma, Khan tipinde daralma, sabit nokta, sabit çember.

1. Introduction and preliminaries

It is well-known that fixed-point theory was began with the Banach's contraction principle [1]. Using different approaches, this principle has been extended and studied. One of the used approaches is to generalize the studied contractive conditions. For example, it was given various contractions such as Hardy-Rogers type contraction [2], modified Hardy-Rogers type contraction [3], Khan type contraction [4], Meir-Keeler type contraction [5], Meir-Keeler-Khan type contraction [6] etc.

Another approach is to generalize the used metric spaces. For example, the concept of an S -metric space was introduced as a generalization of a metric space as follows:

Let X be a nonempty set and $S : X \times X \times X \rightarrow [0, \infty)$ be a function satisfying the following conditions for all $u, v, w, t \in X$:

$$(S1) \ S(u, v, w) = 0 \text{ if and only if } u = v = w,$$

$$(S2) \ S(u, v, w) \leq S(u, u, t) + S(v, v, t) + S(w, w, t).$$

Then S is called an S -metric on X and the pair (X, S) is called an S -metric space [7].

For an S -metric space, the symmetry condition can be considered as follows:

$$S(u, u, v) = S(v, v, u), \quad (\blacktriangle)$$

for all $u, v \in X$ [7].

In the literature, there exist some examples of S -metric which is not generated by any metric (see [8] and [9] for more details). Therefore, it is important to study new fixed-point theorems on S -metric spaces. Some fixed-point results have been still investigated using different techniques to generalize some well-known fixed-point theorems (for example, see [10], [11], [12] and [13] for more details).

Recently, a new approach is being studied to do geometric interpretations for fixed points which is called fixed-circle problem [14]. The notions of a circle and a fixed circle were defined on S -metric spaces as follows:

Let (X, S) be an S -metric space, $C_{x_0, r}^S = \{u \in X : S(u, u, x_0) = r\}$ be a circle centered at x_0 with radius r and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If $Tu = u$ for all $u \in C_{x_0, r}^S$ then the circle $C_{x_0, r}^S$ is called as the fixed circle of T [15].

Using the above definitions, some fixed-circle results were obtained on S -metric spaces (see [15] and [16] for more details).

Motivated by the above studies, the aim of this paper is to prove some fixed-point theorems using different contractive conditions on S -metric spaces. In Section 2, a new fixed-point result is obtained using the modified Hardy-Rogers type contraction and some relationships between this result and well-known corollaries are established. In Section 3, two fixed-point theorems are presented using the Khan type contraction and the Meir-Keeler-Khan type contraction with some illustrative examples. In Section 4, as an application of the obtained results, a new fixed-circle result is given on S -metric spaces.

2. A fixed-point theorem using modified Hardy-Rogers type Contractive condition

In this section, a new fixed-point theorem is obtained using the modified Hardy-Rogers type contractive condition on a complete S -metric space.

At first, we recall the following definition:

2.1. Definition

Let (X, S) be an S -metric space and $\{u_n\}$ be a sequence in X .

- (1) A sequence $\{u_n\}$ converges to $u \in X$ if $S(u_n, u_n, u) \rightarrow 0$ as $n \rightarrow \infty$, that is, for each $\varepsilon > 0$, there exists $n_0 \in \mathbb{N}$ such that for all $n \geq n_0$ we have $S(u_n, u_n, u) < \varepsilon$.
- (2) A sequence $\{u_n\}$ is a Cauchy sequence if $S(u_n, u_n, u_m) \rightarrow 0$ as $n, m \rightarrow \infty$, that is, for each $\varepsilon > 0$, there exists $n_0 \in \mathbb{N}$ such that for all $n, m \geq n_0$ we have $S(u_n, u_n, u_m) < \varepsilon$.
- (3) (X, S) is complete if every Cauchy sequence is a convergent sequence [7].

We give the following definition.

2.2. Definition

Let (X, S) be an S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the following condition

$$S(Tu, Tu, Tv) \leq \alpha S(u, u, v) + \beta S(u, u, Tv) + \gamma S(v, v, Tu) + \eta \frac{S(v, v, Tv)[1 + S(u, u, Tu)]}{1 + S(u, u, v)} + \lambda \frac{S(v, v, Tv) + S(v, v, Tu)}{1 + S(v, v, Tv)S(v, v, Tu)} + \mu \frac{S(u, u, Tu)[1 + S(v, v, Tu)]}{1 + S(u, u, v) + S(v, v, Tv)},$$

where $\alpha, \beta, \gamma, \eta, \lambda, \mu \geq 0$ with $\alpha + 3\beta + \gamma + \eta + \lambda + \mu < 1$ for all $u, v \in X$, then T is called a modified Hardy-Rogers type contraction.

2.3. Theorem

Let (X, S) be a complete S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the modified Hardy-Rogers type contractive condition, then T has a unique fixed point in X .

Proof. Let $u_0 \in X$ and define the sequence $\{u_n\}$ as follows:

$$Tu_n = u_{n+1}.$$

Assume that $u_n \neq u_{n+1}$ for all n . Using the modified Hardy-Rogers type contractive condition, we have

$$\begin{aligned} S(u_n, u_n, u_{n+1}) &= S(Tu_{n-1}, Tu_{n-1}, Tu_n) \leq \alpha S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n) + \beta S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_{n+1}) + \gamma S(u_n, u_n, u_n) \\ &\quad + \eta \frac{S(u_n, u_n, u_{n+1})[1 + S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)]}{1 + S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)} + \lambda \frac{S(u_n, u_n, u_{n+1}) + S(u_n, u_n, u_n)}{1 + S(u_n, u_n, u_{n+1})S(u_n, u_n, u_n)} \\ &\quad + \mu \frac{S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)[1 + S(u_n, u_n, u_n)]}{1 + S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n) + S(u_n, u_n, u_{n+1})} \\ &\leq (\alpha + 2\beta + \mu)S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n) + (\beta + \eta + \lambda)S(u_n, u_n, u_{n+1}) \end{aligned}$$

and so

$$(1 - \beta - \eta - \lambda)S(u_n, u_n, u_{n+1}) \leq (\alpha + 2\beta + \mu)S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n),$$

which implies

$$S(u_n, u_n, u_{n+1}) \leq \frac{\alpha + 2\beta + \mu}{1 - \beta - \eta - \lambda} S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n). \tag{1}$$

If we take $h = \frac{\alpha + 2\beta + \mu}{1 - \beta - \eta - \lambda}$, then we have $h < 1$ since $\alpha + 3\beta + \eta + \lambda + \mu < 1$. Also we note that $1 - \beta - \eta - \lambda \neq 0$ since $\beta + \eta + \lambda < 1$. Using the inequality (1), we obtain

$$S(u_n, u_n, u_{n+1}) \leq h^n S(u_0, u_0, u_1). \tag{2}$$

For all $n, m \in \mathbb{N}$, $n < m$, using the inequality (2) and the condition (S2), we get

$$S(u_n, u_n, u_m) \leq \frac{2h^n}{1-h} S(u_0, u_0, u_1)$$

and

$$\lim_{n, m \rightarrow \infty} S(u_n, u_n, u_m) = 0 \text{ since } \lim_{n, m \rightarrow \infty} \frac{2h^n}{1-h} S(u_0, u_0, u_1) = 0.$$

Hence $\{u_n\}$ is a Cauchy sequence in X . From the completeness hypothesis, there exists $u \in X$ such that $u_n \rightarrow u$. Let us consider $Tu \neq u$, that is, the point u is not a fixed point of T . Therefore, we have

$$\begin{aligned} S(u_n, u_n, Tu) &= S(Tu_{n-1}, Tu_{n-1}, Tu) \leq \alpha S(u_{n-1}, u_{n-1}, u) + \beta S(u_{n-1}, u_{n-1}, Tu) + \gamma S(u, u, u_n) \\ &\quad + \eta \frac{S(u, u, Tu)[1 + S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)]}{1 + S(u_{n-1}, u_{n-1}, u)} + \lambda \frac{S(u, u, Tu) + S(u, u, u_n)}{1 + S(u, u, Tu)S(u, u, u_n)} \\ &\quad + \mu \frac{S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)[1 + S(u, u, u_n)]}{1 + S(u_{n-1}, u_{n-1}, u) + S(u, u, Tu)} \end{aligned}$$

and so taking limit for $n \rightarrow \infty$, we obtain

$$S(u, u, Tu) \leq (\beta + \eta + \lambda)S(u, u, Tu),$$

which implies that $Tu = u$ since $\beta + \eta + \lambda < 1$. Finally, we show that u is a unique fixed point of T . On the contrary, suppose that v is another fixed point of T such that $u \neq v$. Using the modified Hardy-Rogers type contractive condition and symmetry condition, we get

$$\begin{aligned} S(Tu, Tu, Tv) &= S(u, u, v) \leq \alpha S(u, u, v) + \beta S(u, u, Tv) + \gamma S(v, v, Tu) \\ &\quad + \eta \frac{S(v, v, Tv)[1 + S(u, u, Tu)]}{1 + S(u, u, v)} + \lambda \frac{S(v, v, Tv) + S(v, v, Tu)}{1 + S(v, v, Tv)S(v, v, Tu)} \\ &\quad + \mu \frac{S(u, u, Tu)[1 + S(v, v, Tu)]}{1 + S(u, u, v)S(v, v, Tv)} = (\alpha + \beta + \gamma + \lambda)S(u, u, v), \end{aligned}$$

which implies that $u = v$ since $\alpha + \beta + \gamma + \lambda < 1$. Consequently, u is a unique fixed point of T . \square

Now we give the following illustrative example of Theorem 2.3.

2.4. Example

Let \mathbb{R} be the S -metric space with

$$S(u, v, w) = |u - w| + |u + w - 2v|,$$

for all $u, v, w \in \mathbb{R}$ [9]. Notice that this S -metric is not generated by any metric. Let us define the self-mapping $T : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ by

$$Tu = \begin{cases} u + 130 & \text{if } u \in \{0, 4\} \\ 125 & \text{otherwise} \end{cases},$$

for all $u \in \mathbb{R}$. Then T satisfies the modified Hardy-Rogers type contractive condition for $\alpha = \gamma = \frac{1}{3}$, $\beta = \frac{1}{9}$ and $\eta = \lambda = \mu = 0$. Therefore T has a unique fixed point $u = 125$

in \mathbb{R} . But T does not satisfy the condition of Corollary 2.7 (see page 118 in [10]) which is called the Banach's contraction principle on S -metric spaces. Indeed, if we take $u = 0$ and $v = 4$ then we obtain

$$S(Tu, Tu, Tv) = 8 \leq LS(u, u, v) = 8L,$$

which is a contradiction since $L \in [0, 1)$.

2.5. Remark

- (1) If we take $\alpha = L \in [0, 1)$ and $\beta = \gamma = \eta = \lambda = \mu = 0$ in Theorem 2.3, then we get Corollary 2.7 on page 118 in [10].
- (2) If we take $\beta = \gamma = a \in \left[0, \frac{1}{3}\right)$ and $\alpha = \eta = \lambda = \mu = 0$ in Theorem 2.3, then we get Corollary 2.15 on page 121 in [10].
- (3) If we take $\alpha = a, \beta = b, \gamma = c, \alpha + \beta + \gamma < 1, \alpha + 3\beta < 1$ and $\eta = \lambda = \mu = 0$ in Theorem 2.3, then we get Corollary 2.17 on page 122 in [10].

If we consider a complex valued S -metric space defined in [17], then we obtain the following theorem.

2.6. Theorem

Let (X, S_c) be a complete complex valued S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the following condition

$$\begin{aligned} S_c(Tu, Tu, Tv) \preceq & \alpha S_c(u, u, v) + \beta S_c(u, u, Tv) + \gamma S_c(v, v, Tu) \\ & + \eta \frac{S_c(v, v, Tv)[1 + S_c(u, u, Tu)]}{1 + S_c(u, u, v)} + \lambda \frac{S_c(v, v, Tv) + S_c(v, v, Tu)}{1 + S_c(v, v, Tv)S_c(v, v, Tu)} \\ & + \mu \frac{S_c(u, u, Tu)[1 + S_c(v, v, Tu)]}{1 + S_c(u, u, v) + S_c(v, v, Tv)}, \end{aligned}$$

where $\alpha, \beta, \gamma, \eta, \lambda, \mu \geq 0$ with $\alpha + 3\beta + \gamma + \eta + \lambda + \mu < 1$ for all $u, v \in X$, then T has a unique fixed point in X .

Proof. It follows easily by the similar arguments used in the proof of Theorem 2.3 and using some properties of complex numbers such as convergence of sequences, modulus of complex numbers etc.□

3. Some fixed-point results with Khan type contractive conditions

In this section, we define the Khan type and Meir-Keeler-Khan type contractive conditions. Using these new conditions, some new fixed-point theorems are proved on S -metric spaces.

3.1. Definition

Let (X, S) be an S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the following condition

$$S(Tu, Tu, Tv) \leq \begin{cases} h \frac{S(u, u, Tu)S(u, u, Tv) + S(v, v, Tv)S(v, v, Tu)}{S(u, u, Tv) + S(Tu, Tu, v)} & \text{if } S(u, u, Tv) + S(Tu, Tu, v) \neq 0 \\ 0 & \text{if } S(u, u, Tv) + S(Tu, Tu, v) = 0 \end{cases},$$

where $h \in [0,1)$ for all $u, v \in X$, then T is called a Khan type contraction.

3.2. Theorem

Let (X, S) be a complete S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the Khan type contractive condition, then T has a unique fixed point in X .

Proof. Let $u_0 \in X$ and the sequence $\{u_n\}$ be defined as in the proof of Theorem 2.3. Assume that $u_n \neq u_{n+1}$ for all $n \in \mathbb{N}$. Using the Khan type contractive condition, we have the following cases:

Case 1. Suppose that

$$S(u_m, u_m, Tu_n) + S(Tu_m, Tu_m, u_n) \neq 0,$$

for all $m \in \mathbb{N} - \{0\}$ and $n \in \mathbb{N}$. Then we get

$$\begin{aligned} S(u_n, u_n, u_{n+1}) &= S(Tu_{n-1}, Tu_{n-1}, Tu_n) \\ &\leq h \frac{S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_{n+1}) + S(u_n, u_n, u_{n+1})S(u_n, u_n, u_n)}{S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_{n+1}) + S(u_n, u_n, u_n)} \\ &= hS(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n). \end{aligned}$$

From the definition of the Khan type contractive condition, we have

$$S(u_n, u_n, u_{n+1}) \leq h^n S(u_0, u_0, u_1). \tag{3}$$

For all $n, m \in \mathbb{N}$, $n < m$, using the inequality (3) and the condition (S2), we get

$$S(u_n, u_n, u_m) \leq \frac{2h^n}{1-h} S(u_0, u_0, u_1)$$

and

$$\lim_{n, m \rightarrow \infty} S(u_n, u_n, u_m) = 0 \text{ since } \lim_{n, m \rightarrow \infty} \frac{2h^n}{1-h} S(u_0, u_0, u_1) = 0.$$

Hence $\{u_n\}$ is a Cauchy sequence in X . By the completeness hypothesis, there exists $u \in X$ such that $u_n \rightarrow u$. Let us consider $Tu \neq u$, that is, the point u is not a fixed point of T . Therefore, we have

$$\begin{aligned} S(u_n, u_n, Tu) &= S(Tu_{n-1}, Tu_{n-1}, Tu) \\ &\leq h \frac{S(u_{n-1}, u_{n-1}, u_n)S(u_{n-1}, u_{n-1}, Tu) + S(u, u, Tu)S(u, u, u_n)}{S(u_{n-1}, u_{n-1}, Tu) + S(u_n, u_n, u)} \end{aligned}$$

and so taking the limit for $n \rightarrow \infty$, we obtain

$$S(u, u, Tu) \leq 0,$$

which implies that $Tu = u$ from the condition (S1). Finally, we show that u is a unique fixed point of T . On the contrary, suppose that v is another fixed point of T such that $u \neq v$. Using the Khan type contractive condition, we get

$$\begin{aligned} S(Tu, Tu, Tv) &= S(u, u, v) \\ &\leq h \frac{S(u, u, Tu)S(u, u, Tv) + S(v, v, Tv)S(v, v, Tu)}{S(u, u, Tv) + S(Tu, Tu, v)} = 0, \end{aligned}$$

which implies that $u = v$ from the condition (S1). Consequently, u is a unique fixed point of T .

Case 2: Suppose that

$$S(u_m, u_m, Tu_n) + S(Tu_m, Tu_m, u_n) = 0,$$

for all $m \in \mathbb{N} - \{0\}$ and $n \in \mathbb{N}$. Then it can be easily seen that T has a unique fixed point in X . \square

In the following, we see an example of a self-mapping satisfying the Khan type contractive condition.

3.3. Example

Let $X = \{1, 2, 3\}$ be the S -metric space with

$$\begin{aligned} S(1, 1, 2) &= S(2, 2, 1) = 5, \\ S(2, 2, 3) &= S(3, 3, 2) = S(1, 1, 3) = S(3, 3, 1) = 2, \\ S(u, v, w) &= 0 \text{ if } u = v = w, \\ S(u, v, w) &= 1 \text{ otherwise,} \end{aligned}$$

for all $u, v, w \in X$ in [9]. We note that this S -metric is not generated by any metric. Let us define the self-mapping $T : X \rightarrow X$ by

$$Tu = \begin{cases} 2 & \text{if } u = 1 \\ 3 & \text{if } u \neq 1 \end{cases},$$

for all $u \in X$. Then T satisfies the Khan type contractive condition for $h = \frac{1}{2}$.

Therefore T has a unique fixed point $u = 3$ in X .

If we consider a complex valued S -metric space, then we obtain the following theorem.

3.4. Theorem

Let (X, S_c) be a complete complex valued S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the following condition

$$S_c(Tu, Tu, Tv) \preceq \begin{cases} h \frac{S_c S(u, u, Tu) S_c(u, u, Tv) + S_c(v, v, Tv) S_c(v, v, Tu)}{S_c(u, u, Tv) + S_c(Tu, Tu, v)} & \text{if } S_c(u, u, Tv) + S_c(Tu, Tu, v) \neq 0 \\ 0 & \text{if } S_c(u, u, Tv) + S_c(Tu, Tu, v) = 0 \end{cases},$$

where $h \in [0,1)$ for all $u, v \in X$, then T has a unique fixed point in X .

Proof. It follows easily by the similar arguments used in the proof of Theorem 3.2 and using some properties of complex numbers such as convergence of sequences, modulus of complex numbers etc. \square

Now we consider the condition that if $T : X \rightarrow X$ is a self-mapping, then for all $u, v \in X$,

$$u \neq v \Rightarrow S(u, u, Tv) + S(v, v, Tu) \neq 0. \tag{♦}$$

3.5. Definition

Let (X, S) be an S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. Then T is called a Meir-Keeler-Khan type contraction whenever for each $\varepsilon > 0$, there exists $\delta > 0$ such that

$$\varepsilon \leq h \frac{S(u, u, Tu) S(u, u, Tv) + S(v, v, Tv) S(v, v, Tu)}{S(u, u, Tv) + S(Tu, Tu, v)} < \varepsilon + \delta(\varepsilon) \Rightarrow S(Tu, Tu, Tv) < \varepsilon,$$

where $h \in [0,1)$.

Notice that if T is a Meir-Keeler-Khan type contraction on X , then we get

$$S(Tu, Tu, Tv) \leq h \frac{S(u, u, Tu) S(u, u, Tv) + S(v, v, Tv) S(v, v, Tu)}{S(u, u, Tv) + S(Tu, Tu, v)}. \tag{4}$$

3.6. Theorem

Let (X, S) be a complete S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the Meir-Keeler-Khan type contractive condition, then T has a unique fixed point in X .

Proof. By the similar arguments used in the proof of Theorem 3.2, it can be easily seen that T has a unique fixed point in X . Indeed, if we consider the condition (\blacklozenge) and the inequality (4), then we can use the techniques given in Case 1 in the proof of Theorem 3.2. \square

If we consider a complex valued S -metric space, then we obtain the following theorem.

3.7. Theorem

Let (X, S_c) be a complete complex valued S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. If T satisfies the following condition for each $\varepsilon > 0$, there exists $\delta > 0$ such that

$$\varepsilon \lesssim h \frac{S_c(u, u, Tu)S_c(u, u, Tv) + S_c(v, v, Tv)S_c(v, v, Tu)}{S_c(u, u, Tv) + S_c(Tu, Tu, v)} \prec \varepsilon + \delta(\varepsilon) \Rightarrow S_c(Tu, Tu, Tv) \prec \varepsilon,$$

where $h \in [0, 1)$, then T has a unique fixed point in X .

Proof. It follows easily by the similar arguments used in the proof of Theorem 3.2 and using some properties of complex numbers such as convergence of sequences, modulus of complex numbers etc. \square

4. An application to fixed-circle problem on S -metric spaces

In this section, we obtain a fixed-circle result using modified C-Khan type contractive condition on S -metric spaces.

Now we consider the condition (\blacklozenge) .

4.1. Definition

Let (X, S) be an S -metric space and $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping. Then T is called a modified C-Khan type contraction if there exists $x_0 \in X$ such that

$$S(Tu, Tu, u) \leq h \frac{S(u, u, Tu)S(u, u, Tx_0) + S(x_0, x_0, Tx_0)S(x_0, x_0, Tu)}{S(u, u, Tx_0) + S(Tu, Tu, x_0)},$$

where $h \in [0, 1)$ for all $u \in X$.

4.2. Theorem

Let (X, S) be an S -metric space, $T : X \rightarrow X$ be a self-mapping and $C_{x_0, r}^S$ be a circle on X . If T is a modified C-Khan type contraction for all $u \in C_{x_0, r}^S$ with $Tx_0 = x_0$, then T fixes the circle $C_{x_0, r}^S$.

Proof. Let $u \in C_{x_0, r}^S$. Assume that $u \neq Tu$. Hence using the modified C-Khan type contractive condition with $Tx_0 = x_0$, we get

$$\begin{aligned} S(Tu, Tu, u) &\leq h \frac{S(u, u, Tu)S(u, u, Tx_0) + S(x_0, x_0, Tx_0)S(x_0, x_0, Tu)}{S(u, u, Tx_0) + S(Tu, Tu, x_0)} \\ &= \frac{hrS(u, u, Tu)}{r + S(Tu, Tu, x_0)}. \end{aligned}$$

Then using the above inequality and the symmetry condition (\blacktriangle), we get the following cases:

Case 1. If $S(Tu, Tu, x_0) = r$ then we have

$$S(Tu, Tu, u) \leq \frac{hrS(u, u, Tu)}{2r} = \frac{h}{2} S(u, u, Tu) = \frac{h}{2} S(Tu, Tu, u),$$

which implies $Tu = u$ since $h \in [0, 1)$.

Case 2. $S(Tu, Tu, x_0) > r$ then we have

$$S(Tu, Tu, u) \leq \frac{hrS(u, u, Tu)}{2r} = \frac{h}{2} S(u, u, Tu) = \frac{h}{2} S(Tu, Tu, u),$$

which implies $Tu = u$ since $h \in [0, 1)$. This is a contradiction since $u \in C_{x_0, r}^S$.

Case 3. $S(Tu, Tu, x_0) < r$ then we have

$$S(Tu, Tu, u) \leq hS(u, u, Tu) = hS(Tu, Tu, u),$$

which implies $Tu = u$ since $h \in [0, 1)$. This is a contradiction since $u \in C_{x_0, r}^S$.

Consequently, $C_{x_0, r}^S$ is a fixed circle of T . \square

Finally, we give an example of a self-mapping which has a fixed circle.

4.3. Example

Let \mathbb{R} be the S -metric space given in Example 2.4 and consider the circle $C_{0, 4}^S$. Let us define the self-mapping $T : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ by

$$Tu = \begin{cases} u & \text{if } u \in \{-2, 0, 2\} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases},$$

for all $u \in \mathbb{R}$. Then T satisfies the modified C-Khan type contractive condition and $T0 = 0$. From Theorem 4.2, it is clear that $C_{0,4}^S$ is a fixed circle of T .

5. Conclusion

In this paper, new fixed-point theorems are proved using various types of contractive conditions such as modified Hardy-Rogers type, Khan type etc. These obtained results generalize some well-known fixed-point theorems on S -metric spaces. Also, as an application of our results, a fixed-circle theorem is given with modified C-Khan type contraction. We expect that this study will help to generate some new researches and applications about fixed-point or fixed-circle theorems on different generalized metric spaces. For example, it is possible to study similar results on an S_b -metric space (see [18] and [19] for more details about S_b -metric spaces).

Acknowledgement. The author would like to thank the referees for their comments that helped us improve this article.

References

- [1] Banach, S., Sur les operations dans les ensembles abstraits et leur application aux equations integrals, **Fund. Math.**, 2, 133-181, (1922).
- [2] Hardy, G.E. and Rogers, T.D., A generalization of a fixed point theorem of Reich, **Can. Math. Bull.**, 16, 201-206, (1973).
- [3] Kumari, P.S. and Panthi, D., Connecting various types of cyclic contractions and contractive self-mappings with Hardy-Rogers self-mappings, **Fixed Point Theory Appl.**, 1, 15, (2016).
- [4] Fisher, B., On a theorem of Khan, **Riv. Math. Univ. Parma.**, 4, 135-137, (1978).
- [5] Meir, A. and Keeler, E., A theorem on contraction mapping, **J. Math. Anal. Appl.**, 28, 326-329, (1969).
- [6] Kumar, M. and Aracı, S., $(\psi - \alpha)$ -Meir-Keeler-Khan type fixed point theorem in partial metric spaces, **Bol. Soc. Paran. Mat.**, 36(4), 149-157, (2018).
- [7] Sedghi, S., Shobe, N. and Aliouche, A., A generalization of fixed point theorems in S -metric spaces, **Mat. Vesnik**, 64(3), 258-266, (2012).
- [8] Hieu, N.T., Ly, N.T. and Dung, N.V., A generalization of Ciric quasi-contractions for maps on S -metric spaces, **Thai J. Math.**, 13(2), 369-380, (2015).
- [9] Özgür, N.Y. and Taş, N., Some new contractive mappings on S -metric spaces and their relationships with the mapping $(S25)$, **Math. Sci.**, 11(1), 7-16, (2017).
- [10] Sedghi, S. and Dung, N.V., Fixed point theorems on S -metric spaces, **Mat. Vesnik**, 66(1), 113-124, (2014).
- [11] Özgür, N.Y. and Taş, N., Some fixed point theorems on S -metric spaces, **Mat. Vesnik**, 69(1), 39-52, (2017).

- [12] Özgür, N.Y. and Taş, N., Some generalizations of fixed point theorems on S -metric spaces, *Essays in Mathematics and Its Applications in Honor of Vladimir Arnold*, New York, Springer, 2016.
- [13] Mlaiki, N., $\alpha - \psi$ -contractive mapping on S -metric space, **Math. Sci. Lett.**, 4(1), 9-12, (2015).
- [14] Özgür, N.Y. and Taş, N., Some fixed-circle theorems on metric spaces, **Bull. Malays. Math. Sci. Soc.**, (2017). <https://doi.org/10.1007/s40840-017-0555-z>
- [15] Özgür, N.Y. and Taş, N., Some fixed-circle theorems on S -metric spaces with a geometric viewpoint, arXiv:1704.08838 [math.MG].
- [16] Özgür, N.Y., Taş, N. and Çelik, U., New fixed-circle results on S -metric spaces, **Bull. Math. Anal. Appl.**, 9(2), 10-23, (2017).
- [17] Mlaiki, N., Common fixed points in complex S -metric space, **Adv. Fixed Point Theory**, 4(4), 509-524, (2014).
- [18] Sedghi, S., Gholidahneh, A., Dosenovic, T., Esfahani, J. and Radenovic, S., Common fixed point of four maps in S_b -metric spaces, **J. Linear Topol. Algebra**, 5(2), 93-104, (2016).
- [19] Souayah, N., A fixed point in partial S_b -metric spaces, **An. Ştiinţ. Univ. "Ovidius" Constanţa Ser. Mat.**, 24(3), 351-362, (2016).

Neonikotinoid insektisit thiamethoxamın *Oreochromis niloticus*'ta oksidatif stres parametreleri üzerine etkisi

Özgür FIRAT^{1,*}, Tüzin AYTEKİN²

¹Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Adıyaman

²Çukurova Üniversitesi, İmamoğlu Meslek Yüksekokulu, Adana

Geliş Tarihi (Recived Date): 23.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 24.05.2018

Özet

Araştırmamızda neonikotinoid insektisit olan thiamethoxamın toksik etkileri, Nil tilapyası *Oreochromis niloticus*'ta oksidatif stres parametreleri ile araştırılmıştır. Bu amaçla balıklar 4 ve 14 günlük sürelerle 60 ve 120 mg/L thiamethoxam etkisine bırakılmış ve solungaç ve bağırsak dokularındaki katalaz (CAT) ve süperoksit dismutaz (SOD) aktiviteleri ile glutatyon (GSH) ve malondialdehit (MDA) düzeyleri belirlenmiştir. Thiamethoxamın etkisinde özellikle de yüksek ortam derişiminde CAT aktivitesinde solungaç ve bağırsak dokularında 4 günlük süre sonunda anlamlı bir artış; 14 günlük süre sonunda ise solungaç dokusunda anlamlı bir azalış belirlenmiştir ($P<0.05$). SOD aktivitesi solungaçta her iki etki süresi sonunda insektisidin düşük ve yüksek ortam derişimlerinde; bağırsakta ise 14 günlük süre sonunda ve yüksek ortam derişiminde artış göstermiştir ($P<0.05$). GSH düzeyi özellikle de 120 mg/L thiametoxam etkisinde her iki dokuda da 4 günlük süre sonunda anlamlı bir artış; 14 günlük süre sonunda ise önemli bir azalış göstermiştir ($P<0.05$). Solungaç ve bağırsak dokularındaki MDA düzeyi ise, 14 günlük süre sonunda thiametoxamın yüksek ortam derişiminde önemli düzeyde artmıştır ($P<0.05$). Sonuç olarak çalışmamız, thiametoxamın özellikle de yüksek ortam derişiminde *O. niloticus*'ta oksidatif strese neden olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: *Oreochromis niloticus*, pestisit, thiamethoxam, antioksidan parametreler, malondialdehit.

* Özgür FIRAT, ofirat@adiyaman.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9683-8945>

Tüzin AYTEKİN, tuzunay@cu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2666-0798>

Effect of neonicotinoid insecticide thiamethoxam on oxidative stress parameters in *Oreochromis niloticus*

Abstract

In our study, toxic effects of thiamethoxam, a neonicotinoid insecticide, were investigated by oxidative stress parameters in Nile tilapia, Oreochromis niloticus. For this purpose fish were exposed to 60 and 120 mg/L thiamethoxam for 4 and 14 days and activities of catalase (CAT) and superoxide dismutase (SOD) and levels of glutathione (GSH) and malondialdehyde (MDA) in the gill and intestine were determined. In exposure of thiamethoxam especially in its higher medium concentration, it was determined a significant increase in CAT activities of gill and intestine tissues after 4 days and a significant decrease in its activity of gill after 14 days (P<0.05). SOD activity elevated in gill in all the tested concentrations of thiamethoxam after both exposure periods and in intestine in its higher concentration at 14 days (P<0.05). In both gill and intestine tissues, especially in higher medium concentration of thiamethoxam GSH levels indicated significantly an increase after 4 days and a decline after 14 days (P<0.05). MDA levels in the both tissues significantly elevated in exposed to higher concentration of thiamethoxam at the end of the exposure period (P<0.05). In conclusion the present research showed that exposure of thiamethoxam, especially its higher concentration, caused oxidative stress in O. niloticus.

Keywords: *Oreochromis niloticus, pesticide, thiamethoxam, antioxidant parameters, malondialdehyde.*

1. Giriş

Pestisitler tarımsal aktivitelerde kullanılan toksik bileşiklerin en önemli sınıflarından biridir. Tarımsal amaçlarla kullanılan pestisitler yüzey suları aracılığıyla sucul ekosistemlere girmekte, akuatik organizmalarda çok ciddi zararlara ve hatta ölümlere bile neden olmaktadır. Akuatik canlıların dokularındaki özellikle pestisitleri içeren kirleticilerin biyobirikimi insanların tüketimi açısından da çok zararlıdır.

Tarımsal uygulamalarda sürekli ve yaygın olarak aynı insektisitlerin kullanılması böcek türlerinin zamanla bu insektisitlere karşı duyarlılığını kaybederek dirençli duruma gelmesine neden olmakta ve bu da bu kimyasalların sürekli olarak yenilenme gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle uzun yıllardır kullanımlarına bağlı olarak organoklorlu, organofosforlu ve karbamat türü insektisitlerin azalan etkinliğine bağlı olarak tarımsal uygulamaları zamanla azalmış ve bu kimyasallara alternatif olarak piretroitler ve daha sonraları da neonikotinoid türü insektisitler geliştirilmiştir [1].

Neonikotinoidler, insektisitlerin yeni bir sınıfı olup 30 yıldır tarımsal uygulamalarda kullanılmaktadır. Son 20 yıldır da bu kimyasallar, dünya çapında insektisitlerin diğer bilinen en önemli majör sınıflarına (organoklorlu, organofosforlu, karbamat ve piretroitler gibi) karşın daha çok kullanılan ve en hızlı büyüyen tarım ilaçları haline gelmiştir [2, 3]. Bu insektisitler özellikle de tohumların sağlıklı gelişiminde tohum ilaçları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Günümüzde neonikotinoidler

120'den fazla ülkede insektisit olarak kullanılmaktadır. 2008 yılında bu kimyasalların, dünyadaki total insektisit kullanımının %24'nü, tohumlar için kullanılan ilaçların ise %80'ini oluşturduğu hesap edilmiştir. Neonikotinoidler, organofosforlu ve karbamat insektisitlerin yerine geçebilecek potansiyele sahip ve kullanımları dünya çapında sürekli olarak artan etkili kimyasallar olarak ifade edilmektedir [2].

Thiamethoxam [3-(2-chloro-thiazol-5ylmethyl)-1,3,5-oxadiazinan-4-yliden-N-nitroamine] neonikotinoid bir insektisit olup yeni üretilen sentetik insektisitlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [4]. Bu insektisit, thianikotinil alt grubunda bulunan ikinci nesil bir nikonitik insektisittir. Thiamethoxamın tarım ürünlerini korumak için birçok emici ve ısıricı zararlı böceklere karşı geliştirilmiş dünya çapında kullanılan en yararlı insektisitlerden birini oluşturduğu belirtilmektedir [5]. Bu insektisit ilk defa 1991 yılında tarım ilaçları pazarına dahil olmuştur. Günümüzde ise thiamethoxam, imidakloprid ve clothianidin gibi en önemli neonikotinoid insektisit türleri, bal arılarına olan toksisitesinin belirlenmesiyle ciddi bir şekilde tartışılmaktadır [6]. Bu nedenle son zamanlarda bu insektisitlerin kullanımının kısıtlanması talep edilmektedir [7]. Thiamethoxam, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından üçüncü dereceden tehlikeli bir kimyasal olarak ifade edilmektedir [8].

Pestisitleri de içeren çoğu çevresel kirleticiler balıklarda oksidatif stres oluşturma yeteneğine sahiptir. Son çalışmalarda da balıklardaki pestisit toksisitesinin bir sonucu olarak artan reaktif oksijen türlerinin (ROT) oksidatif hasara yol açtığı gösterilmiştir [9]. Oksidatif stres genotoksik etkilere, lipid peroksidasyonuna ve enzim inhibisyonlarına neden olarak hücre ve canlı yaşamını oldukça olumsuz etkilemektedir. Diğer yüksek yapılı organizmalarda olduğu gibi balıklarda da bu oluşan oksidatif stresle baş etmek için önemli savunma mekanizmaları bulunmaktadır. Genel olarak antioksidan adı verilen bu savunma mekanizması balıkların hayatta kalma ve kimyasal stresine uyum göstermede önemli roller oynamaktadır. Antioksidan savunma sistemleri süperoksit dizmutaz (SOD), katalaz (CAT), glutatyon-S-transferaz (GST), glutatyon redüktaz (GR) gibi enzimatik ve glutatyon (GSH) ve metallothionein gibi enzimatik olmayan bileşenlerden oluşmaktadır [10]. SOD ve CAT pestisitlere karşı ilk savunma mekanizmasını oluşturan önemli antioksidan enzimler olarak atfedilmektedir. GSH (L-γ-glutamil-sistenil-glisin), SOD ve CAT gibi hücreleri oksidatif stresin zararlı etkilerine karşı koruyan önemli bir enzimatik olmayan antioksidan moleküldür. Pestisitlerin toksik etkilerinden biri de lipid peroksidasyonuna yol açmalarıdır. Hücre zarlarının yapısal ve işlevsel bütünlüğünün bozulmasına neden olan lipid peroksidasyonu oksidatif stresin önemli belirteçlerinden biridir ve malondialdehit (MDA) düzeylerinin ölçülmesiyle gösterilebilmektedir [11].

Nil tilapyası *O. niloticus* dünyada en geniş şekilde kültürü yapılan tatlı su balıklarında biri olup omnivor olarak beslenirler ve eurihalindirler. Güçlü bir immün sisteme sahip olan bu balıklar hastalıklara ve çevresel kirleticilere karşı oldukça dirençlidirler. Yetiştiriciliğinin kolay olması, çevresel şartlara karşı dayanıklılığı, kirleticilerin kontamine olduğu sulara yaşamlarını devam ettirebilmeleri ve insanların birinci dereceden besin kaynağı olması nedeniyle akuatoksikolojik çalışmalarda sıklıkla kullanıldıklarından sunulan bu araştırma için de model organizma olarak seçilmiştir.

Su ortamlarını kontamine eden insektisitler yalnızca balıklarda toksik etkilere neden olmaz besin zinciri yoluyla daha üst trofik düzeydeki canlıları ve hatta insanları bile olumsuz etkileyebilmektedirler. Bu nedenle bu kirleticilerin suçlu ekosistemlerde ve

içinde yaşayan canlılardaki etkilerini araştırmak hem balıkların hem de ekosistemin geleceği açısından oldukça önemlidir. İnsektisitler her ne kadar tarımsal ürün verimliliğini ve kalitesini artırmak gibi amaçları gerçekleştirmek için üretilmiş olsalar da bu kimyasalların çevre dostu olmadıkları birçok çalışmada gösterilmiştir. Sunulan bu araştırmada neonikotinoid bir insektisit olan thiamethoxamın tatlı su balığı *Oreochromis niloticus*'taki oksidatif stres parametreleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla insektisit etkisine bırakılan balıkların solungaç ve bağırsak dokularındaki SOD ve CAT aktiviteleri ile GSH ve MDA düzeyleri belirlenmiştir.

2. Materyal ve yöntem

Sunulan çalışma için gerekli Etik Kurul onayı Çukurova Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan alınmıştır (Karar No:6, Tarih: 27.07.2015). Balıklar, Çukurova Üniversitesi (Ç.Ü.) Su Ürünleri Fakültesi bünyesindeki balık yetiştirme havuzlarından alınmış ve Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Hayvan Ekofizyoloji laboratuvarına getirilerek içerisinde 120 L bekletilmiş çeşme suyu bulunan 40x140x40 cm ebatlarındaki 6 stok cam akvaryumda ortam koşullarına uyumları için üç ay süre ile bırakılmışlardır. Bu sürede deneyde kullanılacak balıklar 10.89 ± 0.41 cm boy ve 32.88 ± 0.74 g ağırlığa ulaşmıştır. Deneyler 25 ± 1 °C'de yürütülmüş, günde sekiz saat aydınlanma periyodu uygulanmıştır. Merkezi havalandırma sistemiyle akvaryumların havalandırılması sağlanmıştır. Laboratuvar koşullarına uyumları sırasında balıklar, hazır balık yemi kullanılarak (Pınar Balık Yemi, Türkiye) beslenmiştir. Denemelerden 48 saat öncesinde yem kesilmiş ve denemeler boyunca günde iki defa olmak üzere vücut ağırlıklarının %2'si kadar yem ile balıklar beslenmiştir. Deney suyunun kimyasal özellikleri; çözülmüş oksijen 7.33 ± 0.32 mg/L, toplam sertlik 321 ± 3.5 ppm CaCO₃ ve pH 8.11 ± 0.06 olarak ölçülmüştür.

Deneylerde thiamethoxamın ticari formülasyonu olan Actara 240 SC (Syngenta) kullanılmıştır. Deneyler her birinin içerisinde 12 adet balık bulunan 3 adet cam akvaryumda yürütülmüştür. Balıklar thiamethoxamın 60 ve 120 mg/L derişimlerinin etkisine 4 ve 14 gün sürelerle bırakılmıştır. *O. niloticus* için thiametoxamın LC₅₀ değeri 322.08 mg/L olarak saptanmıştır [12]. Çalışmamızda test edilen thiametoxamın 60 ve 120 mg/L derişimleri, bu LC₅₀ değeri dikkate alınarak subletal konsantrasyonlar olarak seçilmiştir. Deneylerde 3 akvaryumun ilk ikisine 120 L farklı thiamethoxam çözeltileri (60 ve 120 mg/L); üçüncü akvaryuma ise kontrol grubu olarak kullanılarak içerisinde aynı hacimde (120 L) dinlendirilmiş çeşme suyu konmuştur. Deney akvaryumlarında kullanılan pestisit çözeltilerinin derişimlerinde zamana bağlı olarak değişim olabileceği dikkate alınarak çözeltiler her gün yeni hazırlanan stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak değiştirilmiştir. Deneyler altı tekrarlı olarak yürütülerek her tekrarda bir balık kullanılmıştır.

Belirlenen her sürenin sonunda deney akvaryumlarından rastgele seçilen balıklar, çeşme suyuyla yıkanarak temizlenmiş, yüzeylerinde bulunan su damlacıkları kurutma kağıdıyla alınmış ve boy ve ağırlıkları saptanarak diseksiyona hazır hale getirilmiştir. Balıklar diseksiyondan önce spinal yapılarak öldürülmüştür. Steril aletlerle solungaç ve bağırsak doku örnekleri buz üzerinde disekte edilmiş, bu örnekler % 0.59 NaCl ile yıkanmış ve ağırlıkları alındıktan sonra biyokimyasal analize kadar -80 °C'de muhafaza edilmişlerdir. Disekte edilen dokular 1/10 ağırlık/hacim (w/v) olacak şekilde 0.25 M süzkroz içeren 0.05 M soğutulmuş Na-P tamponu (pH: 7.4) ile buz içerisinde ultra-turrax

homojenizatörde 3 dakika süreyle 10.000 rpm'de homojenize edilmiştir. Homojenatlar +4 °C'de 10.000 rpm'de 30 dakika süreyle santrifüj edilmiş ve elde edilen süpernatantlarda CAT ve SOD aktiviteleri ile GSH, MDA ve protein düzeyleri spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiştir. CAT aktivitesi [13]; SOD aktivitesi [14]; GSH düzeyi [15]; MDA düzeyi [16], ve total protein miktarı ise [17] önerdiği yöntemlere göre belirlenmiştir.

Elde edilen verilerin istatistiksel analizi IBM SPSS Statistics 21.0 paket programı kullanılarak One Way-ANOVA (Tek Yönlü Varyans Analizi)-Duncan Testi ve Student-*t* Test (Independent-Sample *t* Test) kullanılarak yapılmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

Balıklar su kirliliğine karşı oldukça duyarlı canlılardır. Yaşadıkları ortamlarda pestisitleri de içeren birçok farklı kirleticilerin toksik etkilerine yaşam döngülerinin hemen her anında maruz kalabilmektedirler. Pestisitler balıkların birçok organ ve yapılarındaki temel fizyolojik ve biyokimyasal süreçleri etkileyerek yaşamlarını bile sonlandırabilecek etkilere neden olabilmektedirler. Bu canlıların özellikle karaciğer, solungaç ve bağırsak gibi dokuları kirleticilerin biyotransformasyonu, detoksifikasyonu ya da depolanması gibi süreçlerde önemli roller oynamaktadır. Sunulan çalışmada 120 mg/L thiamethoxam etkisinde ve deneylerin sona erdirildiği 14 günlük süre sonunda *O. niloticus*'ta mortalite saptanmamıştır. Bununla birlikte bu insektisit antioksidan enzim aktiviteleri ile GSH ve MDA düzeylerinde değişimlere neden olarak subletal etkiler göstermiştir. Thiamethoxam etkisinde çalışılan balıklarda ölüm gözlenmemesinin, bu canlılardaki güçlü bir detoksifikasyon ve savunma mekanizmasının varlığıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde thiamethoxamın 150 mg/L etkisine 14 gün süreyle bırakılan *O. niloticus*'ta [18] mortalite gözlenmemiştir.

Thiamethoxam etkileşimine yanıtta *O. niloticus*'ta incelenen oksidatif stres parametrelerinde dokuya, ortam derişimi ve etki süresine bağlı olarak önemli değişimlerin meydana geldiği belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarımızla benzer olarak daha önceki çalışmalarda da balıkların dokularındaki antioksidan savunma sistemlerinde meydana gelen değişimlerin çalışılan pestisitlere ve bu kimyasalların etki süreleri ile ortam derişimlerine bağlı olarak oluştuğu rapor edilmiştir [19, 20].

3.1. CAT aktivitesi

Belirli bir ortam derişiminde ve etki süresinde *O. niloticus*'un dokularındaki CAT enzim aktivitesi üzerine thiamethoxamın etkileri Tablo 1'de verilmiştir. Thiamethoxamın etkisinde özellikle de yüksek ortam derişiminde CAT aktivitesinde solungaç ve bağırsak dokularında 4 günlük süre sonunda anlamlı bir artış; 14 günlük süre sonunda ise solungaç dokusunda anlamlı bir azalış belirlenmiştir ($P < 0.05$). 120 mg/L thiamethoxamın etkisinde CAT aktivitesinde, 4 günlük süre sonunda solungaçta %47, bağırsakta ise %59 düzeyinde bir artış; 14 günlük etki süresi sonunda solungaç dokusunda %29 düzeyinde bir azalış saptanmıştır.

Tablo 1. *O. niloticus*'ta dokuların CAT aktivitesi (U/mg protein) üzerine thiamethoxamın etkisi.

Derişim	Solungaç		Bağırsak	
	4 Gün	14 Gün	4 Gün	14 Gün
Kontrol	151±3.11 ax	148±2.28 ax	86±3.21 ax	80±4.18 ax
60 mg/L	162±2.43 ax	111±4.63 by	129±3.17 bx	91±4.65 ay
120 mg/L	222±4.05 bx	105±2.31 by	137±2.40 bx	88±3.71 ay

Veriler Aritmetik ortalama ± Standart hata şeklinde verilmiştir. Enzim aktivitesinde aynı etkileşim süresinde derişimler arasındaki ayrımı göstermek için a ve b harfleri; belirli bir ortam derişiminde süreler arasındaki ayrımı göstermek için ise x ve y harfleri kullanılmıştır. Farklı harfler veriler arasındaki istatistiksel ayrım olduğunu göstermektedir (P<0.05)

Sunulan çalışmada CAT aktivitesindeki artışların H₂O₂'ye karşı hücrel bir yanıt olarak oluştuğu buna karşın süreye bağlı olarak CAT aktivitesinde gözlenen azalışların ise enzim aktivitesini inhibe ettiği belirlenen süperoksit anyon radikalının [21] thiamethoxam etkisinde artan üretimiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Hücreler CAT aktivitesindeki artışla H₂O₂'nin potansiyel toksik etkilerine karşı korunabilirken tam tersi durumda azalan aktiviteye bağlı olarak daha savunmasız duruma düşebilmektedirler. Çalışmamızla benzer olarak thiamethoxam etkisine farklı sürelerle bırakılan *Danio rerio*'da oksidatif stres yanıtlarının incelendiği araştırmada CAT aktivitesi 7 ve 14 günlük süreler sonunda artmış; 21 ve 28 günlük süreler sonunda ise azalmıştır [22]. Araştırmacılar başlangıçta artan CAT aktivitesinin oksidatif strese bir yanıt olarak; ancak, süreye bağlı olarak gözlenen bu enzim aktivitesinde azalışların ise aşırı düzeylerde artan ROT oluşumu sonucunda meydana geldiğini rapor etmişlerdir.

3.2. SOD aktivitesi

Sunulan araştırmada *O. niloticus*'ta diğer önemli bir antioksidan enzim olan SOD aktivitesinde thiametoxam etkisinde solungaç dokusunda hem 4 hem de 14 günlük süreler sonunda her iki ortam derişiminde; bağırsak dokusunda ise 14 günlük süre sonunda ve yüksek derişimin etkisinde anlamlı bir artış belirlenmiştir (Tablo 2, P<0.05). Thiametoxamın yüksek ortam derişimlerinin etkisinde SOD aktivitesinde 14 günlük süre sonunda solungaç ve bağırsak dokularında sırasıyla %99 ve %38 düzeylerinde artışlar belirlenmiştir.

Tablo 2. *O. niloticus*'ta dokuların SOD aktivitesi (U/mg protein) üzerine thiamethoxamın etkisi.

Derişim	Solungaç		Bağırsak	
	4 Gün	14 Gün	4 Gün	14 Gün
Kontrol	20.14±0.23 ax	18.33±0.69 ax	29.40±0.42 ax	28.26±0.28 ax
60 mg/L	34.49±0.53 bx	27.04±0.39 by	31.84±0.69 ax	29.69±0.51 ax
120 mg/L	45.86±0.78 cx	36.41±0.43 cy	31.56±0.77 ax	38.97±0.32 by

Veriler Aritmetik ortalama \pm Standart hata şeklinde verilmiştir. Enzim aktivitesinde aynı etkileşim süresinde derişimler arasındaki ayrımı göstermek için a, b ve c harfleri; belirli bir ortam derişiminde süreler arasındaki ayrımı göstermek için ise x ve y harfleri kullanılmıştır. Farklı harfler veriler arasındaki istatistiksel ayrım olduğunu göstermektedir ($P<0.05$)

İnsektisit etkisinde SOD enzim aktivitesinde gözlenen artışların thiamethoxam etkisinde artan süperoksit anyon radikaline karşı bir savunma yanıtı olarak oluştuğu düşünülmektedir. Bu şekildeki bir yanıt hem süperoksitin doğrudan hem de bir takım reaksiyonlar sonucunda hidroksil radikaline dönüşümüne bağlı olarak dolaylı yoldan hücrede oluşturacağı zararlı etkilerine karşı hücresel yapı ve bileşenlerin korumasında önemli olabileceği öngörülmektedir. Çalışma sonuçlarımızla uyumlu olarak 0.30, 1.25 ve 5.00 mg/L thiamethoxam etkisine dört hafta süreyle bırakılan *D. rerio*'da SOD aktivitesinin 7 ve 14 günlük süreler sonunda anlamlı olacak şekilde arttığı saptanmıştır [22]. Araştırmacılar SOD enzim aktivitesinin thiamethoxamın etkisinde balıklarda artan süperoksit radikal üretimine bağlı olarak hücreleri bu radikal etkilerinden korumak için arttığını rapor etmişlerdir. Antioksidan enzim aktivitesindeki artışların balıklarda kirleticilere karşı bir adaptasyon yanıtı olarak oluştuğu ve kirleticilerin etkisinde oluşan ROT'ların nötralize edilmesinde önemli olduğu belirtilmektedir [23].

3.3. GSH düzeyi

Sunulan çalışmada *O. niloticus*'un solungaç ve bağırsak dokuları GSH düzeylerinde özellikle de thiametoxamın yüksek ortam derişiminin etkisinde 4 günlük süre sonunda anlamlı bir artış; 14 günlük süre sonunda ise anlamlı bir azalış olduğu saptanmıştır (Tablo 3, $P<0.05$). 120 mg/L thiametoxam etkisinde GSH düzeyi solungaç ve bağırsakta 4 günlük süre sonunda sırasıyla %30 ve %26 düzeyinde bir artış; 14 günlük süre sonunda ise sırasıyla %23 ve %41 düzeyinde bir azalış göstermiştir.

Tablo 3. *O. niloticus*'ta dokuların GSH düzeyi ($\mu\text{mol/g}$ protein) üzerine thiamethoxamın etkisi.

Derişim	Solungaç		Bağırsak	
	4 Gün	14 Gün	4 Gün	14 Gün
Kontrol	2.10 \pm 0.03 ax	2.07 \pm 0.05 ax	1.72 \pm 0.04 ax	1.76 \pm 0.05 ax
60 mg/L	2.58 \pm 0.05 bx	2.05 \pm 0.04 ay	1.77 \pm 0.03 ax	1.34 \pm 0.02 by
120 mg/L	2.73 \pm 0.04 bx	1.59 \pm 0.02 by	2.16 \pm 0.05 bx	1.04 \pm 0.04 cy

Veriler Aritmetik ortalama \pm Standart hata şeklinde verilmiştir. GSH düzeyinde aynı etkileşim süresinde derişimler arasındaki ayrımı göstermek için a, b ve c harfleri; belirli bir ortam derişiminde süreler arasındaki ayrımı göstermek için ise x ve y harfleri kullanılmıştır. Farklı harfler veriler arasındaki istatistiksel ayrım olduğunu göstermektedir ($P<0.05$)

O. niloticus'ta GSH düzeylerindeki artışların thiametoxamın etkisine bir adaptasyon yanıtı olarak; bununla birlikte, azalan GSH düzeylerinin ise süreye bağlı olarak ortaya çıkan oksidatif stresin bir sonucu olarak oluştuğu öngörülmektedir. Araştırma sonuçlarımıza benzer olacak şekilde chlorpyrifosun etkisinde *O. niloticus*'un karaciğer dokusunda 48 saatlik süre sonunda artan GSH düzeylerinin 96 saatlik süre sonunda azaldığı rapor edilmiştir [20]. Araştırmacı GSH düzeylerindeki artışların insektisite karşı bir adaptif yanıt olarak ve azalışların ise artan oksidatif stres sonucunda meydana geldiğini belirtmiştir. Genel olarak düşük düzeydeki oksidatif stresin GSH düzeylerinde

artışa; bununla birlikte, şiddetli bir oksidatif stres durumunda ise GSH'nin oksidasyonuna bağlı olarak bu tripeptidin düzeylerinde anlamlı azalışlara neden olabileceği rapor edilmiştir [24]. Başka bir çalışmada da 2,4-diklorfenol etkisine 40 gün süreyle bırakılan *Carassius auratus*'ta karaciğer GSH düzeylerinde önemli artışların meydana geldiği ve bu artışların da kirleticilerin etkisinde ortaya çıkan oksidatif strese karşı adaptif ve koruyucu bir rolü gösterdiği rapor edilmiştir [25].

3.4. MDA düzeyi

Bu çalışmada *O. niloticus*'un solungaç ve bağırsak dokuları MDA düzeyinin thiametoxamin özellikle de yüksek ortam derişiminde 14 günlük süre sonunda önemli düzeylerde arttığı belirlenmiştir (Tablo 4, P<0.05). Son etkileşim süresi sonunda MDA düzeyinde 120 mg/L thiametoxamin etkisinde solungaç ve bağırsak dokularında sırasıyla %70 ve %42 düzeylerinde artışlar saptanmıştır.

Tablo 4. *O. niloticus*'ta dokuların MDA düzeyi (nmol/mg protein) üzerine thiametoxaminin etkisi.

Derişim	Solungaç		Bağırsak	
	4 Gün	14 Gün	4 Gün	14 Gün
Kontrol	1.08±0.03 ax	1.05±0.05 ax	0.81±0.02 ax	0.84±0.04 ax
60 mg/L	1.09±0.04 ax	1.33±0.05 by	0.79±0.05 ax	0.87±0.03 ax
120 mg/L	1.11±0.03 ax	1.78±0.06 cy	0.82±0.03 ax	1.19±0.04 by

Veriler Aritmetik ortalama ± Standart hata şeklinde verilmiştir. MDA düzeyinde aynı etkileşim süresinde derişimler arasındaki ayrımı göstermek için a, b ve c harfleri; belirli bir ortam derişiminde süreler arasındaki ayrımı göstermek için ise x ve y harfleri kullanılmıştır. Farklı harfler veriler arasındaki istatistiksel ayrım olduğunu göstermektedir (P<0.05)

Pestisitlerin moleküler düzeydeki en önemli toksik etkilerinden biri lipid peroksidasyonuna yol açmalarıdır. Toksikantların etkisinde meydana gelen lipid peroksidasyonunun son ürünlerinden olan MDA hücre zarlarının stabil yapısının hasar gördüğünü gösteren önemli bir indikatördür. Lipid peroksidasyonu hücre zarlarının yapısının bozulmasına, zarların seçici geçirgenlik özelliklerini kaybolmasına yol açarak hücreleri ölüme kadar götürecek süreçlerin oluşmasına neden olan ciddi bir durumdur [11].

Sunulan çalışmada *O. niloticus*'ta MDA düzeyleri thiametoxaminin toksik etkilerinin bir sonucu olarak artmış olabilir. Bu insektisit etkisinde solungaç ve bağırsak dokularında oluşan oksidatif strese bağlı olarak meydana gelen lipid peroksidasyonunun MDA düzeylerindeki artışın esas nedeni olduğu düşünülmektedir. Başka bir çalışmada da benzer şekilde deltamethrin etkisine bırakılan *Cyprinus carpio*'da dokulardaki MDA düzeylerinde önemli artışlar belirlenmiştir [9]. Araştırmacılar MDA düzeyindeki artışların insektisit etkisinde oluşan aşırı ROT üretimine bağlı olarak meydana gelen lipid peroksidasyonu sonucunda oluştuğunu belirtmişlerdir.

MDA düzeyi, antioksidan savunma sistemlerinin etkinliğini ve oksidatif stres durumlarını değerlendirmede oldukça yararlı bir parametre olarak kullanılmaktadır. Araştırmamızda *O. niloticus*'ta süreye bağlı olarak artan MDA düzeyleri solungaç ve

bağırsak dokularındaki antioksidan savunma mekanizmalarındaki bir yetersizliği ve belirgin bir oksidatif stresi gösterdiği öngörülmektedir. Çalışmamızda thiamethoxamın etkisinde özellikle de 14 günlük süre sonunda azalan CAT aktivitesi ve GSH düzeyleri ile artan MDA düzeylerinin ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu antioksidan parametrelerdeki azalış hücreleri oksidatif stresin olumsuz etkisine açık hale getirmiş ve bunun sonucunda da artan lipid peroksidasyonu ile MDA düzeyleri artmış olabilir. Sonuçlarımızla paralel olarak başka bir çalışmada da neonikotinoid insektisit türü olan nitenpyramın etkisinde *D. rerio*'da süreye bağlı olarak azalan CAT ve SOD aktivitesine bağlı olarak artan ROT üretimi sonucunda meydana gelen lipid peroksidasyonu ile MDA düzeylerinde önemli artışların olduğu rapor edilmiştir [19].

4. Sonuç

Sunulan çalışmada *O. niloticus*'un dokularındaki oksidatif stres parametrelerinin thiamethoxamdan olumsuz etkilendiği belirlenmiştir. Sunulan araştırmada thiamethoxam etkisinde süreye bağlı olarak azalan CAT aktivitesi ve GSH düzeyleri ile artan MDA düzeyleri *O. niloticus*'ta belirgin bir oksidatif stres durumunun ortaya çıktığını göstermektedir. Çalışmamız thiamethoxamın hedef olmayan organizmalar üzerinde önemli toksik etkilere neden olabilecek bir insektisit olarak dikkate alınması gerektiğini de göstermektedir. Son olarak araştırmamızda thiamethoxamın balıklar için toksik olduğu ve incelenen oksidatif stres parametrelerinin bu insektisit etkilerinin değerlendirilmesinde yararlı biyobelirteçler olabileceği de vurgulanabilir.

Teşekkür

Bu çalışma FEFYL/2015-0008 nolu Adıyaman Üniversitesi (ADYÜ) Bilimsel Araştırma Projesi ile yürütülmüş olup ADYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin değerli yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Kovganko, N.V. ve Kashkan ZhN., Advances in the synthesis of neonicotinoids, **Russian Journal of Organic Chemistry**, 40(12), 1709-1726, (2004).
- [2] Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M. ve Elbert, A., Overview of the status and global strategy for neonicotinoids, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59, 2897–2908, (2011).
- [3] Casida, J.E. ve Durkin, K.A., Neuroactive insecticides: targets, selectivity, resistance, and secondary effects, **Annual Review of Entomology**, 58, 99–117, (2013).
- [4] Thany, S.H., Neonicotinoid insecticides: Historical evolution and resistance mechanisms, **Advances in Experimental Medicine and Biology**, 683, 75–83, (2010).
- [5] Karmakar, R. ve Kulshrestha, G., Persistence, metabolism and safety evaluation of thiamethoxam in tomato crop, **Pest Management Science**, 65, 931–937, (2009).

- [6] Laycock, I., Cotterell, K.C., O’Shea-Wheller, T.A. ve Cresswell, J.E., Effects of the neonicotinoid pesticide thiamethoxam at field-realistic levels on microcolonies of *Bombus terrestris* worker bumble bees, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 100, 153–158, (2014).
- [7] European Commission., Europa press release—Bees & pesticides: Commission to proceed with plan to better protect bees, (2013). http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-379_en.htm, (11, 2014).
- [8] Maienfisch, P., Angst, M., Brandl, F., Fischer, W., Hofer, D., Kayser, H., Kobel, W., Rindlisbacher, A., Senn, R., Steinemann, A. ve Widmer, H., Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid, **Pest Management Science**, 57, 906-913, (2001).
- [9] Yonar, M.E. ve Sakin, F., Ameliorative effect of lycopene on antioxidant status in *Cyprinus carpio* during pyrethroid deltamethrin exposure, **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 99, 226–231, (2011).
- [10] Zirong, X. ve Shijun, B., Effects of waterborne Cd exposure on glutathione metabolism in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) liver, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 67, 89–94, (2007).
- [11] Toroser, D., Orr, W.C. ve Sohal, R.S., Carbonylation of mitochondrial proteins in *Drosophila melanogaster* during aging, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 363, 418–424, (2007).
- [12] Albinati, A.C.L., Albinati, R.C.B., Lira, A.D. ve Soares, P.C., Acute toxicity and ecotoxicological risk of thiamethoxam insecticide in Nile tilapia fingerlings, **Brazilian Journal of Veterinary and Animal Science**, 68, 1343-1350, (2016).
- [13] Lartillot, S., Kadziora, P. ve Athios, A., Purification and characterization of new fungal catalase, **Preparative Biochemistry**, 18(3), 241-246, (1988).
- [14] Sun, Y., Oberley, L.W. ve Li, Y., A simple method for clinical assay of superoxide dismutase, **Clinical Chemistry**, 34, 497-500, (1988).
- [15] Beutler, E., **Red cell metabolism: a manual of biochemical methods** 2nd. ed., Grune and Stratton Company, New York, (1975).
- [16] Dubovskiy, I.M., Martemyanov, V.V., Vorontsova, Y.L., Rantala, M.J., Gryzanova, E.V. ve Glupov, V.V., Effect of bacterial infection on antioxidant activity and lipid peroxidation in the midgut of *Galleria mellonella* L. larvae (Lepidoptera, Pyralidae), **Comparative Biochemistry and Physiology**, 148, 1–5, (2008).
- [17] Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L. ve Randall, R.J., Protein measurements with the folin phenol reagent, **Journal of Biological Chemistry**, 193, 265-275, (1951).
- [18] Bose, S., Nath, S. ve Sahana, S.S., Toxic impact of thiamethoxam on the growth performance and liver protein concentration of a freshwater fish *Oreochromis niloticus* (Trewavas), **Indian Journal of Fundamental and Applied Life Science**, 1(4), 274-280, (2011).
- [19] Yan, S.H., Wang, J.H., Zhu, L.S., Chen, A.M. ve Wang, J., Toxic effects of nitenpyram on antioxidant enzyme system and DNA in zebrafish (*Danio rerio*) livers, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 122, 54–60, (2015).
- [20] Tutuş, R., *Oreochromis niloticus*’un karaciğer dokusundaki antioksidan sistemler ve lipid peroksidasyonu üzerine chlorpyrifos, emamectin benzoate ve abamectin türü pestisitlerin etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman, (2016).

- [21] Ballesteros, M.L., Wunderlin, D.A. ve Bistoni, M.A., Oxidative stress responses in different organs of *Jenynsia multidentata* exposed to endosulfan, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 72, 199–205, (2009).
- [22] Yan, S.H., Wang, J.H., Zhu, L.S., Chen, A.M. ve Wang, J., Thiamethoxam induces oxidative stress and antioxidant response in zebrafish (*Danio rerio*) Livers, **Environmental Toxicology**, 3, 2006-2015, (2016).
- [23] Kavitha, P. ve Venkateswara Rao, J., Oxidative stress and locomotor behaviour response as biomarkers for assessing recovery status of mosquito fish, *Gambusia affinis* after lethal effect of an organophosphate pesticide, monocrotophos. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 87, 182–188, (2007).
- [24] Elia, A.C., Galarini, R., Dorr, A.J.M. ve Taticchi, M.I., Bioaccumulation of heavy metals, organochlorine pesticides, and detoxication biochemical indexes in tissues of *Ictalurus melas* of lake Trasimeno, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 76, 132–139, (2006).
- [25] Zhang, J.F., Shen, H., Wang, X.R., Wu, J.C. ve Xue, Y.Q., Effects of chronic exposure of 2,4-dichlorophenol on the antioxidant system in liver of freshwater fish *Carassius auratus*, **Chemosphere**, 55, 167–174, (2004).

Gıdalarda koruyucu katkı maddesi olarak kullanılan sodyum benzoat ve potasyum sorbat karışımının genotoksik potansiyelinin mikronukleus testi ile belirlenmesi

Sevcan MAMUR¹, Nazmiye ATASEVEN², Fatma ÜNAL²,
Deniz YÜZBAŞIOĞLU^{2,*}

¹ Gazi Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara

² Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Ankara

Geliş Tarihi (Received Date): 05.02.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 17.05.2018

Özet

Sodyum benzoat (SB) ve potasyum sorbat (PS), gıdalarda koruyucu katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada SB ve PS karışımının genotoksik potansiyeli insan lenfositlerinde mikronukleus (MN) testi ile değerlendirilmiştir. SB+PS karışımının dokuz farklı kombinasyonu (12.5 SB+125 PS ile 50 SB+500 PS µg/mL aralığında) kültüre alınmış insan lenfositlerine 48 saat uygulanmıştır. MN testi sonuçlarına göre; SB+PS karışımının uygulanan tüm konsantrasyonlarda mikronukleus frekansını kontrole kıyasla anlamlı düzeyde artırdığı belirlenmiştir. Buna karşın, SB+PS karışımının çalışılan konsantrasyonlarda hücre siklusu belirteci olan nükleer bölünme indeksini (NBI) anlamlı düzeyde etkilemediği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, SB+PS karışımının in vitro koşullarda MN testi ile insan lenfositlerinde klastojenik ve/veya anöjenik etkileri olabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Gıda koruyucusu, sodyum benzoat, potasyum sorbat, insan lenfositleri, mikronukleus, nükleer bölünme indeksi.

Sevcan MAMUR, smamur@gazi.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-8615-5331>

Nazmiye ATASEVEN, nazozengin@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4382-075X>

Fatma ÜNAL, funal@gazi.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-7468-6186>

* Deniz YÜZBAŞIOĞLU, deniz@gazi.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2756-7712>

Determination of genotoxic potential of food preservative mixture of sodium benzoate and potassium sorbate by micronucleus test

Abstract

Sodium benzoate (SB) and potassium sorbate (PS) are widely used as preservative additive in food. The present study evaluates genotoxic potential of a mixture of SB and PS in cultured human lymphocytes by using micronucleus (MN) test. To assess genotoxic effect, human lymphocytes were treated with nine different combinations of SB+PS (between 12.5 SB+125 PS and 50 SB+500 PS µg/mL) for 48 h. MN test revealed that the mixture of SB+PS treatment significantly increased the MN frequency at all concentrations compared to vehicle control. On the contrary, the mixture of SB+PS did not significantly affect the nuclear division index (NDI) that is cell cycle biomarker. The results obtained show that the mixture of SB+PS probably induce clastogenic and/or aneugenic effects in human peripheral blood lymphocytes in vitro by MN test.

Keywords: Food preservative, sodium benzoate, potassium sorbate, human lymphocytes, micronucleus, nuclear division index.

1. Giriş

Gıda güvenliği, halk sağlığı açısından dünya çapında büyük önem taşıyan bir konudur. Son yıllarda gelişen teknolojiyle birlikte gıdalarda kimyasal maddelerin kullanımı her besin grubunda artış göstererek yaygınlaşmaya başlamıştır. Gıda katkı maddeleri “Ham madde hazırlık, imalat, paketlenme ve depolama gibi işlemler sırasında gıdaların bazı teknolojik ve organoleptik özelliklerini düzeltmek, iyileştirmek, biyolojik ve besleyici değeri korumak veya düzeltmek, bunun yanısıra gıdalarda meydana gelebilecek istenilmeyen değişiklikleri engellemek, ürünün kalite ve raf ömrünü artırmak amacı ile bilinçli olarak kullanılan doğal ve yapay kaynaklı madde veya madde karışımları” olarak tanımlanmıştır [1]. Söz konusu maddeler ksenobiyotik niteliğinde olup, tavsiye edilenden daha yüksek miktarlarda kullanıldıklarında toksik etkiye sebep olabilmektedirler [2]. Ayrıca koruyucu maddeler birbirleriyle reaksiyona girerek vücutta toksik maddeler üretebilmektedir [3].

Koruyucu gıda katkı maddeleri, 30 Haziran 2013 tarih ve 28693 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde; “Gıdaları, mikroorganizmaların sebep olduğu bozulmalara ve/veya patojen mikroorganizmaların gelişmelerine karşı koruyarak raf ömürlerinin uzatılmasını sağlayan maddeler” olarak tanımlanmıştır [4]. Koruyucular E ve INS sisteminde 200-290 aralığında numaralanmışlardır [1, 5]. Bugün gıdalarda en çok kullanılan koruyucu maddeler, күкүрт dioksit ve çeşitli sülfidler, sorbik asit ve tuzları, nitrit ve nitrat bileşikler, propiyonik asit ve tuzları, asetik asit, benzoik asit ve tuzlarıdır.

Benzoatlar, süt, meyve suları ve sirkede; sorbatlar ise peynir, ekmek, tahıl, alkolsüz içecekler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [3]. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde sodyum benzoat ve potasyum sorbatın birlikte kullanıldığı

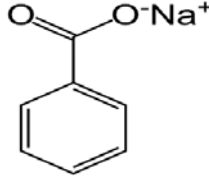
gıdalar “Alkolsüz aromalı içecekler (süt bazlı içecekler hariç), sıvı çay konsantreleri, sıvı meyve ve bitki infüzyon konsantreleri, sakramental kullanımlar için fermente edilmemiş üzüm suyu, hacmen %15’den az alkol içeren distile alkollü içkiler, düşük şekerli reçeller, jöle, marmelatlar ve benzeri düşük kalorili veya şekersiz ürünler ve diğer meyve bazlı sürülebilir ürünler, üstü şekerle kaplanmış, kristalize edilmiş ve parlatılmış meyve ve sebzeler, sirke salamura veya yağ içindeki sebzeler (zeytin hariç), zeytin ve zeytin bazlı ürünler, balık yumurtası ürünleri de dahil olmak üzere yarı korunmuş balık ürünleri, tuzlanmış kurutulmuş balık, ısıtma işlemi uygulanmamış süt bazlı tatlılar, sıvı yumurta, sakız, %60 veya daha fazla yağ içeren emülsifiye edilmiş soslar, %60’dan az yağ içeren emülsifiye edilmiş soslar, emülsifiye edilmemiş soslar, hazır salatalar, hardal, çeşnili maddeler ve lezzet vericiler, sıvı çorba ve et/tavuk/balık suları (konserveler hariç), bebek ve küçük çocuk gıdaları hariç olmak üzere “TGK-Kilo Verme Amaçlı Enerjisi Kısıtlanmış Gıdalar Tebliği” kapsamında yer alan ürünler, aroma vericiler, pişirilmiş kabuklular ve yumuşakçalar, sıvı formdaki gıda takviyeleri, %0,5’den daha fazla ilave fermente edilebilir şeker ve/veya meyve suyu veya meyve konsantresi içeren fıçı birası, Vitamin A ve D komplekslerinin ve Vitamin A’nın preparatlarını içeren kuru formdaki gıda takviyeleri” olarak belirtilmiştir [4, 6]. Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), benzoatın ve sorbatın günlük alınabilir değerini vücut ağırlığı başına 0-25 mg/kg olarak belirlemiştir [3, 7, 8]. Gıda katkı maddelerinin günlük alınabilir değerleri belirlense de bu maddelerin vücutta birikerek zamanla toksik etkiye yol açabileceği de açıklanmıştır. Katkı maddelerinin yarattığı riskler bazen uzun dönemde ortaya çıkabilmekte ve daha çok kronik hastalıklara da sebebiyet vermektedirler [1]. Bu nedenle gıda endüstrisinde kullanılacak katkı maddelerinin, kısa ve uzun vadede yaratacağı zararların ortaya konması büyük önem arz etmektedir.

Memeli hücrelerinde *in vitro* ve *in vivo* koşullarda çeşitli genotoksisite testleri gerçekleştirilmektedir. Genotoksisitenin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan testlerden biri mikronukleus (MN) testidir [9]. MN tekniği, kimyasal maddelerin ve fiziksel ajanların klastojenik ve anöjenik aktivitelerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir testtir [10]. Mikronukleuslar hücre bölünmesi esnasında asentrik kromozom fragmentleri veya tüm bir kromozom kaybını göstermektedir [9]. Yapılan bilimsel çalışmalarda, MN frekansındaki artış ile kanser sıklığı arasında pozitif bir korelasyon olduğu belirtilmiştir [11-13]. Mikronukleuslar tamir edilmemiş veya yanlış tamir edilmiş DNA hasarlarından, iğ ipliği, kinetokor ya da diğer mitotik aparatların fonksiyon kaybından kaynaklanabilirler. Klastojen veya anöjenlere maruz kalınması halinde, hücre bölünmesinde görev yapan genetik kontrol noktalarında ve/veya DNA tamir genlerinde meydana gelen hatalardan dolayı da MN frekansı artabilir. Çünkü bütün bu olaylar, kromozomlarda yeniden düzenlenmeler, değişmiş gen ekspresyonları veya anöploidi gibi yollarla MN oluştururlar [14]. Bütün bu yapıların, farklı kanser tiplerinde ortaya çıkan kromozom düzensizlikleri ile ilişkili olduğu düşünülmekte ve son yıllarda yaygın olarak kanser takip ve önleme programlarında biyobelirteç ve tarama testi olarak kullanılmaktadır [15, 16].

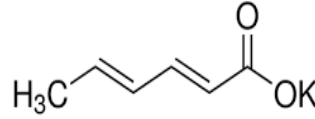
Bu çalışmada, gıdalarda yaygın olarak kullanılan koruyucu katkı maddelerinden benzoik asidin sodyum tuzu olan sodyum benzoat ile, sorbik asitin potasyum tuzu olan potasyum sorbat karışımının kültüre edilmiş insan periferik lenfositlerinde olası genotoksik etkileri mikronukleus testi ile incelenmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada kullanılan gıda katkı maddelerinden biri sodyum benzoattır. Moleküler formülü $C_6H_5CO_2Na$ ($C_7H_5NaO_2$), moleküler ağırlığı 144,11 g/mol'dür. Yapısal formülü Şekil 1'de verilmiştir. Çalışmamızda kullandığımız diğer gıda katkı maddesi ise potasyum sorbatır. Moleküler formülü $C_6H_7O_2K$ olup, moleküler ağırlığı 150,22 g/mol'dür. Yapısal formülü Şekil 2'de gösterilmiştir. Her iki test maddesi de beyaz kristal toz halinde olup, suda çözünürlükleri çok yüksektir.



Şekil 1. Sodyum benzoatın yapısal formülü [17].



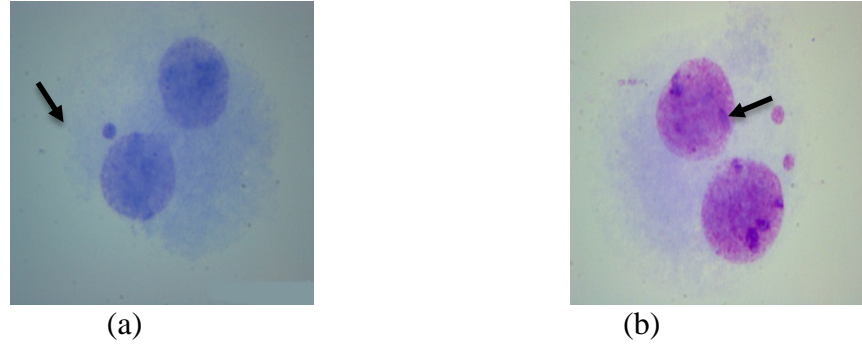
Şekil 2. Potasyum sorbatın yapısal formülü [18].

Bu çalışmada kullanılan periferik kan örnekleri (0.2 mL), sigara, alkol ve ilaç kullanmayan, 24-25 yaşlarında sağlıklı bir bayan ve bir erkek donörden temin edilmiş ve içerisinde 2.5 mL'lik kromozom ortamı bulunan (Chromosome Medium B) tüplere ilave edilerek, 37°C'deki etüvde 72 saat inkübasyon gerçekleştirilmiştir. Gıda katkı maddelerinin konsantrasyonları, laboratuvar koşullarında yapılan ön çalışmalar ve Zengin ve ark. [19] ve Mamur ve ark. [20]'nın çalışmalarına göre belirlenmiştir. Karışımın 12.5 SB+125 PS; 12.5 SB+250 PS; 12.5 SB+500 PS; 25 SB+125 PS; 25 SB+250 PS; 25 SB+500 PS; 50 SB+125 PS; 50 SB+250 PS; 50 SB+500 PS $\mu\text{g/mL}$ 'lik konsantrasyonları lenfositlere 48 saat uygulanmıştır. Bir pozitif (Mitomisin-C, MMC) ve bir negatif kontrol grubu da bulundurulmuştur. Sitokinezi engellemek için tüm kültürlerle inkübasyonun 44. saatinde Sitokalsin-B (5.2 $\mu\text{g/mL}$) ilave edilmiştir. Mikronukleus testinin uygulanmasında Fenech ve arkadaşlarının [14] metodu bazı değişikliklerle [21] kullanılmıştır. Mikronukleus ve nükleer bölünme indeksinin belirlenebilmesi için, preparatlar %5'lik Giemsa boyası (pH 6.8) ile 15-20 dk boyanmıştır. Oda sıcaklığında kurutulan preparatlar, entellan ile daimi hale getirilmiş ve mikroskopik incelemeye alınmıştır.

Mikronukleus frekansının belirlenmesinde "binukleat" olarak adlandırılan, çekirdek bölünmesini tamamlamasına rağmen sitoplazma bölünmesini gerçekleştirilmemiş çift çekirdeğe sahip hücreler dikkate alınmıştır. Her donör için 1000 hücre olmak üzere her konsantrasyon için toplam 2000 hücre incelenmiştir. Nükleer bölünme indeksinin (NBİ) belirlenmesi amacıyla her donör için 500 olmak üzere her konsantrasyon için toplam 1000 hücre incelenmiştir. Hücreler 1 çekirdekli (1N), 2 çekirdekli (2N), 3 çekirdekli (3N) ve 4 çekirdekli (4N) şeklinde değerlendirilmiş ve nükleer bölünme indeksi Surrales ve ark.'na [22] göre $[1x(1N)+2x(2N)+3x(3N+4N)]/n$ (n incelenen toplam hücre sayısı) formülünden yararlanılarak hesaplanmıştır.

3. Bulgular

Bu çalışmanın sonuçlarına göre, gıda katkı maddeleri olan SB+PS kombinasyonunun kültürdeki insan lenfositlerinde çalışılan tüm kombinasyonları mikronükleus (MN) frekansını artırmıştır. Bu artış istatistiksel olarak anlamlı düzeyde ve konsantrasyona bağlı olarak gerçekleşmiştir ($r=0.78$) (Tablo 1). Çalışılan konsantrasyonlarda birli ve ikili MN içeren binükleat hücreye rastlanmıştır (Resim 1). Bu araştırmada, SB+PS kombinasyonunun hücre proliferasyon belirteci olan nükleer bölünme indeksi (NBİ) üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Tablo 1).



Resim 1. SB+PS kombinasyonunun oluşturduğu mikronükleuslu binükleat hücreler
a) bir mikronükleuslu binükleat hücre, b) iki mikronükleuslu binükleat hücre

Tablo 1. SB+PS kombinasyonunun *in vitro* insan lenfositlerinde MN frekansları ve NBİ üzerine etkisi

Test maddesi	Uygulama		İncelenen binükleat hücre sayısı	BN hücreler içinde mikronükleus frekansları			MN \pm SH (%)	NBİ \pm SH
	Süre (saat)	Konsantras ($\mu\text{g/mL}$)		(1)	(2)	(3)		
Kontrol	48	0.00	2000	2	-	-	0.10 \pm 0.07	1.47 \pm 0.38
Pozitif kontrol (MMC)	48	0.20	2000	115	9	-	6.65 \pm 0.55	1.65 \pm 0.40
SB+PS	48	12.5+125	2000	8	-	1	0.55 \pm 0.16 *	1.97 \pm 0.44
		12.5+250	2000	8	1	-	0.50 \pm 0.15 *	1.72 \pm 0.41
		12.5+500	2000	12	1	-	0.70 \pm 0.18 **	1.70 \pm 0.41
		25+125	2000	14	1	-	0.80 \pm 0.19 **	1.78 \pm 0.41
		25+250	2000	12	-	-	0.60 \pm 0.17 **	1.76 \pm 0.41
		25+500	2000	15	-	-	0.75 \pm 0.19 **	1.72 \pm 0.41
		50+125	2000	15	-	-	0.75 \pm 0.19 **	1.89 \pm 0.43
		50+250	2000	14	1	-	0.80 \pm 0.20 **	2.06 \pm 0.45
		50+500	2000	13	2	-	0.85 \pm 0.20 ***	1.86 \pm 0.42

SB+PS: Sodyum benzoat+potasyum sorbat, MMC: Mitomisin-C, BN: Binükleat hücre, MN: Mikronükleus, NBİ: Nükleer bölünme indeksi, SH: Standart hata.

- * Kontrole göre $P < 0.05$ düzeyinde anlamlı (z testi)
- ** Kontrole göre $P < 0.01$ düzeyinde anlamlı (z testi)
- *** Kontrole göre $P < 0.001$ düzeyinde anlamlı (z testi)

4. Sonuçlar ve tartışma

Güvenli yiyeceklerin bulunabilirliği ve tüketimi, vücudun ihtiyaçları için çok önemlidir. Gıdalar ve bunların aktif bileşenleri insanlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gıda

güvenliği tarih boyunca oldukça sık karşılaşılan bir sorun olmuştur. Gıdanın bozulmasının büyük bir kısmına, depolama sırasında meydana gelen mikroorganizmaların oluşturduğu enzimatik reaksiyonlar neden olmaktadır [23]. Bu biyolojik bozulmayı kontrol etmek için, çeşitli gıdalarda, koruyucu olarak da bilinen gıda katkı sınıfı olan antimikrobial maddeler, diğer faktörlerle birlikte, yüzyıllardır kullanılmaktadırlar [24]. Günümüzde hazır besinler çok daha sık tüketilir hale geldiğinden, insanlar bu maddelere gittikçe artan bir düzeyde maruz kalmaktadır. Bu maddelerin genotoksik, mutajenik ve karsinojenik potansiyele sahip olup olmadığının belirlenmesi gıda güvenliği ve insan sağlığı açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı gıdalarda katkı maddesi olarak yaygın kullanılan sodyum benzoat ve potasyum sorbat karışımının potansiyel genotoksik etkilerinin insan lenfositlerinde mikronukleus testi ile incelenmesidir.

Gıda koruyucu maddelerin genotoksik potansiyellerinin araştırılması ve gıda güvenliğinin sağlanması, toplum sağlığının iyileştirilmesindeki önemli konulardan biridir [25]. Günümüzde yaygın olarak kullanılan gıda katkı maddelerinin genotoksik potansiyelini çeşitli hücrelerde farklı genotoksisite testleriyle inceleyen pek çok çalışma mevcuttur [19, 20, 26-33].

Çeşitli kimyasal maddelerin ve fiziksel ajanların, memelilerde klastojenik ve anöjenik aktivitelerinin belirlenmesinde mikronukleus (MN) tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. MN, asentrik kromozom materyalinden ya da iğ ipliklerinden ayrılarak kutuplara göç edemeyen kromozomlardan meydana gelir. Telofazda ayrı kalmış kromozomlar ve fragmentlerin etrafında çekirdek zarı teşekkül eder ve böylece ana çekirdekten daha küçük yapıda olan mikronukleuslar oluşur [9, 10]. Bu çalışmada SB+PS karışımının insan lenfositlerinde tüm uygulamalarda MN frekansını anlamlı düzeyde artırarak klastojenik ve/veya anöjenik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bazı araştırmacılar MN frekansının kanser çalışmalarında bir biyobelirteç olarak kullanıldığını belirtmişlerdir [10, 34]. MN, tümör hücrelerinde, DNA tamir mekanizması zarar görmüş hücrelerde ve hücre siklusu kontrol noktaları bozulmuş hücrelerde yüksek bulunmuştur [35].

Bu çalışmada SB+PS karışımının, hücre proliferasyon belirteci olan nükleer bölünme indeksini (NBİ) hiçbir uygulamada etkilemediği tespit edilmiştir. NBİ, mitojen cevapta ve lenfositlerdeki bağışıklık sistemi fonksiyonlarında biyobelirteç olarak kullanıldığı gibi, çeşitli kimyasalların sitotoksik etkilerinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır [36, 37]. NBİ, ayrıca, çekirdek bölünmesinin miktarı hakkında da fikir vermektedir. Sitokinezi bloklanmış hücreler, bölünme geçirmezse tek çekirdekli (mononükleat), bir kez bölünürse iki çekirdekli (binükleat) hücreler meydana gelir. Çekirdek sayısı ikiden fazla olan hücreler ise birden fazla bölünme geçirmiştir [38]. Bu bilgilere göre SB+PS karışımının hücre çoğalmasını ve hücre proliferasyon kinetiklerini etkilemediği söylenebilir.

Sodyum benzoat ve potasyum benzoatın *in vitro* genotoksik etkileri, insan periferik kan lenfositlerinde kromozomal anormallik (KA), kardeş kromatid değişimi (KKD), MN ve comet testleri kullanılarak Zengin ve arkadaşları [19] tarafından belirlenmiştir. Bu katkı maddelerinin mitotik, replikasyon ve nükleer bölünme indeksi üzerine etkileri de incelenmiştir. Sodyum benzoatın 6.25; 12.5; 25; 50 ve 100 µg/mL'lik konsantrasyonları, potasyum benzoatın ise 62.5; 125; 250; 500 ve 1000 µg/mL'lik konsantrasyonları kullanılmıştır. 24 ve 48 saatlik uygulamada her iki katkı maddesinin

de KA, KKD ve MN frekansında anlamlı ve doza bağlı bir artışa neden olduğu, mitotik indekste ise tüm uygulamalarda doza bağlı bir düşüş gözlemlendiği bildirilmiştir. Replikasyon ve nükleer bölünme indekslerinin, söz konusu çalışmada kullanılan katkı maddeleri tarafından etkilenmediği saptanmıştır. Comet testi sonuçlarına göre, hem sodyum benzoat ve hem de potasyum benzoatın hemen hemen tüm dozlarda DNA hasarını kontrole göre artırdığı belirlenmiştir. Araştırmacılar her iki gıda katkı maddesinin de *in vitro* insan lenfositlerinde klastojenik, mutajenik, anöjenik ve sitotoksik etkili olabileceğini belirtmişlerdir [19]. Sodyum benzoatın tek başına da MN frekansını artırmış olması, ayrıca KA, KKD ve comet testlerinde de pozitif sonuçların elde edilmesi, SB+PS karışımının genotoksik potansiyeli olabileceği fikrini desteklemektedir.

Bu çalışmada karışımı oluşturan koruyuculardan bir diğeri olan potasyum sorbatın (PS) genotoksik potansiyeli, insan lenfositlerinde KA, KKD, MN ve comet testleri ile de değerlendirilmiştir [20]. Buna göre, PS'nin KA (500 ve 1000 µg/mL) ve KKD frekansını (24 saatlik uygulamada 250, 500, 1000 µg/mL ve 48 saatlik uygulamada 125, 250, 500, 1000 µg/mL konsantrasyonlarda) istatistiksel olarak anlamlı düzeyde artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, PS'nin izole lenfositlerde DNA hasarını tüm uygulamalarda artırdığı tespit edilmiştir. Buna karşın PS'nin insan lenfositlerinde MN frekansını ve NBI'ni etkilemediği gözlenmiştir. Mamur ve ark. [20]'na göre PS tek başına uygulandığında insan lenfositlerde MN frekansını anlamlı düzeyde artırmazken, bu çalışmadan elde edilen verilere göre PS'nin SB ile kombinasyonunda MN frekansını önemli düzeyde artırdığı gözlenmiştir. Bu durum bu iki koruyucu katkı maddesinin birlikte genotoksik potansiyel sergileyebileceğinin göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

Mpountoukas ve arkadaşları [39] gıdalarda koruyucu olarak kullanılan potasyum sorbat, sodyum benzoat ve potasyum nitratın olası genotoksik ve sitotoksik potansiyellerini KKD testini kullanarak değerlendirmişlerdir. Bu amaçla söz konusu gıda katkı maddelerinin 8, 4, 2; 0.2 ve 0.02 mM'lık konsantrasyonlarını insan lenfosit hücrelerine uygulamışlardır. Yapılan analizler sonucunda potasyum sorbatın 4 ve 8 mM'lık konsantrasyonlarda, sodyum benzoatın ise 8 mM'lık konsantrasyonda KKD frekansını kontrole göre anlamlı düzeyde artırdığını belirlemişlerdir. Potasyum nitratın ise kullanılan konsantrasyonlarda herhangi bir toksik etkisinin olmadığını saptamışlardır. Söz konusu çalışmada üç koruyucu maddenin mitotik indeks üzerine etkileri de incelenmiştir. Potasyum nitratın 0.2 mM'lık konsantrasyonda mitotik indeksi istatistiksel olarak anlamlı düzeyde düşürdüğünü, sodyum benzoatın uygulanan tüm konsantrasyonlarda mitotik indeksi etkilemediğini, potasyum sorbatın ise 4 ve 8 mM'lık konsantrasyonlarda zayıf sitotoksik etki gösterdiğini tespit etmişlerdir [39].

Özdemir ve arkadaşları [31] koruyucu gıda katkı maddeleri sınıfında yer alan potasyum sorbat (E202), sodyum benzoat (E211) ve sodyum nitrit (E250)'in insan lenfosit hücre kültürlerindeki genotoksik etkilerini MN tekniği ile araştırmışlardır. Türk Gıda Kodeksinin önerdiği değerler dikkate alınarak potasyum sorbat için 200, 500 ve 1000 µg/mL, sodyum benzoat için 100, 300 ve 800 µg/mL, sodyum nitrit için ise 1, 10 ve 100 µg/mL'lik konsantrasyonlar kullanılmıştır. Potasyum sorbat ve sodyum benzoatın gıdalarda kullanılan konsantrasyonlarının herhangi bir genotoksik etkisinin olmadığını ancak sodyum nitritin uygulanan tüm konsantrasyonlarının genotoksik etki gösterdiğini tespit etmişlerdir [31]. Özdemir ve ark. [31]'nin yaptıkları çalışmada kullandıkları donör sayısının ve saydıkları hücre sayılarının farklı olması ve deney koşullarındaki

bazı farklılıklar, sodyum benzoat ve potasyum sorbat genotoksisitesiyle ilgili farklı bir sonuç bulunmasına yol açmış olabilir.

2016 yılında Pandır ve ark. [40]'nın yaptıkları bir çalışmada, benzoik asitin 50, 100, 200 ve 500 µg /mL'lik konsantrasyonlarının potansiyel genotoksik etkisini comet testi ile incelemişlerdir. Benzoik asitin 500 µg/mL konsantrasyonunun, insan sperm hücrelerinde kontrole kıyasla comet kuyruk uzunluğu, kuyruk yoğunluğu ve kuyruk momentini anlamlı düzeyde artırdığı belirtilmiştir. Araştırmacılar benzoik asitin yüksek konsantrasyonlarının sperm hücrelerinde DNA hasarına yol açtığını bildirmişlerdir [40].

Yapılan kaynak araştırmalarına göre, SB+PS karışımının genotoksik potansiyeli ile ilgili bugüne kadar yapılmış her hangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Stanojevic ve arkadaşları [41], gıdalarda koruyucu katkı maddeleri olan sodyum benzoat, sodyum nitrit ve potasyum sorbatın kombinasyonunun (sodyum nitrit+sodyum benzoat, sodyum nitrit+potasyum sorbat, sodyum benzoat+potasyum sorbat), tek başına kullanılmalarına kıyasla, gıdalar üzerinde koruyucu etkiyi daha çok artırabileceğini vurgulamışlardır. Bu çalışmanın sonuçları bu kombinasyonların gıdalarda neden bu kadar fazla kullanıldığını da açıklamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışmada, sodyum benzoat ve potasyum sorbat karışımının *in vitro* insan lenfositlerinde mikronukleus frekansını artırdığı, ancak bu karışımın nükleer bölünme indeksini etkilemediği belirlenmiştir. Klastojenik ve anöjenik etki, iğ ipliklerinin oluşumundaki bir inhibisyonundan, DNA bazlarının alkillenmesinden ya da her iki olaydan da kaynaklanabilir. Alkilleyici ajanlar DNA bazlarına alkil grupları bağlayarak, nükleotidlerde çapraz bağlar oluşturarak DNA hasarına yol açabilirler [42, 43]. Ayrıca klastojen veya anöjenlere maruz kalınması halinde, hücre bölünmesinde görev yapan genetik kontrol noktalarında ve/veya DNA tamir genlerinde meydana gelen hatalardan dolayı da MN frekansı artabilir [44, 45]. Bazı araştırmacılar sorbat ve benzoatın hücrel bağışıklık cevabında potansiyel baskılayıcı rolü olduğunu belirtmişlerdir [3]. Elde edilen bulgular ışığında, sodyum benzoat ve potasyum sorbat karışımının klastojenik ve anöjenik etkiyi artırabileceği ifade edilebilir. Bu nedenle bu maddelerin kombinasyonlarının gıdalarda koruyucu olarak kullanılmasında daha dikkatli olunmalıdır. Sonuçlar diğer genotoksisite testleri ve *in vivo* çalışmalarla da desteklenmelidir.

Kaynaklar

- [1] Saldamlı, İ. and Uygun, Ü. Gıda Katkı Maddeleri., Saldamlı, İ. (Editör). Gıda Kimyası, Dördüncü Baskı. Ankara. **Hacettepe Üniversitesi Yayınları**, 625-668, (2014).
- [2] Altuğ, T., Gıda Katkı Maddeleri., T. Altuğ (Editör). Gıda katkı maddeleri, Üçüncü Baskı. İzmir. **Kan Yılmaz Matbaacılık**, 1-16, (2009).
- [3] Shariati, M., Matin, S., Ghanei, M., Kalani, N., Nitrate, sorbate and benzoate a justification for the conflicting results of epidemiological studies of cancer in nutrition, **Journal of Fundamental and Applied Sciences**, 8, 3S, 2273-2285, (2016).
- [4] Türk Gıda Kodeksi, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, **T.C. Resmi Gazete**, Sayı: 28157, (2011).
- [5] Türk Gıda Kodeksi, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, **T.C. Resmi Gazete**, Sayı: 28693, (2013).

- [6] Ova, G., Koruyucular., T. Altuğ (Editör), Gıda katkı maddeleri, Üçüncü Baskı. İzmir. **Kan Yılmaz Matbaacılık**, 105-156, (2009).
- [7] FDA U. GRAS (Generally Recognized As Safe) food ingredients: Benzoic acid and sodium benzoate, **Food and Drug Administration**, Washington, DC, (1972).
- [8] Lück E., Food applications of sorbic acid and its salts, **Food Additives and Contaminants**, 7, 5, 711-5, (1990).
- [9] Fenech, M., Knasmueller, S., Bolognesi, C., Bonassi, S., Holland, N., Migliore, L., Palitti, F., Natarajan, A.T. and Kirsch-Volders, M., Molecular mechanisms by which *in vivo* exposure to exogenous chemical genotoxic agents can lead to micronucleus formation in lymphocytes *in vivo* and *ex vivo* in humans, **Mutation Research**, 770, 12-25, (2016).
- [10] Kirsch-Volders, M., Plas, G., Elhajouji, A., Lukamowicz, M., Gonzalez, L., Loock, K.V. and Decordier, I., The *in vitro* MN assay in 2011: origin and fate, biological significance, protocols, high throughput methodologies and toxicological relevance, **Archives Toxicology**, 85, 8, 873-899, (2011).
- [11] Parry, J.M. and Kirsch-Volders, M., Special issue on *in vitro* MN trial, **Mutation Research**, 702, 132-134, (2010).
- [12] Chandirasekar, R., Kumar, B.L., Sasikala, K., Jayakumar, R., Suresh, K., Venkatesan, R., Jacob, R., Krishnapriya, E.K., Kavitha, R. and Ganesh, G.K., Assessment of genotoxic and molecular mechanisms of cancer risk in smoking and smokeless tobacco users, **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, 767, 21-27, (2014).
- [13] Fenech, M., The *in vitro* micronucleus technique. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, 455, 1, 81-95, (2000).
- [14] Huerta, I., Barasoain, M., Télez, M., Longa, M., Muga, J., Barrenetxea, G., Ortiz-Lastrad, E., Gonzálezd, J., Criado, B. and Arrieta, I., Genotoxic evaluation of five Angiotensin II receptor blockers: *In vivo* and *in vitro* micronucleus assay, **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, 767, 1-7, (2014).
- [15] Bhatia, A. and Kumar, Y., Cancer cell micronucleus: an update on clinical and diagnostic applications, **Acta Pathologica, Microbiologica, et Immunologica Scandinavica**, 121, 7, 569-81, (2013).
- [16] Bonassi, S., El-Zein, R., Bolognesi, C. and Fenech, M., Micronuclei frequency in peripheral blood lymphocytes and cancer risk: evidence from human studies, **Mutagenesis**, 26, 1, 93-100, (2011).
- [17] Sodium Benzoate, https://www.google.com.tr/search?q=sodyum+benzoat&safe=active&rlz=1C1EJFA_enTR729TR729&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiOk4eUxNnYAhUkQZoKHcxhALgQ_AUICigB&biw=1600&bih=794#imgrc=HGBIDqAPSS-rM, (06.03.2018)
- [18] Potassium sorbate analytical standard, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/47848?lang=en®ion=TR>, (06.03.2018)
- [19] Zengin, N., Yüzbaşıoğlu, D., Ünal, F., Yılmaz, S. and Aksoy, H., The evaluation of the genotoxicity of two food preservatives: sodium benzoate and potassium benzoate, **Food and Chemical Toxicology**, 49, 4, 763-769, (2011).
- [20] Mamur, S., Yüzbaşıoğlu, D., Ünal, F. and Yılmaz, S., Does potassium sorbate induce genotoxic or mutagenic effects in lymphocytes?, **Toxicology In Vitro**, 24, 790-794, (2010).

- [21] Palus, J., Rydzynski, K., Dziubaltowska, E., Wyszynska, K., Natarajan, A.T. and Nilsson, R., Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium, **Mutation Research**, 540, 19-28, (2003).
- [22] Surreales, J., Xamena, N., Creus, A., Catalan, J., Norppa, H. and Marcos, R., Induction of micronuclei by five pyrethroid insecticides in whole blood and isolated human lymphocytes cultures, **Mutation Research**, 341, 169-184, (1995).
- [23] Shahmohammadi, M., Javadi, M. and Nassiri-Asl, M., An overview on the Effects of Sodium Benzoate as a Preservative in Food Products, **Biotechnology and Health Sciences**, 3, 3, e35084, (2016). DOI: 10.17795/bhs-35084.
- [24] Erickson M.C. and Doyle, M.P., The challenges of eliminating or substituting antimicrobial preservatives in foods, **Annual Review of Food Science and Technology**, 8, 371-90, (2017).
- [25] Yüzbaşıoğlu, D., Zengin, N. and Ünal, F., Gıda koruyucuları ve genotoksisite testleri, **Gıda/The Journal of Food**, 39, 3, 179-186, (2014).
- [26] Yılmaz, S., Ünal, F., Aksoy, H., Yüzbaşıoğlu, D. and Çelik, M., Cytogenetic effects of citric acid and benzoic acid on *Allium* chromosomes, **Fresenius Environmental Bulletin**, 17, 8A, 1029-1037, (2008).
- [27] Yılmaz, S., Ünal, F. and Yüzbaşıoğlu, D., The *in vitro* genotoxicity of benzoic acid in human peripheral blood lymphocytes, **Cytotechnology**, 60, 1-3, 55-61, (2009).
- [28] Yılmaz, S., Ünal, F., Yüzbaşıoğlu, D. and Çelik, M., DNA damage in human lymphocytes exposed to four food additives *in vitro*, **Toxicology and Industrial Health**, 30, 10, 926-37, (2014).
- [29] Çulcu, T., Sözen, E. and Tüylü, B. A. Determination of genotoxicants-induced DNA damage by using RAPD-PCR in human peripheral blood lymphocytes, **Fresenius Environmental Bulletin**, 19, 10, 2205-2209, (2010).
- [30] Mamur, S., Yüzbaşıoğlu, D., Ünal, F. and Aksoy, H., Genotoxicity of food preservative sodium sorbate in human lymphocytes *in vitro*, **Cytotechnology**, 64, 553-562, (2012).
- [31] Özdemir, H., Turhan, A.B. and Arıkoğlu, H., Potasyum sorbat, sodyum benzoat ve sodyum nitrit'in genotoksik etkilerinin araştırılması, **European Journal of Basic Medical Sciences**, 2, 2, 34-40, (2012).
- [32] Türkoğlu, Ş., Evaluation of genotoxic effects of sodium propionate, calcium propionate and potassium propionate on the root meristem cells of *Allium cepa*, **Food and Chemical Toxicology**, 46, 6, 2035-2041, (2008).
- [33] Ataseven, N., Yüzbaşıoğlu, D., Keskin, A.Ç. and Ünal, F., Genotoxicity of monosodium glutamate, **Food and Chemical Toxicology**, 91, 8-18, (2016).
- [34] García-Quispes, W.A., Pastor, S., Biarnes, P.G.F., Castell, J., Velazquez, A. and Marcos, R., Influence of DNA-repair gene variants on the micronucleus frequency in thyroid cancer patients, **Mutation Research**, 750, 34-39, (2013).
- [35] Terradas, M., Martin, M., Tusell, L. and Genesca, A., Genetic activities in micronuclei: is the DNA entrapped in micronuclei lost for the cell?, **Mutation Research**, 705, 60-67, (2010).
- [36] Eastmond, D.A. and Tucker, J.D., Kinetochore localization in micronucleated cytokinesis-blocked Chinese hamster ovary cells: a new and rapid assay for identifying aneuploidy-inducing agents, **Mutation Research**, 224, 517-525, (1989).
- [37] Fenech, M., Cytokinesis-block micronucleus cytome assay, **Nature Protocols**, 2, 5, 1084-1104, (2007).

- [38] Ionescu, M.E., Ciocirlan, M., Becheanu, G., Nicolaie, T., Ditescu, C., Teiusanu, A.G., Gologan, S.I. and Arbanas, T., Nuclear division index may predict neoplastic colorectal lesions, **Maedica (Buchar)**, 6, 3, 173-178, (2011).
- [39] Mpountoukas, P., Vantarakis, A., Sivridis, E. and Lialiaris, T., Cytogenetic study in cultured human lymphocytes treated with three commonly used preservatives, **Food and Chemical Toxicology**, 46, 7, 2390-2393, (2008).
- [40] Pandir, D., DNA damage in human germ cell exposed to the some food additives *in vitro*, **Cytotechnology**, 68, 725-733, (2016).
- [41] Stanojevic, D., Comic, I., Stefanovic O. and Solujic-Sukdolak S.L., Antimicrobial effects of sodium benzoate, sodium nitrite and potassium sorbate and their synergistic action *in vitro*, **Bulgarian Journal of Agricultural Science**, 15, 307-311, (2009).
- [42] Pérez-Prior, M.T., Manso, J.A., García-Santos, M. del P., Calle, E. and Casado, J., Alkylating potential of potassium sorbate, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 53, 6, 10244-10247, (2005).
- [43] Weber, G.F., DNA damaging drugs, **Molecular Therapies of Cancer**, 9-112, (2015). DOI 10.1007/978-3-319-13278-5_2.
- [44] Fenech, M. and Bonassi, S., The effect of age, gender, diet and lifestyle on DNA damage measured using micronucleus frequency in human peripheral blood lymphocytes, **Mutagenesis**, 26, 43-49, (2011).
- [45] Mørck, T.A., Loock, K.V., Poulsen, M.B., Siersma, V.D., Nielsen, J.K.S., Hertel, O., Kirsch-Volders, M. and Knudsen, L.E., Micronucleus frequency in Danish school children and their mothers from the DEMOCOPHES population, **Mutagenesis**, 31, 1-8, (2016).

La katkılı ZnS kuantum noktalarının SILAR yöntemi ile sentezlenmesi ve onların özelliklerinin incelenmesi

Arzu EKİNCİ^{*,1}, Muhammed GÜNBAT², Sabit HOROZ³, Ömer ŞAHİN⁴

¹Siirt Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu, Siirt

²Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt

³Siirt Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Siirt

⁴Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

Geliş Tarihi (Received Date): 06.04.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 28.05.2018

Özet

Bu çalışmada, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlenen La (%1)-katkılı ZnS kuantum noktalarının (QDs) yapısal, yüzeysel, optik ve fotovoltajik özellikleri sırasıyla x- ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik absorpsiyon ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi ölçümler yapılarak incelendi.

La katkı maddesinden dolayı La katkılı ZnS QD'lara ait parçacık boyutu ve enerji bant aralığının saf ZnS'ye kıyasla değiştiği gözlemlendi. Ayrıca, ilk defa bu mevcut çalışmada, IPCE ölçümü yapılarak La katkılı ZnS QD'lara ait fotovoltajik özellikler incelendi. Böylece, La katkılı ZnS QD'ların güneş pil uygulamalarında umut verici hassaslaştırıcılar olarak kullanılabilirliği bu çalışmada önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çinko sülfür, fotovoltajik, karakterizasyon, katkılama, SILAR metod.

* Arzu EKİNCİ, aekinci@siirt.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3068-8657>

Muhammed GÜNBAT, gunbatm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0207-8560>

Sabit HOROZ, sabithoroz@siirt.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3238-8789>

Ömer ŞAHİN, omersahin@siirt.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4575-3762>

Synthesis of La doped ZnS quantum dots by SILAR method and investigation of their properties

Abstract

In this study, the structural, morphological, optical and photovoltaic properties of La-(%1)-doped ZnS quantum dots (QDs) synthesized at room temperature using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method were investigated by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) optical absorption and incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE), respectively.

It was observed that the particle size and energy band gap of La-doped ZnS QDs were changed compared to pure ZnS due to the La additive. Furthermore, photovoltaic properties of La-doped ZnS QDs were investigated by IPCE measurement for the first time in this current study. Thus, this study suggests that La-doped ZnS QDs can be used as promising sensitizers in solar cell applications.

Keyword: Zinc sulfide, photovoltaic, characterization, doping, SILAR method.

1. Giriş

Kataliz, optik cihazlar, manyetik alanlar gibi önemli uygulamalarda kullanılan II-VI grup yarıiletken malzemelerin sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Kendine özgü fiziksel özelliklere ve 300 °K'de 3.68 eV geniş bant enerji aralığına sahip II-VI grubunun önemli bir yarı iletken bileşeni olan çinko sülfür (ZnS), son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [1, 2].

Güneş pilleri, hidrojen üretimi, mavi ışık diyotları, elektro-parlak ekranlar, kızılötesi cihazlar ve diğer doğrusal olmayan optik cihazlar gibi farklı potansiyel uygulamalarından dolayı ZnS kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [3, 4]. ZnS; güneş pilleri uygulamalarında, boyutları 2 ila 10 nanometre aralığında değişen yarı iletken kuantum noktalarının (QDs) nispeten düşük sıcaklıkta işlenebilme yeteneği, dağınık ışığa duyarlılığı ve esnek güneş pilleri tasarımı gibi avantajlara sahiptir [5]. Ayrıca yarı iletken QD'lar, mükemmel foto-kararlılığa ve büyük sönüm katsayılarına sahip malzemelerdir [6].

Termal buharlaşma, sprey piroliz, moleküler ışın epitaksi, püskürtme, kimyasal banyo depolama (CBD) gibi çeşitli deneysel teknikler ZnS QD'lar sentezlemek için kullanılmaktadır [7-8]. ZnS QD'lar optoelektronik ve elektrolüminesans cihazlar gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bununla birlikte, ZnS QD'ların performansı, katkılama ile daha da geliştirilebilir. Genellikle geçiş metali veya nadir toprak metali elementleri katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [9-10]. Örneğin demir (Fe) ve nikel (Ni) katkılı ZnS QD'ların sentezlenmesi ve onlara ait yapısal ve optiksel karakterizasyonlar rapor edilmiştir. ZnS QD'ların optik absorpsiyon spektrumları, artan Fe içeriği ile absorpsiyon kenarında mavi bir kayma gösterdiği belirtilmiştir [11-12]. Co²⁺ katkılı ZnS örneklerin, katkısız örneklere kıyasla 35 kat daha fazla emisyon yoğunluklarına sahip oldukları gözlemlenmiştir [13]. Mn katkılı ZnS QD'lara ait optiksel özellikler incelenmiş ve Mn katkı maddesinden dolayı ZnS'ye ait harici

fotoluminesan kuantum verimliliğinin % 18'e kadar arttığı ve bu artışın azalan Mn katkılı ZnS QD boyutuyla orantılı olduğu gözlemlenmiştir [14].

Bu mevcut çalışmada, oda sıcaklığında SILAR tekniği kullanılarak saf ZnS ve La (%1)-katkılı ZnS QD'lar sentezlendi. Sentezlenen saf ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait yapısal, yüzeysel ve optik özellikler sırasıyla x- ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik absorpsiyon ölçümleri yapılarak incelendi. Bu karakterizasyonlara ek olarak; La katkılı ZnS QD'lara ait fotovoltik özellikler, ilk defa bu mevcut çalışmada akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi ölçümler yapılarak incelendi. Bu ölçümler baz alınarak güç dönüşüm verimlilik yüzdesi (% η) hesaplandı.

Sonuç olarak, La katkılı ZnS QD'ların güneş pil uygulamalarında umut verici hassaslaştırıcılar olarak kullanılabilceği bu çalışmada önerilmektedir.

2. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada Zn, S ve La metallerinin iyon kaynağı olarak sırasıyla çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), sodyum sülfür (Na_2S) ve lantan nitrat heksahidrat La ($(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) kullanıldı.

ZnS QD'ların, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak sentezlenmesi için 80 mL saf su çözeltisi içinde 1.75 g çinko asetat ve 0.62 g sodyum sülfür ayrı ayrı hazırlandı. La katkılı ZnS QD'ların sentezlenmesi için ise, saf su çözücüsü içerisindeki Zn çözeltisi içerisine 0.35 g lantan nitrat heksahidrat ilave edilerek her bir kademe 1 dakikalık sürede, 20 daldırma döngüsü ile deneyler yapıldı. Saf ZnS ve La katkılı ZnS QD'ların sentezlenme işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

QD'lara ait yapısal, yüzeysel, optik ve fotovoltik özellikler sırasıyla x- ray kırınımı (XRD) (Rigaku x-ray diffractometer with $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 154,059$ pm) radiation), taramalı elektron mikroskopu (SEM) (JEOL JSM 5800), optik absorpsiyon (Perkin-Elmer Lambda 2 spectrometer), akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) (PCE-S20 with a monochromatic light source consisting of a 150-W Xe lamp and a monochromator) ölçümler yapılarak karakterize edildi.

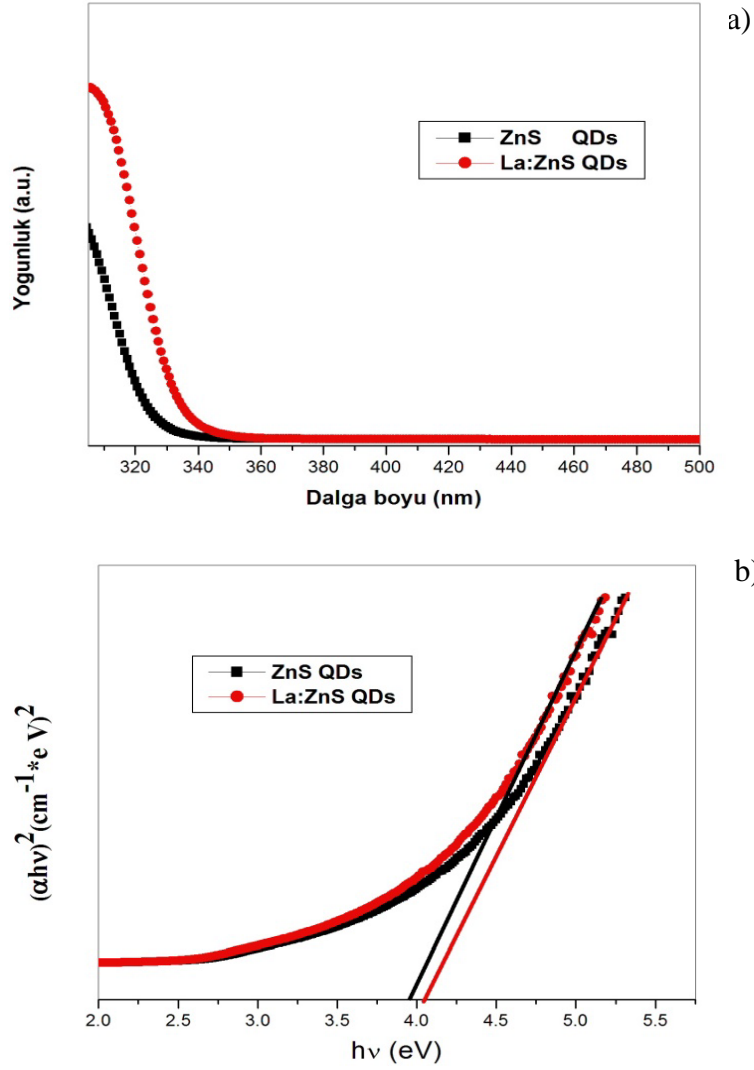
3. Sonuçlar ve tartışma

3.1. Optik özellikleri

ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS QD'ların enerji bandı boşluğunu tespit etmek için optik absorpsiyon ölçümleri oda sıcaklığında 300-500 Å aralığında yapıldı. Absorpsiyon ölçümleri kullanılarak yoğunluk spektrumu ve $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ denklemine göre $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı grafiği Şekil 1'de gösterilmektedir.

ZnS doğrudan bant geçişli bir yarıiletken olduğu için $n=1/2$ olarak alındı. Enerji bant aralığı hedef noktanın teğet kesişmesinden, ZnS ve La katkılı ZnS QD'lar için sırasıyla 4.05 eV ve 3.96 eV olarak bulundu. Bant boşluğunun daralması kristal kusurlarına

bağlıdır. La katkılanması ile bant boşluğunun daha da daraltılması, La'nın daha büyük çaplı ve elektronların La seviyesinin transferine bağlı olarak kafesin bozulmasına bağlanabilir.

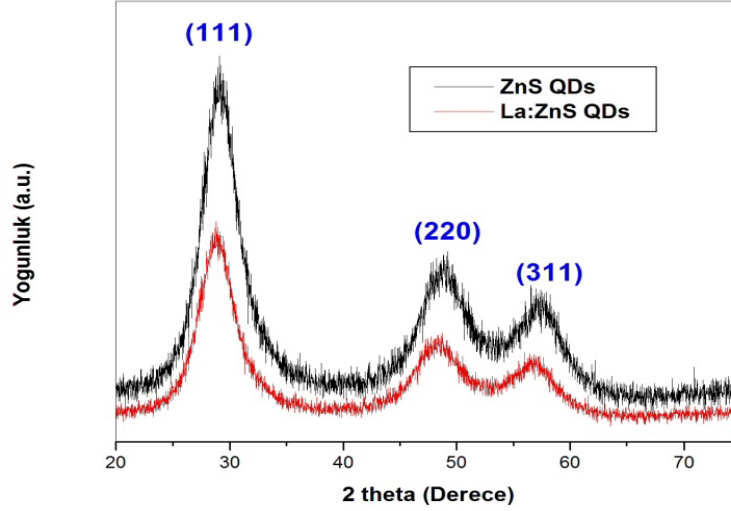


Şekil 1. a) ZnS ve La (%1)- katkılı ZnSQD'lara ait optik absorpsiyon spektrumu, b) ZnS ve La (%1)- katkılı ZnSQD'lara ait $\alpha hv = A(hv - E_g)^n$ eğrileri.

Şekil 1b'de La katkılı ZnS QD'lara ait absorpsiyon kenarında ZnS QD'lara kıyasla kırmızı bir kayma gözlemlendi. Başka bir deyişle, La katkı maddesinin, ZnS QD'lara ait bant boşluğu bölgesinde veya ara bantlarda yeni izole edilmiş enerji seviyelerini oluşturduğu, böylelikle bant boşluğunu daralttığı ve görünür bölgede ikinci bir absorpsiyon kenarı oluşturduğu söylenebilir. La-katkılı ZnS QD örneklerinin absorpsiyon bandı kenarındaki kırmızı kayma, güneş enerjisi uygulaması için ZnS'nin fotokatalitik davranışının artırılması için bir olanak sağlar. Bunlar, ZnSQD'ların absorpsiyonunda artma ve absorpsiyon bant genişliğinin kırmızıya kayması ile sonuçlanır.

3.2. Yapısal özellikleri

Oda sıcaklığında büyütülen ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait XRD spektrumları, Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS QD'lara ait XRD kırınım desenleri.

Her iki numunede kaydedilen üç kırınım pikinin tamamı yüz merkezli kübik (fcc) yapı sergileyen (JCPDS No. 79-0043) standart verisine karşılık gelen örgü düzlemleri (111), (220) ve (311) ile ilişkilidir. La-katkılı ZnS QD'lar için kırınım desenleri kübik yapının tek fazını gösterir ve katyonlar herhangi bir faz değişikliğine yol açmamıştır. La³⁺ iyonlarının yapıda herhangi bir değişiklik olmadan çinko iyonunun yerini alabildiğini göstermesi yani, hiçbir kirlilik tepe noktası gözlenmemesi, La katkılı ZnS QD'ların mevcut yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir kanıtıdır. ZnS QD'lara kıyasla, La-katkılı ZnS QD'lara ait kırınım desenlerinin hafifçe daha düşük bir açığa kaydığı gözlemlendi. Bu durum Zn'dan daha büyük olan La çapına atfedilebilir. La³⁺ ün iyonik yarıçapı (103 pm) Zn²⁺ nın iyonik yarıçapından (74 pm) çok daha büyük olduğundan [15], ZnS kafesine La³⁺ iyonunun dahil edilmesi zor olacaktır ve bu da ZnS kafesi içindeki La³⁺ iyonunun katılma seviyesini sınırlayabilir.

XRD verilerini kullanılarak yapılan diğer işlem, Debye-Scherrer denklemi (Eşitlik 1) kullanarak her iki numuneye ait kristal boyutunun hesaplanmasıdır.

$$t = 0.9 \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

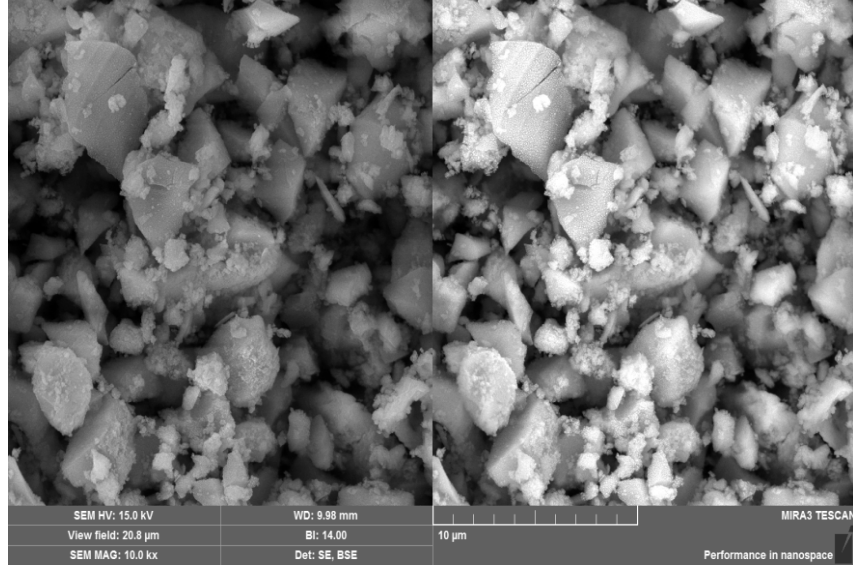
Burada t: QD'ların ortalama boyutu, λ : x-ışınının dalgaboyu, β : radian olarak yarıyükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve θ : Bragg'ın difraksiyon açısıdır.

ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait kristal boyutları sırasıyla 2.66 ve 2.68 nm olarak hesaplandı. Kristal boyutunun La katkısına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Bu kristallığın daha iyi olduğunun göstergesidir ve bu özellik onu fotovoltaik özellikler için uygun kılar.

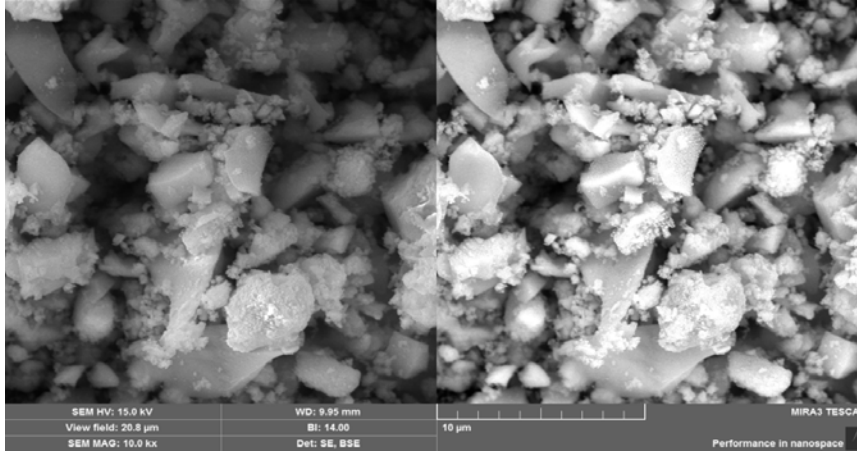
3.3. Yüzey özellikleri

ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait SEM görüntüleri şekil 3'de gösterilmektedir.

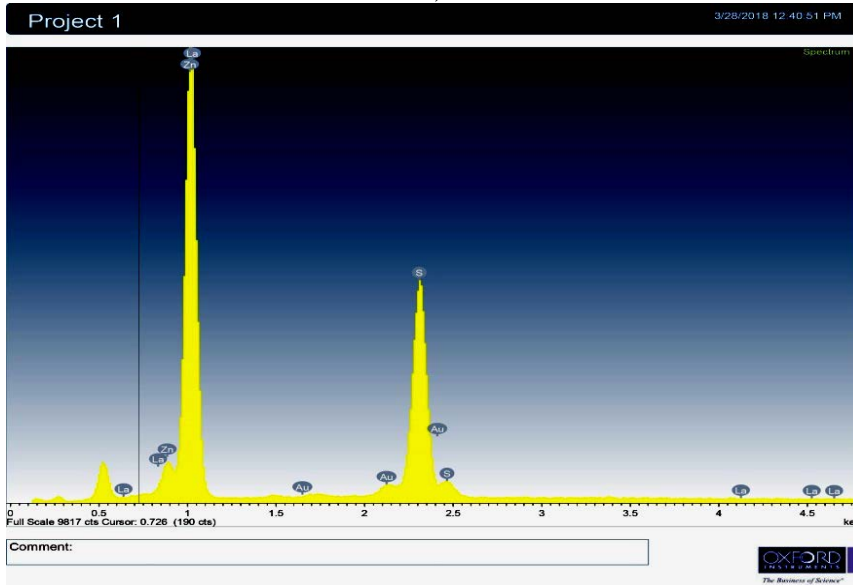
a)



b)



c)



Şekil 3. a) ZnS QD'lara ait SEM görüntüsü b) La (%1)-katkılı ZnS QD'lara ait SEM görüntüsü c) La (%1)-katkılı ZnS QD'lara ait EDX spektrumları.

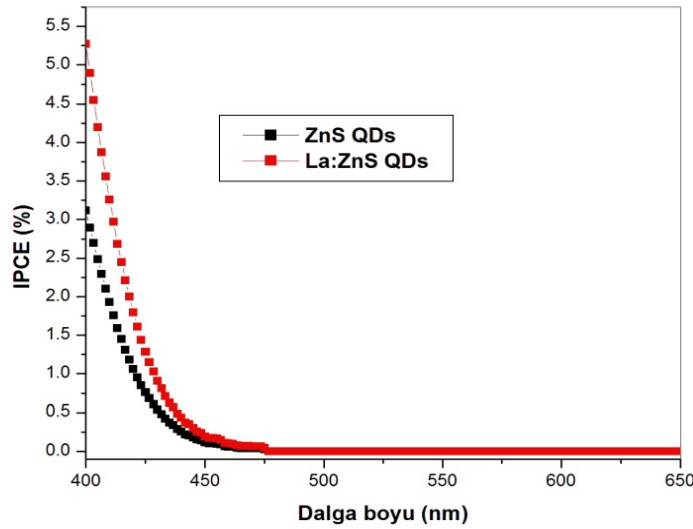
Bu mikrograflar, ZnS ince filmlerin kümelenme sonrasında küme biriktirme süreci ile büyüdüğünü ortaya koymaktadır. La iyonlarının eklenmesi, La iyonlarının özel 4f elektron kabuğu yapısı nedeniyle kompleks iyonların göçünü azaltabilir, ve böylece daha düşük çekirdeklenme oranına yol açabilir. Parçacık büyüklüğü şekilde de görüldüğü gibi La-katkılanması ile artmıştır. La atomu Zn atomunun yerini alırken, La atomu Zn atomundan çok daha büyük bir yarıçapa sahip olduğu için, kafes çarpıklığı ve gerilimi ile sonuçlanacaktır.

Şekil 3b'de gösterilen La katkılı ZnS QD'lara ait SEM görüntüsüne dayanarak, La-katkılı ZnS QD'ların elementsel analizi, enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) ölçümü kullanılarak gerçekleştirildi. La-katkılı ZnS QD'lara ait EDX spektrumu, Şekil 3c'de gösterilmektedir.

Şekil 3c'de görüldüğü gibi, La'nın EDX spektrumu gözlenmiş olup SILAR metodu ile La katkılı ZnS QD'ların başarılı bir şekilde sentezlendiği ispatlanmıştır. EDX spektrumunu kullanarak, La katkılı ZnS QD'lara ait gerçek La konsantrasyonu ~% 0.7 olarak belirlendi.

3.4. Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri

ZnS ve La katkılı ZnS QD'lar, kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinin verimliliğinin ölçülmesinde sensitizörler olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, ilk defa La katkılı ZnS QD'lara ait fotovoltaiik özellikler IPCE ölçümü yapılarak incelendi. ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait IPCE spektrumları Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. ZnS ve La (%1)-katkılı ZnS QD'lara ait IPCE (%) spektrumları.

400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği La (%1)-katkılı ZnS QD'lar için % 5.28 iken saf ZnS QD'lar için bu değer yaklaşık % 3.14'tür. ZnS ve %1 La katkılı ZnS QD'ların 400 nm dalga boyundaki % IPCE değeri karşılaştırıldığında, La katkısının güneş pili verimliliğinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, nadir toprak metallere biri olan La'nın ZnS QD'lara katkılanması zaman, bu yarı iletkenin güç dönüşüm verimliliğini arttırdığını göstermektedir. Böylece, elde edilen IPCE sonuçları baz alındığında, La-katkılı ZnS QD'ların güneş pilleri uygulamalarında kullanılabilecek umut verici malzemeler olduğu ortaya koyulmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlenen ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS QD'ların yapısal, yüzeysel, optik ve fotovoltaiik özellikleri sırasıyla x- ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik absorpsiyon ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi ölçümler yapılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar; (1) ZnS ve La katkılı ZnS QD'ların yapısal özelliği incelendiğinde yüz merkezli kübik yapıya sahip ve kristal boyutlarının sırasıyla 2.66 ve 2.68 nm olduğu gözlemlendi. (2) EDX spektrumunda, La için tepe noktası elde etmek, La-katkılı ZnS QD'ların başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir. (3) Optik absorpsiyon ölçümlerine dayanarak, ZnS ve La katkılı ZnS QD'lar için enerji bant aralığı sırasıyla 4.05 eV ve 3.96 eV olarak bulundu.(4) IPCE ölçümlerine dayanarak, 400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği La katkılı ZnS QD'lar için % 5.28 iken saf ZnS QD'lar için bu değer yaklaşık % 3.14'tür. La-katkılı ZnS QD'ların, saf ZnS'ye kıyasla daha yüksek IPCE değerine sahip olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak, uygulama açısından, La (%1)-katkılı ZnS QD'ların güneş pili uygulamalarında etkinliği arttıran bir faktör olarak kullanılması önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, 2018-SİÜFEB-008 nolu Siirt Üniversitesi Araştırma Fonu, BAP tarafından desteklenmiştir .

Kaynaklar

- [1] Soni, H., Chawda, M. ve Bodas, D., Study of electrical and optical properties of Mn doped ZnS clusters, **Material Letters**, 63, 30, 2669–2671, (2009).
- [2] Göde, F., Gümüş, C. ve Zor, M., Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, **Journal Crystal Growth**, 299, 1, 136-141, (2007).
- [3] Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T. ve Yoshida, A., Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, **Thin Solid Films**, 343, 4, 516-519, (1999).
- [4] Bredal, M. ve Merikhi, J., ZnS precipitation: morphology control, **Journal of Material Science**, 33, 471-476, (1998).
- [5] Kamat, P.V., Quantum dot solar cells. The next bigthing in photovoltaics, **Journal of Physical Chemistry Letters**, 4, 908–918, (2013).
- [6] Kouhnavard, M., Ikeda, S., Ludin, N.A., Ahmad Khairudin, N.B., Ghaffari, B.V., Mat-Teridi, M.A., Ibrahim, M.A., Sepeai, S. ve Sopian, K., A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 37, 397–407, (2014).
- [7] Roy, P., Ota, J.R. ve Srivastava, S. K., Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization, **Thin Solid Films**, 515,4, 1912, (2006).
- [8] Karakaya, S., Gençyılmaz O. ve Özbas Ö., In katkılı CdS filmlerinin optik, elektriksel ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi** ,14, 2, 52-58, (2012).

- [9] Prasad, N. ve Balasubramanian, K., Optical, phonon and efficient visible and infrared photocatalytic activity of Cu doped ZnS microcrystals, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 173, 687-694, (2017).
- [10] Archbold, M.D., Halliday, D.P., Durose, K., Hase, T.P.A., Boyle, D.S., Mazzamuto, S., Romeo, N. ve Bosio, A., Development of low temperature approaches to device quality CdS: A modified geometry for solution growth of thin films and their characterisation, **Thin Solid Films**, 515, 295, (2007).
- [11] Sambasivam, S., Reddy, B.K., Divya, A., Madhusudhana Rao, N., Jayasankar, C.K. ve Sreedhar, B., Optical and ESR studies on Fe doped ZnS nanocrystals, **Physics Letters A**, 373, 1465-1468, (2009).
- [12] Huang, C.M, Chen, L.C., Pan, G.T., Yang, C.K., Chang, W.S. ve Cheng, K.W., Effect of Ni on the growth and photoelectrochemical properties of ZnS thin films, **Materials Chemistry and Physics**, 117, 156-162, (2009).
- [13] Sarkar, R., Tiwary, C.S., Kumbhakar, P. ve Mitra, A.K., Enhanced visible light emission from Co²⁺ doped ZnS nanoparticles, **Physica B**, 404, 3855-3858, (2009).
- [14] Gallagher, D., Hong, X. ve Nurmikko, A., Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS, **Physical Review Letters**, 72, 416- 419, (1994).
- [15] Jose, P.A., Beatriz, J.L., Eloisa, C., Purificacio, E., Fabienne, P. ve Bruno, V., Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials, **Journal of Materials Chemistry**, 18, 5193-5199, (2008).

Fen bilimleri dersi 8.sınıf öğrencilerinin “kimyasal bağlar” konusundaki başarılarına ve derse yönelik tutumlarına drama destekli öğretimin etkisi

Ayşenur YILDIRIM¹, Ayşe Gül ŞEKERCİOĞLU^{2*}, Hasene Esra YILDIRIR³

¹Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
²Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Recived Date): 19.01.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 31.05.2018

Özet

Bu çalışmada, Fen Bilimleri Dersi “Maddenin Yapısı ve Özellikleri” ünitesi “Kimyasal Bağlar” konusunun drama destekli öğretiminin öğrenci başarısına etkisi ve öğrencilerin öğretim sonrası Fen Bilimleri dersine yönelik tutumları belirlenmiştir. Çalışmaya 2016-2017 Öğretim Yılı Balıkesir İli Dursunbey İlçesinde bir ortaokulun 8. sınıfında öğrenim gören 47 öğrenci katılmıştır. Çalışma, ön test-son test kontrol grublu yarı deneysel model olup veri toplama aracı Kimyasal Bağlar Başarı Testi (KR21=0.77) ve Fen Bilimleri Dersi Tutum ölçeğidir (Cronbach Alpha=0.85). Deney grubunda (N:25), araştırmacı tarafından hazırlanan drama senaryoları konunun öğretimini destekleyici şekilde uygulanmıştır. Kontrol grubunda (N:22) ise geleneksel öğretime devam edilmiştir. Uygulama sonrasında elde edilen verilerin normal dağılıma uyması sonucunda, veriler İlişkili Örneklem için t testi, İki Yönlü Varyans analizi (ANOVA) ve Levene testi ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, deney ve kontrol grubu öğrencilerinin Kimyasal Bağlar Başarı Testi son test puanları arasında deney grubu lehine anlamlı düzeyde fark olduğu belirlenmiştir. Ayrıca deney grubundaki öğrencilerin tutum puanı sonuçları ile kontrol grubundaki öğrencilerin tutum puanı sonuçları arasında anlamlı bir fark olduğu (p<,011) görülmüştür. Drama destekli öğretimin Kimyasal Bağlar konusunda öğrenci başarısını arttırdığı ve Fen Bilimleri dersine yönelik tutumlarını olumlu yönde etkilediği öngörüsünde bulunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Drama ile öğretim, kimyasal bağlar, 8.sınıf öğrencisi.

* Ayşe Gül (Çirkinoğlu) ŞEKERCİOĞLU, acirkin@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9474-2977>
Ayşenur YILDIRIM, nureyn1@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4642-3458>
Hasene Esra YILDIRIR, epoyraz@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-9691-3730>

The effect of drama-assisted instruction on 8th-grade science students' achievement on "chemical bonds" and their attitudes towards the course

Abstract

This study reveals the effect of drama instruction techniques used for the topic "Chemical Bonds" in the unit "Structure of Matter" on students' achievement levels. In addition, Students' attitudes towards Science course after the instruction are examined. Study that took place during 2016-2017 academic years included 47 eight-grades studying at Balıkesir Dursunbey district secondary school as participants. The study took up a quasi-experimental design with pre-test post-test control group, and it used Chemical Bonds Achievement Test (KR21=0.77) and Science Course Attitude Survey (Cronbach's Alpha=0.85) as data collection tools. Drama scenarios devised by the researcher were employed to support the instruction of the topic for the experimental group (n:25). For the control group (n:22), on the other hand, traditional methods were used in the instruction. The data were analyzed by running Paired-Samples T-Test, Univariate Analysis of Variance (ANOVA) and Levene's test due to the matching of data with normal distribution. The interpretation of the data indicated a significant difference between Achievement Test gain scores of both groups considering post-tests, which was in favor of the experimental group. Moreover, it was deduced that there was a statistically significant difference between the groups regarding their attitude scores ($p<,011$). In conclusion, it was suggested that drama-assisted instruction increased achievements of students on Chemical Bonds, and that it affected students' attitudes towards Science course in a positive way.

Keywords: Teaching with drama, chemical bonds, 8th grade student.

1. Giriş

Eğitim sisteminde hedef, öğrencileri güncel öğrenme etkinlikleri ile çağın gereklerine uygun bilgi, beceri ve bilimsel düşünce yeterliliklerini kazanmaları, yaratıcı ve eleştirel düşünceye sahip bireyler olarak yetiştirilmeleri ve böylece toplumun gelişmesine katkı sağlayacak kişiler olmalarını sağlamaktır [1]. Bunun için öğrencilere kaliteli bir eğitim ve öğretimin verilmesi gerekir. Bu anlamda, düşünebilen, sorgulayabilen, üretebilen, yaratıcı, yenilikler meydana getirebilen, fikirlerini savunabilen, fikirlerini akranlarıyla paylaşabilen ve kendini iyi bir şekilde ifade edebilen gelişimci bireylerin yetiştirilmesini sağlayan aktif öğrenme ortamlarının oluşturulması gerekir. Öğrencilerin öğrenme sürecine aktif olarak katılabilecekleri bu tür aktif ortamların oluşturulabilmesi, uygun öğretim yöntem ve tekniklerinin seçimi ile doğrudan ilişkilidir [2]. Bu zamana kadar yapılmış çalışmalarda, aktif öğrenme yöntemlerinin geleneksel yöntemlere göre öğrencilere üst düzey bilişsel becerileri kazandırmada daha başarılı [3] ve fen kavramlarını öğrenmede daha etkili oldukları belirlenmiştir [3-7].

Aktif öğrenme yöntemlerinden biri olan yaratıcı drama; doğaçlama, rol oynama gibi tiyatro ya da drama teknikleri kullanılarak grup çalışması ile bireylerin bir olayı, bir yaşantıyı, bir düşünceyi, bir eğitim ünitesini, bazen soyut bir kavramı veya davranışı,

eski bilişsel örüntülerin tekrar düzenlenmesiyle ve deneyim, gözlem ve yaşantıların gözden geçirildiği “oyunsu” süreçlerde anlamlandırılması, canlandırmasıdır [8].

Üstündağ’a (2002) göre yaratıcı drama bir disiplin, bir öğretim yöntemi ve bir sanat eğitimi alanıdır [9]. Keleş (2014)’e göre yaratıcı drama, bilgilerin birinci elde öğrenilmesini sağlayan en etkin yöntem olup öğrenenler bu yöntemle, pasif durumdan aktif hale geçerek düşüncelerini özgürce ifade eder, gözlem yapar, dener ve kendilerini keşfederler [s.253, 10]. Kara ve Çam (2007) yaratıcı dramanın bireylere yaşayarak ve yaparak öğrenme imkânı sağladığından sosyal becerilerin bu şekilde bireylere kazandırılması için uygun bir öğretim yöntemi olduğunu vurgulamışlardır [11].

Drama temelli öğretim fen bilimlerinin öğretiminde kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır [12-16]. Araştırmacılar öğrencilerin anlamlı bir öğrenme süreci geçirebilmesi, kavramlar arasındaki ilişkileri anlamlı ve doğru bir şekilde kurabilmesi [17] ve soyut kavramların somutlaştırılması [18] için Fen Bilimleri dersinde uygulanabilen bir yöntem olduğunu belirtmektedirler. Yani drama yöntemiyle öğrenen birey bilgiyi yapılandırabilir, öğrendiği kavramları irdeleyebilir, bu bilgilerden yeni anlamlar çıkarabilir [14]. Bunun yanında, Başcı ve Gündoğdu (2011) [19] yaratıcı drama ile bireyin kendi yaşantılarına dayalı bilişsel, duyuşsal ve devinişsel olarak kalıcı öğrenmelerin gerçekleştiğini vurgularken Yalım (2003) [20] öğrencilerin kavram yanılgılarının giderilmesinde ve derse karşı olumlu bir tutum geliştirmelerini sağladığını belirtmiştir. Ormancı ve Özkan (2014), öğrencilerin yaratıcı dramanın kullanıldığı fen derslerine karşı olumlu tutumlar geliştirmesini, yaratıcı dramanın oyunsu süreçler içermesine, doğaçlama, pandomim, canlandırma, kukla gibi tekniklerden oluşmasına bağlamıştır ve öğrencilerin drama sayesinde eğlenerek öğrendiklerini böylece dersi daha fazla sevdiklerini vurgulamışlardır [16]. Gürdal, Şahin ve Çağlar (2001), fen öğretiminde yaratıcı drama yönteminin kullanılmasının öğrencilerin gruplar halinde iş birliği yaparak çalışmalarının öğrenciler arasındaki iletişimi arttırdığını ve sosyal gelişimlerini olumlu yönde etkilediğini belirtmişlerdir [14]. Drama ile belirli bir kavrama ait ilgili ve ilgisiz nitelikler ve somut örnekler gözle görülür hale gelir ve yaşanır. Yapılan tartışma ile öğrenciler etkinlik sırasında yasadıklarını adlandırarak, tanımlayarak, kodlayarak ve sınıflandırarak bilişsel düzeyde kavramsallaştırırlar. Böyle birçok kavram, bu kavramlara ait tanımlayıcı, açıklayıcı bilgiler drama ile daha çabuk ve kalıcı olarak öğrenilebilir [21].

Araştırmacıların yaratıcı dramanın fen bilimlerinin öğretiminde sağladığı katkıları belirlemelerinin sonucunda yöntemin fen bilgisi, fizik ve kimya gibi derslerde kullanımına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, drama yönteminin öğrencilerin başarılarına [14, 22], fene yönelik tutumlarına [16, 23], ilgi [12] ve motivasyonlarına [16] etkisinin araştırıldığı görülmektedir. Kahyaoğlu, Yavuzer ve Aydede (2010), Başkan (2006), Güzel (2001), Oğur ve Kılıç (2004), Keles vd. (2004), Gedik ve Aykaç (2017), Sağırılı ve Gürdal (2002) ve Teker (2009)’un çalışmaları incelendiğinde; drama ile yapılan öğretim sonucunda konuların daha iyi anlaşıldığı, öğrencilerin derse ilgilerinin arttığı ve kalıcı öğrenmenin sağlanmasıyla öğrencilerin başarılarında artış olduğu görülmektedir [10, 14, 24-28]. Bal-İncebacak, Tungaç ve Yaman (2017), öğrencilerin drama yöntemini bir oyun gibi düşünerek gerçekleştirdikleri için dikkat ve enerjilerini tam olarak verdiklerini bu nedenle öğrenilenlerin daha kalıcı ve daha ilgi çekici hale geldiğini vurgulamışlardır [29]. İspir ve Üstündağ (2008) tarafından 9.sınıf kimya dersinde drama öğretimine yönelik bir çalışma yapılmış ve öğrencilerin drama etkinliklerine katıldıktan sonra, kimyayı günlük

hayat ile daha kolay bağdaştırdıkları görülmüştür [13]. Benzer bir sonuç ile Başkan (2006) ve Teker (2009) drama etkinliklerinin öğrencilerin; zihinlerinde soyut olan kavramları somutlaştırabileceklerini, derslerde öğrendikleri kavramları günlük hayata daha kolay adapte edebileceklerini böylece derse karşı olan ön yargılarının ortadan kalkarak, derse karşı ilgilerinin artabileceği ve akademik başarılarında artış olabileceğini belirtmişlerdir [24, 28].

2018 yılından itibaren tüm sınıflarda (5., 6., 7. ve 8. Sınıf) uygulanmaya başlanacak olan fen bilgisi öğretim programının temel felsefesinde yer alan ilkelerinin arasında drama yönteminin doğasında bulunan kazanımlar eklenmiştir. Bunların arasında, yeni öğretim programına göre işbirliğine ve iletişime dayalı, bilgiyi sorgulayan, farklı düşüncelere saygı gösterilen, düşüncelerin daha rahat paylaşılmasına ve nihayetinde yeni fikirlerin oluşmasına ortam hazırlayan bir öğrenme ortamının oluşturulması gerekmektedir. Ayrıca güncellenen öğretim programında, öğrencilerin duygusal, zihinsel ve sosyal yeteneklerinin mümkün olduğu kadar eş ölçüde geliştirilmesi hedefi drama yönteminin derslerde uygulanmasıyla sağlanabilecektir. Görüldüğü gibi, fen bilgisi derslerinde drama yönteminin kullanılması ile öğrenciler için hedeflenen bu ilkelere kolaylıkla ulaşılabilir. Öğrencinin; derse etkin katılımını sağlayan, öğrenmeye yönelik ilgi ve isteğini artıran, öğrendiği soyut kavramların günlük hayatın bir parçası olduğunu oyunlarla kavramasını kolaylaştıran, başkalarının görüşlerine saygı duyan ve farklı görüşleri eleştirme alışkanlığı kazanmasını sağlayan bir öğretme öğrenme ortamı oluşturulabilir [s.3; 13]. Fen ve teknoloji öğretiminde, soyut kavramları somutlaştırma, kimi özellikleri duyu organları ile algılama, madde ve cisim arasındaki ilişkileri örnekleme vb. konularda yaratıcı drama etkinlikleri düzenlenebilir [13] Fen bilimleri programında yer alan dersler incelendiğinde, öğrencilerin fen konularını anlamalarını zorlaştıran soyut kavramlar içerdiği görülmektedir [30]. Özellikle bu soyut kavramlardan biri olan kimyasal bağlar konusunda öğrencilerin çok zorlandığını ve konu ile ilgili birçok yanlış kavramaya sahip olduğunu ortaya çıkaran çalışmalar mevcuttur [31, 32, 33]. Drama yönteminin fen derslerinde kimyaya yönelik konularda uygulanmış çalışmalara baktığımızda, alan yazında maddenin özellikleri [13], maddenin tanecikli yapısı ve karışımlar [34], madde ve enerji [35], küresel ısınma [36], suyun elektrolizi [37] ve ısı [14] konularında drama çalışmalarının olduğunu görmekteyiz. Bu nedenle, kimyasal bağlar konusunun drama yöntemiyle gerçekleştirilmesinin ve buna yönelik örnek bir etkinliğin paylaşılmasının hem öğrenciler hem de öğretmenler için böyle bir soyut kavramın öğretilmesinde yararlı olacağı açıktır. Bu açıdan 8.sınıf öğretim programındaki “Maddenin Yapısı ve Özellikleri” ünitesine ait olan kimyasal bağlar konusu soyut bir konu olması, öğrencilerin bu konuda zorlanmaları ve bir sonraki kimya konularının anlaşılmasında büyük bir önem taşıması çalışmada bu konunun seçilmesinde en önemli gerekçelerdir. Bu gerekçeler ışığında, kimyasal bağlar konusuna yönelik olarak yapılan drama ile öğretimin öğrencilerin bu konuyu daha iyi öğrenmelerini sağlayacağı düşünülmektedir. Bu amaçla, 8.sınıf fen bilimleri dersindeki “Maddenin Yapısı ve Özellikleri” ünitesindeki “Kimyasal Bağlar” konusunun drama yöntemiyle öğretiminin öğrencilerin bu derste akademik başarılarına ve bu derse karşı tutumlarına etkisinin ne düzeyde olacağı bu çalışmanın problemi olarak belirlenmiştir. Araştırmada grup (öğretim yöntemi) ve cinsiyet, bağımsız değişkenler, kimyasal bağlar başarı testi ön test-son test puanları ile fen tutum puanları, bağımlı değişkenler olarak belirlenmiştir. Araştırmada aşağıdaki alt problemlere yanıt aranmıştır:

- Deney grubunun başarı testine ait ön test ve son test puanları arasında son test lehine anlamlı düzeyde bir farklılık var mıdır?

- Kontrol grubunun başarı testine ait ön test ve son test puanları arasında son test lehine anlamlı düzeyde bir farklılık var mıdır?
- Deney grubunun başarı testine ait ön test puanları ile kontrol grubunun başarı testine ait ön test puanları arasında grup ve cinsiyet değişkenlerine göre anlamlı düzeyde bir farklılık var mıdır?
- Deney grubunun başarı testine ait son test puanları ile kontrol grubunun başarı testine ait son test puanları arasında grup ve cinsiyet değişkenlerine göre anlamlı düzeyde bir farklılık var mıdır?
- Deney grubunun fen bilimleri dersine yönelik tutum ölçeği puanları ile kontrol grubunun fen bilimleri dersine yönelik tutum ölçeği puanları arasında grup ve cinsiyet değişkenlerine göre anlamlı düzeyde bir farklılık var mıdır?

2. Yöntem

Bu çalışmada, fen bilimleri dersi “Maddenin Yapısı ve Özellikleri” ünitesi “Kimyasal Bağlar” konusunun drama destekli öğretiminin 6.sınıf öğrencilerinin başarısına ve bu öğrencilerin öğretim sonrası fen bilimleri dersine yönelik tutumlarına etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Araştırmanın modeli ön test son test kontrol gruplu yarı deneysel desendir. Ön test –son test kontrol gruplu desen, grupların deneysel çalışmanın öncesinde ve de sonrasında, bağımlı değişken ile ilgili ölçüme tabi tutulmaları yöntemi ile uygulanmaktadır. Gruplar, deney ve kontrol grubu olarak ikiye ayrılmaktadır [38].

2.1.Çalışma Grubu

Araştırmanın çalışma grubunu, 2016-2017 eğitim öğretim yılında Balıkesir İli, Dursunbey İlçesi İmam Hatip Ortaokulu’nda iki farklı şubede öğrenim gören 8. sınıf öğrencileri oluşturmaktadır. Ulaşılabilirlik esasına göre belirlenen çalışma grubunda deney ve kontrol grupları oluşturulurken iki şubedeki öğrenci başarı seviyelerinin ve öğrenci sayılarının birbirine denk olmasına dikkat edilmiştir. Deney ve kontrol grubunun Fen Bilimleri dersi not ortalamalarına göre birbirine denk olduğu görülmüş ve ders programı drama ile öğretim yapmaya uygun olan sınıf deney grubu olarak seçilmiştir. Çalışmanın örneklemini deney grubu 25 (17 kız, 8 erkek) öğrenciden, kontrol grubu 22 (14 kız, 8 erkek) olmak üzere toplam 47 öğrenci oluşturmaktadır. Deney grubu öğrencilerine 2 hafta boyunca 8 ders saati kimyasal bağlar konusunda geleneksel öğretime ek olarak drama yöntemi ile öğretim uygulanırken kontrol grubuna geleneksel öğretimle dersler gerçekleştirilmiştir. Deney ve kontrol gruplarına öğretim öncesi ön test (başarı testi) uygulanmıştır. 2 hafta sonunda her iki gruba da son testler (başarı testi ve tutum ölçeği) uygulanmıştır.

2.2.Veri toplama araçları

Kimyasal Bağlar Başarı Testi

Araştırmada ön test son test veri toplama aracı olarak, yeni fen bilimleri öğretim programı içerisinde yer alan “Maddenin Yapısı ve Özellikleri” ünitesine ait kimyasal bağlar konusu ile ilgili bir başarı testi kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan başarı testi Şeker (2012) tarafından hazırlanmış olan 25 soruluk Kimyasal Bağ Kavram Testi sorularından alınmıştır [39]. 25 soruluk testten 2 soru kazanımlara uygun olmadığı için çıkarılmış ve test 23 soruya indirilmiştir. Testin analizi gerçekleştirilirken, doğru yanıtlar için 1, yanlış ve boş yanıtlar için 0 şeklinde puanlama yapılmıştır. 8. sınıfta öğrenim gören 29 öğrenciye 23 soruluk başarı testi ile pilot uygulama yapılmıştır.

Uygulama sonunda ayırt ediciliği 0 olan 6. ve 19. sorular ile -0,125 olan 14. soru testten çıkarılmış ve test 20 sorudan oluşan son haline getirilmiştir. Testte, her doğru cevap için “1” puan ve yanlış ve boş cevaplar için “0” puan verilerek puanlama yapılmıştır. Bu puanlama sonucunda testte alınabilecek en yüksek puan bütün soruların doğru olması halinde “20” puan olarak ve en düşük puan olarak ta bütün soruların yanlış cevaplanması halinde “0” puan olarak hesaplanmıştır. Pilot çalışmaya ait verilere göre testin madde ayırt edicilik ortalaması 0.52, madde gücüğü ortalaması 0.69 ve verilerin KR 20 güvenilirlik katsayısı 0,844 olarak hesaplanmıştır. Asıl çalışmaya ait son testteki soruların madde analiz sonuçları aşağıdaki Tablo 1’de görülmektedir. Asıl çalışmaya ait verilere göre son testin madde ayırt edicilik ortalaması 0.51 ve madde gücüğü ortalaması 0.52 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. Madde analizi değerleri.

Madde No	Madde Gücüğü (p_i)	Madde Ayırtediciliği (r_{ix})	Madde No	Madde Gücüğü (p_i)	Madde Ayırtediciliği (r_{ix})
1	0.73	0.54	11	0.39	0.31
2	0.50	0.23	12	0.62	0.62
3	0.54	0.77	13	0.35	0.54
4	0.69	0.46	14	0.58	0.85
5	0.39	0.62	15	0.42	0.69
6	0.35	0.54	16	0.50	0.54
7	0.65	0.69	17	0.58	0.54
8	0.65	0.39	18	0.27	0.08
9	0.62	0.62	19	0.42	0.54
10	0.58	0.39	20	0.54	0.31

Fen Bilimleri Dersi Tutum Ölçeği

Araştırmada öğretimden sonra, öğrencilerin fen bilimleri dersine yönelik tutum puanlarının kullanılan öğretim yöntemiyle ilişkisini incelemek amacıyla Bayrak’ın (2005) Fen Bilgisi Dersi Tutum Ölçeği kullanılmıştır [40]. Ölçek toplamda 30 ifadeden oluşmakta olup “tamamen katılıyorum (5), katılıyorum (4), kararsızım (3), katılmıyorum (2), tamamen katılmıyorum (1)” şeklinde sıralanan 5’li likert tipi bir ölçektir. Öğrencilerin alabileceği en yüksek puan 150 en düşük puan 30’dur. Çalışmada, tutum ölçeği verilerinin Cronbach Alpha güvenilirlik katsayısı 0,805 olarak hesaplanmıştır.

Uygulama Süreci

Uygulama sürecinde, Dursunbey İmam Hatip Ortaokulu’ndan iki tane son sınıf, sınıf mevcudu ve öğrencilerin cinsiyetinin birbirine yakın olması nedeniyle seçilmiştir. Kimyasal Bağlar Başarı Testi öğrencilere ön test olarak konuya başlamadan önce uygulanmıştır. “Kimyasal bağlar” konusu deney grubunda geleneksel öğretime ek olarak drama etkinlikleri ile desteklenerek, kontrol grubunda ise geleneksel öğretim ile gerçekleştirilmiştir. Dersler uygulama sürecinde aynı öğretmen tarafından gerçekleştirilmiştir. Veri toplama araçları kimyasal bağlar konusu anlatılıp uygulama bittikten sonra her iki gruba son test olarak tekrar uygulanmıştır.

Tablo 2. Ders planı örneği.

Tarih ve Yer:	Mayıs 2017-Dursunbey/Balıkesir
Öğrenci Seviyesi ve Sayısı:	Ortaokul 8. Sınıf – 25 kişi
İçerik:	Kimyasal bağ, metal, ametal, soygaz kavramları, iyonik bağ, kovalent bağ
Süre:	40 dk
Yöntem ve Teknikler:	Drama, Ritüel ve seremoniler, Rol oynama
Araç Gereçler:	Elementlerin isimlerinin yazılı olduğu kartlar, masa, defter (nikâh defteri), nikâh defteri için elementlerin özelliklerini içeren bilgiler ve atom modellerinin resmi, nikâh cüzdanı, yüzük, beyaz örtü, papyon
Kazanımlar:	8.3. Maddenin Yapısı ve Özellikleri / Madde ve Değişim 8.3.3. Kimyasal Bağ 8.3.3.1. Kimyasal bağ kavramını açıklayarak bağları iyonik ve kovalent karakterlerine göre sınıflandırır.
<p>Öğrenme – Öğretme Süreci: Atomları bir arada tutan kuvvetlere kimyasal bağ denir. Kimyasal bağ elementlerin elektron alma ve elektron verme isteklerine göre iki farklı şekilde gerçekleşir. Son katmanında 1, 2 ve 3 elektron bulunan elementler genellikle bu elektronlarını verip kararlı hale geçerek katyon (+ yüklü iyon) oluşturma eğilimindedirler, son katmanında 4, 5, 6 ve 7 elektron bulunduran elementler elektron alıp kararlı hale geçerek anyon (- yüklü iyon) oluşturma eğilimindedirler. Elektron alışverişi sonucu element atomlarının bir araya gelmesiyle oluşan kimyasal bağa iyonik bağ adı verilir. Metaller elektron verme, ametaller de elektron alma eğilimi gösterdiklerinden metal ve ametal atomlarının bir araya gelmesiyle oluşan bağ iyonik bağlıdır. Elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan kimyasal bağ ise kovalent bağdır. Kovalent bağ, elektron alma eğilimi gösteren ametal atomları arasında gerçekleşir. Soygazların son katmanı tam dolu olduğundan elektron alma ve ya verme eğilimi göstermezler. Bu nedenle soygazlar bağ oluşturmazlar.</p> <p>1)Giriş Etkinlikleri (Hazırlık):</p> <p>Elif, Fen Bilimleri dersinde görmüş olduğu “Kimyasal Bağ” konusunu tekrar etmeye başladığında birden aklına hafta sonu gitmiş olduğu kuzeninin düğünü gelir. Düğünde kuzeninin eşi ile tanışma hikâyesine kulak misafiri olur. Kuzeni ve eşi aynı okulda öğretmenlik yaparken öğrenciler için yapılan bir para alışverişinde tanışmışlardır. Düğün alışverişinde aldıkları malzemelerde ise kuzeni eşine banka kartını vermiş, eşi ise o banka kartını alarak evin ihtiyaçlarını karşılamıştır. Duyduklarından yola çıkarak kendi anne ve babasını düşünmüştür. Anne ve babası evlilik kararı aldıklarında ortak bir hesap açmış ve evin ihtiyaçlarını o hesaptan karşılamışlardır. Düğün ile ilgili hatırladıklarından yola çıkarak, “Kimyasal Bağ” konusu ile bağlantı kurmaya çalışır.</p> <p>Fen derslerinde öğretmenin anlattıklarını düşünür: · İki element kendi aralarında elektron alışverişi yapabilir mi? · İki element elektronlarını ortak olarak kullanabilir mi? · Elementler kendi aralarında kaç türlü bağ yapabilir? · Her element bağ oluşturabilir mi? Tüm bunları düşünürken sınıftaki arkadaşları birden bir düğünde zihninde canlanır.</p> <p>2) Geliştirme Etkinlikleri:</p> <p>Elif zihninde sınıf arkadaşlarından Kaan ve Zeynep’i “Berilyum ve Oksijen” olarak hayal eder ve onların düğün törenine katılır. Düğün törenine katılan arkadaşlarından Mert ve Sahra’yı evli (Hidrojen ve Klor), Büşra’yı Magnezyum, Duygu’yu Neon, Emre’yi nikâh memuru olarak hayal eder. Kafasındaki sorulara en güzel yanıtları onlar vermektedir.</p> <p>Rol Oynama: 4 kız, 4 erkek olmak üzere 8 öğrenci seçilir. Her bir öğrencinin hikâye de geçen bir rolü canlandırması istenir. Arkadaşlarıyla konuşmak üzere öğrencilere yeteri kadar süre tanınır. Elif’in hikâye de merak ettiği ve cevabını bulamadığı sorulara yanıt verecek şekilde oyunu canlandırmaları istenir.</p> <p>Öğretmenin Role Girmesi: Öğrencilerin rollerini canlandırmaları sırasında gerekirse öğretmen oyunu durdurup yanlış ve eksik bilgileri doğruları ile düzeltir.</p> <p>3)Sonuç Etkinlikleri (Değerlendirme):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kimyasal bağ nedir? Açıklayınız. • Metal ve ametallerin genel özellikleri nedir? Açıklayınız. • İyonik bağ nedir? Açıklayınız. • Kovalent bağ nedir? Açıklayınız. • İyonik ve kovalent bağın farkı nedir tartışınız. • Soygazlar bağ oluşturabilir mi? Açıklayınız. 	

Deney grubunda kullanılan drama etkinlikleri birinci araştırmacı tarafından geliştirilmiştir. Geliştirme aşamasında kimyasal bağlar konusu kazanımları incelenmiş ve öğretilmesi gereken kavramlar belirlenmiştir. Daha sonra bu kavramlar göz önünde bulundurularak drama senaryoları yazılmıştır. Bu drama etkinlikleri “donuk imge, rol oynama, doğaçlama, koro halinde konuşma, ritüel ve seremoniler-olay canlandırma” tekniklerini içermektedir. Hazırlanan drama etkinlikleri diğer iki araştırmacı tarafından incelenip gerekli düzenlemeler yapılmış ve ayrıca drama eğitimi veren bir fen eğitimi uzmanı ile kimya eğitimi alanında uzman araştırmacılar tarafından kontrol edilerek son hali oluşturulmuştur. Dersler için hazırlanan etkinliklerden bir tanesinin planı örnek olarak Tablo 2’de verilmiştir.

2.3. Verilerin analizi

Çalışma verilerinin analizinde öncelikle başarı testi ve tutum ölçeği verilerinden elde edilen güvenilirlik katsayıları hesaplanmıştır. Başarı testi ön test-son test ve tutum ölçeği verilerinden elde edilen güvenilirlik katsayıları Tablo 3’de görülmektedir. Elde edilen katsayılara göre ölçek verileri güvenilir aralıkta bulunmuştur.

Tablo 3. Ölçek verilerinin güvenilirlik katsayıları.

	Güvenirlik Katsayısı	N
Başarı Testi Pilot	0.84 (KR 20)	29
Fen Tutum Ölç. Pilot	0.81 (Cronbach's Alpha)	29
Başarı Ön Test	0.624 (KR 20)	20
Başarı Son Test	0.773 (KR 20)	20
Fen Tutum Ölçeği	0.852 (Cronbach's Alpha)	30

Daha sonra verilerin normal dağılıma uyup uymadığı kontrol edilmiştir. Skewness-Kurtosis değerlerinin standart hataya oranına bakılmıştır (Tablo 4). Çarpıklık ve basıklık katsayılarının (Skewness-Kurtosis) sırasıyla çarpıklık ve basıklığın standart hatasına bölüldüğünde elde edilen değerlerin -1.96 ile +1.96 arasında çıktığı tespit edilmiş olup verilerin normal dağılım gösterdiği görülmektedir [41]. Verilerin normal dağılıma uydukları belirlenerek parametrik testlerin kullanılmasına karar verilmiştir.

Tablo 4. Verilerin Skewness-Kurtosis değerleri.

		İstatistik	Std. Hata
Ön Test	Mean	8.09	0.651
	Median	8.00	
	Skewness	0.777	0.491
	Kurtosis	0.489	0.953
Son Test	Mean	11.05	0.886
	Median	11.00	
	Skewness	0.402	0.491
	Kurtosis	-0.615	0.953
Tutum	Mean	118.64	3.049
	Median	120.50	
	Skewness	-0.763	0.491
	Kurtosis	0.557	0.953

SPSS 23 paket programı kullanılarak ilişkili örneklem için T testi, iki yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Levene Testi kullanılmıştır.

3. Bulgular

Bu kısımda, bulgular ve bulgulara ilişkin yorumlara yer verilmiştir ve bulgular belirtilen alt problemler altında incelenmiştir.

3.1. Birinci alt probleme ait bulgular:

Deney grubunun başarı testine ait ön test ve son test puanları arasındaki anlamlılığın son test lehine olup olmadığının belirlenmesi amacıyla deney grubunun başarı testi ön test ve son test verilerine ilişkili örneklem için t testi uygulanmıştır.

Tablo 5. Deney grubu başarı testi puanları ilişkili örneklem için T testi.

	N	Ort.	S.s.	sd	t	p
Ön Test	25	8.52	3.405	24	-4.863	0.000
Son Test	25	11.68	4.279			

Tablo 5’de görülen t testi bulgularına göre deney grubunun son test ortalamaları ön test ortalamalarından anlamlı düzeyde farklı bulunmuştur [$t_{(24)} = -4.86$, $p < 0.05$]. Bu durum drama yönteminin kimyasal bağlar konusunun öğretiminde etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

3.2. İkinci alt probleme ait bulgular:

Kontrol grubunun başarı testine ait ön test ve son test puanları arasındaki anlamlılığın son test lehine olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kontrol grubunun başarı testi ön test ve son test verilerine ilişkili örneklem için t testi uygulanmıştır.

Tablo 6. Kontrol grubu başarı testi puanları ilişkili örneklem için T testi.

	N	Ort.	S.s.	sd	t	p
Ön Test	22	8.00	3.117	21	-4.695	0.000
Son Test	22	8.59	3.432			

Tablo 6’deki t testi bulgularına göre kontrol grubunun son test ortalamaları ön test ortalamalarından anlamlı düzeyde farklı bulunmuştur [$t_{(21)} = -4.695$, $p < 0.05$]. Bu durum geleneksel öğretim ile yapılan öğretimin kimyasal bağlar konusunun öğretiminde etkili olduğunu göstermektedir.

3.3. Üçüncü alt probleme ait bulgular:

Araştırmanın üçüncü alt probleminde deney kontrol grubu başarı testi ön test puanları grup ve cinsiyet bağımsız değişkenlerine göre karşılaştırılmış ve bağımsız örneklem için iki yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Levene Testi uygulanmıştır.

Tablo 7. Deney-kontrol grubu ve cinsiyete göre ön test puanlarının betimsel istatistikleri.

	Kız			Erkek			Toplam		
	N	Ort.	S.S.	N	Ort.	S.S.	N	Ort.	S.S.
Deney	17	8.76	3.192	8	8.00	4.000	25	8.52	3.405
Kontrol	14	7.57	3.204	8	8.75	3.012	22	8.00	3.117
Toplam	31	8.23	3.201	16	8.37	3.442	47	8.28	3.248

Tablo 7’de gruplara ve cinsiyete göre ön test puanlarının betimsel istatistikleri verilmiş ve uygulanan Levene Testi değerlerine göre varyansların eşit olduğu görülmüştür.

Tablo 8. Ön test verileri Levene testi bulguları.

F	df1	df2	p
0.154	3	43	0.927

Tablo 9’da ön test puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre iki yönlü ANOVA sonuçları görülmektedir.

Tablo 9. Ön test puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre iki yönlü ANOVA sonuçları.

Source	Kareler Toplamı		Kareler		
	(Type III)	df	Ortalaması	F	Sig.
Cins	0.450	1	0.450	0.041	0.840
Grup	0.517	1	0.517	0.047	0.829
Cins * Grup	9.931	1	9.931	0.905	0.347
Error	471.987	43	10.976		
Total	3705.000	47			

Ön test puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre karşılaştırıldığı iki yönlü ANOVA testi sonuçlarına göre ön test puanlarının hem cinsiyete hem de grup değişkenine göre anlamlı düzeyde farklı olmadığı tespit edilmiştir.

3.4. Dördüncü alt probleme ait bulgular:

Araştırmanın dördüncü alt probleminde deney kontrol grubu başarı testi son test puanları grup ve cinsiyet bağımsız değişkenlerine göre karşılaştırılmış ve bağımsız örneklem için iki yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Levene Testi uygulanmıştır.

Tablo 10. Deney-kontrol grubu ve cinsiyete göre son test puanlarının betimsel istatistikleri.

	Kız			Erkek			Toplam		
	N	Ort.	S.S.	N	Ort.	S.S.	N	Ort.	S.S.
Deney	17	12.24	4.395	8	10.50	4.036	25	11.68	4.279
Kontrol	14	8.00	3.530	8	9.63	3.204	22	8.59	3.432
Toplam	31	10.32	4.505	16	10.06	3.549	47	10.23	4.166

Tablo 10’da gruplara ve cinsiyete göre son test puanlarının betimsel istatistikleri verilmiş ve uygulanan Levene Testi değerlerine göre varyansların eşit olduğu görülmüştür (Tablo 11).

Tablo 11. Son test verileri Levene testi bulguları.

F	df1	df2	p
0.532	3	43	0.662

Tablo 12’de son test puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre iki yönlü ANOVA sonuçları görülmektedir.

Tablo 12. Son test puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre iki yönlü ANOVA sonuçları.

Source	Kareler Toplamı		Kareler		
	(Type III)	df	Ortalaması	F	Sig.
Cins	0.032	1	0.032	0.002	0.964
Grup	68.678	1	68.678	4.495	0.040
Cins * Grup	29.695	1	29.695	1.944	0.170
Error	656.934	43	15.278		
Total	5721.000	47			

Son test puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre karşılaştırıldığı iki yönlü ANOVA testi sonuçlarına göre son test puanlarının cinsiyete göre anlamlı düzeyde farklı olmadığı görülmüştür. Grup değişkenine göre ise deney ve kontrol gruplarının son test puanları arasında anlamlı düzeyde fark olduğu tespit edilmiştir. Grup ve cinsiyet değişkenlerinin son test puanları arasındaki ortak etkisine de bakıldığında anlamlı farklılık tespit edilmemiştir. Bu bulguya göre, drama yönteminin geleneksel öğretime göre başarıyı anlamlı düzeyde arttırdığı yorumu yapılabilir.

3.5. Beşinci alt probleme ait bulgular:

Beşinci alt problemde, araştırmaya katılan öğrencilerin öğretim sonrası uygulanan fen bilimleri dersine yönelik tutum ölçeği puanları arasındaki anlamlılık grup ve cinsiyet bağımsız değişkenlerine göre incelenmiştir.

Tablo 13. Deney-kontrol grubu ve cinsiyete göre fen tutum ölçeği puanlarının betimsel istatistikleri.

	Kız			Erkek			Toplam		
	N	Ort.	S.S.	N	Ort.	S.S.	N	Ort.	S.S.
Deney	17	81.22	7.562	8	76.25	11.453	25	79.63	9.054
Kontrol	14	69.90	6.793	8	72.92	6.570	22	71.00	6.720
Toplam	31	76.11	9.123	16	74.58	9.183	47	75.59	9.072

Tablo 13’de gruplara ve cinsiyete göre Fen Tutum Ölçeği puanlarının betimsel istatistikleri verilmiş ve uygulanan Levene Testi değerlerine göre varyansların eşit olduğu görülmüştür (Tablo 14).

Tablo 14. Fen Tutum Ölçeği verileri Levene testi bulguları.

F	df1	df2	p
1.659	3	43	0.190

Tablo 15’te Fen Tutum Ölçeği puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre iki yönlü ANOVA sonuçları görülmektedir.

Tablo 15. Fen Tutum Ölçeği puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre iki yönlü ANOVA sonuçları.

Source	Kareler Toplamı (Type III)	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Grup	563.979	1	563.979	8.867	0.005
Cinsiyet	10.039	1	10.039	0.158	0.693
Grup*Cinsiyet	167.368	1	167.368	2.631	0.112
Error	2735.082	43	63.607		
Total	272327.556	47			

Fen Tutum Ölçeği puanlarının cinsiyet ve grup değişkenlerine göre karşılaştırıldığı iki yönlü ANOVA testi sonuçlarına göre tutum puanlarının cinsiyete göre anlamlı düzeyde farklı olmadığı görülmüştür. Grup değişkenine göre ise deney ve kontrol gruplarının fen tutum puanları arasında anlamlı düzeyde fark olduğu tespit edilmiştir. Grup ve cinsiyet değişkenlerinin tutum puanları arasındaki ortak etkisine de bakıldığında anlamlı farklılık tespit edilmemiştir.

Özetle, araştırma bulgularına genel olarak bakıldığında drama ile öğretim yapılan deney grubu ve geleneksel öğretim yapılan kontrol grubunun Kimyasal bağlar başarı testi ön test puanları arasında anlamlı düzeyde fark tespit edilmemiştir. Son test puanları arasında ise drama yöntemiyle öğretim yapılan deney grubu lehine anlamlı düzeyde fark tespit edilmiştir. Fen tutum puanlarına göre yapılan analizde ise deney grubundaki öğrencilerin fen tutum puanlarının, kontrol grubundan anlamlı düzeyde farklı olduğu görülmüştür. Kız ve erkek öğrencilerin başarı ve tutum puanları arasında ise fark bulunmamıştır.

4. Sonuçlar ve tartışma

Son zamanlarda öğrencilerin öğretim sürecine aktif olarak katıldıkları ve kendi öğrenmelerinden sorumlu oldukları yeni öğretim, yöntem ve teknikler ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu yöntemlerden biri de drama yöntemidir. Drama yöntemi öğrencilerin süreç boyunca aktif olmasını sağlamanın yanında yaratıcı düşünme becerilerini geliştirme, empati kazandırma ve iş birliği içinde çalışma gibi işlevleri de yerine getirmektedir. Drama aynı zamanda soyut bilgiyi daha somut hale getirerek öğrencilerin kavramalarını artıran en etkili araçlardan biridir. Kimyasal bağlar konusu da soyut kavramları içeren bir konu olduğu için kavramları somutlaştırmak, öğrencilerin konuya karşı olumlu tutum geliştirmelerini sağlamak, öğrencilerin daha kolay hatırlamalarını sağlayarak akademik başarılarını arttırmak için konunun öğretiminde drama yöntemini kullanmanın öğrencilerin akademik başarılarını ve fen bilimlerine karşı tutumlarını olumlu yönde etkileyebileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada 8. sınıf fen bilimleri dersindeki “Maddenin Yapısı ve Özellikleri” ünitesinde yer alan “Kimyasal Bağlar” konusunun öğretiminde drama yönteminin öğrencilerin akademik başarıları ve fen bilimleri dersine yönelik tutumlarına etkisini belirlemek amaçlanmıştır. Çalışmada, 8. Sınıf fen bilimleri dersinde drama yöntemiyle ders işleyen öğrencilerin akademik başarıları ile kullanımda olan yöntem ile ders işleyen öğrencilerin akademik başarıları arasında anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle drama yönteminin kullanımda olan yöntemle göre akademik başarıyı artırmada

daha etkili olduğu görülmektedir. Drama yönteminin öğrencilerin akademik başarısını arttırmada etkili olmasının sebebi, öğrencilerin ders süresince aktif olması ve kendilerini özgür olarak ifade edebilmeleri; ısınma, rahatlama ve doğaçlama çalışmalarıyla dersin daha ilgi çekici hale gelmesiyle öğrencilerin öğrenmeye daha çok motive olması olabilir. Drama yöntemine dayalı olarak yapılan öğretim ile ilgili Fen Bilimleri dersini kapsayan çalışmalar incelendiğinde, öğrenci başarısını arttırdığına yönelik benzer bulgulara ulaşmış çalışmalar olduğu görülmektedir [12, 14, 23, 41, 43]. Demirağ (2014), “maddenin tanecikli yapısı” ünitesine yönelik olarak geliştirdiği drama etkinliklerinin uygulandığı deney grubundaki öğrencilerin akademik başarısının programdaki etkinlikleri kullanan kontrol grubunun akademik başarısına göre anlamlı düzeyde arttığını gözlemlemiştir [43]. Şahin’in (2016), “maddenin tanecikli yapısı ve karışımlar” konusunda drama tekniği ile zenginleştirilmiş 5E öğretim modelinin öğrencilerin başarı ve tutumlarına etkisini araştırmıştır. Araştırmacı benzer şekilde, drama tekniği ile zenginleştirilmiş 5E öğretim modelinin uygulandığı deney grubundaki öğrencilerin kontrol grubundaki öğrencilere göre daha başarılı olduklarını belirlemiştir [34]. Kahyaoglu, Yavuzer ve Aydede (2010) çalışmasında “Isı ve ısının maddedeki yolculuğu” konusunda yaratıcı drama yöntemiyle gerçekleştirilen öğretime katılan öğrencilerin daha başarılı olduğunu belirleyerek yaratıcı drama ile gerçekleştirilen öğretimin geleneksel öğretim yöntemine göre daha etkili olduğunu vurgulamıştır [14]. Bunlardan farklı olarak bazı çalışmalarda, deney ve kontrol grubundaki öğrencilerin akademik başarıları arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır [44, 45]. Vardar’ın (2015), “Solunum Sistemi” konusuna yönelik drama yöntemi ile hazırlanan etkinliklerin, öğrencilerin akademik başarıları üzerine etkisini incelediği çalışmasında deney ve kontrol grubundaki öğrencilerin akademik başarıları arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır. Bunun nedeni olarak; kontrol grubunda yer alan öğrencilerin de derslerde materyallerden faydalanması, öğrencilerin derse gelmeden önce konuya çalışıp gelmelerinin son test puanlarını etkilemiş olabileceği gösterilmiştir [45]. Ormancı (2011) bu durumu yeni fen ve teknoloji programlarında birçok yöntem ve tekniğin yer alması ve buna bağlı olarak öğrencilerin sürece aktif olarak katılıp konuyu daha iyi öğrenmelerine bağlamıştır [44]. Cinsiyet değişkeni açısından da bakılmış olup kız ve erkek öğrencilerin başarı puanları arasında anlamlı düzeyde bir farklılık görülmemiştir. Bu sonuç alan yazındaki bazı çalışmalarla benzerlik göstermektedir [46, 47].

Aynı zamanda çalışmada drama yöntemiyle ders işleyen öğrenciler ile geleneksel öğretim ile ders işleyen öğrencilerin fen bilimleri dersine yönelik olan tutumları arasında da anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. Bu da drama yönteminin, geleneksel öğretime göre öğrenci tutumları üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. Yaptığımız çalışmada deney ve kontrol grubundaki öğrencilerin tutum puanları arasında oluşan bu farklılığın nedeni olarak drama yöntemiyle ders işlemiş olan öğrencilerin Fen Bilimleri dersinin de eğlenceli olabileceğini düşünmeye başlamış olmaları gösterilebilir. Alan yazın incelendiğinde, drama eğitimi alanların ve drama yöntemine göre gerçekleştirilen derslere katılan öğrencilerin derse karşı tutumlarının olumlu yönde etkilendiğini belirleyen çalışmalar mevcuttur [43, 48, 49, 50]. Benzer şekilde, Şahin (2016), maddenin tanecikli yapısı ve karışımlar konusunda drama tekniği ile zenginleştirilmiş 5E öğretim modelinin uyguladığı çalışmasında deney grubundaki öğrencilerin fen ve teknoloji dersine yönelik tutum puanlarında kontrol grubunun tutum puanlarına göre anlamlı bir fark olduğunu belirlemiştir [34]. Erdoğan (2008), derslerde kullanılan dramatik öğeler ve oyunların öğrencilerin dersle ilgili kavramlara ilgi duymasını sağladığını ve bunun sonucunda derse karşı olumlu tutumlar geliştirdiklerini belirtmiştir [51]. Akbaş (2011), problem çözme stratejisi olarak drama uygulamalarının

kavramsal anlama, başarı, hatırlama ve tutuma etkisini araştırdığı çalışmasında, öğrencilerin fen ve teknoloji dersine karşı tutumlarını arasında anlamlı bir farklılık olmadığını gözlemlemiş ve bu durumu tutumun değişim gösterebilmesi için uzun zaman gerekmesi şeklinde açıklamıştır [42]. Buna yönelik olarak, Akdemir ve Karakuş (2016) öğrenme ve davranışları etkileyen tutumun oluşmasının belirli bir zaman almasına bağlı olarak öğrencilerin yaratıcı dramaya ilişkin tutumlarının olumlu yönde gelişmesi için yapılan uygulamaların uzun vadede ve sürekli olmasını tavsiye etmişlerdir [52].

Bu çalışmada kimyasal bağlar konusuna yönelik drama etkinliği ile öğrencilerin kimyasal bağ kavramını açıklayarak bağları iyonik ve kovalent karakterlerine göre sınıflandırmalarını hedeflenmiştir. Çalışma sonucunda, bu etkinliğin öğrencilerin konu ile ilgili başarılarını arttırdığı görülmüştür. Ayrıca öğrencilerin soyut kavramlar içeren konuları öğrenmeye yönelik önyargılarının olduğu bilinmektedir. Bu çalışma sonucunda ise drama ile öğretim yapılan öğrencilerin kimyasal bağlar gibi soyut kavramların öğretildiği fen bilimleri dersi tutumlarının geleneksel derslerle öğrenim gören öğrencilere göre anlamlı düzeyde yüksek çıkması bu etkinliğin öğrenci tutumlarını olumlu yönde etkilediğini düşündürmektedir. Alan yazın incelendiğinde, öğrencilerin kimyasal bağlar konusu ile ilgili kavram yanlışlarına sahip oldukları görülmektedir [31, 32, 33] çünkü öğretmenler soyut kavramlar içeren konuları öğretmekte zorlanmaktadırlar. Bu nedenle bu çalışmada sunulan kimyasal bağlar konusuna yönelik drama etkinliği öğretmenler için faydalı olabilir.

Öneriler

Literatürde yapılan çalışmalara ve bu araştırmanın sonuçlarına bakarak bazı öneriler geliştirilmiştir.

- Özellikle fen bilimleri dersinde öğretim yöntemi olarak drama yönteminin kullanımı yaygınlaştırılabilir. Fen bilimleri dersinin yanında öğretmenler diğer derslerde kullanmaya teşvik edilebilir.
- Öğretmenlere hizmet içi eğitim seminerleri ile drama yöntemi konusunda bilgi verilebilir ve bu yöntemi derslerinde kullanmaları için öğretmenler teşvik edilebilir.
- Öğretmenlere derslerinde drama yöntemini etkili bir şekilde gerçekleştirebilmeleri için uygun öğrenme ortamları ve uygun materyaller sağlanmalıdır. Bunun yanında, öğretmenlerin okullarında istedikleri zaman kullanabilecekleri drama sınıfları oluşturulabilir.
- Etkili bir fen öğretiminde öğrencilerin ilgisini çekmek ve bunu öğretim boyunca sürdürmek gerekir [53]. Drama yöntemi özellikle bu yaş grubu için öğrencilerin ilgisini çekip derse katılımlarını arttıracak ve gereken motivasyonu sağlayacaktır.
- Bu çalışmada 8.sınıf öğrencilerinin fen dersindeki kimyasal bağlar konusundaki başarılarına ve derse karşı tutumlarına drama yönteminin etkisi araştırılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda drama yönteminin başarıya olan etkisinin yanında öğrencilerin kavramsal anlamalarına etkisini araştırın nitel ve nicel her ikisinin de olduğu karma araştırmalar yapılabilir. Böylece drama yönteminin öğrenci başarısına, kavramsal anlamasına etkisi daha ayrıntılı incelenebilir. Ayrıca boylamsal çalışmalar yapılarak drama yöntemine alışan öğrencilerin konu ile ilgili anlayışlarında değişiklik olup olmadığı incelenebilir.

- Drama yönteminin akademik başarı üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmaların çoğunlukla ortaokul düzeyinde yapıldığı belirlenmiştir [52]. Bu nedenle drama yöntemi diğer öğretim kademelerinde de uygulanabilir.
- Bu çalışmada öğretim yöntemi olarak drama kullanılarak öğrencilerin akademik başarısına ve derse karşı bakış açısına etkisi araştırılmıştır. Başka araştırmalarda drama ile farklı öğretim yöntemleri karşılaştırılarak dramanın etkinliği hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilebilir.

Kaynaklar

- [1] Ayar Kayalı, H., Öztürk Ürek, R. ve Tarhan, L., Kimya ders programı maddenin yapısı ünitesindeki “bağlar” konusunda aktif öğrenme destekli yeni bir rehber materyal geliştirilmesi ve uygulanması, **V. Ulusal Fen Bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi**, 16-18 Eylül 2002, Ankara, Bildiriler Kitabı, 150-155.
- [2] Aydede, M.N., ve Matyar, F., Fen bilgisi öğretiminde aktif öğrenme yaklaşımının bilişsel düzeyde öğrenci başarısına etkisi, **Türk Fen Eğitimi Dergisi**, 6, 1, 115–127, (2009).
- [3] Yeşiloğlu, Ö., Karaca, S. ve Şimşek, Ö., Akran öğretimi yönteminin ortaokul öğrencilerinin fen ve teknoloji dersindeki başarısına etkisi, **Akademik Sosyal Araştırmalar Dergisi**, 5, 41, 309-320, (2017).
- [4] Açıköz ÜN, K., **Aktif Öğrenme**. İzmir: Kanyılmaz Matbaası, (2007).
- [5] Crouch, C.H. ve Mazur, E., Peer instruction: Ten years of experience and results. **American Journal of Physics**, 69, 9, 970-977, (2001).
- [6] Demirci, N. ve (Çirkinoğlu) Şekercioğlu, A.G., Akran öğretimi yönteminin üniversite öğrencilerinin elektrostatik konusundaki başarılarına etkisi ve yöneme yönelik tutumları, **e-Journal of New World Sciences Academy**, 4, 1, 240-256, (2009).
- [7] Yıldırım, H.E., Sınıf ortamında argümantasyona dayalı öğrenme ortamının değerlendirilmesi: Deneyimli kimya öğretmenleri ile kimya öğretmen adaylarına ilişkin durum çalışması. Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2013).
- [8] Üstündağ, T., Yaratıcı drama eğitim programının öğeleri, **Eğitim ve Bilim**, 22, 107, 28 -35, (1998).
- [9] Üstündağ, T., **Yaratıcı drama öğretmenimin günlüğü**. Ankara: PegemA Yayıncılık, (2002).
- [10] Keleş, Ö., Aydoğdu, M., Uşak, M. ve Doğru, M., Fen bilgisi dersinde sınıf içi uygulamaların öğrenci başarısına etkisinin araştırılması. **6. Ulusal Fen Bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi**, İstanbul, (2004).
- [11] Kara, Y. ve Çam, F., Yaratıcı drama yönteminin bazı sosyal becerilerin kazandırılmasına etkisi. **Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 32, 145–155, (2007).
- [12] Çam, F., Özkan, E. ve Avinç, E., Fen ve teknoloji dersinde drama yönteminin akademik başarı ve derse karşı ilgi açısından karşılaştırmalı olarak incelenmesi: köy ve merkez okulları örneği, **Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 29, 2, 459-483, (2009).
- [13] İspir, E. ve Üstündağ, T., Ortaöğretim 9. sınıf kimya dersi ve yaratıcı drama yöntemi, **Yaratıcı Drama Dergisi**, 3, 6, 89-100, (2008).

- [14] Kahyaoğlu, H., Yavuzer, Y. ve Aydede, M.N., Fen Bilgisi dersinin öğretiminde yaratıcı drama yönteminin akademik başarıya etkisi, **Türk Eğitim Bilimleri Dergisi**, 8, 3, 741-758, (2010).
- [15] Meşeci, B., Karamustafaoğlu, S. ve Çakır, R., Efficacy of creative drama techniques in teaching changes in matter, **Eurasian Journal of Physics & Chemistry Education**, 5, 1, 57-70, (2013).
- [16] Ormancı, Ü. ve Özcan, S., İlköğretim fen ve teknoloji dersinde drama yöntemi kullanımının öğrenci tutum ve motivasyonu üzerine etkisi. **Pegem Eğitim ve Öğretim Dergisi**, 4, 4, 23-40, (2014).
- [17] Sağırlı, H.E. ve Gürdal, A., Fen bilgisi dersinde drama tekniğinin öğrenci tutumuna etkisi. **V. Ulusal Fen Bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi**, Ankara, (2002).
- [18] Hatipoğlu, Y.Y., İlköğretim 5. sınıf matematik ders konularının öğretiminde drama yönteminin öğrenci başarısına etkisi. Yüksek lisans tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, (2006).
- [19] Başçı, Z. ve Gündoğdu, K., Öğretmen adaylarının drama dersine ilişkin tutumları ve görüşleri: Atatürk üniversitesi örneği, **İlköğretim Online**, 10, 2, 454-467, (2011).
- [20] Yalım, N., İlköğretim dördüncü sınıf fen bilgisi dersinin yaratıcı drama yöntemi ile öğretiminin öğrencilerin akademik başarılarına etkisi. Yüksek lisans tezi. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, (2006).
- [21] Yiğit, N., Alev, N., Tural Dinçer, G. ve Aydın, Ö., Exposing ways of using Drama method in science teaching, **Education Sciences**, 4, 3, 975-993, (2009).
- [22] Sağırlı, H. E., ve Gürdal, A., Fen bilgisi dersinde drama tekniğinin öğrenci başarısına etkisi, **M.Ü. Atatürk Eğitim Fakültesi Eğitim Bilimleri Dergisi**, 15, 213-224, (2002).
- [23] Yılmaz-Cihan, G., Fen bilgisi öğretiminde drama yönteminin kullanımı. Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2006).
- [24] Başkan, H., Fen ve teknoloji öğretiminde drama yönteminin kavram yanılgılarının giderilmesi ve öğrenci motivasyonu üzerine etkisi, Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, (2006).
- [25] Güzel, H.E., İlköğretim 6. sınıf fen bilgisi dersinde dramatizasyon yönteminin başarıya etkisi, yüksek lisans tezi, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, (2003).
- [26] Ogur, B. ve Kılıç, G.B., Canlıların içyapısına yolculuk ve vücudumuzda neler var? Çevremizi nasıl algılıyoruz? ünitelerinde yaratıcı drama uygulaması, **6.Ulusal Fen Bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi**, İstanbul, (2004).
- [27] Gedik, Ö. ve Aykaç, N., Matematik derslerinde kullanılan yaratıcı drama yönteminin öğrencilerin farklı öğrenme düzeylerine öz-yeterlik algılarına etkisinin belirlenmesi. **Mersin Eğitim Fakültesi Dergisi**, 13, 1, 152-165, (2017).
- [28] Teker, E., Fen ve teknoloji öğretiminde yaratıcı drama yönteminin kullanılmasının ilköğretim öğrencilerinin Fen'e yönelik görüşlerine ve çevre ile ilgili problem durumlara etkisi. Yüksek lisans tezi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, (2009).
- [29] Bal İncebacak, B., Tungaç, A. ve Yaman, S., Yaratıcı Drama ile Öğretim Uygulamasına Yönelik Öğrenci Görüşleri. **Amasya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 6, 1, 214-248, (2017).
- [30] Ormancı, Ü. ve Özcan, S., Fen ve teknoloji dersi vücudumuzda sistemler ünitesinde drama yönteminin etkililiği: İki aşamalı teşhis testi kullanımı.

- Necatibey Eğitim Fakültesi Elektronik Fen ve Matematik Eğitimi Dergisi**, 6, 2, 153-182, (2012).
- [31] Barker, V. ve Millar, R., Students' reasoning about basic chemical thermodynamics and chemical bonding: what changes occur during a context-based post-16 chemistry course?. **International Journal of Science Education**, 22, 11, 1171-1200, (2000).
- [32] Özmen, H. Some students' misconceptions in chemistry: A literature review of chemical bonding. **Journal of Science Education and Technology**, 13, 147-159, (2004).
- [33] Tan, K.C.D. ve Treagust, D.F., Evaluating students' understanding of chemical bonding. **School Science Review**, 81, 75-84, (1999).
- [34] Şahin, Y., Drama tekniği ile zenginleştirilmiş 5E öğretim modelinin öğrenci başarı ve tutumlarına yönelik etkileri: Maddenin tanecikli yapısı ve karışımlar. Yüksek lisans tezi, Giresun Üniversitesi, Giresun, (2016).
- [35] Tımbıl, N. İlköğretim II. kademe fen öğretiminde aktif öğrenme yaklaşımı ve drama tekniği kullanılmasının öğrenci başarılarına etkilerinin karşılaştırılması. Yüksek lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, (2008).
- [36] Akbaş, Ö. Yaratıcı drama ile küresel ısınma ve kuraklık. **Çağdaş Drama Derneği Yaratıcı Drama Liderlik/Eğitmenlik Programı Yayınlanmamış Bitirme Projesi** (2007).
- [37] Sarıçayır, H. ve Bayar, M., Teaching electrolysis of water through Drama. XIII. IOSTE Sempozyumu, Kuşadası, (2008).
- [38] Karasar, N., **Bilimsel Araştırma Yöntemi**, Nobel Yayıncılık: Ankara, (2005).
- [39] Şeker, A., Conceptual change oriented instruction and students' misconceptions in chemical bonding concepts. PhD. Thesis, The Middle East Technical University, Turkey, (2012).
- [40] Bayrak, H., İlköğretim 8. sınıf öğrencilerinin kimyasal bağlar konusundaki başarılarına, öğrendikleri bilgilerin kalıcılığına, tutum ve algılamalarına çoklu zekâ kuramına dayalı öğretimin etkisi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, (2005).
- [41] Can, A., **SPSS İle Bilimsel Araştırma Sürecinde Nicel Veri Analizi**, Pegem Akademi: Ankara, (2014).
- [42] Akbaş, H., Fen eğitiminde problem çözme stratejisi olarak drama uygulamalarının başarı, tutum, kavramsal anlama ve hatırlamaya etkisi. Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, (2011).
- [43] Demirağ, S., İlköğretim fen ve teknoloji dersi kapsamında yaratıcı drama etkinliklerinin geliştirilmesi ve etkilerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, (2014).
- [44] Ormancı, Ü., İlköğretim fen ve teknoloji dersi 6. sınıf "vücudumuzda sistemler ünitesinin öğretiminde drama yönteminin öğrenci başarı, tutum ve motivasyonu üzerine etkisi. Yüksek lisans tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, (2011).
- [45] Vardar, G., Solunum sistemi konusunun ilköğretimde dramatizasyon tekniği ile öğretiminin öğrenci başarısına etkisi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, (2015).
- [46] Oğur, B. ve Bağcı Kılıç, G., Fen bilgisi derslerine drama entegre edilmesinin öğrencilerin fen başarılarına etkisi. **Eurasian Journal of Educational Research**, 20, 178-188, (2005).
- [47] Tuncel, S., İlköğretim 6. sınıf fen ve teknoloji dersinde maddenin tanecikli yapısı ünitesinin yaratıcı drama ile öğretiminin öğrencilerin başarısına etkisi.

- Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2009).
- [48] Altıntaş, E. ve Kaya, H., Fen bilgisi öğretmen adaylarının drama yöntemiyle fen ve teknoloji dersinin işlenmesine yönelik öz-yeterlik ve tutumları. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 28,4, 287-295, (2012).
- [49] Altıntaş, E., Saylan, A. ve Kaya, H., Öğretmen adaylarının fen bilimleri dersinin drama yöntemi ile işlenmesine yönelik öz yeterlik ve tutumlarının belirlenmesi. **International Journal of Social Science**, 49, 419-437, (2016).
- [50] Hendrix, R., Eick, C. ve Shannon,D., The integration of creative drama in an inquiry-based elementary program: The effect on student attitude and conceptual learning. **Journal of Science Teacher Education**, 23, 7, 823–846, (2012).
- [51] Erdoğan, S., **Drama ile matematik etkinlikleri**. Ankara: Nobel Yayın Dağıtım, (2008).
- [52] Akdemir, H. ve Karakuş, M., Yaratıcı drama yönteminin akademik başarı üzerine etkisi: Bir meta-analiz çalışması. **International Journal of Active Learning**, 1, 2, 55-67, (2016).
- [53] Meşeci, B. ,Tekin, S. ve Karamustafaoğlu, S., Maddenin tanecikli yapısı ile ilgili kavram yanlışlarının tespiti. **Dicle Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi**, 5, 9, (2013).

Doymuş suyun bazı termofiziksel özellikleri için basit korelasyonlar

Mustafa GÜNEŞ*, Neslihan ÇOLAK-GÜNEŞ

Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü, 35100 Bornova, İzmir.

Geliş Tarihi (Received Date): 07.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.04.2018

Özet

Bu çalışmada, bilgisayar destekli hesaplama yazılımlarında kullanılmak üzere, 0.01-370°C sıcaklık aralığında doymuş suyun bazı termofiziksel özellikleri için basit korelasyonlar geliştirilmiştir. Çalışılan termofiziksel özellikler yoğunluk, sabit basınçta özgül ısı, ısı iletim katsayısı ve dinamik viskozitedir. Eğri uydurma işleminde en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Her bir termofiziksel özellik için seçilen korelasyonlar, geçerli olduğu sıcaklık aralığı, doğrusal korelasyon katsayısı, maksimum mutlak hata ve maksimum yüzde hata değerleriyle birlikte verilmiştir.

Anahtar kelimeler: Doymuş su, termofiziksel özellik, eğri uydurma, bilgisayar destekli hesaplama.

Simple correlations for some thermophysical properties of saturated water

Abstract

In this study, simple correlations were developed for some thermophysical properties of saturated water at 0.01-370 °C temperature for use in computer-aided calculation software. Studied thermophysical properties are density, specific heat at constant pressure, heat transfer coefficient and dynamic viscosity. In order to fit the curves data, the least squares method has been applied. Correlations chosen for each thermophysical property have been given together with the valid temperature range, linear correlation coefficient, maximum absolute error, and maximum percent error.

* Mustafa GÜNEŞ, mgunes27@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7042-3605>

Neslihan ÇOLAK-GÜNEŞ, neslihan.colak78@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0868-0448>

Keywords: Saturated water, thermophysical property, curve fitting, computer aided calculation.

1. Giriş

Isı ve kütle transferini içeren pek çok proseste doymuş su kullanılır. Bu proseslerin ısı ve kütle transferi hesaplamaları için bilinmesi gereken özelliklerinin başında, suyun termofiziksel özellikleri gelir. Bu termofiziksel özellikler, sıcaklığa ve/veya basınca bağlı olarak (genellikle) tablo formatında literatürde [1-8] derlenmiş ve kullanıma sunulmuştur.

Sistemlerin tasarımı için yapılan hesaplamalarda gereken termofiziksel özellikler, hesap yapılan sıcaklık değeri tabloda yer alıyorsa doğrudan tablodan okunarak, yer almıyorsa bu sıcaklığa en yakın iki değer arasında doğrusal interpolasyon yapılarak belirlenir. Farklı sıcaklıklar için tekrarlı termofiziksel özellik okunması gereken durumlarda bu işlem, hem sıkıcıdır hem de pratik değildir. Bu durumda bilgisayar destekli hesaplama (BDH) yapmak kaçınılmaz olur.

Bilgisayar destekli hesaplamada termofiziksel özellik kullanımı farklı şekillerde yapılır. Bunlar içerisinde en yaygın olanları (i) bilgisayar programına veri girişinin kullanıcı tarafından klavyeden yapılması, (ii) veri dosyası hazırlanması, (iii) başkaları tarafından hazırlanmış bir termofiziksel özellik hesaplayıcı programdan yararlanılması veya (iv) önceden geliştirilmiş korelasyonların kullanılmasıdır. Bunlardan ilk yöntem, basit olmasına rağmen hesaplama işleminde ciddi bir zaman kaybına yol açtığından çok önerilmez. İkinci yöntem, her kullanıcının kendi tablosunu hazırlamasını ve bilgisayar programına entegre etmesini gerektirir. Bu durumda hem veri tablosunun hazırlanması hem de yazılıma entegrasyonu sıkıcı ve zahmetlidir. Üçüncü yöntem, hem ilgili programın (genellikle) satın alınmasını gerektirmesi hem de satın alınan bu programın geliştirilen yeni hesaplama yazılımıyla entegrasyonunda ortaya çıkan problemler nedeniyle çok rağbet görmez. Bu nedenle BDH için pek çok araştırmacı, termofiziksel özellikler için geliştirilmiş korelasyonları [9-18] kullanmayı tercih eder.

Güneş [11] tarafından yapılan çalışmada, 0-100 °C sıcaklık aralığında doymuş suyun termofiziksel özellikleri için korelasyonlar önerilmiştir. Bu çalışmada, BDH yazılımlarında kullanılmak üzere, 0.01-370 °C sıcaklık aralığında doymuş suyun bazı termofiziksel özellikleri için basit korelasyonlar geliştirilmiştir. Çalışılan termofiziksel özellikler yoğunluk(ρ), sabit basınçta özgül ısı(c_p), ısı iletim katsayısı(k) ve dinamik viskozite(μ)dir.

2. Veri ve yöntem

Doymuş su için sıcaklığa ve/veya basınca bağlı olarak literatürde [1-8] verilen termofiziksel özellik tabloları incelenmiş ve daha geniş sıcaklık aralığına sahip olması nedeniyle bu çalışmada; c_p , k , μ için Rohsenow ve arkadaşları [2] tarafından derlenen termofiziksel özellik verisi kullanılmıştır. Yoğunluk verisi ise Çengel ve Boles [8]'tan alınmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, termofiziksel özellik verisinden sıcaklık vektörü ($\{T_{ij}\}$) ve termofiziksel özellik matrisi ($\{Y_{ij}\}$) oluşturulmuştur. Burada i indisi sıcaklığı, j indisi ise termofiziksel özelliği gösterir. Çalışılacak özelliğe en uygun korelasyonun ilkel formunu belirlemek amacıyla, her bir termofiziksel özelliğin sıcaklığa göre değişen serpilme diyagramları çizilmiştir. Araştırılacak korelasyonun ilkel formunun belirlenmesinden sonra eğri uydurma işlemi, en küçük kareler yöntemini kullanan genel amaçlı bir bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır. Her bir termofiziksel özelliğe en uygun korelasyonun belirlenmesinde ise doğrusal korelasyon katsayısı(r), maksimum mutlak hata(MMH) ve maksimum yüzde hata(MYH) değerleri göz önüne alınmıştır. Bu değerlerden, doğrusal korelasyon katsayısı

$$r = \frac{n(\sum y_d y_c) - (\sum y_d)(\sum y_c)}{\sqrt{n(\sum y_d^2) - (\sum y_d)^2} \sqrt{n(\sum y_c^2) - (\sum y_c)^2}} \quad (1)$$

ifadesinden hesaplanır [19]. MMH ve MYH değerleri için kullanılacak denklemler ise (sırasıyla)

$$MMH = |y_d - y_c| \quad (2)$$

$$MYH = \frac{MMH}{y_d} 100 \quad (3)$$

şeklinde dir. Yukarıdaki denklemlerde n korelasyon katsayısının hesabında kullanılacak veri çiftinin sayısını, y_d gözönüne alınan sıcaklıktaki termofiziksel özellik datasını, y_c ise aynı sıcaklık için korelasyondan hesaplanan değeri gösterir.

3. Bulgular ve tartışma

Termofiziksel özelliklere eğri uydurma için yapılan ön çalışmada, göz önüne alınan termofiziksel özelliğe 0.01-370°C sıcaklık aralığında tek bir denklem uydurulmasının, özellikle MMH ve MYH değerlerinin yüksek çıkmasına yol açtığı görülmüştür. Bu hata değerlerini düşürebilmek için yapılan çalışma sonunda ρ ve k iki, μ üç, c_p ise dört alt sıcaklık aralığında incelenmiştir.

Doymuş suyun seçilen termofiziksel özellikleri için türetilen korelasyonlar, korelasyonun geçerli olduğu sıcaklık aralığı ve seçimde kullanılan 3 parametre (r, MMH ve MYH) ile birlikte Tablo 1'de özetlenmiştir. Burada MMH kolonundaki değerlerin birimi, ait olduğu özelliğin birimiyle aynı alınmalıdır.

Tablo 1. Doymuş suyun bazı termofiziksel özellikleri için türetilen korelasyonlar.

Korelasyon	Sıcaklık Aralığı (°C)	r	MMH	MYH (%)
<i>Yoğunluk</i> ρ [kg/m ³] $\rho = -0.0025T^2 - 0.1858T + 1002.4$ $\rho = -0.026T^2 + 13.821T - 1089$	$0 < T < 280$ $280 \leq T \leq 370$	0.9998 0.9962	2.400 13.495	0.252 2.986
<i>Sabit basınçta özgül ısı</i> c_p [kJ/(kg°C)] $c_p = 1E-05T^2 - 0.0013T + 4.2111$ $c_p = 0.0001T^2 - 0.0407T + 8.4398$ $c_p = 0.0017T^2 - 1.0208T + 159.42$ $c_p = 0.17T^2 - 120.21T + 21258$	$0 < T \leq 200$ $200 < T < 300$ $300 \leq T \leq 350$ $350 < T \leq 370$	0.9986 0.9989 0.9966 1.0000	0.146 0.463 0.598 0.600	3.244 8.407 7.231 3.936
<i>Isı iletim katsayısı</i> k [W/(m°C)] $k = (-0.0058T^2 + 1.6338T + 573.12)1E-3$ $k = (-0.0271T^2 + 15.473T - 1669.8)1E-3$	$0 < T \leq 300$ $300 < T \leq 370$	0.9991 0.9924	4E-3 13E-3	0.724 3.162
<i>Dinamik viskozite</i> μ [Ns/m ²] $\mu = (3.4894T^2 - 413.97T + 17181)1E-7$ $\mu = (0.1764T^2 - 67.246T + 7848.8)1E-7$ $\mu = (-4.0839T + 2115.5)1E-7$	$0 < T < 60$ $60 \leq T < 200$ $200 \leq T \leq 370$	0.9977 0.9963 0.9953	344E-7 181E-7 40E-7	4.725 5.013 7.173

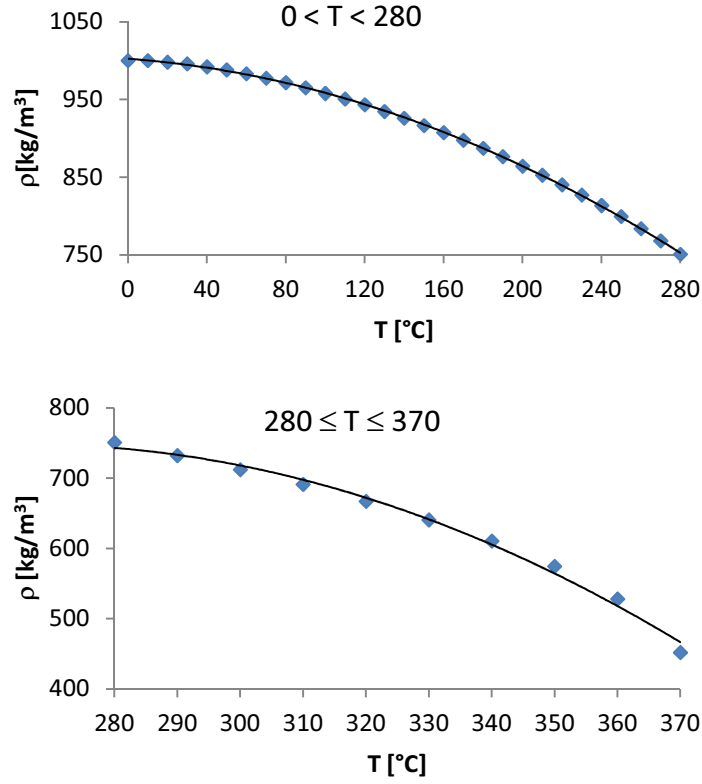
Termofiziksel özellik verisi ile korelasyonlardan hesaplanan değerler için bulunan r değerlerine göre bir değerlendirme yapıldığında, 4 termofiziksel özellik için önerilen 11 korelasyonun r değerinin 0.99 civarında olduğu görülmektedir.

Yoğunluk için türetilen korelasyonlardan hesaplanmış değerlerin veri ile karşılaştırılması Şekil 1’de verilmiştir. İlk korelasyon için MMH değeri 0.01°C’ta 2.4 kg/m³ olurken MYH değeri %0.252’dir ve 270°C değerine aittir. İkinci korelasyon için MMH ve MYH değerleri 370°C değerinde ortaya çıkmıştır ve (sırasıyla) 13.495 kg/m³ ve %2.986’dır.

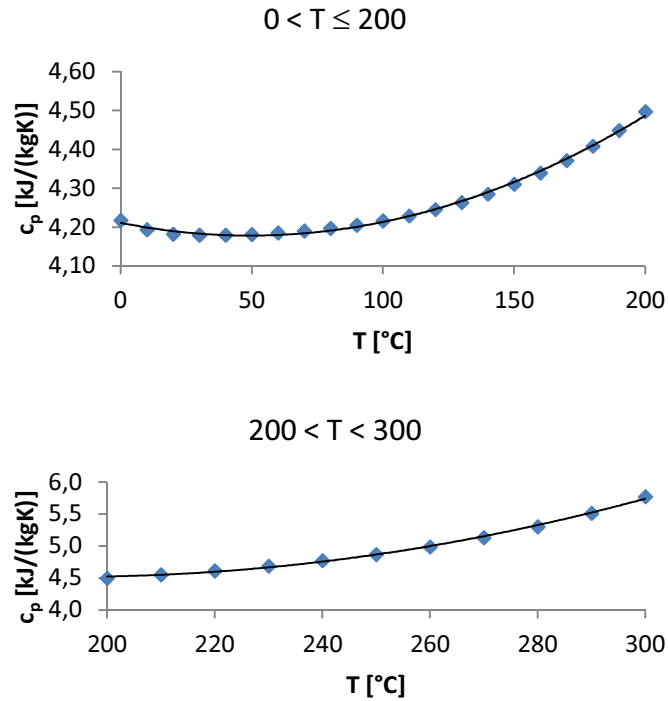
Dört alt sıcaklık aralığında geçerli olan sabit basınçta özgül ısı korelasyonlarının veri ile karşılaştırılması Şekil 2’de gösterilmiştir. Bu korelasyonların MMH değerleri 0.146 ile 0.600 kJ/(kg°C) arasında değişirken, MYH değerlerinin %3.244 ile %8.407 arasında olduğu görülmüştür.

Şekil 3, ısı iletim katsayısı için türetilen korelasyonlardan hesaplanmış değerlerin veri ile karşılaştırılmasını gösterir. Türetilen ilk korelasyon 0.01-300°C aralığı için geçerlidir ve 0.01°C’da meydana gelen MMH ve MYH değerleri (sırasıyla) 4E-3 W/(m°C) ve %0.724’tür. İkinci korelasyonun MMH ve MYH değerleri (sırasıyla) 13E-3 W/(m°C) ve %3.162’dir ve 360°C değerine aittir.

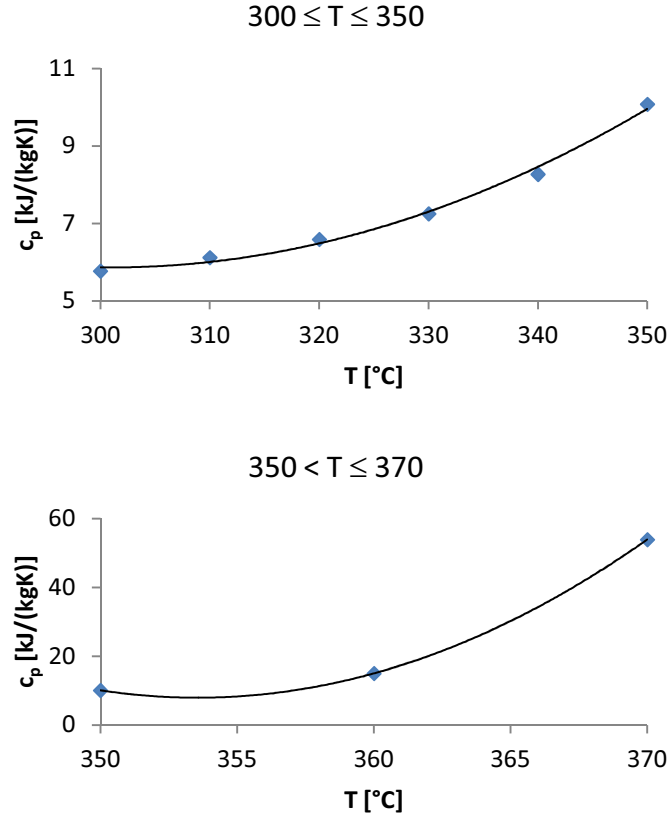
Dinamik viskozite için önerilen üç korelasyonun veri ile karşılaştırılması Şekil 4’te verilmiştir. Bu korelasyonların MMH değerleri (sırasıyla) 344E-7, 181E-7 ve 40E-7 Ns/m²; MYH değerleri ise (sırasıyla) %4.725, %5.013 ve %7.173’tür.



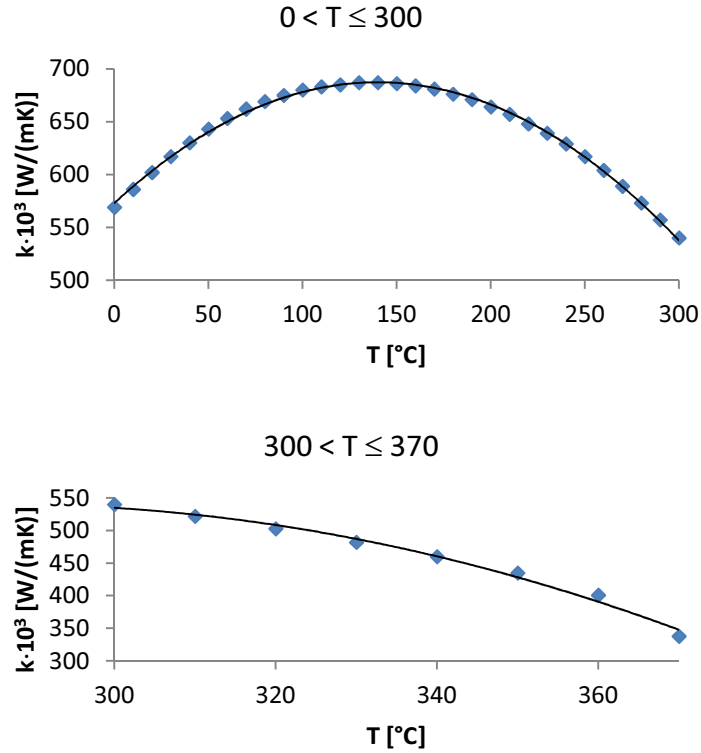
Şekil 1. Yoğunluk için türetilen korelasyonların veri ile karşılaştırılması (♦: veri, – korelasyon).



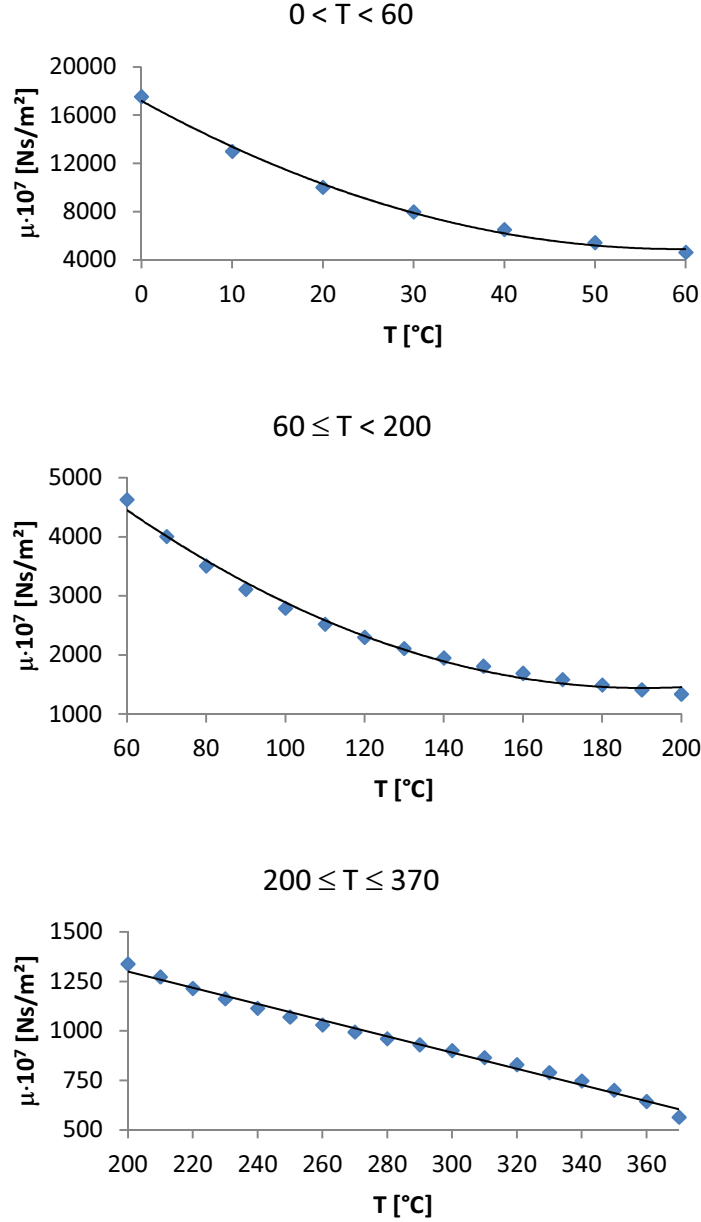
Şekil 2. Sabit basınçta özgül ısı için türetilen korelasyonların veri ile karşılaştırılması (♦: veri, – korelasyon)



Şekil 2. (Devam) Sabit basınçta özgül ısı için türetilen korelasyonların veri ile karşılaştırılması (♦: veri, – korelasyon).



Şekil 3. Isı iletim katsayısı için türetilen korelasyonların veri ile karşılaştırılması (♦: veri, – korelasyon).



Şekil 4. Dinamik viskozite için türetilen korelasyonların veri ile karşılaştırılması (♦: veri, – korelasyon).

4. Sonuç

Bu çalışmada, doymuş suyun 0.01-370°C sıcaklık aralığında yoğunluğunun, sabit basınçta özgül ısısının, ısı iletim katsayısının ve dinamik viskozitesinin; bilgisayar destekli hesaplama yazılımlarında kolaylıkla kullanılabilmesini sağlayacak basit korelasyonlar geliştirilmiştir. Korelasyonları kullanabilmek için yapılması gereken, hesaplama amacıyla kullanılan genel amaçlı matematik yazılımlarında veya geliştirilen özel amaçlı yazılımlarda, hesaplamanın yapılacağı satıra korelasyonları yazmaktır.

Seçilen dört termofiziksel özellik için önerilen 11 korelasyonun r değeri 0.99 civarındadır. MYH değerlerinin ise %0.252 ile %8.407 arasında olduğu görülmüştür.

Buna göre, BDH yazılımlarında kullanılmak için önerilen korelasyonlardan hesaplanan değerlerin literatürden alınan veri ile (kabul edilebilir bir hata sınırı içerisinde) uyumlu olduğu söylenebilir.

Burada verilen korelasyonlardan çalışılan sıcaklık için elde edilen değerler; ısı difüzyon katsayısı [$\alpha = k/(\rho c_p)$], kinematik viskozite [$\nu = \mu/\rho$] ve Prandtl sayısı [$Pr = c_p \mu/k$] hesabında da kullanılabilir. Böylece 0.01-370°C sıcaklık aralığında doymuş su için geliştirilen korelasyonlarla hesaplanabilecek toplam termofiziksel özellik sayısı yediye çıkacaktır.

Çalışmada elde edilen korelasyonlar, doymuş su için literatürde [11,12,14,15,18] verilenlerden daha basittir ve/veya daha geniş sıcaklık aralığı için geçerlidir. Bu korelasyonlar, doymuş suyun kullanıldığı (özellikle ısı ve kütle transferini içeren) pek çok prosesin tasarımı için yapılan BDH'lerde kolaylıkla kullanılabilir.

Semboller ve kısaltmalar

<i>BDH</i>	: Bilgisayar destekli hesaplama
c_p	: Sabit basınçta özgül ısı [$\text{kJ}/(\text{kg}^\circ\text{C})$]
k	: Isı iletim katsayısı [$\text{W}/(\text{m}^\circ\text{C})$]
<i>MMH</i>	: Maksimum mutlak hata
<i>MYH</i>	: Maksimum yüzde hata [%]
n	: Veri sayısı [-]
<i>Pr</i>	: Prandtl sayısı [-]
r	: Doğrusal korelasyon katsayısı [-]
$\{T_i\}$: Sıcaklık vektörü [$^\circ\text{C}$]
y_c	: Korelasyondan hesaplanan termofiziksel özellik değeri
y_d	: Termofiziksel özellik matrisinden alınan data
$[Y_{ij}]$: Termofiziksel özellik matrisi
α	: Isı difüzyon katsayısı [m^2/s]
μ	: Dinamik viskozite [Ns/m^2]
ν	: Kinematik viskozite [m^2/s]
ρ	: Yoğunluk [kg/m^3]

Kaynaklar

- [1] Eckert, E.R.G. ve Drake, M.R., **Analysis of Heat and Mass Transfer**, 777, McGraw-Hill, New York, (1972).
- [2] Rohsenow, W.M., Hartnett, J.P. ve Cho, Y.I., **Handbook of Heat Transfer (3rd Edition)**, 2.26-2.35, New York, (1988).
- [3] Raznjevic, K., **Handbook of Thermodynamic Tables (2nd Edition)**, Begell House, New York, (1995).
- [4] Incropera, F.P. ve Dewitt, D.P., **Isı ve Kütle Geçişinin Temelleri (4. Basımdan Çeviri)**, 914-915, Literatür, İstanbul, (2001).
- [5] Çengel, Y.A., **Heat and Mass Transfer – A Practical Approach (3rd Edition)**, 854-855, McGraw-Hill, Singapore, (2006).

- [6] Kothandaraman, C.P., **Fundamentals of Heat and Mass Transfer (Revised 3rd Edition)**, 709, New Age, New Delhi, (2006).
- [7] Wagner, W. ve Kretzschmar, H-J., **International Steam Tables (2nd Edition)**, Springer, Heidelberg, (2008).
- [8] Çengel, Y.A. ve Boles, M.A., **Termodinamik - Mühendislik Yaklaşımıyla (5. Basımdan Çeviri)**, 890-891, Güven Bilimsel, İzmir, (2008).
- [9] Lu, B.C.Y., Ruether, J.A. ve Chiu, C.H., Generalized Correlation of Saturated Liquid Densities, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 18 (3), 241–243, (1973).
- [10] George, S.K., Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 20 (1), 97–105, (1975).
- [11] Güneş, M., Su ve Havanın Bazı Termofiziksel Özellikleri İçin Korelasyonlar **Termodinamik**, 6 (67), 64-69, (1998).
- [12] Popiel, C.O. ve Wojtkowiak, J., Simple Formulas for Thermophysical Properties of Liquid Water for Heat Transfer Calculations (from 0°C to 150°C), **Heat Transfer Engineering**, 19 (3), 87-101, (1998).
- [13] Güneş, M., Correlations for Some Thermophysical Properties of Air, **Proceedings, 12th International Drying Symposium** (Noordwijkerhout-Netherlands), Paper no : 215, Elsevier, Amsterdam, (2000).
- [14] Wagner, W. and Pruß, A., The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 31(2), 387-535, (2002).
- [15] Patek, J., Hruby, J., Klomfar, J. ve Souckova, M., Reference correlations for thermophysical properties of liquid water at 0.1 MPa, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 3 (1), 21-29, (2009).
- [16] Mostafa H., Sharqawy, M.H., Lienhard V,J.H. ve Zubair, S.M., Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data, **Desalination and Water Treatment**, 16 (1-3), 354-380, (2010).
- [17] Li, C., Wu, X., Jia, W. and Sun, O., New correlations for water content of sweet and sour natural gases, **International Journal of Oil, Gas and Coal Technology**, 6(4), 392-407, (2013).
- [18] Daucik, K., Dooley, R.B., Release on the IAPWS formulation 2011 for the thermal conductivity of ordinary water substance, (2011). www.iapws.org/relguide/ThCond.html, (04.01.2018).
- [19] Triola, M.F., **Elementary Statistics (11th Edition)**, 520, Addison-Wesley, Boston, (2012).

Hydration properties of boron modified active belite cement concrete

Abdulkadir Cüneyt AYDIN^{1*}, Abdulkadir KAN², İlker FAYETORBAY¹, Ali ÖZ¹

¹ Department of Civil Engineering, Atatürk University, Erzurum, Turkey

² Department of Construction, Erzurum Vocational School, Atatürk University, Erzurum, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 25.05.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.06.2018

Abstract

In this study, hydration heat and speed of Boron Modified Active Belite (BAB) cement concretes were determined using by semi-adiabatic method. After the development of the theory and analysis of the BAB cement concrete production, the current work includes analyzes of hydration heat in BAB cement concrete. The same experiments were repeated in 6 different cement types including BAB cement, and their hydration properties were determined. For samples hydration heat-time and hydration velocity-time graphs for all types of cement were prepared comparatively. Additionally in order to determine the strength properties of hydration relations, Schmidt hammer, unit weight, compressive strength tests are applied to samples and the test results are interpreted with the help of graphs. As a result, hydration properties of steam cured and non-steam cured boron modified active belite cement concrete were comparatively analyzed and heat of hydration of BAB cementitious mortar samples were found significantly lower than other types of cement. As the cause of this situation is the lack of Alite (C₃S) phase and low C₃A (Belit) content of boron modified active belite cement.

Keywords: Boron, belite, hydration, curing, cement, concrete.

* Abdulkadir Cüneyt AYDIN, acaydin@atauni.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6696-4297>

Abdulkadir KAN, akan@atauni.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2270-4589>

İlker FAYETORBAY, ilkerorbay@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3287-6395>

Ali ÖZ, alioz@atauni.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6590-3775>

Borlu aktif belit çimentolu betonun hidrasyon özellikleri

Özet

Bu çalışmada, Borlu Aktif Belit (BAB) çimentolu betonların hidrasyon ısıları ve hızları yarı adyabatik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. BAB çimentolu beton üretimi teori ve analizinin geliştirilmesinden sonra, BAB çimentolu betonun hidrasyon ısı analiz edilmiştir. BAB çimentosuyla beraber 6 farklı çimento tipi üzerinde de aynı deneyler tekrarlanmış ve hidrasyon özellikleri belirlenmiştir. Çimento tiplerine ait hidrasyon ısı-zaman, hidrasyon hızı-zaman grafikleri bütün çimento tipleri için karşılaştırmalı olarak hazırlanmıştır. Ayrıca hidrasyon özellikleriyle dayanım ilişkilerini belirleyebilmek amacıyla ısı işlem görmüş ve görmemiş 3 farklı çimento tipindeki betonlara; basınç dayanımı, Schmidt çekici, birim ağırlık gibi çeşitli deneyler uygulanmış ve deney sonuçları grafikler yardımıyla yorumlanmıştır. Sonuç olarak BAB çimentolu ısı işlem görmüş ve görmemiş betonların hidrasyon özellikleri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiş olup BAB çimentolu harç numunelerinin hidrasyon ısılarının diğer çimento tiplerinden oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni olarak, borlu aktif belit çimentosundaki Alit (C_3S) fazının olmayışı ve (C_3A) Belit içeriğinin düşük olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bor, belit, hidrasyon, küre, çimento, beton.

1. Introduction

A new type of cement was produced in Turkey, and named as Boron Active Belite (BAB) cement. BAB cement is a byproduct of Boron ore, and it's some trial properties indicated very encouraging technical characteristics. The main purpose of this cement production process was to minimize heat of hydration while cement mixed with water. As a result of hydration process, many times durability-related problems may occur. Especially, the concrete industry tries to control the heat evaluation of cement while mixing, placing and also at the curing period. Thus, anyone in concrete and/or cement industry has to take into consideration not only the cement hydration process, but also the curing process and period. Due to potential of cement based composites wide usage, all over the world, concrete manufacturers are very interested in that type of cement and its effect on the concrete properties [1-11].

Concrete consists of natural sand, gravel and crushed rock or other artificial aggregates, bound together by a hardened paste of cement and water. It has been seen that concrete has been shrinkage as it is in many construction materials with increasing temperature. This has the greatest prospect for massive concrete structures where the initial temperature of the hydration can cause high temperature gradients and cracks in the restraint zones that cause thermal stresses. As a result of the chemical reaction between the cement and the water, hydration of the cement occurs. Hydration is a chemical reaction in which the main compounds in the cement form chemical bonds (C_4AF , C_3A , C_3S and C_2S) with water molecules, resulting in hydrates or hydration products. When the PC reacts with water, the heat becomes clear. This heat is known as the hydration heat as a result of the exothermic chemical reaction between the cement and water. As a result, the heat released increases the temperature of the concrete. Hydration heat has been observed to increase up to temperatures of 55 ° C in mixtures containing high

cement. In other words, concrete and cement paste show shrinkage and settlement during the hydration process. Speed of gaining bonding nature and amount of cement paste depend on how much hydration is formed between cement and water [1-8].

Colleparidi et al. [6], have performed the work related with determining the effect of the main component in the control of cement hydration, it is found that substitution of natural pozzolan reduces hydration rate of C_3A main component. C_3A is about 10.5% of cement under normal conditions. C_3A causes the first set to release high hydration heat, and is more prone to volume changes causing cracking. In addition, with the increase in C_3S content, the permitted limits increase the hydration temperature of the water and the solubility of the cement in the water [1].

In this study, Plowman [7], has detected that natural pozzolan reduces hydration rate of C_3A . Moreover Demirboğa et al [8], revealed that fly ash (FA) and blast furnace slag (BFS), which are used as mineral additives and replaced with cement, improve the mechanical properties of concrete, decrease the hydration heat, and the alkali aggregate reactivity and permeability of concrete. Examination of setting and hardening processes of cement is determined by various methods. Two European standards are present within many different methods that heat of hydration of cement could be determined. The first method is solution method. According to EN 196-8 [9], this European Standard is defined as the method of determining the hydration temperature of cement through solution calorimetry. The heat of hydration is expressed in joules per gram of cement anhydrous and definite time hydrated samples of cement are dissolved in acid mixture and the heat of hydration of cement is determined by the difference between the heats they release. The second is semi-adiabatic method. This method is applied according to EN 196-9, the paste prepared with cement sample, standard sand and water is placed in semi-adiabatic calorimeter and heat of hydration is started to be measured from that moment on. Temperature versus time and correspondingly heat of hydration profile are obtained with the data collected in calorimeter [10].

According to the Yeşilmen and Gündüz [11]., BAB cement offers the advantage of high durability, low heat of hydration, and improved long term strength along with reduced energy and emissions during its production process compared to conventional cement. The production of BAB cement is yet to be continued in industrial scale. Present paper, also compares some of the hydration properties of conventional and BAB cements, including their effect on the compressive strength according to curing types and Schmidt hardness.

2. Materials and methods

Crushed aggregate is used in preparation of concrete mixtures. Aggregate sizes are taken as 0–2, 2–8 and 8-16 mm. Specific gravity of aggregates are 2.71, 2.59 and 2.65 respectively. The quality of the concrete depends on the aggregate used, expressed in terms of aggregate specific gravity (SG) or specific gravity factor (SGF). The SGF, the ratio of the weight of aggregates, including all moisture, as introduced into the mixer to the effective volume displaced by the aggregates [12]. Aggregate is washed before using. Then, water-saturated aggregate in a ventilated oven at 105 °C for not less than 24 h and two successive weightings at intervals of 2 hours show an increase of loss not greater than 0.2% of the last previously determined weight of the aggregate size.

Besides, standard sand with a size of 0.8-2.00 mm in (1350±5) g plastic bags, having the characteristics determined in TS EN-196-1 standards [13] is used in formation of reference concrete sample and for Strength Test of cement. Many adiabatic calorimeters use water, air and oil circulation around the sample to maintain the temperature of the sample [14]. For this purpose, thin machine oil is used in this research. Oil is filled into the thermometer pocket by the help of syringe. By the oil placed in the thermometer pocket experiment, thermal touch is fully provided between the sample and the thermometer.

Standard calorimeter, which a section of it is demonstrated in Figure 1, is used in the experiments. In Figure 2, network system where the measurements are recorded is shown. While one of the calorimeters displayed in Figure 2 records heat changes of concrete sample, the second one performed the measurements of the reference concrete sample.

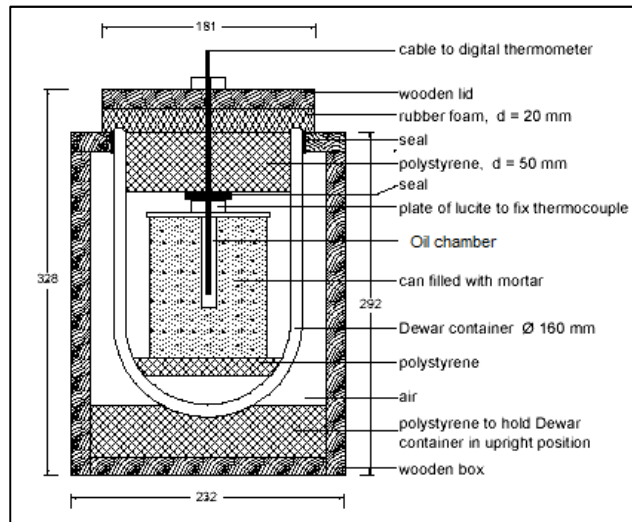


Figure 1. Longitudinal section of the standard calorimetry.



Figure 2. Calorimeters and the networking system.

In this study, hydration temperature of cements is determined by using semi-adiabatic calorimetry methods. As described, TS 196-9 [15] standard, which is also known as the Langavant method, which is a method of measuring the hydration temperature of cements by means of semi-adiabatic calorimetry. The purpose of the test is to measure the continuous cement hydration heat during the first few days. The measured hydration temperature is defined in terms of joules per gram of cement.

Besides, the hydration temperature of the cement is generally determined according to the ASTM C 186 [16] standard test method for the hydration temperature of the hydraulic cement. For both European standards about heat of hydration, one standard have citation to other and it is declared that 41 hour heat of hydration determined by TS EN 196-9 [15] is well correlated with 7 day heat of hydration determined by TS EN 196-8 [9].

When results obtained in 41 hours by semi adiabatic method is compared with results obtained in 7 days by solution method, a very well correlation is seen between these two methods [15]. Accordingly, 41 hour data is taken as the basis in our experiments.

In Figure 3, atmospheric steam cure machine where concrete samples are cured is seen.



Figure 3. Atmospheric steam curing machine (steam chamber).

In this study, five different cement types are used along with BAB cement to compare the heat of hydration of BAB cement with the heat of hydration of other cements. These cements are as the following:

- 1-CEM II B-M (P-LL) 32.5 R,
- 2-CEM I 42.5-R,
- 3-CEM II A-M (P-LL) 42.5 R,
- 4-CEM II B-M (P-LL) 42.5 N,
- 5-CEM I 52.5 R (Super White Portland Cement)

Besides, for determining hydration – strength relation, compressive strength, Schmidt hammer strength and unit weight values of concretes made of CEM II B-M (P-LL)32.5 R, CEM I 42.5-R and BAB cement, and which atmospheric steam cure and water cure are applied are examined. Chemical properties of these cements are given in Table 1. The mechanical, physical and chemical properties of the BAB Cement used in this study are summarized in Table 2.

Table 1. Chemical properties of the cement type.

Type of cement	Chemical compound (%)									Specific gravity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Finenes (%)	
CEM II B-M (P-LL) 32,5 R	18.73	4.84	3.12	55.28	2.10	2.48	0.15	0.70	10.34	2.93
CEM II B-M (P-LL) 42,5 N	18.08	4.68	3.05	59.05	2.09	2.69	0.11	0.67	9.41	2.98
CEM II A-M (P-LL) 42.5 R	18.09	4.69	3.07	60.85	2.26	2.66	0.20	0.68	7.76	3.04
CEM I 42.5 R	18.11	4.60	2.96	64.49	2.34	2.95	0.13	0.66	8.03	3.13
CEM I 52.5 R	21.60	4.05	0.26	66.70	1.30	3.30	0.30	0.35		

PCC= Portland Compose Cement

NPC=Normal Portland Cement

LL : Lime

P= Natural Pozzolan

R= Rapid ,N= Normal, L=Low Hardening Cement

Table 2. Properties of BAB cement.

Elements	Amount of % (< requirement by mass %)
Silicon dioxide (SiO ₂)	19.1
Aluminum dioxide (Al ₂ O ₃)	4.68
Ferric oxide (Fe ₂ O ₃)	3.42
Calcium oxide (CaO)	57.1
Magnesium oxide (MgO)	1.32<5
Chloride (Cl-)	% 0.001<0.1
Sulfur trioxide (SO ₃)	2.68<3.5
Loss on ignition	3.82<5
Insoluble residue	0.70<5
Equivalent alkanies	0.86
Boric oxide (B ₂ O ₃)	3.00
Clinker	86.1
Gypsum	4.85

For determining heat of hydration –strength relation of the samples, 10x20 cm cylinder concrete samples with properties shown in Table 3 are prepared for steam and water cure. For water cure, they are filled with water, made lime saturated and the temperature of it is provided to be 23±2°C before samples are placed in curing pool. Samples in water cure are removed from the curing pool at the end of the 28th day. Required experiments are performed after waiting for 24 hours at normal room temperature.

Table 3. Specification of hydration heat-compressive strength relationship concretes.

Curing type	Type of cement	Slump (mm)	W/C	Adjusted W/C	Fresh Unit Weight (kg/dm ³)
For Steam Cure	CEM I 42.5 R	15	0.57	0.52	2.393
	CEM II B-M (P-LL) 32.5 R			0.51	2.388
	BAB			0.49	2.360
For Water Cure	CEM I 42,5 R	15	0.57	0.52	2.396
	CEM II B-M (P-LL) 32.5 R			0.57	2.364
	BAB			0.50	2.365

Samples prepared to explore effect of steam cure to strength are exposed to totally 2190-minute steam cure. Weight, length and diameter measuring of samples are made after resting for 24 hours following steam cure. 28-day samples are subjected to axial pressure test following Schmidt hammer test. Results of the obtained strength are given in Table 4.

Table 4. Schmidt hardness and compressive strength values of different types of cement concrete exposed to atmospheric steam curing and water curing.

Type of curing	Type cement	Mean Schmidt hardness	Mean compressive strength (MPa)
Atmospheric steam curing	CEM I 42.5 R	22.13	32.48
	CEM II B-M (P-LL) 32.5 R	20.60	17.42
	BAB	17.83	16.73
Water curing (7 days)	CEM I 42.5 R	21.80	36.90
	CEM II B-M (P-LL) 32.5 R	14.80	27.13
	BAB	15.47	25.63
Water curing (28 days)	CEM I 42.5 R	29.07	49.17
	CEM II B-M (P-LL) 32.5 R	19.97	36.68
	BAB	21.50	35.64

Semi adiabatic method is based on determining the amount of heat propagation according to temperature rise starting with replacing fresh concrete sample to one calorimeter. At the given time point, heat of hydration of cement in the sample is equal to the total amount of heat accumulated in calorimeter all through the experiment process and the heat loss spread in the atmosphere in the medium. Temperature increase of mortar is compared with the temperature of an inert sample at one reference calorimeter. Temperature increase primarily depends on the characteristics of cement and is normally between 10 K and 50 K. The homogenously mixed concrete sample is placed into the adiabatic calorimetry after about 30 minutes of water being added to the cement. Although the semi-adiabatic calorimetry method is a widely used test method, there is no standard test method for semi-adiabatic calorimetry. [14].

According to TS EN 196-8, total heat of hydration of BAB cement should not be over the value of 70 cal/g at the end of the 28th day or when determined by isothermal conduction calorimeter method at the end of the 28th day [9,18-21].

3. Results and discussion

In Table 3, wet unit weight values of concretes cured in atmospheric steam and water, and made of different cements to examine heat of hydration- compressive strength relation are given. Slump values and W/C rates of these concretes are fixed at 15 mm and 0.57 respectively. It is seen that there aren't significant differences between unit weights.

The following results are obtained in the research on effects of concretes made of CEM I 42.5 R, CEM II B-M (P-LL) 32.5 R, BAB cement to water and steam cure strength: In Table 4 and Figure 4, Schmidt hardness and compressive strength values of concretes with different cements exposed to atmospheric steam cure and water cure are given.

Compressive strengths of concretes cured in water for 28 day is found higher compared to concretes cured with steam. However, strength of concrete samples cured with steam reaches to 47% to 66% of 28-day strength in such a short period of 36.5 hours. This strength rate provided by steam cure cannot be ignored in constructions in which time is very valuable.

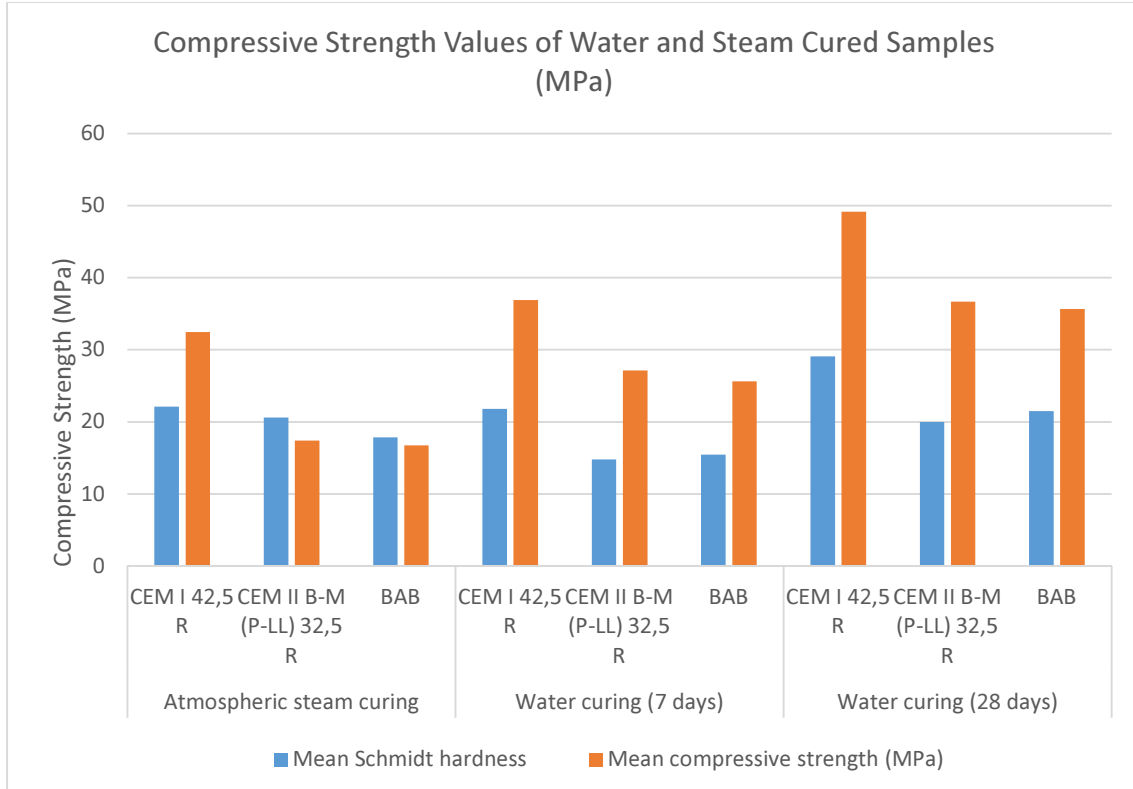


Figure 4. Compressive strength values of water and steam cured samples (mpa).

As is seen in Figure 4, the highest compressive strength is performed in concrete samples poured with CEM I 42.5 R cement. The least difference is seen in samples poured with CEM II 32,5 R cement. Compressive strengths of BAB cement concretes were lower compared to concretes with other type cements, and a linear correlation could not be found.

The structure and fineness of the cement are common methods in which the hydration temperature of any concrete mixture is estimated. Total heat energies released in time in hydration process are compared at the end of the hydration tests of five different cement types along with BAB cement. Besides, rate and development process of hydration are analyzed according to time factor over Heat Amounts expanded in Unit of Time.

In Figure 5, hourly hydration readings taken from calorimeter for six types of cement are given. Hydration readings are taken at every 1 minute by Sirius Program. Graphics are drawn by the help of these data. CEM I 52.5 R cement is known to have an adiabatic temperature increase of about 39.4 ° C.

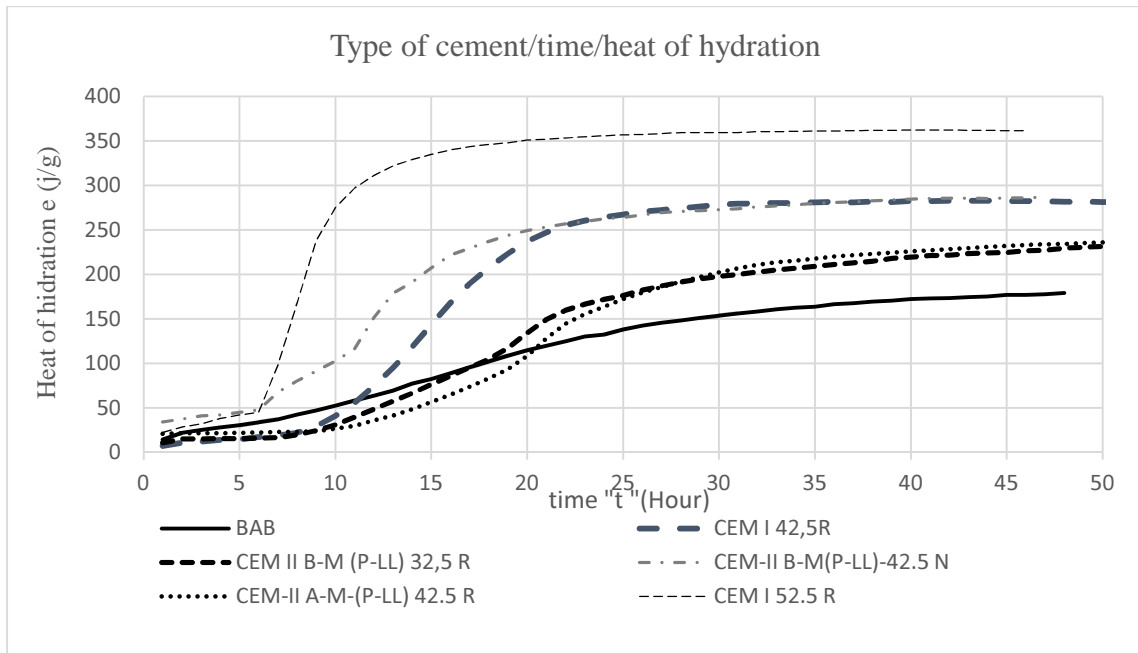


Figure 5. Effects of cement type on semi adiabatic temperature.

The semi-adiabatic curve of a material tested is usually lower than the curve obtained from an adiabatic test. This heat loss is measured in the calculation of the heat flow under adiabatic conditions, and the calculation takes place. Semi-adiabatic calorimetry test methods are generally suitable for mortar, concrete and paste samples [17].

It is determined that heat of hydration of BAB cement is much lower than other cements. (Figure 5) Findings obtained show that BAB cement is an ideal material in buildings which low hydration temperature cements as specifically mass concrete are required to be used.

4. Conclusions

As a result of the experiments conducted, it is seen that there is a parallelism between 36.5 hour atmospheric cure values and hydration values and in cement types with high heat of hydration, compressive strength values are also found high. Although it is thought that this situation is depending on the fineness, oxide composition in chemical composition of cement, it should also be considered that it might change depending on many other variables.

BAB cement's feature of having very low heat of hydration shall create advantages in controlling more easily the cracks which may occur by temperatures, producing high fluidity concrete with high strength and controlling temperature increase.

A significant decline is seen in total temperature and speed of hydration due to failure in formation of alite (C_3S) phase which has a great importance in hydration due to the existence of B_2O_3 in BAB cement and having a low rate of C_3A phase, and this situation brings great advantages in total hydration temperature and processes as mentioned above.

Low heat of hydration helps the occurrence of chemical reactions in warm weathers as well as having contribution in formation of setting, hardening and strength gaining

stages in normal periods. On the other hand, in concreting works made with low hydration temperature BAB cement in cold weathers, it may be necessary to use setting accelerator and water reducer chemical additives along with it.

It is an advantage in BAB cement that as it requires less water for hydration than Portland cement, it is easier to adjust the low water/cement ratio. Moreover, thanks to low hydration temperature, shrinkage cracks are minimized and therefore, increase of permeability by shrinkage cracks is prevented.

References

- [1] Duggal, S.K., **Building materials**, Third edition, New age international limited, publishers, New Delhi, (2008).
- [2] Jackson, N., Dhir, K.R., **Civil engineering materials**. P. Mc. Millan, (235) 534, Newyork, USA, (1996).
- [3] Kurt, M, Kotan, T., Gül, M.S., Gül, R., Aydin, A.C., The effect of blast furnace slag to self-compactability of pumice aggregate lightweight concrete, **SADHANA Academy Proceedings in Engineering Sciences**, 41(2), 253-264, (2016).
- [4] Portland Cement Association, Portland cement, Concrete, and Heat of Hydration, **Concrete Technology Today**, 18(2), (1997).
- [5] Burg, R.G., Ost, B.W., **Engineering properties of commercially available high strength concrete**, RD104, PCA, Skokie, Illinois, (1994).
- [6] Collepardi, M., Baldini, G., Pauri, M., Corradi, M., The effect of pozzolanas on the C3S hydration, **Cement and Concrete Research**, 8(6), 741-751, (1978).
- [7] Plowman C., The influence of pulverised fuel ash o the hydration reactions of calcium aluminates”, proceedings of symposium on the effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, **Materials Research Society**, 10, (1981).
- [8] Demirboga, R., Türkmen, İ. ve Karakoç, M.B., Relationship between ultrasonic velocity and compressive strength for high-volume mineral-admixed concrete. **Cement and Concrete Research**, 34, 2329–2336, (2004)
- [9] TS EN 196-8, Methods of testing cement - Part 8: Heat of hydration - solution method, **Turkish Standard**,(2011)
- [10] Cement and concrete world, TS EN 196-9, Determination of hydration heat with half-adiabatic method, **Türkiye Çimento Mühtahsisler Birliği (Cement and Concrete World)**, 17(94), (2012)
- [11] Yeşilmen, S., Gürbüz, A., Evaluation of boron ore in cement production, **Materials and Manufacturing Processes**, 27(11), 1245-1250, (2012)
- [12] Demirboğa, R., Kan, A., Design of specific gravity factor of artificial lightweight aggregate, **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, 20, 139-144, (2013)
- [13] TS EN 196-1, Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. **Turkish Standard**, (2009)
- [14] Poole, J.L., Riding, K.A., Folliard, K.J., Juenger, and Schindler, A.K. **ACI**, SP-241 Concrete Heat Development: Monitoring, Prediction & Management, Preface 5, Hydration Study of Cementitious Materials using Semi-Adiabatic Calorimetry, Editors: Kejin Wang & Anton K. Schindler, (2007)
- [15] TS EN 196-9, Methods of testing cement - Part 9: Heat of hydration - Semi-adiabatic method, **Turkish Standard**, (2011)

- [16] ASTM C 186, Heat of hydration of hydraulic cement. **Annual Book of ASTM Standards**, Vol 04.01., ASTM International, West Conshohoken, PA, (2006)
- [17] Wang, K., Ge, Z. Grove, J . Ruiz, J. M., Rasmussen, R., Ferragut, T., Developing a simple and rapid test for monitoring the heat evolution of concrete mixtures for both laboratory and field applications, **National Concrete Pavement Technology Center**, Phase II Report, (2007)
- [18] TS EN 13353, **Turkish Standard**, Boron modified active belite cement – Definitions, composition, specifications and conformity criteria. TSE Ankara, (2008)
- [19] Kurt M, Gül, M.S., Gül, R., Aydin, A.C., Kotan, T., The effect of pumice powder on the self-compactability of pumice aggregate lightweight concrete, , **Construction and Building Materials**, 103, 36–46, (2016)
- [20] Aydin, A.C., Oz, A., Polat, R., Mindivan, H., Effects of the different atmospheric steam curing processes on the properties of self-compacting-concrete containing microsilica, **SADHANA Academy Proceedings in Engineering Sciences**, 40(4), 1361–1371, (2015)
- [21] Kurt, M, Aydin, A.C., Gül, M.S., Gül, R., Kotan, T., The effect of fly ash to self-compactability of pumice aggregate lightweight concrete, **SADHANA Academy Proceedings in Engineering Sciences**, 40(4), 1343–1359, (2015)

Gri kurt optimizasyon algoritması ile iki boyutlu dizilim yazılımının geliştirilmesi

Fatih Ahmet ŞENEL*, Asım Sinan YÜKSEL, Fatih GÖKÇE, Tuncay YİĞİT

Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Isparta

Geliş Tarihi (Received Date): 08.12.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.04.2018

Özet

Bu çalışmada iki boyutlu düzensiz şekillere sahip deri ayakkabı kalıplarının, yine düzensiz şekle sahip doğal deri materyali üzerine en az fire verecek şekilde dizilmesini gerçekleştiren bir yazılım geliştirilmiştir. Geliştirilen yazılım hem otomatik dizilim işlemini hem de el ile dizilim işlemini yapabilecek düzeydedir. Otomatik dizilim işlemi, literatürde son yıllarda popüler olan Gri Kurt Optimizasyonu algoritması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. El ile dizilim işlemi ise, kullanıcıların bilgisayarın faresini kolaylıkla kullanabilecekleri şekilde tasarlanmıştır. Yazılım, Microsoft Visual Studio 2010 ortamında C# programlama dili ile geliştirilmiştir. Sonuçta hem el ile hem de otomatik olarak dizilim işlemlerinin başarılı bir şekilde yapılabilirdiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Gri kurt optimizasyonu, optimizasyon, iki boyutlu dizilim.

Development of two-dimensional nesting software with grey wolf optimizer algorithm

Abstract

In this study, a software tool which performs the nesting of leather shoe patterns with two-dimensional irregular shapes on natural leather material with irregular shape with minimum wastage has been developed. The software tool is capable of performing both automatic and manual nesting. Automatic nesting process has been performed using the Grey Wolf Optimizer algorithm, which has been popular in the literature in recent years. Manual nesting is designed to be easy to use with the computer mouse. The

* Fatih Ahmet ŞENEL, fatihsenel@sdu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1918-7277>
Asım Sinan YÜKSEL, asimyuksel@sdu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1986-5269>
Fatih GÖKÇE, fatihgokce@sdu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7935-7982>
Tuncay YİĞİT, tuncayyigit@sdu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7397-7224>

software was developed with the C# programming language in the Microsoft Visual Studio 2010 environment. As a result, it has been seen that both manual and automatic nesting operations can be accomplished successfully.

Keywords: *Grey wolf optimizer, optimization, 2D nesting.*

1. Giriş

Günümüzde teknolojik gelişmelerle birlikte üretim yapan firmalar arasındaki rekabetler günden güne artmaya devam etmektedir. Firmalar, üretimini yaptıkları ürünlerin satış fiyatlarını rekabetten dolayı olabildiğince düşük tutmak zorunda kalmaktadırlar. Dolayısıyla, firmaların kârlarını yüksek tutabilmek için ürün maliyetlerini de olabildiğince minimum seviyede tutmaya çalışmaları kaçınılmaz olmuştur. Günümüzde, ürün maliyetlerini düşürmenin en kolay yolu teknolojiyi üretime dâhil etmektir. Teknolojinin sağladığı otomasyon sistemleri ve yazılımlar sayesinde firmalar, insan gücü yerine çalıştıkça yorulmayan, dikkati dağılmayan, her durumda en iyi sonuçları üretebilen sistemler kullanmaktadır.

Ülkemizde birçok alanda üretim yapan firmalar mevcuttur. Bu alanlardan bir tanesi de deri ayakkabı üreten firmalardır. Ülkemizde büyükbaş hayvancılığı yaygın olarak yapılmaktadır. Dolayısıyla dericilik sektörü de gelişmiş bulunmaktadır. Deri materyal kullanılarak birçok alanda üretim yapılmaktadır. Bunların başında; ayakkabı, çanta, tekstil, mobilya vb. gibi sektörler yer almaktadır. Deri ayakkabı üretimi ise deri materyalin kullanıldığı sektörlerin başındadır. Doğal deri materyalin geri dönüşümü olmadığından dolayı, üretim sırasında çok dikkatli kullanılması gerekmektedir. Yapılan yanlışlıklar, dikkatsizlikler firmaya maliyet olarak geriye dönmektedir. Satış fiyatlarındaki rekabet kaynaklı düşük fiyatlar, maliyeti minimize etmeye zorlarken, üretim sırasındaki gereksiz maliyetler firmaları zora düşürmektedir.

Deri ayakkabı üretiminde öncelikle, üretilecek olan ayakkabı modelleri tasarlanır. Her ayakkabı, bir ya da daha fazla parça deri kalıptan meydana gelir. İşlenerek ayakkabı üretimine hazır hale getirilen deri materyalden, istenilen kalıpların kesilerek çıkarılması işlemi, deri ayakkabı sektöründeki en önemli aşamalardan birisidir. Çünkü bu aşamada yapılan yanlışlıklar, dikkatsizlikler ekstra maliyet olarak karşımıza çıkmaktadır. Deri ayakkabı üreten firmalar, kalıpların kesilmesi sürecinde, çalışanları arasındaki en tecrübeli kişileri görevlendirmektedirler. Ülkemizde birçok deri ayakkabı üreten firmalar, Press adı verilen makineler kullanarak kalıpları kesmektedirler. Tecrübeli bir çalışan, Press makinesinin tablasına serdiği deri materyal üzerine, en uygun yer olarak düşündüğü kesim kalıbını yerleştirerek makine baskısıyla kalıbı keserek çıkarmaktadır. Fakat bu yöntem, kişilerin tecrübesi, yorgunluk durumu, hızı gibi etkenlerden oldukça etkilenmektedir. Çalışanların dikkatsizlikleri veya yorgunlukları gibi etkenler, deri materyalden gereksiz firelerin verilmesine neden olabilmektedir. Bu gibi dezavantajları ortadan kaldırmak, özellikle büyük ölçekli üretim yapan firmalar için kaçınılmaz hale gelmiştir. Bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırmanın en az maliyetli olduğu durum, teknolojinin yani yazılımların bu sürece dâhil edilmesi ile elde edilebilir.

Bu çalışmada, iki boyutlu düzensiz şekillere sahip deri materyallerden, yine iki boyutlu düzensiz şekillere sahip deri ayakkabı kalıplarının en az fire verecek şekilde, otomatik olarak ve gerektiğinde el ile dizilebildiği bir yazılım aracı geliştirilmiştir. En az fire

verecek şekilde dizilim işlemi farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Sezgi ötesi optimizasyon yöntemi olan Gri Kurt Optimizasyonu (GKO) algoritması kullanılarak otomatik dizilim işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Gomes ve Oliveira düzensiz şekilli kalıpları, sabit genişlikli ve sonsuz uzunluklu bir materyal üzerine, materyal uzunluğu minimum olacak şekilde dizebilen bir çalışma yapmışlardır. Literatürde sıklıkla kullanılan No-Fit Polygon (NFP) tekniği kullanılmış ve kalıplar ikişerli olarak en uygun gruplara ayrılmıştır. Uygunluklarına bakılırken, kalıpların minimum düzensiz şekil oluşturacakları ve doluluk oranının maksimum olacağı durumlar dikkate alınmıştır [1]. Gomes ve Oliveira [2] çalışmalarında ise, NFP ve Tavlama Benzetimi (TB) algoritmalarını birlikte kullanarak aynı problemi çözmüşlerdir. Yuping ve arkadaşları TB yöntemini kullanarak deri materyal üzerine kesim kalıplarını en iyi şekilde yerleştirmeyi amaçlayan bir çalışma yapmışlardır. Gerekli durumlarda TB soğutma adımını tekrarlayarak daha uygun dizilimler elde etmişlerdir [3]. Akbulut yaptığı tez çalışmasında düzensiz şekillere sahip kalıpları dikdörtgen şekilli materyal üzerine en az fire verecek şekilde dizme işlemini gerçekleştirmiştir. Yöntem olarak kendi geliştirdiği Kenar Yaslama yöntemini kullanmıştır [4]. Elkeran [5], Cuckoo Search algoritması ile Timmerman [6], Diferansiyel Gelişim algoritması ile düzensiz şekilli kalıpları düzenli şekle sahip materyal üzerine dizmeyi amaçlamıştır. Domoviç ve arkadaşları [7], aynı problemi, Rasgele Arama, Greedy Algoritması ve Genetik Algoritma (GA) kullanarak çözmüşlerdir. Buraya kadar anlatılan çalışmalarda, sadece problemin çözümüne odaklanılmış ve herhangi bir kullanıcı arayüzü tasarlanmamıştır.

Lee ve arkadaşları, kendi geliştirdikleri bir yöntem ile düzensiz şekilli kalıpları yine düzensiz şekilli materyaller üzerine dizmeyi amaçlamışlardır. Test işlemlerini gerçekleştirmek için C++ programlama dili ile bir yazılım aracı geliştirilmiştir [8]. Bayır yaptığı tez çalışmasında düzenli şekle sahip materyal kullanarak GA optimizasyonu ile düzensiz şekilli kalıpları en iyi şekilde dizmeyi amaçlamıştır. C# programlama dili kullanılarak, problemi çözen bir yazılım aracı geliştirilmiştir [9].

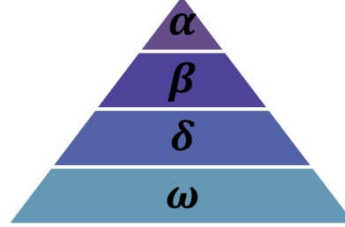
Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, düzensiz şekle sahip materyaller kullanılmıştır. Ayrıca yukarıda bahsedilen yazılım araçları gerektiğinde el ile dizilime imkân sağlayabilecek bir özellikte değildir. Geliştirdiğimiz yazılım aracı ise kullanıcıların kolaylıkla kullanabileceği şekilde hem el ile hem otomatik olarak dizilim işlemine imkân sağlamaktadır.

Çalışmanın ikinci bölümünde GKO algoritması ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Üçüncü bölümde geliştirilen yazılım aracı tanıtılmış, dördüncü bölümde yazılımın test sonuçlarına yer verilmiştir. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar açıklanmıştır.

2. Gri kurt optimizasyonu algoritması

Gri Kurt Optimizasyonu (GKO) algoritması, gri kurtların doğadaki yaşam ve avlanma stratejilerinden esinlenilerek geliştirilmiş bir meta sezgisel optimizasyon algoritmasıdır [10]–[12]. Gri kurtların sürü yapılarında en üstte alfa kurtların yer aldığı ve sırasıyla beta, delta ve omega kurtların sıralandığı bir zincir bulunmaktadır (Şekil 1).

Alfa kurtlar, zincir yapısından görüldüğü üzere, en baskın ve sürüye hakim kurtları temsil etmektedir. Beta kurtlar, alfa kurtların yardımcılığı görevini üstlenirler ve alfa kurtlar ile diğer kurtlar arasındaki iletişim ağını yürütürler. Omega kurtlar, alfa kurtlar tarafından seçilen ve en alt seviyede bulunan kurtlardır. Avlanma esnasında en son beslenme sırası gelen kurtlardır. Alfa, beta veya omega kurtlar sınıfına dahil olmayan kurtlar delta kurtlar olarak adlandırılır. Delta kurtlar, omega kurtlardan baskın olarak alfa ve beta kurtlar tarafından seçilmektedir [13].



Şekil 1. GKO algoritması hiyerarşi zinciri [10].

2.1. Avlanma

Gri kurtlar üç aşamada avlanırlar. Bunlar;

- İzleme, takip ve ava yaklaşma
- Avı çevreleme ve av yorulup duruncaya kadar avı hareket ettirme
- Ava saldırma

GKO algoritmasında alfa kurtlar en iyi çözümü ifade etmektedir. Beta ve delta kurtlar ise sırasıyla ikinci ve üçüncü en iyi çözümleri ifade etmektedirler. Son olarak omega kurtlar da aday çözümleri temsil etmektedirler.

$$D = |C * X_p(t) - X(t)| \quad (1)$$

$$(t + 1) = X_p(t) - A * D \quad (2)$$

GKO algoritmasında Denklem 1 ve 2, avın çevrenmesini ifade etmekte kullanılan denklemlerdir. t anlık iterasyon sayısını, X_p avın konumunu, X bir gri kurdun konum vektörünü tutmaktadır. A ve C vektör katsayılarını ifade etmektedirler ve Denklem 3 ve 4'te gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$A = a * (2 * r_1 - 1) \quad (3)$$

$$C = 2 * r_2 \quad (4)$$

Burada, r_1 ve r_2 $[0,1]$ arasında rasgele sayıyı, a ise 2'den 0'a doğru iterasyon ilerledikçe doğrusal olarak azalan katsayıyı ifade etmektedir.

2.2. Arama

GKO'da, arama işlemi rasgele olarak başlar. Daha sonra maliyet fonksiyonuna göre her bir kurdun uygunluk değeri hesaplanır. En iyi uygunluk değerini veren ilk üç konum, sırasıyla, alfa, beta ve delta kurtlar olarak temsil edilir. Avlanma işlemi alfa kurt

tarafından koordine edilir ve gerektiğinde beta ve delta kurtlar da katılabilir. Alfa, beta ve delta kurtların pozisyonları, Denklem 5, 6 ve 7'de gösterildiği gibi güncellenmektedir.

$$\begin{aligned} D_\alpha &= |C_1 * X_\alpha - X(t)| \\ D_\beta &= |C_2 * X_\beta - X(t)| \\ D_\delta &= |C_3 * X_\delta - X(t)| \end{aligned} \quad (5)$$

Burada, X_α , X_β ve X_δ sırasıyla alfa, beta ve delta kurtların pozisyonlarını temsil etmektedir. Her iterasyonda en iyi üç kurt sürekli güncellenmektedir.

$$\begin{aligned} X_1 &= |X_\alpha - a_1 D_\alpha| \\ X_2 &= |X_\beta - a_2 D_\beta| \\ X_3 &= |X_\delta - a_3 D_\delta| \end{aligned} \quad (6)$$

$$X(t+1) = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3} \quad (7)$$

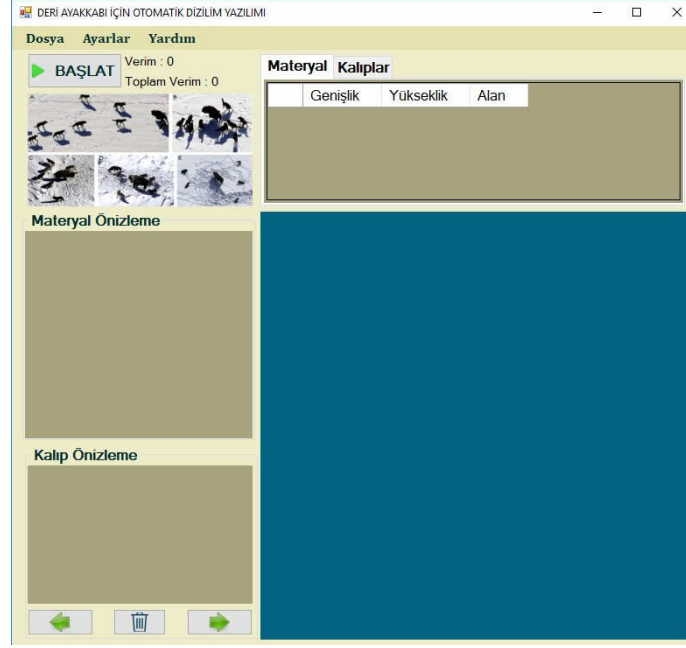
Burada, $X(t+1)$, avın yeni konumunu ifade etmektedir.

2.3. Saldırma

GKO'da avın yeri belirlendikten sonra ava saldırı işlemi gerçekleştirilir. Ava saldırı işlemi, avın yorulup, hareketini durdurduktan sonra gerçekleşir. Matematiksel olarak modelleme işlemi dikkate alındığında, Denklem 3'te belirtilen A değerine göre saldırı işlemi gerçekleşir. A değeri 2'den 0'a doğru r_1 rasgele değişkenine bağlı olarak azalır. Bu durumda A değişkeni $[-2a, 2a]$ aralığında değerler alır. A değeri 1'den büyükse gri kurtlar avdan uzaklaşır ve daha uygun bir av aramaya başlarlar. Eğer 1'den küçükse gri kurtlar ava saldırmaya zorlanır. Bu işlem lokal minimumlara takılmaları engeller. GWO'da avlanma işlemi durdurma kriteri sağlanıncaya kadar veya belirlenen iterasyon sayısına ulaşıncaya kadar devam ettirilir.

3. Geliştirilen yazılım aracı

Bu çalışmadaki dizilim aracı Microsoft Visual Studio 2010 programında, C# programlama dili ile geliştirilmiştir. Geliştirilen yazılım aracı, kullanıcının isteği doğrultusunda hem el ile hem de otomatik olarak dizilim işlemini yapabilecek şekilde tasarlanmıştır. Şekil 2'de geliştirilen yazılım aracının ana ekran görüntüsü verilmiştir. İlerleyen başlıklarda, geliştirilen yazılım aracı detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 2. Yazılım aracı ana ekran görüntüsü.

3.1. Menüler

Geliştirilen yazılım aracında üç adet ana menü bulunmaktadır. Bunlardan üçüncüsü, program hakkında bilgi veren menüdür. Diğer iki menü aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1.1. Dosya

Dosya menüsü aracılığıyla, programa materyal ve kalıpların eklenmesi, dizilim işlemlerinin kayıt altına alınması veya doğrudan kesim makinesine gönderilmesi gibi işlemler yapılmaktadır.

Dizilimi Temizle

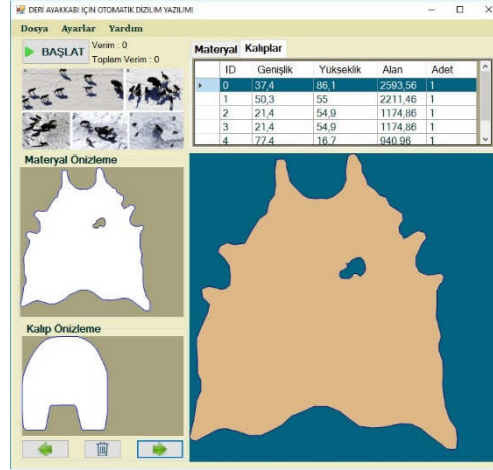
Programın bu menüsü kullanılarak, el ile veya otomatik olarak gerçekleştirilmiş olan dizilim işlemi temizlenir. Program tekrar baştan dizilim yapacak hale döndürülmüş olur.

İçe Aktar

Otomatik deri kesim makineleri incelendiğinde, makinelerin büyük bir çoğunluğunun *.DXF formatında veri girişine sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bu alanda kullanılan yazılımların *.DXF formatına uygun olması gerekmektedir. Geliştirilen yazılım aracı, kullanılacak olan materyal ve kalıpları *.DXF formatında programa eklemektedir. Programa materyal eklemek için sırasıyla Dosya->İçe Aktar->Materyal yolu izlenmelidir. Materyal eklendikten sonra Dosya->İçe Aktar->Kalıp yolu ile dizilmek istenen kalıplar programa eklenmektedir. Programa ilk olarak materyal eklenmelidir. Çünkü materyal boyutu, program arayüzüne tam olacak şekilde ölçeklenmektedir. Bu ölçek değerine göre de kalıplar ölçeklenmektedir. Bu nedenle program, materyal eklemeyen kalıp eklenme girişimlerinde kullanıcıyı uyaracaktır.

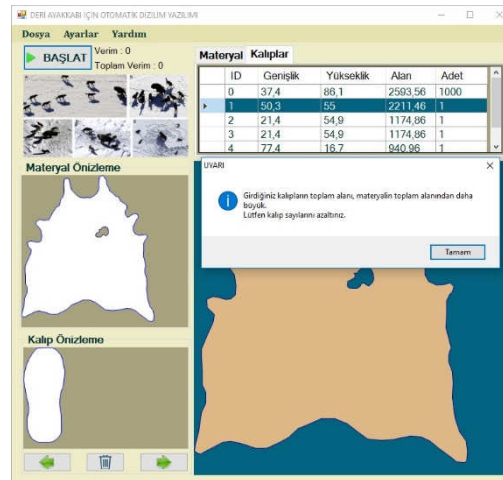
Programaya eklenen materyal ve kalıplar, form üzerinde bulunan materyal önizleme ve kalıp önizleme bölümlerinde kullanıcıya gösterilecektir. Aynı zamanda materyal, dizilim işleminin yapılacağı alana da eklenmektedir. Yazılım aracına, materyal ve

kalıplar hakkında sayısal bilgi veren bir veri tablosu eklenerek, kullanıcıyı bilgilendirme yapılmaktadır. Materyal ve kalıpların genişlik, uzunluk ve toplam alanı hakkındaki sayısal bilgiler veri tablosunda gösterilmektedir. Kalıp önizleme bölümünde bulunan ileri-geri butonları ile kalıplar arası geçişler yapılabilmektedir. Aktif gösterimde olan kalıp silme tuşu ile istenirse kalıplar silinebilmektedir. Şekil 3'te örnek bir materyal ve kalıpların eklendiği program görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3. Materyal ve kalıp eklenmiş ekran görüntüsü.

Şekil 3'te, veri tablosu incelenirse, birden fazla kalıp eklendiği ve bu kalıpların alan bakımından büyükten küçüğe doğru sıralandığı gözlemlenebilir. Kalıplar arasında, ister kalıp önizleme bölümünde bulunan ileri-geri butonları ile isterse de veri tablosu üzerinden gezilebilmektedir. Ayrıca, hangi kalıptan kaç adet dizilmesi istendiği bilgisi de veri tablosu üzerinden programa girdi olarak verilebilmektedir. Program varsayılan olarak, eklenen her bir kalıbı 1 adet olarak eklemektedir. Kullanıcı istediği şekilde adetleri değiştirebilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; girilen kalıp sayılarının materyale sığabilecek şekilde olması gerektiğidir. Aksi halde program otomatik dizilim işlemine başlamadan önce, girilen kalıp sayılarının azaltılması gerektiği uyarısını kullanıcıya bildirecektir (Şekil 4).



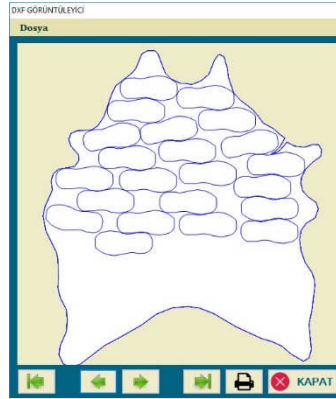
Şekil 4. Kalıp sayısının fazla olma durumunda uyarı penceresi.

Dışa Aktar

Dosya->Dışa Aktar yolu izlenerek, elde edilen dizilim işlemi iki farklı türde bilgisayar ortamına kaydedilebilmektedir. İlk olarak *.DXF formatında kayıt edilebilmektedir. Ayrıca *.DXF uzantısından farklı olarak yine sıklıkla kullanılan *.PLT uzantılı dosya olarak ta kayıt işlemi yapılabilmektedir. *.DXF olarak kayıt işleminin yapılması ile dizilim işlemi farklı bir zamanda kesim işlemi için makineye gönderilmek üzere bilgisayara kayıt edilebilmektedir. Ayrıca bilgisayarlar arasında elde edilen dizilimlerin taşınabilmesi imkânı da verilmiş olmaktadır.

DXF Görüntüleyici

Dosya->DXF Görüntüleyici yolu izlenerek, daha önceden dizilim işlemi yapılmış bir işlemin sonuçları adım adım görüntülenebilmektedir. Çünkü geliştirilen yazılım aracı otomatik olarak dizilim işlemi yapılırken, her bir adımı *.DXF formatında kayıt altına almaktadır. Kullanıcı daha sonradan isterse, bu kayıtları kullanarak istediği adımı görebilir ve istediği adımda elde edilen çizimi kesim makinesine doğrudan kesmek üzere gönderebilir. Şekil 5'te ekran görüntüsü verilen örnek bir dizilimde, formun altında bulunan ileri-geri butonları ile dizilim adımları arasında gezilebilmektedir. Doğrudan ilk veya son adıma gidebilmek içinde birer adet düğme bulunmaktadır. Yazıcı ikonu olan düğme vasıtasıyla anlık olarak gösterilen dizilim adımı kesim işlemi için makineye gönderilebilmektedir.



Şekil 5. DXF Görüntüleyici form.

Yazdır

Dosya->Yazdır yolu izlenerek, seri port üzerinden bilgisayar ve kesim makinesi haberleştirilerek, elde edilen dizilim, kesim işlemi için makineye gönderilebilmektedir.

3.1.2. Ayarlar

Ayarlar menüsü ile programın dizilim ayarları, GKO algoritmasının parametre ayarları ve seri port ayarları yapılmaktadır.

Optimizasyon Yöntemi

Ayarlar->Optimizasyon Yöntemi-GKO yolu izlenerek, GKO algoritması ile ilgili optimizasyon parametreleri ayarlanabilmektedir. GKO algoritmasında, kullanıcı tanımlı olabilen popülasyon sayısı ve iterasyon sayısı bulunmaktadır. Bu menü ile istenilen değerler ayarlanabilmektedir. Şekil 6'da GKO algoritması ayar penceresi gösterilmiştir.

Şekil 6. GKO parametre ayarları.

Dizilim Ayarları

Ayarlar->Dizilim Ayarları menüsünden, dizilim işlemi ile ilgili olan ayarlar yapılabilmektedir. Üç farklı ayar bulunmaktadır. İlk ayar; döndürme açısı ayarındadır. Hem el ile dizilimde hem de otomatik dizilimde kalıpların döndürülmeye izin verildiği açı değeri bu menüden yapılmaktadır. 0-359° arasında döndürme açıları ile kalıplar dizilebilmektedir. Ancak bazı durumlarda kullanıcı çok hassas açılarda dizilimin ihtiyaç olmadığını belirterek daha az hassas açı değerleri ile yapılan dizilimleri kabul edebilmektedir. Otomatik dizilim için de el ile dizilim için de zaman açısından açı değeri hassasiyeti önem arz etmektedir. Eğer kullanıcı belli bir fire oranını göze alabiliyorsa daha hızlı sonuca ulaşmak için daha az hassas açı değerlerini seçebilmektedir. Bu menü ile istenilen açı değerleri ayarlanabilmektedir (Şekil 7).

Diğer bir ayar parametresi, dizilim işleminin başlanacağı yönün ayarlanmasıdır. Kullanıcılar, deri materyalin her zaman tamamını kullanmayabilirler. Az sayıda kalıbın ihtiyaç olduğu durumlarda, deri materyalden geriye kalacak bölümü farklı bir zamanda değerlendirmek üzere saklayacaklardır. Geriye kalan deri materyalin, farklı bir işte kullanılması için materyalin hangi bölümünün geriye bırakılması gerektiği kullanıcıya seçim olarak bu menü vasıtasıyla bırakılmıştır. Kullanıcı dört farklı yönden hangisini istiyorsa bu menüden dizilim işlemini başlatmadan önce seçmelidir. Bu ayar parametresi otomatik dizilim işleminde gerekli olmaktadır. El ile dizilim işleminde kullanıcı bilgisayarın faresi ile istediği bölümleri kullanabilmektedir. Ayrıca dizilim yönü elde edilen dizilim işleminin kalitesini de etkilemektedir. Bu nedenle kullanıcılar otomatik dizilim işleminden önce doğru bir seçim yaptığından emin olmalıdır. Örneğin kalıpların küçük olduğu ve detayları daha iyi doldurabileceği gibi durumlarda, materyalin çok daha düzensiz olduğu yönden dizilime başlatmak elde edilen verimi artıracaktır.

Son olarak bu menüden mesafe ayarı yapılmaktadır. Mesafe ayarı, kalıplar arasındaki izin verilen minimum mesafeyi, aynı şekilde kalıpların materyalin sınırlarına yaklaşabileceği minimum yakınlığı ifade etmektedir. Bu parametre, kesim işleminin yapılacağı makinenin özelliği ile ilgilidir. Çok hassas kesim yapabilen makinelerde mesafe ayarı düşük tutulabilir. Ancak kestiği yerlerde deformeye neden olan kesim makinelerinde bu mesafe ayarını dikkatlice seçmek gerekmektedir. Örnek olarak bıçakla kesim yapan makineler, kesim işlemi yaptığı bölgelerde kullandığı bıçağın kalınlığı ile doğru orantılı olarak derinin kesilen bölgelerinde aşındırma yapmaktadır. Bıçağın özelliğine göre mesafe ayarının yapılması gerekmektedir. Aynı durumlar farklı kesim işlemi yapan makineler için de geçerlidir.

Şekil 7. Dizilim ayarları.

Bağlantı Ayarları

Ayarlar->Bağlantı Ayarları yolu ile geliştirilen yazılım aracının, kesim işlemi yapacak olan makine arasındaki seri port haberleşme ayarları yapılmaktadır. Bu menüden bağlantı noktası adı ve Baud Rate hızı ayarlanmaktadır (Şekil 8).

Şekil 8. Bağlantı ayarları.

3.2. Otomatik dizilim

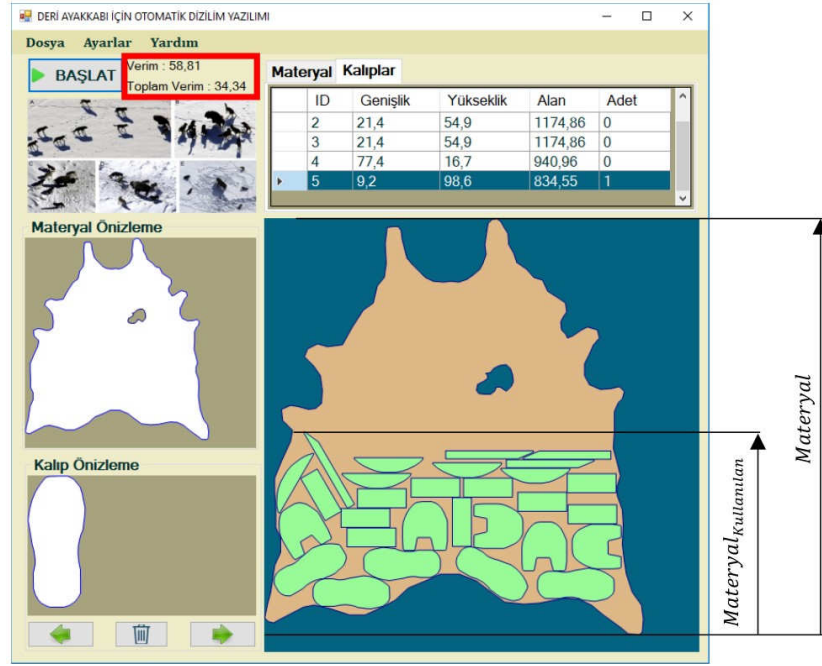
Otomatik dizilim işlemi, kullanıcı tarafından ayarlanan optimizasyon parametreleri ile GKO algoritması tarafından gerçekleştirilmektedir. Otomatik dizilim işlemi, başladıktan sonra her hangi bir anda durdurulup devam edebilme özelliğine sahiptir. Kullanıcı, herhangi bir anda daha uygun olduğunu düşündüğü bir dizilim olursa, otomatik dizilim işlemini durdurup, el ile müdahale edebilmekte ve tekrardan otomatik dizilimi kaldığı yerden devam ettirebilmektedir. Otomatik dizilim işlemi yapılırken kalıpların birbirleriyle çakışmayacak ve materyalin sınırlarından dışarıya çıkmayacak şekilde gerçekleştirilir. Şekil 9'da gösterildiği gibi kullanıcılara verimle ilgili anlık bilgilendirmeler yapılabilmektedir. Dizilim yönü referans alınarak, dizilimin yapıldığı en son noktadan materyalin kesildiği durumdaki verim oranı, "Verim" başlığıyla, toplam olarak yerleşen kalıpların alanının materyal toplam alanı oranına (yüzde olarak) olan bilgi ise "Toplam Verim" başlığıyla gösterilmektedir. Denklem 8 ve 9'da sırasıyla, "Verim" ve "Toplam Verim" hesaplamaları gösterilmiştir.

$$Verim(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N Alan(Kalıp_i)}{Alan(Materyal_{kullanılan})} \times 100 \quad (8)$$

$$Toplam Verim(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N Alan(Kalıp_i)}{Alan(Materyal)} \times 100 \quad (9)$$

Burada, N toplam dizilen kalıp sayısını, $Materyal_{kullanılan}$, dizilim yönü referans alınarak, başlangıçtan en uzak noktaya dizilen kalıp hizasından materyalin kesildiği durumdaki materyali, son olarak $Materyal$ ise, kullanılan materyalin tamamını ifade

etmektedir. Şekil 9 üzerinde, *Materyal_{kullanılan}* ve *Materyal* bilgileri detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 9. Verim bilgilerinin gösterilmesi.

3.3. El ile dizilim

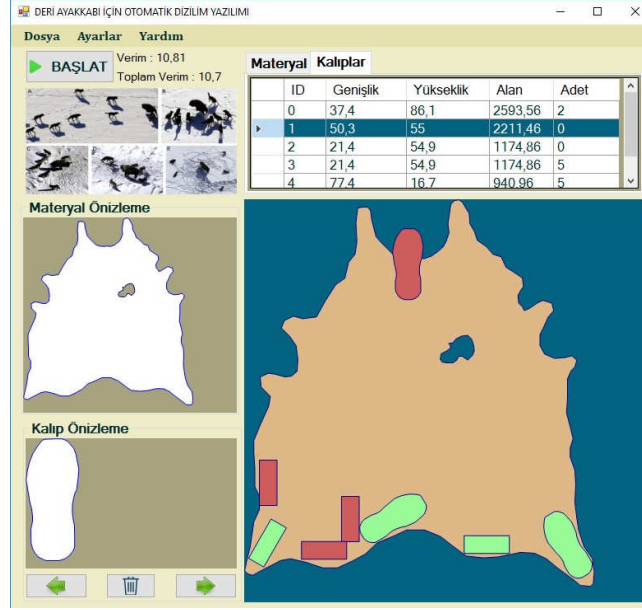
El ile dizilim işlemi, bilgisayarın faresi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Üç tuşlu bilgisayar faresi, el ile dizilim için gerekli ve yeterlidir.

Sol tuş: Farenin sol tuşu ile Kalıp Önizleme bölümünde gösterilen kalıptan bir adet, materyal üzerine farenin bulunduğu konum referans alınarak eklenir. Aynı zamanda daha önceden dizilmiş bir kalıpta yine farenin sol tuşu basılı tutularak materyal üzerinde istenildiği konuma kaydırılabilmektedir.

Tekerlek tuşu: Farenin tekerlek tuşu ile materyal üzerine daha önceden dizilimi yapılmış olan bir kalıbın, materyal üzerinden silinmesi işlemi gerçekleştirilir.

Sağ tuş: Farenin sağ tuşu ile materyale dizilimi yapılmış olan kalıbın, ayarlar menüsünde belirtilen açı değerleri ile saat yönünde döndürülmesi işlemi gerçekleştirilir.

Fare ile üzerine gelen kalıplar farklı bir renkte gösterilerek kullanıcının rahatlıkla algılayabilmesi sağlanmıştır. Ayrıca, kalıplar arasında çakışma olması veya materyalden dışarı taşma gibi durumlarda ilgili kalıplar kırmızı renkli olarak gösterilerek kullanıcı bilgilendirilmektedir. Kalıplar arası çakışma ve materyal sınırından taşma tespiti yapılırken, ayarlar menüsünden girilen mesafe değeri temel alınmaktadır. Örnek olarak mesafe değeri 2 inç olarak ayarlanan bir dizilimde, kalıpların birbirlerine çakışma olmasa da, 2 inç değerinden daha yakın olduğu durumlarda kalıplar kırmızı renkli olarak gösterilmektedir. Aynı durum materyalden taşma durumu için de geçerlidir. Şekil 10'da örnek çakışma ve taşma durumlarının olduğu bir dizilim gösterilmiştir.



Şekil 10. Çakışma ve taşma durumları örneği.

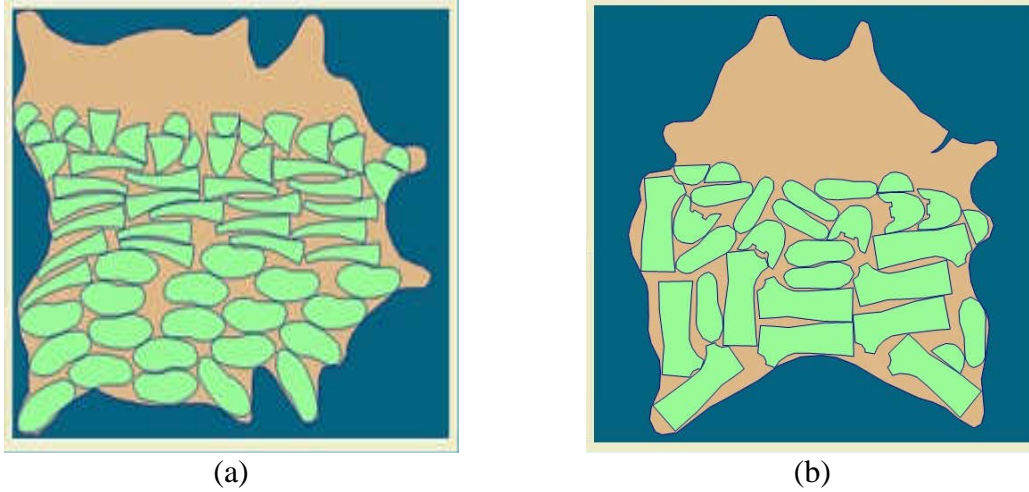
4. Test sonuçları

Geliştirilen yazılım dört farklı materyal üzerine, dört farklı ayakkabı modeli için toplamda 32 adet kalıp ile otomatik dizilim gerçekleştirilerek test edilmiştir. Sonuçlar aynı materyal ve aynı kalıplar (eşit sayıda) kullanarak karşılaştırılmıştır. Hem elde edilen en iyi verimler hem de dizilim işlemi için geçen toplam süreler dikkate alınarak Tablo 1’de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Otomatik olarak dizilimlerin farklı materyal ve kalıp örnekleriyle elde edilen sonuçlar

Model Numarası	Modeldeki Kalıp Sayısı	Dizilen Çift Sayısı	Kriter	Materyal 1	Materyal 2	Materyal 3	Materyal 4
				Performans			
Model 1	4	5	Süre (sn)	42,5	40,5	41,1	42
			Verim (%)	54,46	51,1	53,19	54,87
Model 2	6	10	Süre (sn)	154,5	183,2	161,6	177,9
			Verim (%)	64,21	66,4	66,35	65,48
Model 3	6	5	Süre (sn)	72,9	60,6	67,8	67,2
			Verim (%)	65,28	65,66	63,61	66,01
Model 4	14	3	Süre (sn)	111	98,1	111,4	118,9
			Verim (%)	61,49	64,26	61,07	64,25

Şekil 11’de farklı materyal ve farklı ayakkabı modelleri için örnek yerleşim sonuçları verilmiştir.



Şekil 11. Farklı materyal ve ayakkabı modelleri ile örnek dizilim sonuçları (a) 3 nolu materyal ve 2 nolu ayakkabı modeli için örnek dizilim (b) 4 nolu materyal ve 3 nolu ayakkabı modeli için örnek dizilim.

5. Sonuç ve tartışma

Bu çalışmada, deri ayakkabı üretimi için otomatik olarak ayakkabı kalıplarının deri materyal üzerine dizilim işlemini gerçekleştiren bir yazılım aracı geliştirilmiştir. Geliştirilen yazılım dört farklı deri materyali ve 4 farklı modele sahip ayakkabı çeşidi için test işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yazılımın deri ayakkabı üretimi yapan firmalarda kullanılabileceğini göstermiştir. Önerilen yazılım, özellikle el ile dizilim yapan firmalar için büyük zaman tasarrufu sağlayacaktır. İki boyutta dizilim işlemi yapan yabancı kökenli ticari yazılımlar olmasına rağmen bu yazılımların tamamına yakını ya sadece el ile ya da sadece otomatik olarak dizilim işlemi yapmaktadır. Bu çalışmada her iki dizilim işleminin bir arada yapılabilmesi, geliştirilen yazılımın farkını ortaya koyarak tercih edilebilirliğini artırmaktadır. Türkçe olarak geliştirilen araç bu alanda yerli bir yazılım aracı olarak ön plana çıkmaktadır. Ülkemizde bu açığı kapatmaya yönelik olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Geliştirilen yazılımın optimizasyon adımlarında bazı iyileştirmeler yapılarak daha hızlı ve daha verimli olması sağlanabilir. İlerleyen aşamalarda yabancı kökenli yazılımlarla rekabet edebilecek düzeye getirilmesi amaçlanmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Gomes, A.M. ve Oliveira, J.F., A 2-exchange heuristic for nesting problems, **European Journal of Operational Research**, 141(2), 359–370, (2002).
- [2] Gomes, A.M. ve Oliveira, J.F., Solving Irregular Strip Packing problems by hybridising simulated annealing and linear programming, **European Journal of Operational Research**, 171(3), 811–829, (2006).
- [3] Yuping, Z., Shouwei, J., ve Chunli, Z., A very fast simulated re-annealing algorithm for the leather nesting problem, **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 25(11–12), 1113–1118, (2005).
- [4] Akbulut, D., An edge matching approach for two-dimensional irregular shaped cutting stock problems, Çankaya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2012).

- [5] Elkeran, A., A new approach for sheet nesting problem using guided cuckoo search and pairwise clustering, **European Journal of Operational Research**, 231(3), 757–769, (2013).
- [6] Timmerman, M., Optimization methods for nesting problems, University West, Department of Engineering Science, Master Thesis, (2013).
- [7] Domović, D., Rolich, T., Grundler, D. ve Bogović, S., Algorithms for 2D nesting problem based on the no-fit polygon, **2014 37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics. MIPRO 2014** - Proceeding, 1094–1099, (2014).
- [8] Lee, W.C., Ma, H., ve Cheng, B.W., A heuristic for nesting problems of irregular shapes,” **Computer-Aided Design**, 40(5), 625–633, (2008).
- [9] Bayır, F., Kesme problemine sezgisel bir yaklaşım, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2012).
- [10] Mirjalili, S.M. ve Lewis, A., Grey Wolf Optimizer, **Advances in Engineering Software**, 69, 46–61, (2014).
- [11] Song, X., Tang, L., Zhao, S., Zhang, X., Li, L., Huang, J. ve Cai, W., Grey Wolf Optimizer for parameter estimation in surface waves, **Soil Dynamics and Earthquake Engineering**, 75, 147–157, (2015).
- [12] Mirjalili, S., How effective is the Grey Wolf optimizer in training multi-layer perceptrons, **Applied Intelligence**, 43(1), 150–161, (2015).
- [13] Tunç, A., Finans Sektörü için Yapay Öğrenme Teknikleri Kullanarak Kredi Kullanabilirliğin Tespiti, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2016).

Independent sets of axioms for boolean algebras

Tahsin ÖNER*

Ege University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Izmir, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 10.01.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.04.2018

Abstract

In this work, we review axiomatic systems and prove some of the equivalent axiomatizations of Boolean algebras. Also we prove the independence of three axioms, proposed by Huntington and then by Robbins, which form a minimal set of axioms for Boolean algebras.

Keywords: *Classical logic, Boolean algebras, axiomatizability, consistence, independence.*

Boole cebirleri için bağımsız aksiyom kümeleri

Özet

Bu çalışmada, aksiyomatik sistemler araştırıldı ve Boole cebirlerinin denk aksiyomlaştırmalarının bazıları ispatlandı. Ayrıca, Huntington ve sonrasında Robbins tarafından ileri sürülen, Boole cebirleri için aksiyomların bir minimal kümesini oluşturan üç aksiyomun bağımsızlığını ispatlandı.

Anahtar Kelimeler: *Klasik lojik, Boole cebirleri, aksiyomlaştırılabilirlik, tutarlılık, bağımsızlık.*

1. Introduction

An axiomatic system consists of certain undefined or primitive term(s) together with a set of statements, called axioms, that are presupposed to be true. A theorem is any statement that can be deduced from the axioms using inference rules. This raises the issue of what is an axiom and how a statement is recognized as an axiom. Over the centuries, nearly since Euclid, an axiom has been thought of as a statement that neither

* Tahsin ÖNER, tahsin.oner@ege.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6514-4027>

need nor admit a proof; more precisely, an axiom has been considered as a general presupposition or fundamental statement that was evident, infallible. From the nineteenth century, for logicians an axiom is utilized as a statement explicitly mentioned as a primary premise accepted without proof. In a way, the axioms act as definitions for primitive terms. For example, point and line are the undefined terms for the Euclidean

geometry, but in axiom we say that what is about points and lines that will be used in the development of geometry.

In order to create an axiomatic system, its axioms must be chosen wisely so that the system is

Consistent: Consistency can be explained in different equivalent ways:

- The axioms of the system do not lead to contradictions, i.e. the system is free of contradictions.
- The system does not allow to derive both a statement and its negation.
- The system has a model.

Meanwhile, recall that a model for an axiomatic system is a way to define the primitive terms so that axioms are true.

Independent: Any axiom deducible from the remaining ones is redundant for the system, that is, no axiom can be obtained from the other axioms of the system.

Complete: Given any statement about the objects of the system, if we are able to prove or disprove the statement from the axioms alone, then the system will be complete. This is a very delicate issue, and we do not consider it here.

In this work we deal with independent axiomatization of Boolean algebras. Independent axiomatization of formal systems initially caused many problems. To give an example, mathematicians thought that the fifth axiom of the Euclidean geometry needed proof, that is, it could be deduced from the other four axioms. But with the recognition of non-Euclidean geometries in 1818 by Schweitkart and around 1830 especially by Bolyai and Lobachevsky [1], it came out that the fifth postulate was indeed independent of Euclid's other axioms. Huntington strived at founding a smallest set of axioms for Boolean algebras which we prove its independency [2, 3]. Tarski and then Kreisel pointed out that independent axiomatizability in classical propositional logic can be proved for any set of formulas of cardinality 2 [4-6]. However, this claim was refuted through an example by Reznikoff [7]. More on the independence of countable sets of formulas can be found in [8].

In this work, we focus on different sets of axioms for Boolean algebras already studied by Huntington and others, and we give some detailed proofs related to the independency of axiom sets. We would like to declare that concerning this matter, we are inspired a lot from [9].

2. Axiom sets for boolean algebras

A Boolean algebra is a mathematical structure $\mathfrak{B} = \langle B, \vee, \wedge, ', 0, 1 \rangle$ of the type $\langle 2, 2, 1, 0, 0 \rangle$, where B is a nonempty set with distinguished elements 0 and 1, satisfying the following axioms.

$(B_1) 0' = 1$	$(B_1)' 1' = 0$
$(B_2) x \wedge 0 = 0$	$(B_2)' x \vee 1 = 1$
$(B_3) x \wedge 1 = x$	$(B_3)' x \vee 0 = x$
$(B_4) x \wedge x' = 0$	$(B_4)' x \vee x' = 1$
$(B_5) x'' = x$	
$(B_6) x \wedge x = x$	$(B_6)' x \vee x = x$
$(B_7) (x \wedge y)' = x' \vee y'$	$(B_7)' (x \vee y)' = x' \wedge y'$
$(B_8) x \wedge y = y \wedge x$	$(B_8)' x \vee y = y \vee x$
$(B_9) x \wedge (y \wedge z) = (x \wedge y) \wedge z$	$(B_9)' x \vee (y \vee z) = (x \vee y) \vee z$
$(B_{10}) x \wedge (y \vee z) = (x \wedge y) \vee (x \wedge z)$	$(B_{10})' x \vee (y \wedge z) = (x \vee y) \wedge (x \vee z)$

for all $x, y, z \in B$.

Let us denote by \mathbb{B} the set of these axioms. Clearly, \mathbb{B} is too large for our purpose. The problem of selecting enough small subsets of \mathbb{B} that imply them all is sometimes a difficult task. One solution is given by the subset $\mathbb{A} = \{(B_i) - (B_i)'\} : i = 3, 4, 8, 10\}$ [2]. Note that for this axiomatization to prove that \mathbb{A} implies (B_7) , $(B_7)'$ and (B_9) , $(B_9)'$ are particularly not so easy.

In this section, we shall try to find a smallest set of axioms for Boolean algebras. Recall that if S is a set of formulas and φ is a formula written in the same language, then $S \vdash \varphi$ signifies that φ is deducible from S .

2.1. Definition Let S be a set of formulas. S is said to be *independent* if for every $\varphi \in S$, φ is not a logical consequence of $S - \{\varphi\}$, in symbols, $S - \{\varphi\} \not\vdash \varphi$.

2.2. Proposition [2] Let \mathfrak{B} be a Boolean algebra. Then the set \mathbb{A} constitutes a set of axioms for \mathfrak{B} .

2.3. Proposition The set \mathbb{A} is not an independent set of axioms.

Proof In fact, $\mathbb{A} - (B_3) \vdash (B_3)$:

$x \wedge 1 = x \wedge (x \vee x')$	(by $(B_4)'$)
$= (x \vee 0) \wedge (x \vee x')$	(by $(B_3)'$)
$= x \vee (0 \wedge x')$	(by $(B_{10})'$)
$= x \vee 0$	(by $(B_2)'$)
$= x.$	(by $(B_3)'$)

2.4. Remark As each of the sets $\{\wedge, '\}$, $\{\vee, '\}$ and $\{\rightarrow, '\}$ is “complete” for propositional calculus, a Boolean algebra may also be thought of as a structure $\mathfrak{B} = \langle B, \vee, ', 0, 1 \rangle$ of the type $\langle 2, 1, 0, 0 \rangle$. In this case the operation of meet and the distinguished elements can be defined by the equations:

$$x \wedge y = (x' \vee y')', \quad 0 = (x \vee x')', \quad 1 = x \vee x'. \quad (*)$$

The following result is due to Huntington [3]; we give a proof of it in modern notation.

2.5. Theorem The axioms

$$\begin{aligned} (B_8)' \quad x \vee y &= y \vee x \\ (B_9)' \quad x \vee (y \vee z) &= (x \vee y) \vee z \\ (H) \quad (x' \vee y')' \vee (x' \vee y)' &= x \end{aligned}$$

form a minimal set of axioms for Boolean algebras. (H) is called Huntington's axiom. Note that if one chooses the set $\{\wedge, '\}$, then (H) becomes

$$(x' \wedge y')' \vee (x' \wedge y)' = x.$$

Let us denote by \mathbb{H} the set of these three axioms.

Proof According to Proposition 2.2, we have $\mathbb{A} \vdash \mathbb{B}$, and in particular, $(B_8)'$ and $(B_9)'$ are so derivable.

The definition of meet given in $(*)$ follows from:

$$\begin{aligned} (x \wedge y)' &= x' \vee y' && \text{(by } (B_7)) \\ (x' \wedge y')' &= (x' \vee y')' \\ x \wedge y &= (x' \vee y')'. && \text{(by } (B_5)) \end{aligned}$$

The definition of 1 follows from $(B_4)'$, and the definition of 0 follows from $(B_1)'$ and $(B_4)'$. Now let us give a deduction of (H) .

$$\begin{aligned} (x' \vee y')' \vee (x' \vee y)' &= ((x')' \wedge (y')') \vee ((x')' \wedge y') && \text{(by } (B_7)') \\ &= (x \wedge y) \vee (x \wedge y') && \text{(by } (B_5)) \\ &= x \wedge (y \vee y') && \text{(by } (B_{10})) \\ &= x \wedge 1 && \text{(by } (B_4)') \\ &= x && \text{(by } (B_3)) \end{aligned}$$

Thus we have shown that $\mathbb{B} \vdash \mathbb{H}$.

Conversely, we have to prove that \mathbb{H} with $(*)$ imply \mathbb{A} , i.e. $\mathbb{H} \vdash \mathbb{A}$. But the derivation of them seems to necessitate the derivation of almost every axiom in \mathbb{B} . In fact, we do not need to derive all of the axioms in \mathbb{B} ; the main axiom is (B_5) , since many of them follow from it. This is why we shall be contented only with a proof of (B_5) . To do this, it will be helpful to have some instances of (H) obtained by replacing x and y by appropriate x', x'' . Here are some useful instances:

- (1) $(x' \vee x''')' \vee (x' \vee x'')' = x$
- (2) $(x'' \vee x''')' \vee (x'' \vee x'')' = x'$
- (3) $(x'' \vee x'')' \vee (x'' \vee x')' = x'$
- (4) $(x''' \vee x')' \vee (x''' \vee x'')' = x$
- (5) $(x' \vee x')' \vee (x' \vee x)' = x$
- (6) $(x'' \vee x')' \vee (x'' \vee x)' = x'$.

2.6. Lemma We have $x \vee x' = x' \vee x''$.

Proof Using the given instances of (H), we can write the following identities:

$$x \vee x' = [(x' \vee x''')' \vee (x' \vee x'')] \vee x' \quad (\text{by (1)})$$

$$= [(x' \vee x''')' \vee (x' \vee x'')] \vee [(x'' \vee x''')' \vee (x'' \vee x'')] \quad (\text{by (2)})$$

and

$$x' \vee x'' = [(x'' \vee x''')' \vee (x'' \vee x')] \vee x'' \quad (\text{by (3)})$$

$$= [(x'' \vee x''')' \vee (x'' \vee x')] \vee [(x''' \vee x'')' \vee (x'' \vee x')]. \quad (\text{by (4)})$$

It is clear that by $(B_8)'$, the right hand sides of both identities are equal, hence $x \vee x' = x' \vee x''$. \square

Derivation of (B_5) : The proof of this is similar to that given in Lemma 2.6. If we look at (1) and (4) closely, then we find by Lemma 2.6 and commutativity that

$$x' \vee x'' = x'' \vee x''' = x''' \vee x'.$$

On the other hand, we have $x' \vee x'' = x''' \vee x'$ by commutativity. Hence the left sides of (1) and (4) are equal by commutativity, so the right sides must also be equal, and this gives (B_5) . Thus $\mathbb{H} \vdash \mathbb{B}$, and the proof is complete. \square

Theorem 2.7 \mathbb{H} is an independent set of axioms.

Proof We have to find a model such that $\mathbb{H} - \{\varphi_i\}$ holds in that model but not $\{\varphi_i\}$, for $i = 1, 2, 3$.

The independence of $(B_8)'$: Consider the model $\mathfrak{M} = \langle M, \vee, ' \rangle$, where $M = \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$ and the tables for \vee and $'$:

\vee	0	1	2	3	4	5
0	0	1	2	3	4	5
1	1	1	1	1	1	1
2	2	1	2	1	1	2
3	3	1	1	3	3	1
4	4	1	1	4	4	1
5	5	1	5	1	1	5

$'$	
0	1
1	0
2	3
3	2
4	5
5	4

One can verify that $\mathfrak{M} \vdash (B_9)'$ and $\mathfrak{M} \vdash (H)$. The verification of (H) is irksome; the table needed to verify it has 36 rows (corresponding to the 36 possible pairs of values for the variables x and y) that we do not give here. As for $(B_9)'$, the table needed to verify it has 216 rows! But $\mathfrak{M} \not\vdash (B_8)'$. Indeed, take, for example, $x = 5$ and $y = 2$. Then

$$5 \vee x \vee y = 5 \vee 2 = 5 \neq 2 = 2 \vee 5 = y \vee x.$$

Hence, $(B_8)'$ is independent of $(B_9)'$ and (H) .

The independence of $(B_8)'$: Consider the model $\mathfrak{N} = \langle N, \vee, ' \rangle$, where $N = \{0, 1, 2, 3\}$ and the tables for \vee and $'$:

\vee	0	1	2	3
0	0	1	2	3
1	1	1	2	0
2	2	2	2	1
3	3	0	1	1

$'$	0
0	1
1	0
2	3
3	2

Clearly, $\mathfrak{N} \vdash (B_8)'$, since the table for \vee is symmetric with respect to the main diagonal. Also $\mathfrak{N} \vdash (H)$; the table for (H) has 16 rows. However, $\mathfrak{N} \not\vdash (B_9)'$.

Indeed, take $x = 2, y = 1$, and $z = 3$. Then

$$x \vee (y \vee z) = 2 \vee (1 \vee 3) = 2 \vee 0 = 2 \neq 1 = 2 \vee 3 = (2 \vee 1) \vee 3 = (x \vee y) \vee z.$$

Hence, $(B_9)'$ is independent of $(B_8)'$ and (H) .

The independence of (H) : Consider the model $\mathfrak{B} = \langle P, \vee, ' \rangle$, where $P = \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$ and the tables for \vee and $'$:

\vee	0	1	2	3	4	5
0	0	1	2	3	4	5
1	1	1	1	1	1	1
2	2	1	2	1	1	1
3	3	1	1	3	1	1
4	4	1	1	1	4	1
5	5	1	1	1	1	5

$'$	0
0	1
1	0
2	3
3	2
4	5
5	4

Then $\mathfrak{B} \vdash (B_8)'$, since the table for \vee is symmetric across the main diagonal. Also it can be easily verified that $\mathfrak{B} \vdash (B_9)'$. But we have that $\mathfrak{B} \not\vdash (H)$. Indeed, if we take $x = 3$ and $y = 5$, then

$$\begin{aligned} (x' \vee y')' \vee (x' \vee y)' &= (3' \vee 5')' \vee (3' \vee 5)' \\ &= (2 \vee 4)' \vee (2 \vee 5)' \\ &= 1' \vee 1' \\ &= 0 \vee 0 \\ &= 0 \neq 3 = x. \end{aligned}$$

Therefore, (H) is independent of $(B_8)'$ and $(B_9)'$, and this proves the theorem. \square

3. Huntington algebra and Robbins algebra

Sometimes, Boolean algebra with the axiom set \mathbb{H} is called Huntington algebra.

3.1. Robbins conjecture

After Huntington proved Theorem 2.5, in 1930s H. Robbins conjectured that the axiom (H) can be replaced by his own, somewhat similar looking axiom (which is simpler than (H) since it has one fewer occurrence of ' '):

$$((x \vee y)' \vee (x \vee y'))' = x.$$

Thus a Robbins algebra has the following independent axioms:

$$\begin{aligned} (R_1) \quad x \vee y &= y \vee x, \\ (R_2) \quad x \vee (y \vee z) &= (x \vee y) \vee z, \\ (R_3) \quad ((x \vee y)' \vee (x \vee y'))' &= x. \end{aligned}$$

Let us denote by \mathbb{R} the set of these axioms.

3.1. Proposition Every Boolean algebra is a Robbins algebra: $\mathbb{A} \vdash \mathbb{R}$.

Proof All we need to prove is (R₃), since (R₁) and (R₂) are identical in both algebras. Note that (R₃) can be rewritten under the form

$$(x \vee y)' \wedge (x \vee y') = x.$$

Then

$$\begin{aligned} (x \vee y)' \wedge (x \vee y') &= x \vee (y \wedge y') && \text{(by } (B_{10})') \\ &= x \vee 0 && \text{(by } (B_4)) \\ &= x && \text{(by } (B_3)).\square \end{aligned}$$

But is the converse true? The question “Are all Robbins algebras Boolean?” became known as the Robbins conjecture (or problem).

The problem remained unsolved for decades. In the 1980s, S. Winker proved several conditions sufficient to make a Robbins algebra Boolean [10]. The problem was finally solved in 1997 by EQP, a theorem prover created at Aragonne National Laboratory under the direction of W. McCune [11]. In the end, in 2003, the conjecture was completely proved by A. L. Mann (see [12]).

Conclusion In an axiomatic system, the lesser the number of axioms harder the proof of theorems becomes. In this work, we see such an example by means of Theorem 2.5. Of course, the number of axioms depend on the operations defined on the system. Sheffer (see [4]) proved that the theory of Boolean algebras is definitionally equivalent to the theory of the binary operation stroke |, axiomatized by three identities:

$$\begin{aligned} (S1) \quad (x | x) | (x | x) &= x, \\ (S2) \quad (x | (y | (y | y))) &= x | x, \\ (S3) \quad (x | (y | z)) | (x | (y | z)) &= ((y | y) | x) | ((z | z) | x). \end{aligned}$$

But this restriction makes proofs very complicated and dull.

Kaynaklar

- [1] Coxeter, H.S.M., **Non-Euclidean geometry**, Mathematical Association of America, (1998).
- [2] Huntington, E. V., Sets of independent postulates for the algebra of logic, **Transaction of the American Mathematical Society**, 5, 208-309, (1904).
- [3] Huntington, E. V., New sets of independent postulates for the algebra of logic, with special reference to Whitehead and Russell's principia mathematica, **Transaction of the American Mathematical Society**, 35, 274-304, (1933).
- [4] Tarski, A., **Logic, Semantics, Mathematics**, The Clarendon Press, Oxford, (1956).
- [5] Kreisel, G., Independent recursive axiomatization, **Journal of Symbolic Logic**, 22, 109, (1957).
- [6] Kreisel, G., Addition aux cours, corrections et renseignements bibliographiques, Polycopie, Paris, (1962).
- [7] Reznikoof, I., Tout ensemble de formules de la logique classique est equivalent un ensemble independant, **Comptes Rendus De L'Académie Des Sciences Mathematique**, 2385-2388, (1965).
- [8] Oner, T. ve Terziler, M., Independence of countable set of formulas of the propositional calculus, **Ars Combinatoria**, 112, 73-80, (2013).
- [9] Givant, S. and Halmos, P., **Introduction to Boolean algebra**, Springer-Verlag, (2007).
- [10] Winker, S., Absorption and idempotency criteria for a problem in near-boolean algebras, **Journal of Algebra**, 153, 414-423, (1992).
- [11] McCune, W., Solution of the Robbins problem, **Journal of Automated Reasoning**, 19, 277-318, (1997).
- [12] Mann, A. L., A case study in automated theorem proving: otter and EQP, Master Thesis, Universty of Colorado, Department of Mathematics, (2003).

Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımını ile biyokütle pirolizinin incelenmesi

Gamzenur ÖZSİN*

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik.

*Geliş Tarihi (Received Date): 30.12.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.04.2018*

Özet

Bu çalışmada badem kabuklarının TGA/FT-IR/MS sistemi ile pirolizi gerçekleştirilerek piroliz kinetiği ve açığa çıkan gazların analizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sırasında dört farklı ısıtma hızı uygulanmış ve elde edilen TG ve dTG eğrilerinden aktif piroliz bölgesi tespit edilmiştir. Isıtma hızlarının artması ile TG ve dTG eğrileri daha yüksek sıcaklık bölgelerine kaymış ve hesaplanan reaktivite değerleri artmıştır. Elde edilen veriler ile, dağılmış aktivasyon enerjisi yöntemi (DAEM) kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda ortalama aktivasyon enerjisi 166,4 kJ/mol olarak bulunurken, aktivasyon enerjisinin dönüşüm kesri ile değişimi, piroliz sırasında karmaşık tepkime mekanizmalarının meydana geldiğini göstermiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri iki farklı eş-dönüşüm yöntemi (Friedman ve FWO) kullanılarak da hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar DAEM ile karşılaştırılmıştır. Farklı modeller kullanılması ile elde edilen tutarlı sonuçlar DAEM ile hesaplanan kinetik parametrelerin, badem kabuklarının pirolizini ifade etmekte kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, pirolitik bozunma sonucu açığa çıkan uçucular karşılaştırmalı olarak TGA/FT-IR ve TGA/MS ile tespit edilmiş ve bu uçucuların sıcaklığa bağlı salınımları izlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Piroliz, kinetik, biyokütle, uçucu gaz analizi, badem kabuğu.*

Investigation of biomass pyrolysis by using spectral methods combined with thermal analysis

Abstract

In this study, pyrolysis of almond shells was performed by TGA/FT-IR/MS system and pyrolysis kinetics and evolved gas analysis were carried out. During pyrolysis, four

* Gamzenur ÖZSİN, gamzenur.ozsin@bilecik.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-5091-5485>

different heating rates were applied and the active pyrolysis zone was determined from the obtained TG and dTG curves. With increasing heating rates, the TG and dTG curves shifted to higher temperature zones and the calculated reactivity values increased. Kinetic parameters were calculated by using the distributed activation energy method (DAEM) with the obtained data. As a result of calculations, the change of the activation energy with the conversion degree has shown that complex reaction mechanisms have occurred during pyrolysis while average activation energy was found as 166,4 kJ/mol. Activation energy values were also calculated using two different iso-conversional methods (Friedman and FWO) and the results were compared with DAEM. Consistent results obtained using different models showed that kinetic parameters calculated by DAEM can be used to express pyrolysis of almond shells. In addition, volatiles released as a result of pyrolytic decomposition were detected by TGA/FT-IR and TGA/MS and their temperature-dependent evolutions were monitored.

Keywords: Pyrolysis, kinetic biomass, evolved gas analysis, almond shell.

1. Giriş

Küreselleşmeyle birlikte sanayi alanında gelişmelerin yaşanması, teknolojinin ilerlemesi ve nüfus artışı gibi birçok neden enerji kaynaklarının kullanımını hızla arttırmaktadır [1]. Diğer yandan fosil yakıt rezervlerinin tükenmeye yüz tutmasından ötürü yakın bir gelecekte dünyanın bir enerji darboğazına düşmesi beklenmektedir. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarının kullanımı bir zorunluluk haline gelmektedir. Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, çevre korumasına katkı sağlaması, her yerde yetiştirilebilmesi gibi avantajları nedeniyle stratejik bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklı atıklar, hayvansal kaynaklı atıklar ile şehir ve endüstri kaynaklı atıklar oluşturmaktadır [2,3].

Biyokütleden enerji üretmede çeşitli termokimyasal yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden biri olan piroliz ile petrolün yerini alabilecek sıvı hidrokarbonlar, karbonca zengin katı ürün ve orta ve düşük ısı değere sahip gaz ürünler üretilmektedir. Piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürünlerin taşınma, depolanma ve yakılmalarının kolay olmaları ve bu ürünlerin pek çok ikincil ürünün üretiminde kullanılabilir olmaları pirolizin önemini daha da arttırmaktadır [4]. Piroliz sonucu elde edilen ürün dağılımı ve özellikleri ise hem işlem parametrelerine hem de kullanılan biyokütlenin çeşidine bağlıdır. Sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, ortamda bulunan sürükleyici gaz, reaktör geometrisi, alıkonma süresi ve katalizör kullanımı pirolizi etkileyen parametreler olarak sıralanır. Bunların yanısıra hammaddenin parçacık boyutu, nem içeriği, organik yapısı, inorganik içeriği, gözenekliliği, sabit karbon oranı, elementel bileşimi gibi özellikleri de piroliz verimini ve ürün özelliklerini etkilemektedir [5-8]. Biyokütle piroliz süreçlerin tasarım, optimizasyon ve kontrolü için belirtilen parametrelerin incelenmesinin yanısıra, kinetik mekanizmasının da aydınlatılması da büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan yöntem ise termogravimetrik analiz (TGA)'dir. İzotermal ya da izotermal olmayan şartlarda yapılabilen termogravimetrik analiz sayesinde biyokütle bileşenlerinin piroliz esnasındaki davranışını incelenebilmekte ve elde edilecek kütle kaybı eğrilerinden değişik matematiksel modeller ile kinetik parametreler hesaplanabilmektedir. Aynı zamanda termogravimetrik analizin spektroskopik yöntemler ile birleştirilmesiyle

termal bozunma sırasında açığa çıkan gazların eş zamanlı olarak tespit edilmesi de mümkündür.

Birçok ülkenin kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ve orman ürünlerini alternatif enerji kaynağı olarak kullanması gerektiği göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye’de yıllık 73 MT’u aşan badem üretim miktarı dikkat çekmektedir [9]. İşlenmesi esnasında büyük miktarda açığa çıkan ve katma değere sahip hiçbir ürüne dönüştürülmeyen atık badem kabuklarının potansiyeli bu anlamda umut vericidir. Ayrıca, günümüze kadar sürdürülen bilimsel yayınlar badem kabuklarının piroliz gibi termokimyasal işlemler ile sentetik sıvı, gaz ve katı yakıt ile değerli kimyasalların üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir [10-14]. Yürütülen çalışmada badem kabuklarının TGA/FT-IR/MS sistemi ile farklı ısıtma hızında pirolitik bozunma davranışları incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak, piroliz kinetiğine ait parametreler hesaplanarak, açığa çıkan temel uçucular aydınlatılmıştır.

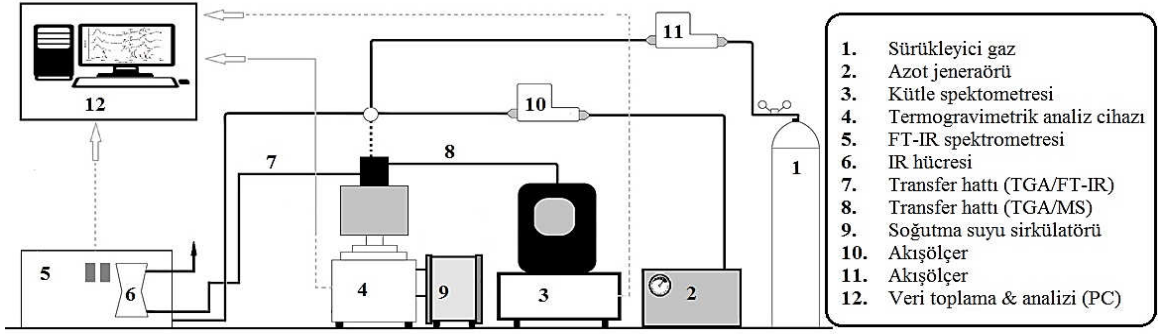
2. Deneysel çalışmalar

2.1. Hammaddelerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan badem kabukları kuruyemiş işleme tesisinden temin edilmiş, oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonrasında öğütülerek depolanmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere 112-224 µm parçacık boyutu seçilmiştir. Termoanalitik ölçümler öncesinde biyokütle örneğinin, kısa, ön ve bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca biyokütlenin içerdiği inorganik bileşenler X-ışınları floresans (XRF) analizi ile Rigaku ZSX Primus kullanılarak tespit edilmiştir.

2.2. Deneysel yöntem

Badem kabuklarının TGA/FT-IR/MS sistemi ile pirolizi, TGA (Seteram Labsys Evo) cihazı ile FT-IR spektrometresi (Thermoscientific iz 10) ve kütle spektrometresi (Pfeiffer Omni Star) cihazlarının gaz iletim hatlarının birleştirilmesi ile yapılmıştır. (Şekil 1). Hazırlanan örneklerin TGA’da 1000 °C’ye kadar ısıtılması sonucunda elde edilen veriler yardımıyla piroliz esnasında termal bozunma davranışları incelenmiştir. Bu amaçla 10±0,5 mg alınan örnekler alumina krozede tartılarak cihaza yerleştirilmiş ve 20 ml/dk azot akış hızında, farklı ısıtma hızları kullanılarak ısıtılmıştır. TGA/FT-IR ve TGA/MS sistemlerinde TGA cihazında açığa çıkan gazların yoğunlaşmaması için iletim hatları deney süresince ısıtılmıştır. Piroliz ürünlerinin hızlı bir şekilde FT-IR ölçüm hücresine gönderilmesi ile oluşabilecek ikincil tepkimeler en aza indirgenmeye çalışılmıştır. İnfrared spektrometresinin interferometre ve gaz hücresine azot gazı gönderilerek ölçümlerin atmosfer koşullarından etkilenmemesi sağlanmıştır. Deneyler süresince FT-IR spektrumu orta infrared bölgesinde (400 ile 4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında) kaydedilmiş ve fonksiyonel grupların değişimini gösteren üç boyutlu grafikler elde edilmiştir. TGA/MS sisteminden faydalanarak deney esnasında oluşan gazların kütle/yük (m/z) oranlarının değişimleri kaydedilmiştir.



Şekil. 1. TGA/MS/FT-IR sistemi.

2.3. Kinetik analiz

Bir katı faz bozunma süreci olan piroliz işleminin kinetiğini incelemek amacıyla termogravimetrik analiz sonucu elde edilen veriler kullanılmıştır. Termogravimetrik analizde biyokütlenin bozunması esnasında oluşan ağırlık kaybı verileri ile aktif piroliz bölgesi tespit edilmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Piroliz kinetiğini belirlemek amacı ile kullanılan tüm yöntemler temelde Arrhenius ifadesine dayanmaktadır. Bir reaktantın ısıtılması sonucunda tüketim oranı sıcaklığa (T) ve dönüşüm derecesine bağlıdır:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Burada da/dt ; tepkimenin dönüşüm hızı, $k(T)$; T sıcaklığındaki hız sabiti ve $f(\alpha)$; tepkime modelini ifade etmektedir. Dönüşüm derecesi (α) örneğin belli bir zamandaki ağırlığı (m_t), ilk ağırlığı (m_o) ve son ağırlığı (m_f) kullanılarak şu şekilde hesaplanabilmektedir:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (2)$$

Tepkime hız sabiti, Arrhenius denkleminde [A: ön eksponansiyel faktör (1/dak), E: aktivasyon enerjisi (J/mol) ve R: gaz sabiti (R = 8.314 J/mol K) olmak üzere] şu şekilde yazılabilir:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Dinamik olarak sabit ısıtma hızında (β ; °C/dak) gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık zamanla doğrusal olarak değişir:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Belirtilen denklemlerin birleştirilmesi ile,

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

denklemini elde edilir. Denkleminde $f(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonu ifade etmektedir. Eşitlik (5)'in integrasyonu yapıldığında;

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \equiv \frac{AE}{\beta R} p(u) \quad (6)$$

formülü elde edilebilmektedir. Burada $g(\alpha)$; kısmi dönüşüm fonksiyonunun integral formu ve $p(u)$ sıcaklık integrali olarak isimlendirilmektedir. $p(u)$ teriminin analitik olarak çözümü olmadığı için, bu integralin sonucu bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılarak çözümlenebilir.

Dağılmış Aktivasyon Enerjileri Yöntemi (DAEM) farklı aktivasyon enerjilere sahip birinci dereceden, paralel ve tersinmez tepkimelerin aynı anda gerçekleştiği ve bu tepkimelerin enerjilerinin farklı türdeki yapıların bağ kuvvetini yansıttığı varsayımına dayanır. Miura [15] tarafından geliştirilen modele göre, frekans faktörleri, sadece aktivasyon enerjisi ile değişmekte ve birbirinden bağımsız olarak gerçekleşen tepkimelerin sayısı ve aktivasyon enerjisinin dağılımı Gaussyan şeklinde olmaktadır. DAEM yaklaşımındaki aktivasyon enerjisi dağılımı $f(E)$ fonksiyonu ile ifade edilir:

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (7)$$

Böylece, t zamanına kadar açığa çıkan toplam uçucular aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$1 - \alpha = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dt\right) f(E) dE \quad (8)$$

Bazen dönüşüm derecesi ($\alpha=V^*/V$) yerine V/V^* terimi de bu modelde sık sık kullanılmaktadır. Burada V^* ve V , yapıdan ayrılan anlık ve toplam uçucu madde miktarını belirtmektedir. Yukarıdaki formül içindeki eksponansiyel fonksiyon, φ fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Sabit ısıtma hızı (β) kullanıldığında, φ fonksiyonu zaman integral fonksiyonu yerine zaman integral fonksiyonuna dönüştürülebilir:

$$\varphi(E, T) = \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dt\right) \cong \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dT\right) \quad (9)$$

Yukarıda verilen fonksiyon $E=E_a$ 'nın bir basamak fonksiyonu kullanarak yaklaşık olarak çözümlenebilir. Böylece eşitlik aşağıda verildiği gibi sadeleştirilebilir:

$$\alpha = \frac{V^*}{V} = 1 - \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{E_a} f(E_a) dE_a \quad (10)$$

φ fonksiyonu ise Eşitlik 11’de belirtildiği gibi yaklaşık olarak çözülebilir:

$$\varphi(E, T) \cong \exp\left(-\frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{(-E/RT)}\right) \quad (11)$$

Geliştirilen modelde, farklı k_0 ve $f(E)$ kombinasyonları için aktivasyon enerjisinin, $\varphi(E_a, T)=0.58$ koşulunu sağlayabileceği belirlenmiştir. Böylece, E_a , β , T ve k_0 arasındaki ilişki de Eşitlik 12’de verilen denklem ile ifade edilebilmektedir.

$$-\ln(0.58) \frac{\beta E_a}{k_0 RT^2} = e^{(-E_a/RT)} \quad (12)$$

DAEM yaklaşımına göre, aktivasyon enerjileri ile ilişkili tepkimeler, belli bir sıcaklık ve ısıtma hızında gerçekleşmektedir. Bu da matematiksel Eşitlik 13’deki gibi ifade edilir:

$$\frac{dV}{dt} \cong \frac{d(\Delta V)}{dt} = k_0 e^{(-E_a/RT)} (\Delta V^* - \Delta V) \quad (13)$$

Belirli bir tepkimeyi ifade eden bir k_0 değeri için yukarıda verilen eşitlik sabit ısıtma hızında integrali alınarak düzenlenebilir:

$$1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} = \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{(-E_a/RT)} dt\right) \cong \exp\left(-\frac{k_0 RT^2}{\beta E_a} e^{(-E_a/RT)}\right) \quad (14)$$

Eşitlik 14’ün logaritmasının alınması ile:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) - \ln\left[-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

eşitliği elde edilmektedir. $1 - (\Delta V / \Delta V^*) = \varphi(E_a, T) = 0.58$ şeklinde düşünüldüğünde ise model son olarak aşağıdaki doğrusal denkleme indirgenebilir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Verilen eşitlik, DAEM yaklaşımının söze Arrhenius eşitliği olarak bilinir ve belli bir sıcaklıkta ısıtma hızı ile temel kinetik parametreler arasındaki ilişkiyi ifade eder [16-19]. Friedman [20] ve FWO [21, 22] yöntemleri ise DAEM ile elde edilen aktivasyon

enerjisi değerlerini karşılaştırmak için kullanılmıştır. Bu kinetik yöntemlerin doğrusal denklemleri ise Eşitlik (17) ve (18)'de verilmiştir.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

3. Bulgular

3.1. Biyokütlenin özellikleri

Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat yapısındaki polimerler ve oligomerler ile lignin biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Ayrıca, su, düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve inorganikler de biyokütle yapısında bulunur. Badem kabuklarının elementel, ön bileşen ve kül analizi Tablo 1'de verilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, biyokütlenin yapısında bulunan inorganik bileşiklerin organik bileşiklere oranla çok az miktarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, badem kabuğunun yüksek uçucu madde (% 72,16) içeriğinin yanısıra düşük kül miktarına (% 1,99) sahip olması, bu biyokütlenin piroliz işlemi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir. Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik maddeler, biyokütlenin organik matrisine karboksilik ve/veya fenolik gruplar ile bağlı olabileceği gibi matris içinde bulunabilecek tuzlar içinde de olabilmektedir. Ayrıca külün içeriğinde bulunan kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyum bileşikleri, piroliz işleminde katalitik olarak aktiftirler. Biyokütlenin içeriği külde bulunan bazı inorganik maddelerin piroliz sırasında kraking tepkimelerini katalizlediği ve buhar fazda gerçekleşen bazı termoliz tepkimelerini etkilediği bilinmektedir. Külün inorganik içeriği piroliz ürünlerinin dağılımını ve özelliklerini değiştirdiği [23] için badem kabuklarının yapısında bulunan inorganik bileşenler ve bunların miktarı da yapılan XRF analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar, badem kabuğunun inorganik bileşimine yüksek oranda katkısı olan bileşiklerin K₂O (% 70,89) ve CaO (% 15,09) olduğunu göstermektedir. Badem kabuklarının biyokimyasal bileşimi değerlendirildiğinde ise, yapıyı oluşturan ana bileşenin kütlece % 28,81 ile lignin olduğu belirlenmiş, bu bileşeni sırasıyla selüloz ve hemiselüloz izlemiştir. Yapıda bulunan ekstraktifler ise yapıda kütlece % 7,92 oranında bulunmuştur. Bu ekstraktifler, biyokütlenin farklı çözücüler ile işleme tabi tutulması sonucunda yapıdan ayrılan bileşikler olup, biyokütlenin renk, koku, tat ve çürüme direnci gibi özelliklerini etkileyen bileşiklerdir.

3.2. Biyokütlenin termal bozunma davranışı

Badem kabuklarının pirolizi esnasında elde edilen kütle kaybı (TG) ve diferansiyel kütle kaybı (dTG) eğrileri farklı ısıtma hızında elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Ayrıca badem kabuklarının piroliz davranışlarını özetleyen karakteristik sıcaklıklar Tablo 2'de özetlenmiştir. Biyokütlenin 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılması sırasında yaklaşık 80 ile 150 °C arasında gözlemlenen ilk kütle kaybı hammaddede bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşmaktadır. Termogramlarda en büyük kütle kaybının

gözlemlendiği ikinci bölge ise aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu aralık, badem kabuğu için yaklaşık 168 ile 475 °C arasındadır. Aktif piroliz bölgesinde biyokütlenin nem kaybından bağımsız olarak kütesinin % 50'den fazlasını kaybettiği saptanmıştır. Kütle kaybının yaşandığı son bölge ise aktif piroliz bölgesinden sonra gözlemlenen pasif piroliz bölgesidir. Bu bölgede giderek kütle kaybı azalarak bozunma devam etmektedir. Fakat kütle kaybında kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemektedir. Kütle kaybının neredeyse sabit bir hal almasının ardından lignoselülozik yapıdan geriye sadece karbonca zengin katı ürün (biyochar) ve kül kalmaktadır.

Tablo 1. Badem kabuklarının yapısal bileşimi* (ağırlıkça %).

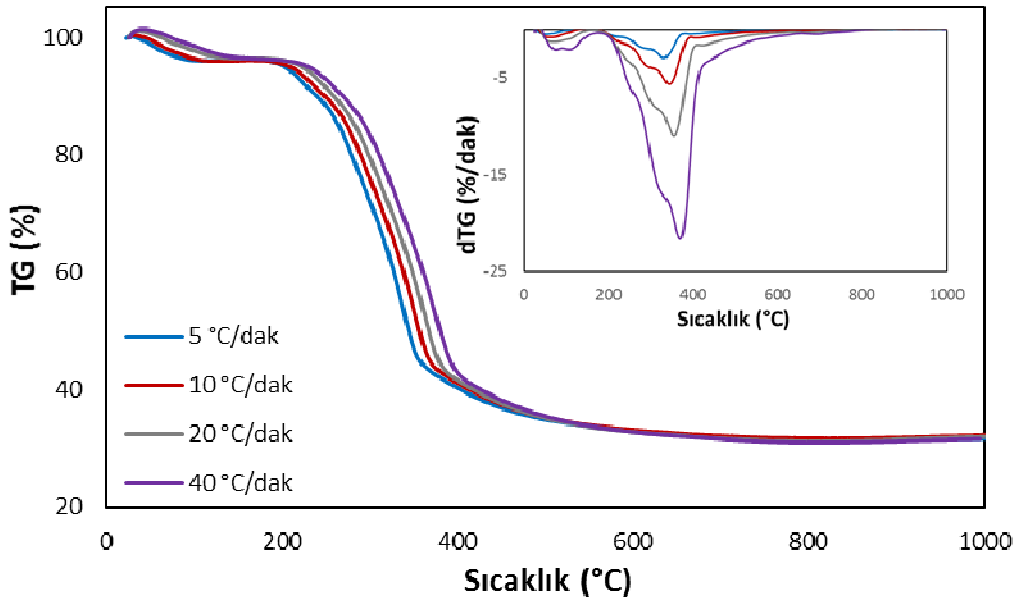
Elementel Analiz (%)			
C	49.02		
H	6.76	Kül Analizi (%)	
N	0.81	Na ₂ O	2.830
O*	43.50	MgO	4.025
Ön Analiz (%)		SiO ₂	1.019
Nem	6.86	P ₂ O ₅	4.232
Kül	1.99	CaO	15.092
Uçucu	72.16	Fe ₂ O ₃	0.438
Sabit karbon**	18.99	K ₂ O	70.892
Bileşen Analizi (%)		SO ₃	0.897
Hemiselüloz	27.85	BaO	0.440
Lignin	28.81	Cl	0.125
Ekstraktif	7.92		
Selüloz**	33.43		

* ASTM Standartları (ASTM E871-82, ASTM D1102-84, ASTM E872-82, ASTM E870-82, ASTM D1107-96, ASTM D1106-96, ASTM D5373-16) ile belirlenmiştir.

**Farktan hesaplanmıştır.

Badem kabuğunun pirolizinin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları incelendiğinde, piroliz bölgelerinin biyokütlenin lignoselülozik yapısını yansıttığı gözlemlenmiştir. Badem kabuklarının biyokimyasal ana bileşeni olan ligninin, temel piroliz tepkimelerinin 200 °C'den 450 °C'ye kadar olan geniş bir aralıkta gerçekleştiği ve bu ısıl bozunmanın hızının 360-400 °C arasında en yüksek olduğu bilinmektedir. Selülozun ana dönüşüm tepkimeleri ise 300-390 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir ve en yüksek bozunma hızı genellikle 330-370 °C arasında gözlemlenir. Biyokütlenin diğer bir yapıtaşı olan hemiselüloz ise, 200-350 °C sıcaklıkları arasında termal bozunmaya uğramaktadır [24]. Isıtma hızının 5 °C/dak'dan 40 °C/dak'ya artırılması ile badem kabukları için hesaplanan reaktivite değerlerinin 0,207 %/dak.mg'dan 1,697 %/dak.mg'a arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni ise; yüksek ısıtma hızlarında meydana gelen eşzamanlı tepkimelerin daha fazla tetiklenmesi, tepkime hızının yükselmesi ve dolayısı ile yapıdan daha fazla kararsız radikallerin ayrılmasıdır [25]. Ayrıca TG ve dTG eğrilerinin ısıtma hızındaki artış ile daha yüksek sıcaklıklarına kaydığı tespit edilmiştir. Isıtma hızı artışı ile aktif piroliz bölgesi başlangıç sıcaklığı 168,8 °C'den 190,3 °C'ye yükselirken, bu

bölgenin son sıcaklığı 419,1 °C'den 474,1 °C'ye kaymıştır. Bu gözlem biyokütle boyunca oluşan kütle ve ısı transferi sınırlamalarından dolayı oluşan termal gecikmenin (termal histerisis) bir sonucudur. TGA ve dTG eğrilerindeki bu gecikmenin bir başka nedeni de biyokütlenin ısıyı iyi iletebilen bir madde olmamasından ve bundan dolayı kesit alanı boyunca bir sıcaklık gradiyenti oluşmasından kaynaklanmaktadır. Düşük ısıtma hızları uygulandığında, biyokütlenin kesit alanı boyunca oluşacak sıcaklık gradiyenti dış yüzeyde olduğu gibi doğrusal olarak artabilecektir ve dış yüzey ile iç bölgelerin aynı sıcaklığa ulaşabilmesi daha kolay olabilecektir. Fakat, yüksek ısıtma hızları uygulandığı zaman, biyokütle yüzeyi ile iç bölgeler arasında önemli bir sıcaklık farkı oluşacaktır [26, 27]. Bu konuda yapılan güncel çalışmalar, biyokütle parçacıklarının yüzeyinden iç kısımlarına doğru ısı transferinin düşük ısıtma hızları uygulandığı zaman daha homojen olduğunu ve ısıtma hızının artmasının, ısıl enerji miktarını artırması nedeniyle maksimum parçalanma hızını yükselttiğini göstermektedir [26-29]. Farklı örnekler kullanılarak ısıtma hızının etkisinin incelendiği çalışmalarda da badem kabuğu pirolizine benzer sonuçlar elde edilmiştir [30-34]. Bu da lignoselülozik yapıdaki biyokütle örneklerinin termal iletkenlik değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olması ve kullanılan ısıtma programlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. Badem kabuğu pirolizi TG ve dTG eğrileri.

Tablo 2. Badem kabuğunun pirolizi pirolizi sonucunda elde edilen TG ve dTG sonuçları.

Isıtma Hızı (°C/dak)	T _i (°C)	dTG _{max}	T _f (°C)	R _p (%/dak.mg)
5	168,9	318,0	419,1	0,207
10	173,1	327,4	423,1	0,433
20	179,7	338,4	445,6	0,856
40	190,3	349,3	474,1	1,697

3.3. Kinetik analiz

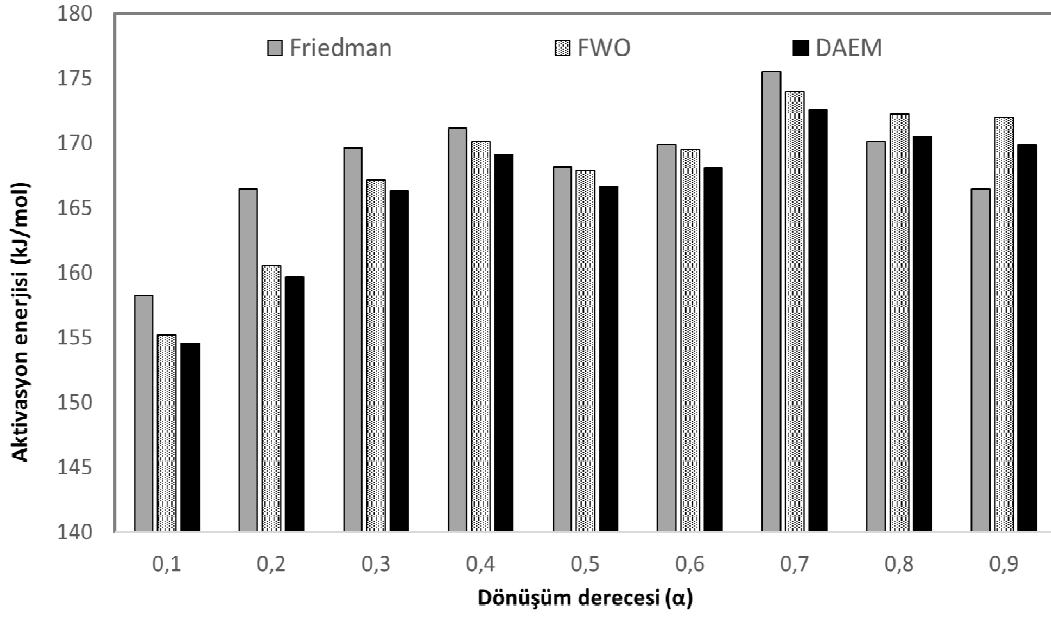
Badem kabuğunun piroliz kinetiği dinamik kinetik yöntem ile incelenmiş ve bu amaçla dört farklı ısıtma hızında elde edilen termogravimetrik verileri kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen veriler DAEM ile değerlendirilerek kinetik parametreler hesaplanmıştır. Doğrusal DAEM eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve regresyon katsayıları, Tablo 3’de özetlenmiştir. Badem kabuklarının pirolizi boyunca dönüşüm kesrinin artması ile aktivasyon enerjisinde dalgalanmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 0,1-0,9 dönüşüm kesri aralığında 154,6 ile 172,6 kJ/mol arasında değişirken, ortalama aktivasyon enerjisi 166,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin dönüşüm kesri ile değişimi, bir biyopolimer olan biyokütlenin bileşenlerinin termal parçalanması ile ilgili olup, selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal parçalanması ile ilgilidir. Aktivasyon enerjisindeki artış ve azalmalar ise badem kabuğu pirolizinin birden çok tepkime mekanizması ile yürüdüğünü göstermektedir. Yapılan kinetik analiz sonucunda elde edilen regresyon katsayıları 0,9880 ile 0,9983 arasında bulunmuştur. Bu sayıların bire yakın olması da kullanılan kinetik modelin, pirolitik bozunmayı başarılı bir şekilde tanımlayabilecek bir teorik model eşitliği olduğunu göstermektedir. Elde edilen verilere farklı kinetik yöntemler uygulandığında ise, elde edilen aktivasyon enerjisi-dönüşüm kesri değerleri Şekil 3’de verilmiştir. Friedman ve FWO yöntemleri ile hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 168,4 ve 167,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri, DAEM ile hesaplanan ile karşılaştırıldığında, sonuçların farklı modeller arasında tutarlılık gösterdiği saptanmıştır.

Tablo 3. DAEM ile hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a), frekans faktörü (k_0) değerleri.

α	E_a (kJ/mol)	k_0 (s^{-1})	R^2
0,1	154,6	$1,40 \times 10^{15}$	0,9946
0,2	159,7	$7,14 \times 10^{14}$	0,9937
0,3	166,3	$8,37 \times 10^{14}$	0,9955
0,4	169,1	$5,53 \times 10^{14}$	0,9946
0,5	166,6	$1,43 \times 10^{14}$	0,9961
0,6	168,1	$9,04 \times 10^{13}$	0,9983
0,7	172,6	$1,04 \times 10^{14}$	0,9948
0,8	170,5	$2,99 \times 10^{13}$	0,9952
0,9	169,9	$9,42 \times 10^{12}$	0,9880
Ortalama aktivasyon enerjisi	166,4		

3.4. TGA/FT-IR ve TGA/MS analizi

Piroliz esnasında farklı sıcaklık aralıklarında yapıdan ayrılan uçucuların tespiti amacı ile eşzamanı olarak TGA/FT-IR ve TGA/MS analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4 ve Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 4’de verilen Gram-Schmidt eğrisi spektral aralık boyunca infrared sinyalinin toplam değişimini göstermektedir. Bu eğri badem kabuğunun pirolizi esnasında açığa çıkan uçucuların FT-IR absorpsiyon şiddetlerinin toplamı ile ilgili bir değişimi yansıtmaktadır. Elde edilen eğri incelendiği zaman gözlemlenen piklerin dTG eğrisindeki pikler ile tutarlı olduğu, sadece uçucuların transfer hattındaki taşınımı esnasındaki değişimden dolayı daha yüksek zaman aralığına kayabildiği anlaşılmaktadır. Gözlemlenen ilk pik yapıdaki bağlı suyun uzaklaşmasına ait iken en şiddetli pik, aktif piroliz bölgesini yansıtmaktadır.

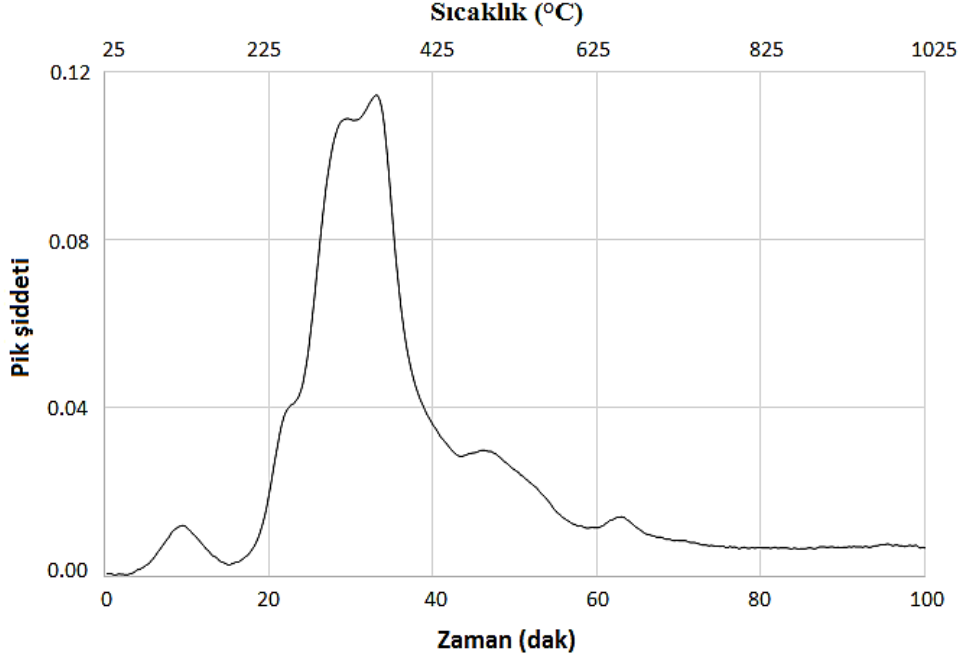


Şekil 3. Farklı kinetik yöntemler kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.

Şekil 5.a.'da verilen en yüksek bozunma hızının olduğu anlık FT-IR spektrumu ve Şekil 5.b.'de verilen ve pirolitik bozunmanın tüm aşamalarını kapsayan 3-boyutlu FT-IR spetrumu açığa çıkan uçucuların fonksiyonel grupları hakkında bilgi vermektedir. Sonuçlar, pirolitik bozunmanın başladığı sıcaklıklarda karbon dioksit, karbon monoksit, metan, su, çeşitli aldehit, keton, asit ve hidrokarbon yapılarının oluştuğuna işaret etmektedir. 2210 ile 2400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen C=O gerilim titreşimleri, lignoselülozik yapının bozunması esnasında yoğun bir şekilde karbon dioksit oluşumuna işaret ederken 2840 ile 3100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında C-H gerilim titreşim bandı ise metan gibi hidrokarbon gazlarının salınımını ifade etmektedir. 3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen pikler ise bozunma esnasında yapıdan suyun açığa çıktığını belirtmektedir. 1850 ile 1600 cm^{-1} dalga sayısı arasında gözlemlenen karbonil ve C=C gerilim titreşimleri yapıdan aldehit ve asitlerin de ayrıldığını belirtmektedir. TGA/FT-IR açığa çıkan gazların analizinde fonksiyonel grupların tespitinde başarılı bir şekilde kullanılabilmesine rağmen, farklı hidrokarbonların benzer fonksiyonel gruplara sahip olması ve piklerin üstüste çakışabilmesi nedeniyle benzer grupları içeren yapıların ayırt edilmesi son derece zor bir işlemdir. Bu amaçla, TGA/FT-IR ile eşzamanı olarak elde edilen bir MS spektrumu ile sonuçlar desteklenmiş ve hedeflenen grupların sıcaklığa bağlı profilleri incelenmiştir. TGA/MS analizinde metil ($-\text{CH}_3$; $m/z=15$), su (H_2O ; $m/z=18$), metoksi, (CH_3O ; $m/z=31$) ve karbon dioksit (CO_2 ; $m/z=44$) değişim profilleri kaydedilerek ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.c.'de verilmiştir.

Sonuçlar, yapıdan suyun uzaklaşmasının hem biyokütlerdeki nemin uzaklaşması, hem de hidroksil gruplarının ayrıldığı moleküllerarası kondenzasyon tepkimelerinin bir sonucu olarak iki aşamalı bir şekilde meydana geldiğini göstermektedir. Hidroksil gruplarının ayrıldığı tepkimelerin 340 °C dolaylarında en yüksek değere ulaştığı ve pasif piroliz bölgesine kadar sürdüğü de suya ait sıcaklık profillerinden anlaşılmaktadır. Metil grubu ise meydana gelen demetilasyon tepkimeleri sonucunda metan oluşumunu belirtmektedir. Demetilasyon tepkimeleri, aktif piroliz bölgesinin başlamasının ardından 184 °C dolaylarında başlarken, 365 °C civarında en yüksek değerine

ulaşmakta ve 700 °C'ye kadar devam etmektedir. Pirolitik bozunma sırasında lignoselülozik yapıdan zincir ayrışmaları, fonksiyonel grupların ayrılması veya kreaking tepkimeleri sonucunda metoksi oluşumu da aktif piroliz bölgesi boyunca gözlemlenmekte ve 365 °C dolaylarında en yüksek oluşum hızına sahip olmaktadır. Karbon dioksit açığa çıkması ise, dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda karboksil, karbonil ve eter gruplarından ayrılma tepkimelerini içermektedir. Bu tepkimeler aktif ve piroliz bölgesi boyunca yaklaşık 190 ile 650 °C arasında devam etmektedir.



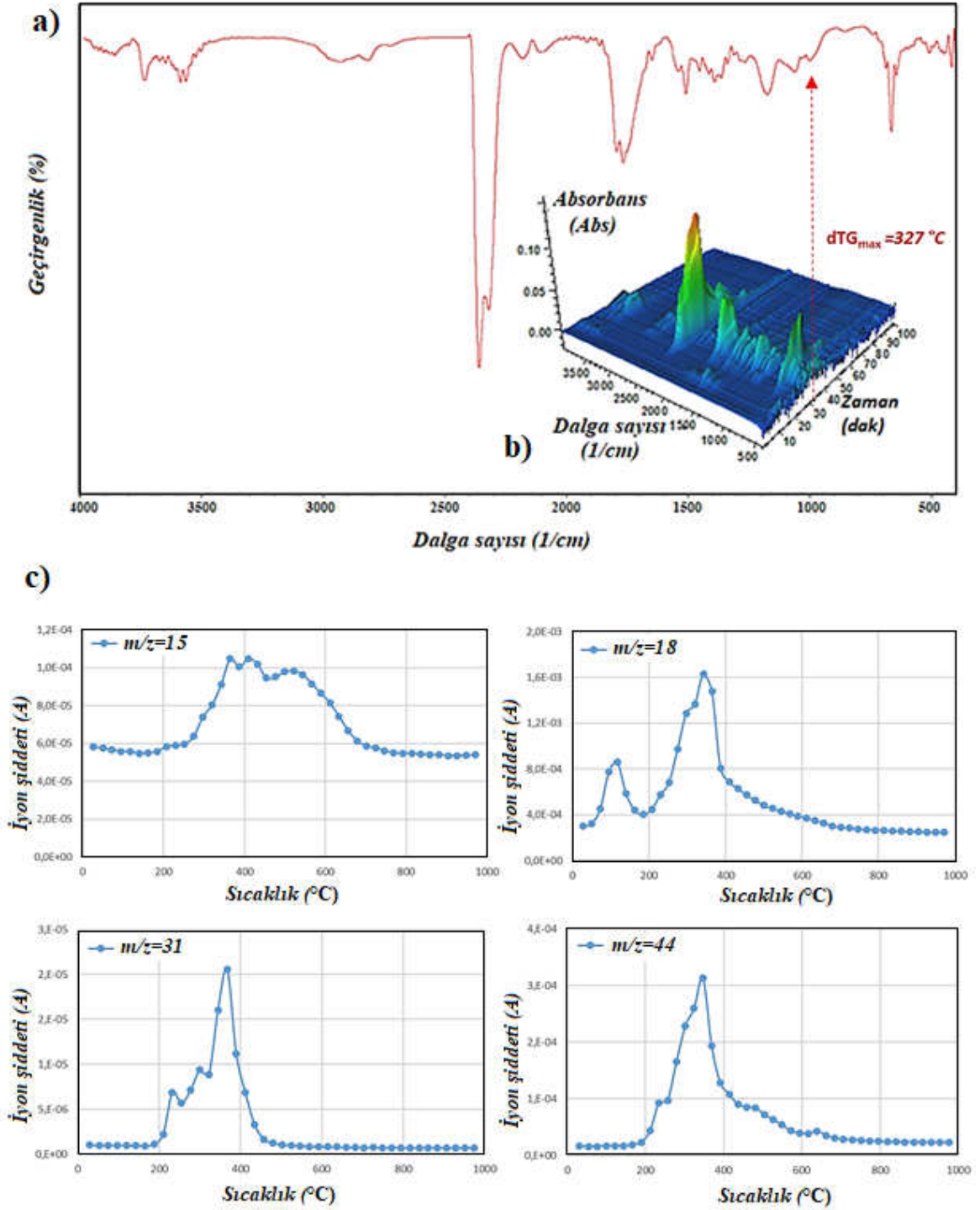
Şekil 4. Badem kabuğu pirolizi boyunca elde edilen Gram-Schmidt eğrisi.

4. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile sentetik sıvı, katı ve gaz yakıt ile değerli kimyasalların eldesinde kullanılabileceği belirtilen badem kabuklarının, termal bozunma aşamaları kinetik yönden değerlendirilerek, açığa çıkan gazların analizi yapılmıştır. Badem kabuklarının aktif piroliz bölgesinin 168-475 °C sıcaklıkları arasında olduğu saptanırken, bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkların ısıtma hızına bağlı olarak 318-349 °C aralığında olduğu belirlenmiştir. Piroliz prosesi için, ortalama aktivasyon enerjisi (E_a) DAEM ile 166,4 kJ/mol olarak hesaplanırken, Friedman ve FWO yöntemleri ile bu değer 168,4 ve 167,6 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Ayrıca, açığa çıkan gazların analizi TGA ile birleştirilmiş ve eşzamanlı işleyen FT-IR ve MS teknikleri ile incelenmiştir.

Teşekkür

Sunulan çalışmanın yürütülmesi için gerekli altyapı desteğini sağlayan Anadolu Üniversitesi Karbon Esaslı Malzemeler Grubu'na teşekkür ederim.



Şekil 5. TGA/FT-IR ve TGA/MS analizi ($\beta=10 \text{ } ^\circ\text{C/dak}$) a) En yüksek bozunma hızı olduğu anda ($T= 327 \text{ } ^\circ\text{C}$) elde edilen FT-IR spektrumu, b) 3-boyutlu FT-IR spektrumu c) Hedef bileşiklerin MS iyon şiddeti değişimi.

Kaynaklar

- [1] Ürün, E. ve Soyu, E., Türkiye'nin enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynakları üzerine bir değerlendirme, **Dumlupınar University Journal of Social Science/Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi**, 31-45 (2016).
- [2] Koçer, N. ve Ünlü, A., Doğu anadolu bölgesinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi, **Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları**, 1-7 (2007).
- [3] Demiral, I. ve Kul, Ş. Ç., Kestane kabuğunun pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu, **Anadolu University Journal of Science and Technology–A Applied Sciences and Engineering**, 16 (2), 125-134 (2015).
- [4] Ateş, F. ve Pütün, E., Azotlu Ortamda Biyokütlenin Katalitik Pirolizi, **Anadolu University Journal of Science and Technology–A Applied Sciences and Engineering**, 4 (2), 295-299 (2003).
- [5] Collard, F. X. ve Blin, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 38, 594-608 (2014).
- [6] Kabir, G. ve Hameed, B. H., Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 70, 945-967 (2017).
- [7] Sharma, A., Pareek, V. ve Zhang, D. Biomass pyrolysis—a review of modelling, process parameters and catalytic studies, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 50, 1081-1096 (2015).
- [8] Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, **Energy Conversion and Management**, 45 (5), 651-671 (2004).
- [9] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) Statistics-2017 <http://www.fao.org/faostat/en/#home> (20.12.2017)
- [10] Caballero, J. A., Conesa, J. A., Font, R. ve Marcilla, A., Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 42 (2), 159-175 (1997).
- [11] Caballero, J. A., Font, R. ve Marcilla, A., Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, **Thermochimica Acta**, 276, 57-77 (1996).
- [12] Font, R., Marcilla, A., Devesa, J. ve Verdú, E., Gas production by almond shell pyrolysis at high temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 28 (1), 13-27 (1994).
- [13] Safari, F., Salimi, M., Tavasoli, A. ve Ataei, A., Non-catalytic conversion of wheat straw, walnut shell and almond shell into hydrogen rich gas in supercritical water media, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 24(8), 1097-1103 (2016).
- [14] Grioui, N., Halouani, K. ve Agblevor, F. A., Bio-oil from pyrolysis of Tunisian almond shell: comparative study and investigation of aging effect during long storage, **Energy for Sustainable Development**, 21, 100-112 (2014).
- [15] Miura, K. ve Maki, T., A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model, **Energy Fuels**, 12(5) 864-869 (1998).
- [16] Soria-Verdugo, A., Goos, E. ve García-Hernando, N., Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the distributed activation energy model, **Fuel Processing Technology**, 134, 360-371 (2015).

- [17] Yang, X., Zhang, R., Fu, J., Geng, S., Cheng, J. J. ve Sun, Y., Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry, **Bioresource Technology**, 163, 335-342 (2014).
- [18] Ceylan, S. ve Kazan, D., Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp., **Bioresource Technology**, 187, 1-5 (2015).
- [19] Shen, D. K., Gu, S., Jin, B. ve Fang, M. X., Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods, **Bioresource Technology**, 102(2), 2047-2052 (2011).

Fırçasız DA motorunun hız kontrolünde PI katsayılarının Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyonu

Haris CALGAN^{1,*}, Ramazan YAMAN², Erdem İLTEN¹, Metin DEMİRTAŞ¹

¹Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Balıkesir.

²İstanbul Gelişim Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Geliş Tarihi (Received Date): 06.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.07.2018

Özet

Bu makale PI kontrolör katsayılarının (Oransal kazanç K_p and Integral kazanç K_i) optimum değerlerini bulmak için Elman Yapay Sinir Ağları (EYSA) modeli kullanılan Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyonu ve Yanıt Yüzey Yöntemi'nin (YYY) karşılaştırılmasını sunmaktadır. Amaç fonksiyonu olarak oturma süresi (T_s) ve maksimum aşma (M_o) seçilmiştir. Çalışmanın amacı, PI kontrolör parametre katsayıları olan K_p ve K_i 'nin optimum değerlerinin bulunmasıdır. İlk olarak, Minitab programı kullanılarak deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra fırçasız doğru akım motoru hız kontrol sisteminin matematiksel modelinin oluşturulması için YYY ve EYSA modeli ayrı ayrı elde edilmiştir. Son olarak da, optimizasyon işlemi her iki yöntem ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemleri sonucunda, katsayıların optimum değerleri ve Pareto eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen optimum değerler, sistemde kontrolör içerisine yazılarak fırçasız DA motorun gerçek zamanlı çıkışları elde edilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, Pareto tabanlı EYSA yönteminde daha iyi performans sağlandığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fırçasız DA motor, YYY, EYSA, Pareto eğrisi, çok amaçlı optimizasyon.

* Haris CALGAN, haris.calgan@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-9106-8144>
Ramazan YAMAN, ryaman@gelisim.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4115-1417>
Erdem İLTEN, erdemilten@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9608-2148>
Metin DEMİRTAŞ, mdtas@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2622-5286>

Pareto-based multi-objective optimization of PI coefficients for speed control of brushless DC motor

Abstract

This paper present comparison for finding optimum values of PI controller coefficients (Proportional gain K_p and Integral gain K_i) by using Elman Neural Network (ENN) model with Pareto based multi-objective optimization method and Response Surface Method (RSM). Objective functions are chosen as settling time (T_s) and maximum overshoot (M_o). The aim of the study is to optimize tuning parameters of PI controller K_p and K_i . Firstly, experimental design has been carried out by using Minitab program. Then, RSM and ENN model have been obtained separately to construct the mathematical model of the brushless DC (BLDC) motor speed control system. Finally, optimization process has been carried out with both methods. Optimum values of coefficients and Pareto front have been obtained after optimization process. The real time outputs of the BLDC motor are obtained by using the obtained optimal values of the coefficients inside of the controller in the system. When compared the results, the better performance is provided by the Pareto based-ENN method.

Keywords: Brushless DC motor, RSM, ENN, Pareto front, multi-objective optimization.

1. Giriş

Kalıcı mıknatıslı fırçasız DA motorlarının küçük ve hafif yapıda, düşük maliyetli ve basit mekanik yapıda olması, kolay kurulumu ve yüksek verimlilikte çalışması en büyük avantajlarından birisidir. Bu yüzden endüstrideki uygulamalarda giderek artan bir kullanım alanı mevcuttur. Bu motorların endüstri uygulamalarında performansının artırımı için hız kontrol sistemine sahip olması önemli bir etkidir [1].

Oransal-İntegral (PI) kontrolörler basit yapılarından dolayı, endüstride en çok kullanılan kontrol algoritması olma özelliğine sahiptir. Basit yapısına rağmen, bu kontrolörün tasarımı için kullanılan genel bir yöntem yoktur. Kullanılan sürücüdeki makinelerin doğrusal olmayan davranışları, güç dönüştürücüleri vb. ekipmanlar PI kontrolörün karmaşık bir problem haline gelmesini sağlamakta ve ayarlanmasını zorlaştırmaktadır. Bu yüzden bu tip kontrolörlerin ayarlanması için literatürde birçok yöntem geliştirilmiştir. PI kontrolörün ampirik olarak ayarlanması için genellikle Ziegler&Nichols yöntemi kullanılmaktadır [2]. Yöntemin basit olması önemli bir avantaj olmasına karşın, her sistem için uygulanamaması ise bir dezavantajdır. Analitik yöntemlerin yanında çeşitli sezgisel algoritmalar kullanılarak da kontrolör katsayılarının optimize edildiği literatürde görülmektedir. Çoban vd. çok amaçlı arı algoritmasını kullanarak kapalı çevrim PID kontrolörün katsayılarının Pareto setine göre ayarlandığı akıllı bir sistem geliştirmişlerdir. Ziegler-Nichols yöntemiyle karşılaştırıldığında bu yöntem daha iyi performans göstermiştir [3]. Erkol, çalışmasında ters sarkaç sisteminin kontrolünde PID kontrolör kullanmış ve kontrolör katsayılarını yapay arı kolonisi algoritması ile optimize etmiştir [4]. Köse vd. enerjinin verimli iletilmesi amacıyla kullanılan Buck dönüştürücüsünün çıkış büyüklüğünü PI ile kontrol etmişlerdir. Kontrolör katsayılarını Karınca Kolonisi algoritmasıyla optimize etmişlerdir. Yaptıkları simülasyon çalışmalarına bakıldığında kontrolör performansının iyi olduğu

görülmektedir [5]. Altun vd. doğru akım motorunun hız kontrolünde klasik PID ve Parçacık Sürü Optimizasyonu (PSO) tabanlı PID kontrolörün performanslarını karşılaştırmışlardır. PSO tabanlı PID'nin referans değerini daha hızlı yakaladığı görülmüştür [6].

Kontrolör katsayılarının ayarlanması için uygun bir sistem modelinin olması gerekmektedir. Sistemdeki bazı parametrelerin göz ardı edilmesi sebebiyle birçok uygulamada matematiksel model fiziksel sistemi tam olarak yansıtamamaktadır. Bu yüzden kontrolör katsayıları tam olarak ayarlanamamaktadır. Bilgisayar tabanlı akıllı sistemler kullanılarak bu sorun aşılma çalışılmaktadır. YYY [7], YSA ve bulanık mantık [8] gibi yöntemler doğrusal olmayan sistemleri, parametre göz ardı edilmesine veya herhangi bir tahmine gerek kalmadan sistemi gerçeğe yakın bir doğrulukla modelleyebilmektedirler.

Akıllı sistemlerden biri olan YSA; kontrol, hata bulma, dijital sinyal işleme gibi birçok alanda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [9]. Doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde ve simülasyonunda da başarılı sonuçlar vermektedir. YYY ise sistemin modellenmesi esnasında az sayıda deney yapılmasını taahhüt etmektedir ve böylece zamandan, masraftan kaçınıldığını vurgulamaktadır [10]. Farklı alanlarda her iki yöntemin karşılaştırıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur. Biyokimya alanında [11], [12], yapısal analiz çalışmalarında [13], gıda biliminde [14] yapılan çalışmalarda YSA'nın daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

PI kontrolörün bu çalışmada maksimum aşma (M_o) ve oturma süresi (T_s) olmak üzere iki adet amaç fonksiyonu mevcuttur. Birden fazla amaç fonksiyonuna sahip problemler çok amaçlı optimizasyon problemi olarak tanımlanmaktadır [15]. Bu tip problemlerin çözümünde Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyon yaklaşımı kullanılmaktadır [16]. Bu yaklaşımda Pareto baskınlık kavramına göre çözümler arasındaki korelasyon ve böylelikle Pareto optimum çözüm seti oluşturulmaktadır. Literatürdeki Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyon yönteminin kullanıldığı çalışmalara bakıldığında başarılı sonuçların alındığı görülmektedir. Sharafi vd. birden fazla generatör ve depolama birimine sahip hibrit enerji sistemlerinin optimal tasarımı için yeni bir yaklaşım kullanmıştır. Çalışmalarında toplam maliyeti, karşılanamayan yükü ve emisyonu amaç fonksiyonları olarak ele alarak, enerji üretim birimlerinin optimum kapasitelerini araştırmışlardır [17]. Subasi vd. çalışmalarında sistemi YYY ile modelleyerek Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyon gerçekleştirmişlerdir. Tasarım parametrelerinin optimum değerlerine ulaşmışlardır [18]. Wei vd. Pareto tabanlı çok amaçlı genetik algoritma kullanarak sac metalin şekillendirme işlemini optimize etmişlerdir [19]. Diğer bir çalışmada ise Madavan, Pareto tabanlı yaklaşımı kullanarak Diferansiyel Gelişim Algoritmasını kullanmıştır. Test problemlerine uygulayarak iyi sonuçlar almıştır [20].

Bu çalışmada, fırçasız DA motorunun hız kontrolör katsayılarının optimizasyonu için iki farklı yöntemden alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kullanılan DA sistemi tanıtılmış ve hız kontrol uygulaması sunulmuştur. YY yönteminden bahsedilmiş ve deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar ile YY modeli, model üzerinden de kontrolör katsayılarının optimum değerleri bulunmuştur. Aynı deneysel veriler kullanılarak Elman YSA ile sistem tekrar modellenmiştir. Bu model üzerinden çok amaçlı optimizasyon işlemi gerçekleştirilerek katsayılara bağlı optimum noktalardan oluşan Pareto eğrisi elde edilmiştir. Son bölümde, YYY ve Pareto eğrisinden elde edilen katsayılar gerçek sistemde kullanılarak DA motoru sürülmüş ve hız tepkileri

kaydedilmiştir. Bu amaçla makale içeriğinin ikinci bölümünde materyal ve yöntem açıklanmış, üçüncü bölümde sonuçlar ve bulgular tartışılmış, dördüncü bölümde ise elde edilen sonuçlar ve karşılaştırmaların neticesi kısaca yorumlanmıştır.

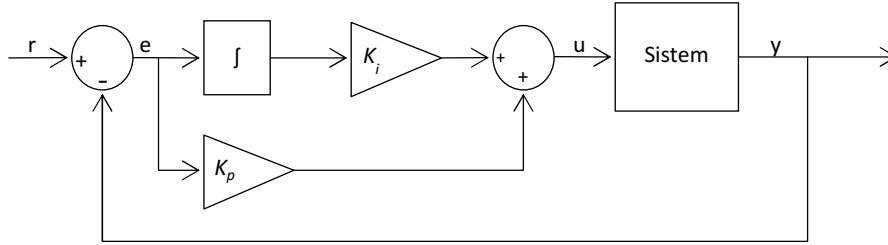
2. Materyal ve yöntem

2.1. PI kontrolör

PI kontrolörün zamana bağlı denklemini şöyle ifade edilebilir

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int e(t) dt \quad (1)$$

Eşitlik (1)'deki $e(t)$ hata fonksiyonudur, K_p ve K_i sırasıyla oransal ve integral kontrol katsayılarıdır. PI kontrolörün kullanıldığı bir sistemin blok şeması Şekil 1'de verilmektedir.



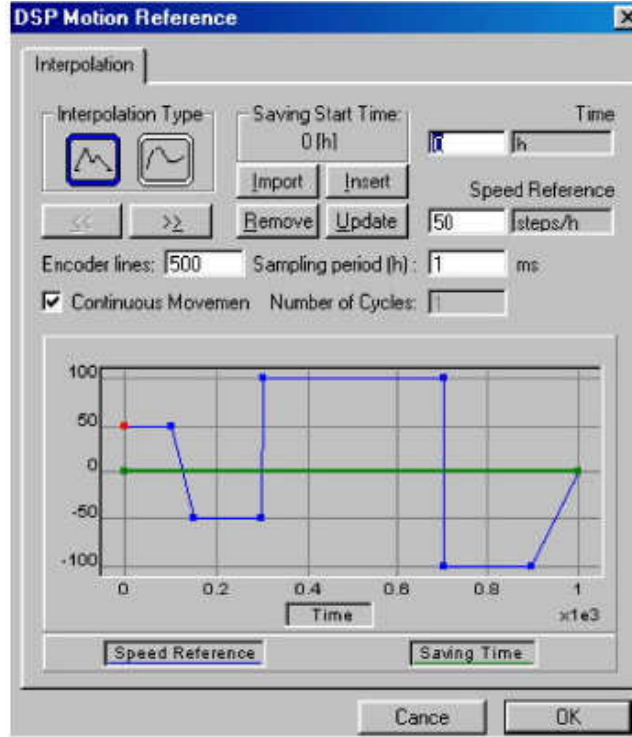
Şekil 1. PI kontrolör blok şeması.

Şekil 1'de r referans değeri, e hata değerini, u kontrol işaretini y ise sistemin çıktısını göstermektedir.

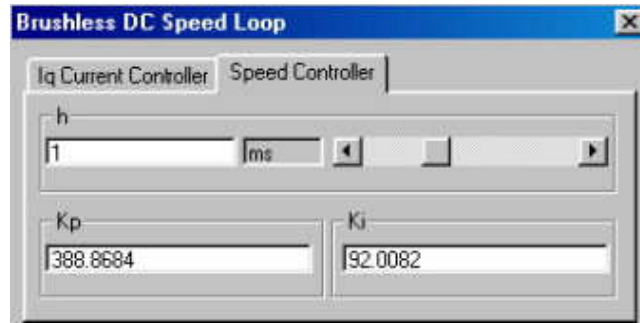
2.2. DSP tabanlı fırçasız DA motorun hız kontrolü uygulaması

Fırçasız DA motorların fırçalı motorlara göre yüksek verimli olması, moment-hız ilişkisinin doğrusal olması, daha küçük boyutlarda olup daha yüksek moment üretebilmesi, fırça ve kollektör barındırmaması sebebiyle arıza yapma ihtimalinin düşük olması gibi avantajlarından dolayı son yıllarda yapılan uygulamalarda daha fazla tercih edilmeye başlanmıştır. Bu avantajlarının yanında rotor mıknatıslarının maliyeti artırması, fırça ve kollektör bulunmadığı için komütasyon işleminin harici bir inverter ve hall etkili sensörler kullanılarak yapılması gibi dezavantajlarının bulunması, fırçasız DA motorların tüm motor uygulamaları alanına hakim olmasını engellemektedir.

Bu çalışmada MCK243 fırçasız DA motor deney kiti kullanılmıştır. MCK243 kiti bir adet fırçasız DA motor, motor sürücü devresi ve TMS320F243 dijital işaret işleyici (Digital Signal Processor, DSP) entegresi barındırmaktadır. Ayrıca bilgisayar üzerinden PI kontrolör katsayıları, örnekleme periyodu, referans hız bilgisinin girilebildiği ve yapılan deneyin sonuçlarının (ölçülen hız bilgisi, \dot{I}_d ve \dot{I}_q akım bileşenleri) grafik olarak çizdirilebildiği bir demo yazılımı da mevcuttur. Şekil 2'de referans hız ve örnekleme periyodu ayarlama ekranı, Şekil 3'te ise PI kontrolör katsayılarının girildiği ekran görülmektedir.

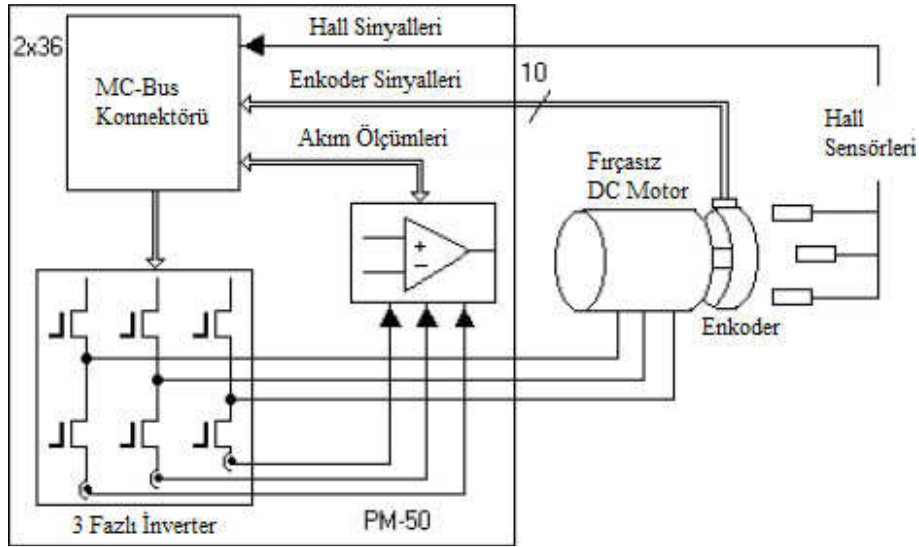


Şekil 2. Referans hız ve örnekleme periyodunun ayarlanması.



Şekil 3. PI kontrolör katsayılarının ayarlanması.

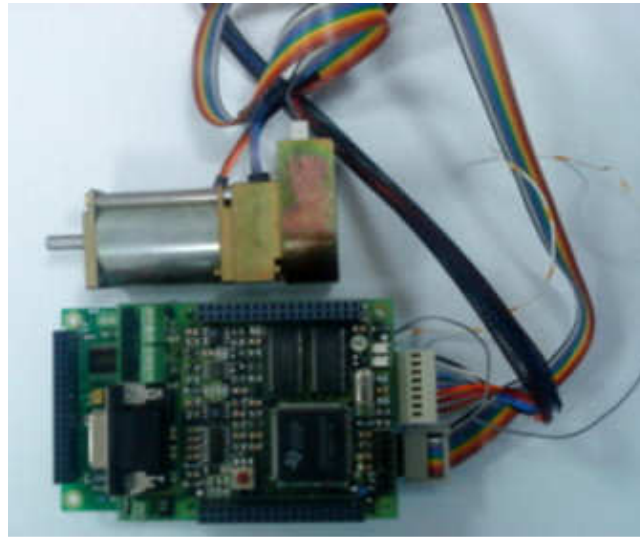
MCK243 kiti MC-Bus konnektörü üzerinden bilgisayara bağlanmaktadır. Kiti üzerinde bulunan PM-50 kartı ile MC-Bus konnektörü arasındaki bağlantılar Şekil 4’te verilen PM-50 kartının blok şemasında görülmektedir.



Şekil 4. PM-50 kartının blok şeması.

PM-50 kartı üzerinde 1.7 Amper ve 36 Volt girişli üç fazlı inverter de bulunmaktadır. Fırçasız motor üzerindeki enkoder ve hall sensörlerinden gelen bilgiler PM-50 kartı üzerinden MC-Bus konnektörüne bağlanmaktadır.

Fırçasız DA motorun rotor konum bilgisi ve akım bilgileri sırasıyla enkoder ve hall etkili sensörleri ile okunmaktadır. Enkoder bir tam turunda 500 darbe üretebilmektedir ve hall sensörleriyle birlikte motorun mili üzerine monte edilmiştir. Şekil 5'te deney düzeneğinin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 5. Deney düzeneğinin görüntüsü.

2.3. Yanıt yüzey yöntemi ile kontrolör katsayıların optimizasyonu

YYY proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Endüstride, süreçlerin veya ürünlerin performansını etkileyen giriş değişkenlerini karakterize etmek ve incelemek için kullanılmaktadır. YYY kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyonlarda deneylerin sınırlı bir sayıya düşürülmesi, bu yöntemin daha ucuz olduğunu ve zamandan tasarruf

sağladığını göstermektedir. Sistemin önemli faktörleri belirlendikten sonra model oluşturulabilmesi için kullanılmaktadır. Optimizasyon çalışması için Fırçasız DA motorun PI hız kontrolörünün girişleri (K_p ve K_i) bağımsız değişken faktörler olarak seçilmiştir. YY tipi olarak ise yüzey merkezli kompozit tasarımı (Face Central Composite Design) seçilmiştir. Bu tasarım ile matematiksel modellerin yetersiz kaldığı durumlarda ikinci dereceden denklemlerin oluşturulması sağlanır [21]. Böylelikle, optimum koşulların bulunması için gereken modele ikinci dereceden terimler dahil edilmiştir. Modele, yüksek dereceden terimlerin dahil edilmemesinin en büyük nedeni ise katsayıların hesaplanmasının zorlaşmasıdır. İkinci dereceden merkez kompozit tasarımlı YY modeli Eşitlik 2’deki formül ile bulunmaktadır [13].

$$\hat{G}(X) = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n c_i x_i^2 \quad (2)$$

Buradaki $\hat{G}(X)$, sistemin çıkışlarını gösteren ikinci dereceden polinomu, a, b_i, c_i terimleri ise polinomun hesaplanması gereken katsayılarını göstermektedir. Toplam deney sayısı ise Eşitlik 3’teki formül ile bulunur [22].

$$N = 2^k + 2k + nc \quad (3)$$

Eşitlikteki k toplam faktör sayısını, nc merkez noktasının tekrar sayısını, N ise toplam yapılacak deney sayısını göstermektedir. Yüzey merkezli seçilen sistemde eksenlerin dışına çıkılmadan kompozitin yüzeylerindeki noktalar seçilmektedir. Bu çalışmada, kontrolör parametre katsayılarının belirlenmesi için katsayıların minimum ve maksimum değerleri Minitab programına girilerek, deney sayısı ve deneyde kullanılacak katsayılar Tablo 1’de gösterildiği gibi elde edilir. Elde edilen tablodaki deneyler yapılarak, sistemin oturma süresi ve maksimum aşım değerleri (M_o ve T_s) için YY modeli elde edilir.

Tablo 1. Deney tasarımı ve deneysel sonuçları.

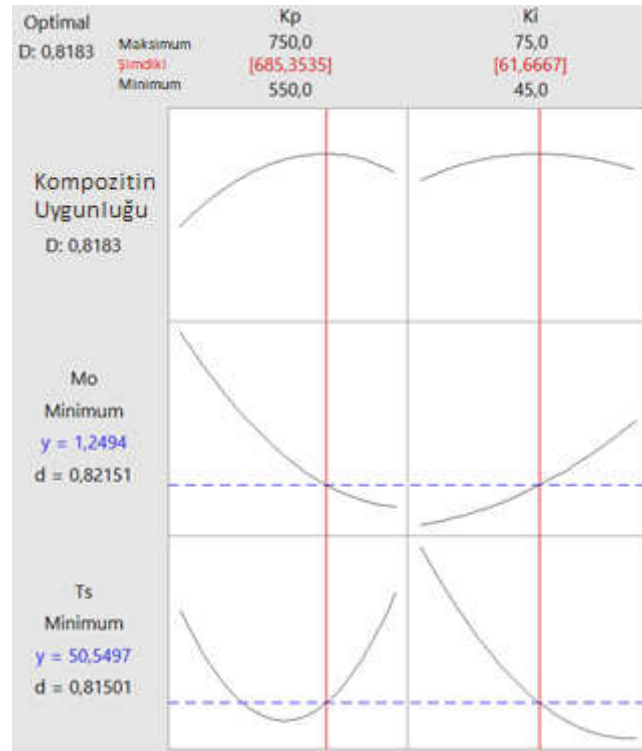
Deney No	K_p	K_i	T_s (ms)	M_o (d/d)
1	550	45	60,00	3,00
2	750	45	75,00	0,00
3	550	75	52,00	7,00
4	750	75	55,00	2,00
5	550	60	64,50	4,50
6	750	60	51,75	0,75
7	650	45	55,00	1,00
8	650	75	52,50	3,25
9	650	60	50,00	2,00
10	650	60	49,50	1,50
11	650	60	50,25	1,50
12	650	60	48,75	1,90
13	650	60	50,00	1,50

Minitab programı kullanılarak elde edilen YY modeline göre ise amaçların ayrı ayrı polinomları elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemler Eşitlik (4) ve (5)’te verilmiştir.

$$M_o = 41,00 - 0,1180 K_p + 0,0890 K_i + 0,000091 K_p * K_p + 0,001828 K_i * K_i - 0,000333 K_p * K_i \quad (4)$$

$$T_s = 360 - 0,861 K_p - 0,77 K_i + 0,000762 K_p * K_p + 0,0144 K_i * K_i - 0,00200 K_p * K_i \quad (5)$$

Tablo 1’de verilen K_p ve K_i katsayılarının minimum ve maksimum değerleri arasındaki veriler Minitab programı üzerinden Eşitlik 4 ve 5’te verilen YY modeline artımsal olarak uygulanmaktadır. Model sonuçları kullanılarak Şekil 6’daki grafik elde edilmektedir. Sistemin çıkışlarının (M_o ve T_s) her ikisinin de optimum olması gerektiği düşünülerek, grafik üzerinde oturma süresini (T_s) ve maksimum aşma (M_o) değeri elde edilmektedir. Grafik üzerinde gösterilen M_o ve T_s eğrilerinin dikey olarak çizilen K_p ve K_i eğrilerini kestiği noktalar optimal değerler olarak bulunmuştur. Grafikteki d değeri ise sistemin istenen değere yaklaşma oranını gösterir ve d’nin maksimum değeri 1’dir. Bu grafiklere göre K_p ’nin optimum değeri 685,3535, K_i ’nin optimum değeri ise 61,6667 olarak bulunmuştur. Bulunan katsayıların kullanılması durumunda oturma süresinin 50,54 ms, aşmanın ise 1,2494 d/d olduğu görülmektedir. Ayrıca YY modelinin regresyon değeri (R_{sq}) %98,85 çıkmıştır. Bu da elde edilen matematiksel modelin sistemi doğru bir şekilde yansıttığını göstermektedir.



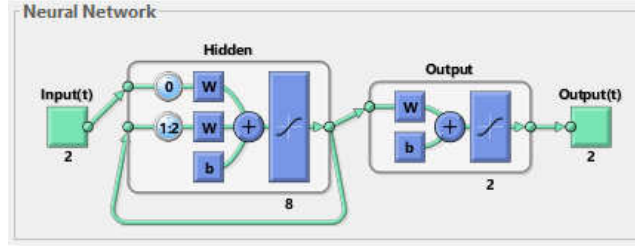
Şekil 6. YYY optimizasyon sonuçları.

2.4. Elman yapay sinir ağları ile kontrolör katsayılarının optimizasyonu

2.4.1. EYSA modelinin elde edilmesi

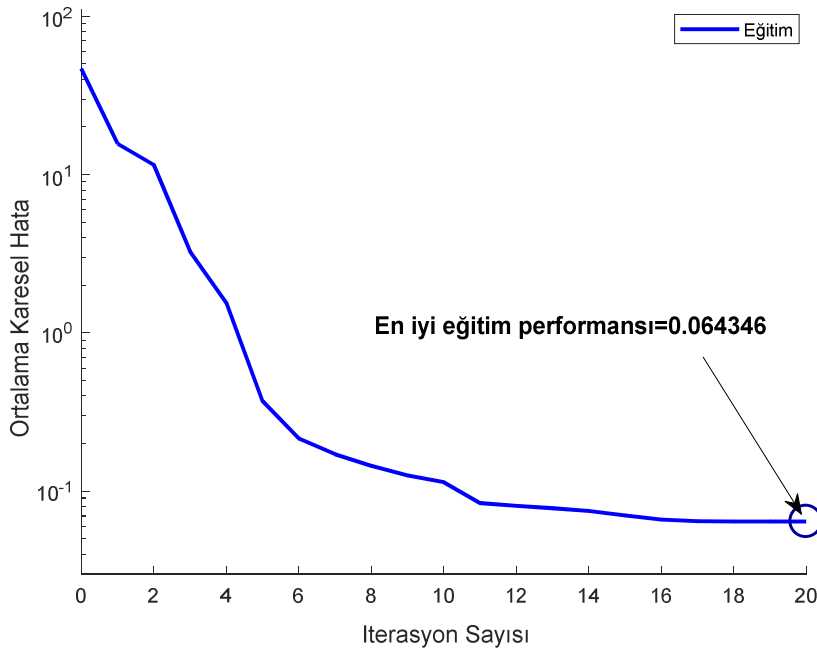
Geri beslemeli yapay sinir ağlarından birisi olan EYSA’nın genel yapısı Şekil 7’de gösterilmiştir. Bu sistemde gizli katmanın çıkışı bağlam noktalarına alınarak bir sonraki döngüde giriş olarak kullanılmaktadır. Böylelikle EYSA, klasik yapay sinir ağlarına göre daha dinamik bir hale gelmektedir [23]. Bu özelliğinden dolayı EYSA, doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde ve kontrolünde literatürde çokça

kullanılmaktadır [24]. Hit ve Trail, Ziegler-Nichols [25] gibi klasik yöntemlerin aksine EYSA, doğrusal olmayan kontrol sistemlerini, kontrolör katsayılarına bağlı çok amaçlı optimizasyon problemi olarak modelleyebilmektedir.



Şekil 7. EYSA genel yapısı.

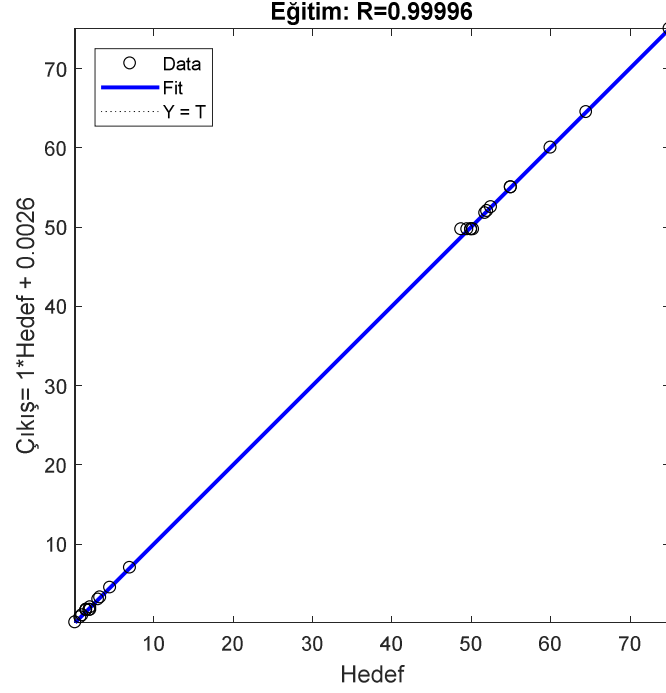
Bu bölümde, Tablo 1’de verilen deneyler ve sonuçları kullanılarak ESYA modelinin elde edilmesi amaçlanmıştır. ESYA’nın girişi olarak kontrolör katsayıları K_p ve K_i alınmıştır. Çıkış değişkenleri olarak M_o ve T_s alınmıştır. 3 katmandan oluşan ağın gizli katmanında 8 adet nöron bulunmaktadır. Gizli katmanın ve çıkış katmanının aktivasyon fonksiyonu olarak tanjant sigmoid kullanılmıştır. Tablo 1’deki deneysel verilere göre Levenberg-Marquardt yöntemiyle eğitim gerçekleştirilmiştir. Eğitim sonunda ortalama karesel hata 0.064346 olarak bulunmuştur. Eğitim sonucu elde edilen ortalama karesel hata grafiği Şekil 8’de görünmektedir. Elde edilen EYSA modeli çok amaçlı optimizasyon için kullanılacaktır.



Şekil 8. ESYA eğitimi performans grafiği.

Şekil 8’de görüldüğü gibi 20 iterasyon sonucu eğitim sonlandırılmıştır. Eğitim sonucu ortalama karesel hata değeri en düşük seviyeye düşmüştür. Bu çalışmada EYSA ile YYY karşılaştırılması yapılmıştır. YYY’nin diğer yöntemlere göre avantajlarından birisi deney sayısının azaltılmasıdır. Bu karşılaştırmanın eşit deney sayısında yapılabilmesi için her iki yöntemin eğitiminde aynı eğitim seti kullanılmıştır. EYSA ile

YYY sonuçlarını karşılaştırmak ve EYSA modelinin doğruluğunun testi için ayrıca deney yapılmamıştır. Yüze merkezli kompozit tasarımının oluşturulabilmesi için gerekli olan eğitim seti 13 satırdan oluştuğu için yapay sinir ağı da aynı sayıda eğitim seti ile eğitilmiştir. YY modelinin başarısı regresyon değerine bakılarak görülmektedir.



Şekil 9. ESYA regresyon grafiği.

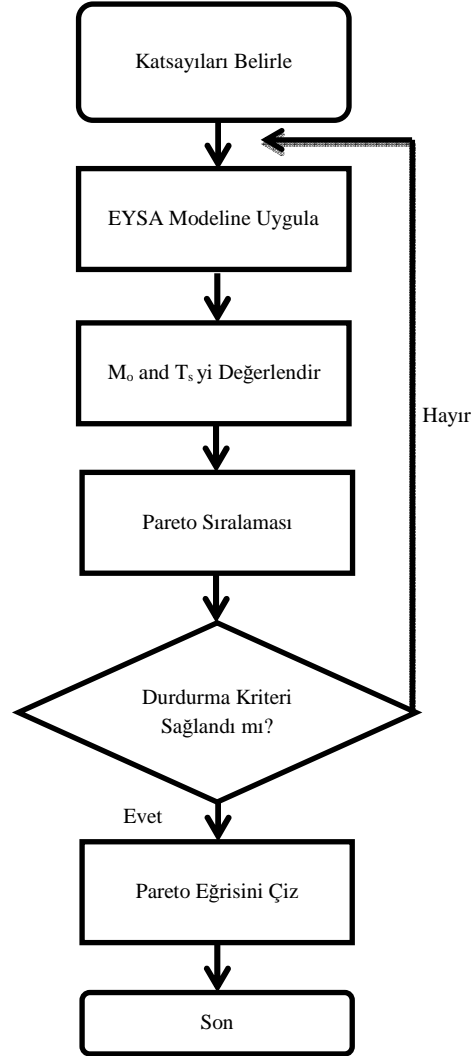
Çalışmada kullanılan EYSA'nın YYY ile eşit şartlarda karşılaştırılması ve EYSA modelin testi için gerekli deneyler gerçekleştirilmeden, EYSA'nın eğitimi sonucu elde edilen regresyon değeri, EYSA'nın başarı ölçütü olarak değerlendirilmiştir. Şekil 9'da verilen regresyon grafiğine bakıldığında elde edilen EYSA regresyon değeri %99,99 olarak elde edilmiştir. Bu değer modelin doğru oluşturulduğunu göstermektedir.

2.4.2 EYSA modelinin çok amaçlı optimizasyonu

Fırçasız DA motoru PI hız kontrolör katsayılarının düzgün bir şekilde belirlenmesi motorun doğrusal olmayan davranışı sayesinde karmaşık bir problem haline gelmektedir. Kullanılan kontrol sistemlerinde, M_o 'ın ve T_s 'nin mümkün olduğunca düşük seviyelerde olması kontrolör performansının iyi olduğunu göstermektedir [6]. Ancak Pareto optimizasyonunda elde edilen aşım yada oturma süresi kullanılan sisteme göre farklı çözümler sunmaktadır. Bu yüzden, M_o ve T_s amaç fonksiyonları olarak belirlenmiştir. Tasarlanan optimizasyon problemi Eşitlik (6)'da verilmiştir.

$$\begin{cases}
 \text{Bul} & K_p, K_i \\
 \text{Min} & M_o = f_1\{K_p, K_i\} \\
 \text{Min} & T_s = f_2\{K_p, K_i\} \\
 \text{Kısıtlar} = & \\
 & 550 \leq K_p \leq 750 \\
 & 45 \leq K_i \leq 75
 \end{cases} \quad (6)$$

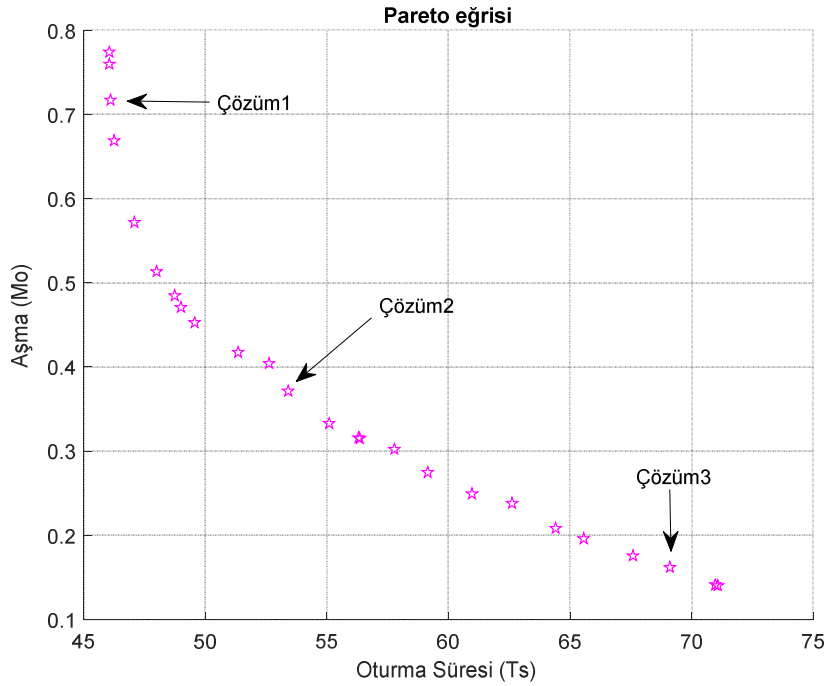
Eşitlik (6)'da gösterilen optimizasyon problemi birden fazla amaç fonksiyonu içerdiği için 'Çok amaçlı optimizasyon problemi' olarak tanımlanmaktadır ve bu amaçlar genellikle birbiriyle çelişmektedirler [26]. Bu tip problemlerde hangi çözümün diğer olası çözümlerden daha önce olduğunu belirtmek veya bu çözümleri bir sıralamaya koyma işlemi Pareto Optimal çözümlerini karşımıza çıkarmaktadır [27-28]. Çalışmadaki Pareto eğrisinin elde edilmesine kadar uygulanan adımlar Şekil 10'daki blok diyagramında görülmektedir.



Şekil 10. Çok amaçlı optimizasyon algoritmasının uygulama basamakları.

Çalışmada doğrusal olmayan Fırçasız DA motorun EYSA modelinin genetik algoritmalar kullanılarak çözülmesi sonucu Pareto eğrisi elde edilmiştir. Kullanılan genetik algoritmanın parametreleri şu şekilde seçilmiştir:

- Popülasyon büyüklüğü: 45
- Üreme Katsayısı: 0.8
- Maksimum nesil sayısı: 60
- Çaprazlama oranı: 0.80
- Mutasyon fonksiyonu: Sınırlı



Şekil 11. Pareto eğrisi.

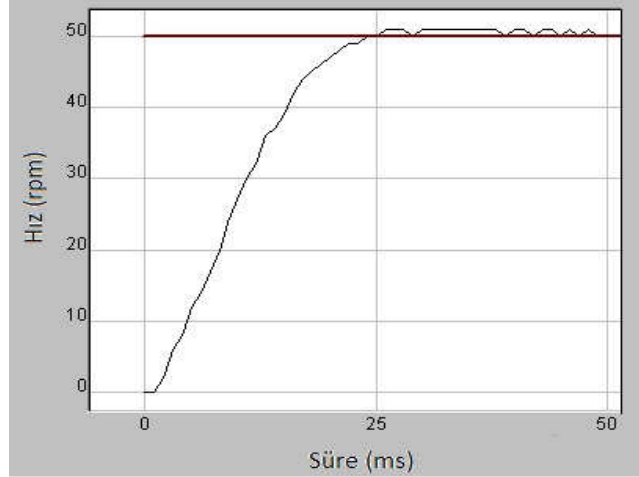
Eşitlik (6)'da gösterilen optimizasyon probleminin Pareto optimum çözümleri Şekil 11'de görülmektedir. Pareto eğrisi olarak adlandırılan şekilde her bir nokta çok amaçlı optimizasyonun bir optimum çözümüdür ve bu çözümlerin birbiri üzerinde üstünlükleri yoktur. Uzman kişiler tarafından herhangi bir amacın daha üstün olduğu düşünülürse, diğer amaçtan fedakarlık yapılarak Pareto eğrisinden seçim yapılabilir. Şekil 11'de görülen Çözüm1, Çözüm2 ve Çözüm3 noktalarının değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Bu tabloya da bakıldığında; Çözüm1'de yüksek aşma değeri, düşük oturma süresi olduğu, Çözüm3'te ise düşük aşma değeri ve yüksek oturma süresi olduğu görülmektedir. Çözüm2 her iki amacın eşit önemde olduğu noktadır.

Tablo 2. Optimum çözüm noktaları.

Çözüm	K_p	K_i	M_o (d/d)	T_s (ms)
1	688,7086	53,2560	0,75	46,5
2	727,1380	50,7070	0,3	55
3	739,5725	45,3406	0,01	65

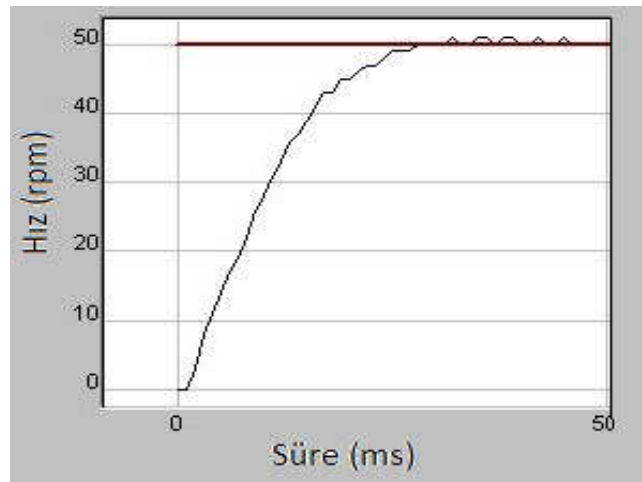
3. Sonuçlar ve tartışma

YYY ile bulunan optimum K_p ve K_i değerleri (685.35 ve 61.66), Fırçasız DA motorun hız kontrolör bloğuna girilmiştir. Çalıştırılan sistemin hız tepkisi Şekil 12’de görülmektedir. Buna göre DA motorun 50 d/d’lik referans hız değerine ulaşması için yaklaşık olarak 25 ms geçmiştir. Motorun hız tepkisinin referans değere oturması için geçen süre (T_s) 50 ms olmuş ve maksimum aşma 1 d/d olarak kaydedilmiştir.

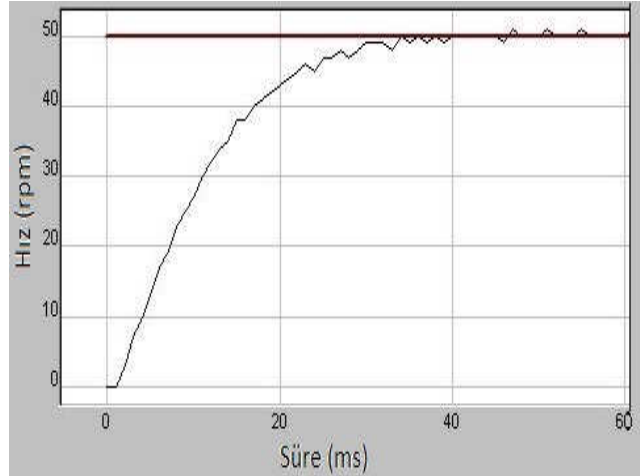


Şekil 12. YYY ile elde edilen katsayıların hız tepkisi.

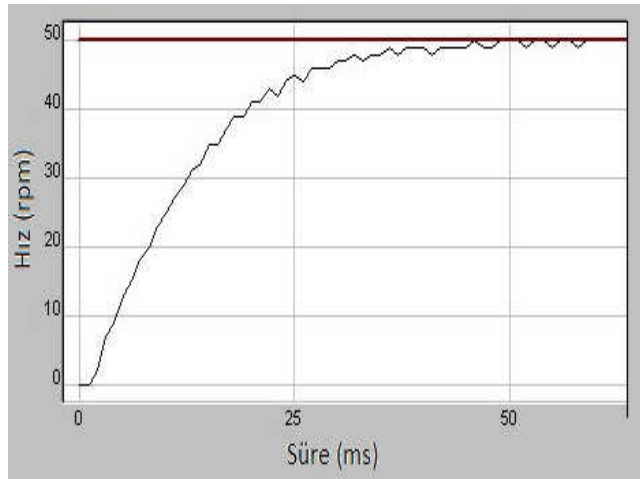
Pareto eğrisinde ele alınan üç nokta Çözüm1, Çözüm2 ve Çözüm3 olarak adlandırılmıştı. Bu üç çözümden bulunan optimum noktaların (Tablo 2) sırasıyla MCK243 kitinin kontrolör bloğuna girilmesi sonucu Şekil 12 elde edilmiştir. Sistemin hız tepkisinde elde edilen sonuçlar, Tablo 2’deki çok amaçlı optimizasyon sonuçlarıyla örtüşmektedir. Çözüm1 noktasının hız tepkisi olan Şekil 13.a’da Fırçasız DA motorun hızı yaklaşık olarak 25 milisaniyede referans hız değerine ulaşmış ve 46. milisaniyede oturmuştur. Maksimum aşma değeri ise 0,75 rpm olarak görülmektedir. Şekil13.b, Çözüm2’nin hız tepkisini göstermektedir. Bu şekilde göre maksimum aşmanın 0,3 d/d ve oturma süresinin yaklaşık olarak 55 milisaniye olduğu görülmektedir. Çözüm3 de ise oturma süresinden feragat edilmiştir. Böylelikle aşmanın sıfır olması istenmiştir. Şekil 13.c’de Çözüm3’ün hız tepkisinden görüldüğü üzere oturma süresi 60 milisaniyenin üzerindedir ve aşma minimuma indirilmiştir.



a. Çözüm1 katsayılarının hız tepkisi



b. Çözüm2 katsayılarının hız tepkisi



c. Çözüm3 katsayılarının hız tepkisi

Şekil 13. EYSA ve Çok amaçlı optimizasyon ile elde edilen katsayıların hız tepkileri.

Elde edilen sonuçlara göre EYSA'nın çok amaçlı optimizasyonu sonucu elde edilen Pareto eğrisi kullanıcıya birden fazla seçenek sunmuştur. M_o değerinin endüstride daha önemli olduğu göz önünde bulundurularak Çözüm1 değerleri ele alındığında ESYA modelinin YYY modelinden daha üstün olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler Tablo 3.'te sayısal olarak gösterilmektedir.

Tablo 3. Fırçasız DA motoru hız tepkisi sonuçları

Yöntem	K_p	K_i	M_o (d/d)	T_s (ms)
YYY	685,3535	61,6667	1,0	49
EYSA Çok Amaçlı Optimizasyon	688,7086	53,2560	0,75	45

4. Sonuçlar

Bu çalışmada doğrusal olmayan bir sistem olan Fırçasız DA motorunun PI hız kontrolör katsayılarının iki farklı yöntem ile optimum değerlerinin bulunması ve bu değerlere göre sistemin performansı analiz edilmiştir. YYY modelinin oluşturulabilmesi için deney tasarımı yapılmış ve veri seti oluşturulmuştur. YYY'nin optimizasyonu sonucu elde edilen katsayılar girilerek sistem çalıştırılmıştır. Aynı veri seti EYSA'nın eğitilmesi için de kullanılmıştır. Elde edilen regresyon grafiklerine göre EYSA modelinin daha iyi eğitildiği görülmüştür. EYSA modelinin çok amaçlı optimizasyonu ile Pareto eğrisine ulaşılmıştır. Bu eğriden üç optimum nokta seçilerek sisteme uygulanmıştır. YYY ile bulunan optimum katsayılar ile M_o 'ın 1 d/d, T_s 'nin 49 ms olduğu; Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyon tekniği kullanılarak bulunan optimum katsayılar ile de M_o 'ın 0.75 d/d, T_s 'nin 45 ms olduğu deneysel olarak elde edilmiştir. Sistemin hız tepkilerine göre Pareto tabanlı optimizasyon yönteminin YYY'e göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Sonuç olarak YYY'nin deney sayısını az tutarak optimizasyon yapabilme ve zamandan tasarruf sağlama özelliği, ESYA kullanılarak yapılan Pareto tabanlı çok amaçlı optimizasyon tekniğiyle de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca YYY'de tek bir sonuç alınabiliyorken, Pareto tabanlı optimizasyon ile kullanıcının isteğine göre sistem farklı optimum noktalarda çalıştırılabilmektedir.

Kaynaklar

- [1] Demirtas, M., Off-line tuning of a PI speed controller for a permanent magnet brushless DC motor using DSP, **Energy Conversion Management**, 52, 1, 264–273, (2011).
- [2] Tajjudin, M., Rahiman, M.H.F., Arshad N. M. ve Adnan, R., Robust fractional-order PI controller with Ziegler-Nichols rules, **International Journal of Electrical and Computer Engineering**, 7, 7, 1036-1041, (2013).
- [3] Çoban, R. ve Erçin, Ö., Multi-objective Bees Algorithm to Optimal Tuning of PID Controller, **Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture**, 27, 2, 13–26, (2012).
- [4] Erkol, H.O., Ters sarkaç sisteminin yapay arı kolonisi algoritması ile optimizasyonu, **Politeknik Dergisi**, 20, 4, 863–868, (2017).
- [5] Ercan, K., Mühürücü, A., Mühürücü, G., ve Aydoğan, E., Buck Dönüştürücü Çıkış Geriliminin Karınca Koloni Algoritması Kullanılarak PI Tabanlı Optimal Kontrolü, **Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 32, 4, 153–162, (2017).
- [6] Altun, M., Celik, Y., ve Güneş, M., Doğru Akım Motorunun Hız Denetiminde Parçacık Sürü Optimizasyonu Tabanlı PID, Klasik PID ve Bulanık Tipi Denetim Yöntemlerinin Başarımlarının İncelenmesi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 20, 4, 158–167, (2017).
- [7] Ilten, E. ve Demirtas, M., Off-Line Tuning of Fractional Order PI^λ Controller by Using Response Surface Method for Induction Motor Speed Control, **Journal of Control Engineering and Applied Informatics**, 18, 2, 20–27, (2016).
- [8] Demirtas, M. ve Musa, A., A comparative study of neural networks and fuzzy systems in modeling of a nonlinear dynamic system, **An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications**, 1, 1, 65–73, (2011).
- [9] Ustun, S.V. ve Demirtas, M., Optimal tuning of PI speed controller coefficients for electric drives using neural network and genetic algorithms, **Electrical**

- Engineering**, 87 , 2, 77–82, (2005).
- [10] Demirtas, M., ve Karaoglan, A.D., Optimization of PI parameters for DSP-based permanent magnet brushless motor drive using response surface methodology, **Energy Conversion and Management**, 56, 104–111, (2012).
- [11] Dutta, J.R., Dutta, P.K. ve Banerjee, R., Optimization of culture parameters for extracellular protease production from a newly isolated *Pseudomonas* sp. using response surface and artificial neural network models, **Process Biochemistry**, 39, 12, 2193–2198, (2004).
- [12] Desai, K.M., Survase, S.A., Saudagar, P.S., Lele, S.S. ve Singhal, R.S., Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: case study of fermentative production of scleroglucan, **Biochemical Engineering Journal**, 41, 3, 266–273, (2008).
- [13] Gomes, H.M. ve Awruch, A.M., Comparison of response surface and neural network with other methods for structural reliability analysis, **Structural safety**/. , 26 , 1, 49–67, (2004).
- [14] Bas, D. ve Boyaci, I.H., Modeling and optimization II: comparison of estimation capabilities of response surface methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction, **Journal of Food Engineering**, 78, 3, 846–854, (2007).
- [15] Okay, F.Y. ve Özdemir, S., Kablosuz algılayıcı ağlarda kapsama alanının çok amaçlı evrimsel algoritmalar ile artırılması, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, 30, 2, (2015).
- [16] Tezer, T., Yaman, R. ve Yaman, G., Evaluation of approaches used for optimization of stand-alone hybrid renewable energy systems, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 73, 840–853, (2017).
- [17] Sharafi, M. ve ELMekkawy, T.Y., Multi-objective optimal design of hybrid renewable energy systems using PSO-simulation based approach, **Renewable Energy**, 68, 67–79, (2014).
- [18] Subasi, A., Sahin, B. ve Kaymaz, I., Multi-objective optimization of a honeycomb heat sink using Response Surface Method, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 101, 295–302, (2016).
- [19] Wei, L. ve Yuying, Y., Multi-objective optimization of sheet metal forming process using Pareto-based genetic algorithm, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 208, 1, 499–506, (2008).
- [20] Madavan, N.K., Multiobjective optimization using a Pareto differential evolution approach, **Proceedings, Evolutionary Computation**, 2, 1145–1150, Honolulu-USA, (2002).
- [21] Turan, M.D. ve Altundoğan, H. S., Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı, **Bilimsel Madencilik Dergisi**, 50, 3, 11–23, (2011).
- [22] Dutka, M., Ditaranto, M. ve Løvås, T., Application of a central composite design for the study of NOx emission performance of a low NOx burner, **Energies**, 8, 5, 3606–3627, (2015).
- [23] Karakuş, M.O. ve Altın, C., İleri Beslemeli Ağ ile Elman Ağı Kullanılarak Hidroelektrik Santralinin Verimi Hesabı: Hirfanlı Barajı Uygulama Örneği, **Electronic Letters on Science&Engineering**, 10, 2, 1-14, (2014).
- [24] Calgan, H., Demirtas, M. ve Balci, M.E., Capacitive Power and Torque Estimation for Self-Excited Induction Generator with Elman Neural Network, **Proceedings, 3th International Conference on Engineering and Natural Science**, 878–883, Budapest-Hungary, (2017).

- [25] Sharkawy, A.B., Genetic fuzzy self-tuning PID controllers for antilock braking systems, **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, 23, 7, 1041–1052, (2010).
- [26] Chen, X., Pareto tree searching genetic algorithm: Approaching Pareto optimal front by searching Pareto optimal tree, **Tech. Report Nk-CS-200**, 1–2, (2001).
- [27] Moura, P. S. ve de Almeida, A. T., Multi-objective optimization of a mixed renewable system with demand-side management, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 14, 5, 1461–1468, (2010).
- [28] Demirtas, M., Ilten, E., Calgan, H., Pareto-Based Multi-objective Optimization for Fractional Order PI^λ Speed Control of Induction Motor by Using Elman Neural Network, **Arabian Journal for Science and Engineering**, <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3364-2>.

Çelik payandalarla güçlendirilmiş Tokat Deveci Hanı'nın sismik analizi

Murat ÇAVUŞ^{1,*}, Şahin SÖZEN¹

¹Gaziosmanpaşa Üniversitesi Müh.-ve Doğa Bil. Fak. İnşaat Müh. Böl. Taşlıçiftlik kampüsü, Tokat.

Geliş Tarihi (Received Date): 02.10.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.08.2018

Özet

Çelik payandalarla tarihi yapıların desteklenmesi ve güçlendirilmesi işlemi ülkemizde birçok yapıda kullanılmaktadır. Malzeme özellikleri ve mekanik davranış bakımından birbirinden farklı iki yapının etkileşimi oldukça önemli ve tartışmalı bir konudur. Bu çalışmada restorasyonu daha önce tamamlanmış ve bir kısmı çelik payandalarla desteklenmiş olan Tokat Deveci Hanı'ndaki uygulamanın mevcut yapı ile etkileşimi incelenmiştir. Çalışmada mevcut tarihi yapının belli bir bölümünden alınacak prototip model üzerinde yapının bulunduğu bölgenin zemin ve deprem durumu göz önüne alınarak oluşturulan spektrum eğrileri dikkate alınarak yapı sonlu elemanlar metoduyla Sap 2000 programında modellenmiş ve analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre muhtemel depremlere karşı tarihi yapıyı güçlendirmek amacıyla inşa edilen payandaların, yapı elemanlarında oluşan gerilmeler ve yapı periyodunu azaltma noktasında çok küçük bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sismik analiz, tarihi yapı, çelik payanda, güçlendirme, restorasyon.

Seismic analysis of Tokat Deveci Inn reinforced with steel buttresses

Abstract

The supporting and retrofitting of the historical buildings with steel buttresses is common in many buildings in our country. The interaction of the two different structures in terms of material properties and mechanical behavior is extremely important and controversial. In this study, the interaction between existing historical structure, Tokat Deveci Inn which had been restored and some parts of which were

* Murat ÇAVUŞ, murat.cavus@gop.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9480-4418>
Şahin SÖZEN, sahin.sozen@gop.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-2480-9723>

supported by buttresses, and steel buttresses was studied. To this end, the prototype model which is the certain part of the existing building was modeled using structural analysis program SAP2000. The spectral curve which was generated taking into account the ground and earthquake condition of the region where the structure was constructed, was used in the finite element model. Analyzes shows that, buttresses built to reinforce the historical structure against the possible earthquakes has little effects on decreasing the stresses occurred on structural members and the period of the historical structure.

Keywords: *Seismic analysis, historical masonry structure, steel buttress, strengthening, restoration.*

1. Giriş

Tarihi yapıların bir bölümü, inşasında kullanılan malzemelerin mekanik özelliklerine, yapım tekniğine ve buldukları yere bağlı olarak yüzlerce yıl ayakta kalarak günümüze kadar ulaşabilmişlerdir. Günümüze ulaşan bu yapıların birçoğu, oluşan hasarlar nedeniyle zaman içinde çeşitli müdahalelerle onarılmışlardır. Tarihi yapılarda ortaya çıkan hasarların büyük bölümünü depremler, yangınlar ve savaşlar oluşturmaktadır. Özellikle Türkiye’de, tarihi yapıların birçoğunda ortaya çıkan hasarlarda (zamana bağlı malzeme dayanım kayıplarının yanında) depremler önemli bir etki olarak kendini göstermektedir [1,2]. Bu yapılar, üzerinde buldukları topraklarda yaşamış olan topluluklara ait sosyokültürel yaşam, yapı mimarisi, yapım tekniği ve inşada kullanılan malzeme özelliklerini yansıtmaları bakımından önemli birer belge niteliğindedirler. Bu yüzden, hasar gören bu yapıların ve üzerinde barındırdıkları verilerin gelecek kuşaklara aktarılabilmesi için onarılarak yeniden kullanıma açılması gerekmektedir. Ancak, çok yoğun tarihi yapı birikimine sahip olan ülkemizde onarım ve güçlendirme faaliyetleri oldukça maliyetli olduğundan ve ayrıca hassas teknik bilgi ve tecrübe gerektirdiğinden çoğu zaman istenilen şekilde devam edememektedir.

Tarihi yapıların onarımında esas olan, üzerinde barındırdığı tarihsel dönemlere ait verilerin kaybolmadan onarılmasıdır. Bu yüzden, tarihi yapıların onarımında genellikle yapının özgün malzemesiyle uyumlu malzemeler kullanılmaktadır. Ancak özgün malzemeye eşdeğer malzemenin elde edilemediği veya bazı yapısal sorunların aşılamadığı durumlarda, tarihi yapı onarımlarında çağdaş malzemelerin de kullanıldığı görülmektedir (Resim 1). Bu çalışmaların bir kısmında karbon fiber, takviyeli harçlar veya çeliğin kullanıldığı görülmektedir. Bu hususta dikkat edilmesi gereken temel nokta, hangi uygulama olursa olsun, yapının özgün malzeme özelliklerine zarar verilmeden uygulanmasıdır. Yapı çeliği, uygulama kolaylığı, yapıya en az zararla sökülüp takılabilmesi (montaj-demontaj), mimari forma uyum kabiliyeti, ince kesitlerle çalışılabilmesi gibi avantajlarının yanında özellikle yüksek elastisite modülüne sahip olması sebebiyle tarihi yapılarda kalıcı yada geçici destek malzemesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Karbon fiber genellikle duvar ve tonoz stabilitesi için kullanılırken [3], yapısal çelik daha çok eleman ya da tüm yapı desteklemelerinde kullanılmaktadır (Resim 1).



Resim 1. Tarihi yapıların karbon fiber ve çelik ile güçlendirilmesi.

Ülkemizde yapılan bazı uygulamalarda çeliğin, yapı dışında ve daha çok payanda elemanı olarak kullanıldığını görülmektedir. Ancak iki farklı mekanik davranış ve malzeme özelliklerine sahip yapının birlikte çalışmasının nasıl olabileceği tartışmalı bir konudur. Tarihi yapılar, betonarme ya da çelik yapılara kıyasla daha büyük kesitlerle ve daha az katlı teşkil edildiklerinden, çok ağır yapılar olarak yatay yükler altında daha kısa periyotlarla salınmaktadırlar [4]. Çelik yapılar ise yüksek mukavemete sahip olmaları gereği ince kesitlerle çalışabilme imkanı sağlaması nedeniyle yüksek salınım periyot değerlerine ulaşabilmektedir. Davranış karakteristikleri açısından tamamen farklı bu iki yapının bir araya getirileceği uygulamalarda, titiz bir projelendirme çalışması ile yapıların çok iyi analiz edilmesi ve birleşim detaylarının sağlıklı olarak çözümlenmesi son derece önemlidir.

Bu çalışmada, bir kısmında çelik payandalar kullanılarak restorasyonu tamamlanmış tarihi bir yapı için, çelik destek yapısından beklenen faydanın gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Bu amaçla yapının payandalı ve payandasız modelleri bilgisayar ortamında sonlu elemanlar yöntemiyle modellenerek Türk deprem yönetmeliğine göre analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları baz alınarak yapının taşıyıcı elemanları olan duvar ve tonozlarında meydana gelen gerilmeler, gerilme yığılımları ve deformasyonlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2. Tokat Deveci Hanı

Tokat il merkezinde yer alan Deveci Hanı, yapılış tarihi ve kimin tarafından yaptırıldığı tam olarak bilinmemekle birlikte, XV-XVI yüzyılda inşa edildiği tahmin edilmektedir. Hanın adı Eski Eserler ve Müzeler Genel Müdürlüğü (EEMGM) Doğal ve Kültürel Varlıkları Koruma envanterinde Deveci Hanı olarak geçmektedir [5]. Yapı doğu-batı yönünde ortalama 60 m, kuzey güney yönünde 35 m boyutlarındadır. Yapıda, açıklık geçmede genel olarak tonozlar kullanılmıştır. Sadece giriş mekânının üstü kubbeye örtülmüştür. Yapı duvar kalınlıkları, bölmelerde 0,80-0,90 m arasında, zemin katta beden duvarlarında 1,35-1,40 m, avluya bakan duvarlar ise ortalama 1,30 m civarındadır. Üst katta avluya bakan duvarlar 1,00-1,10 m, kuzeye bakan duvar ise 1,20 m civarındadır. (Resim 2)



Resim 2. Tokat deveci hanı genel görünümü [6].

Yapı 2008-2013 yılları arasında restore edilmiştir. Yapının genel onarımlarında, özgün malzemeye eşdeğer malzeme kullanılmaya çalışılmış, bunun yanında dış duvar desteklemesi ve güçlendirme için yapının güney-batı dış duvarında çelik payandalar kullanılmıştır (Resim 3). Payanda konstrüksiyonu, üçgen formlu kafes olarak S235JR kalitesinde çelik malzemeyle HEA300 hadde profillerinden oluşturulmuştur. Profiller düğüm noktalarına kaynaklı olarak birleştirilmiştir. Projelendirmede payanda-tarihi yapı bağlantısını, dikmeler üzerine inşa edilmiş guse levhalarına serbest olarak oturtulmuş IPE profilinin sağlayacağı düşünülmüştür.



Resim 3. Yapıda uygulanan çelik payanda sistemi.

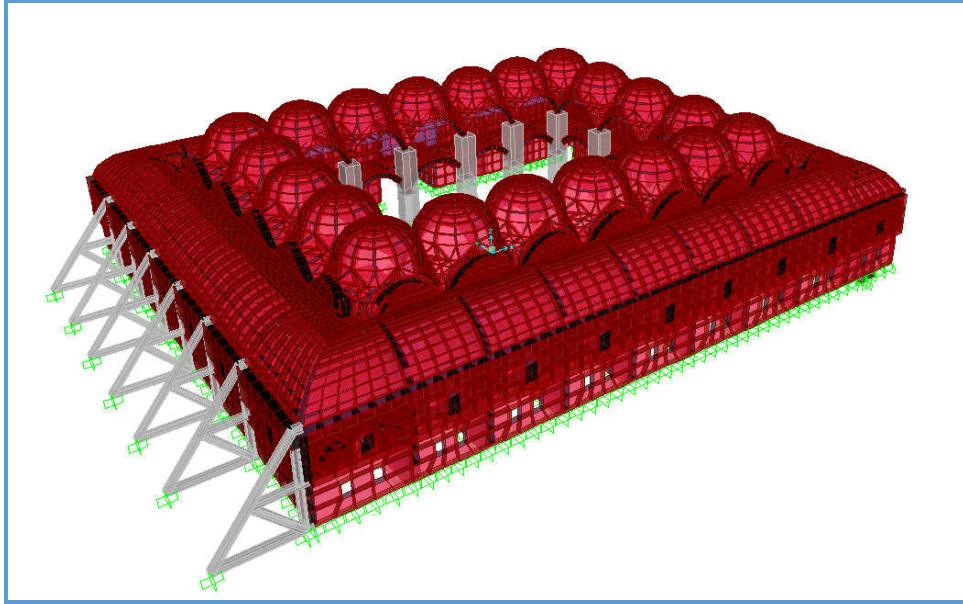
3. Yapısal modelleme ve analiz parametreleri

Tarihi binaların yapısal analizi günümüzün modern yapım tekniklerine göre üretilen yapıların analizlerinden farklıdır [7,8]. Modelleme aşamasında, eleman boyutlarının tam olarak belirlenememesi, birleşim detaylarının yeterince tanımlanamaması, malzemelerin

gerçek mekanik özellikleri ve sınır gerilme değerlerinin elde edilememesi gibi belirsizlikler nedeniyle hesap sonuçlarının yorumlanmasında, benzer binaların yapısal davranışlarında gözlenen deneyimler ön plana çıkmaktadır [9-11].

Bu çalışmada yapılan modellemede, yapıda kullanılan malzemelerin (taş, tuğla ve harç bileşimleri) doğrusal elastik özelliklere sahip olduğu, yapıyı oluşturan elamanların iç kısımlarının malzeme özelliklerini belirlemek mümkün olmadığından, elemanların dış yüzeylerindeki malzeme özelliklerinin, kesitin her yerinde aynı olduğu kabul edilmiştir [4,7,12]. Yapı temeli, literatürdeki benzer çalışmalarda olduğu gibi tam ankastre olarak modellenmiştir [11,13]. Modellemede yapının restorasyon projelerine sadık kalınmıştır (Resim 1).

Yapının tamamıyla gerçekleştirilen ön analizlerde, gerilme yığılmalarının ve deformasyonların daha az rijit olduğu bilenen revak kısımlarında toplandığı görülmüştür. Bu durumun, çalışmanın odak noktası olan çelik payanda-yapı etkileşiminin gözlemlenmesini zorlaştırması nedeniyle, yapısal çözümlerinde yalnızca çelik payandalarla güçlendirilmiş olan bölüm dikkate alınmıştır. Revak kısımları ve yapının kalan kısmı modele dâhil edilmemiştir. Analiz sonuçlarında çelik payanda-yapı etkileşiminin daha rahat izlenebilmesi için yapı, payandalı ve payandasız olarak modellenmiştir. Modellemede Sap 2000 yapısal analiz programı kullanılmıştır. Yapının duvar ve tonozlarında eleman alt ve üst gerilmelerinin ayrı ayrı görülebilmesi için bu elemanlar program kütüphanesinde bulunan shell-tick sonlu elemanı, payanda konstrüksiyonu frame elemanı kullanılarak modellenmiştir. [14].



Şekil 1. Tüm yapının sonlu elemanlar modeli.

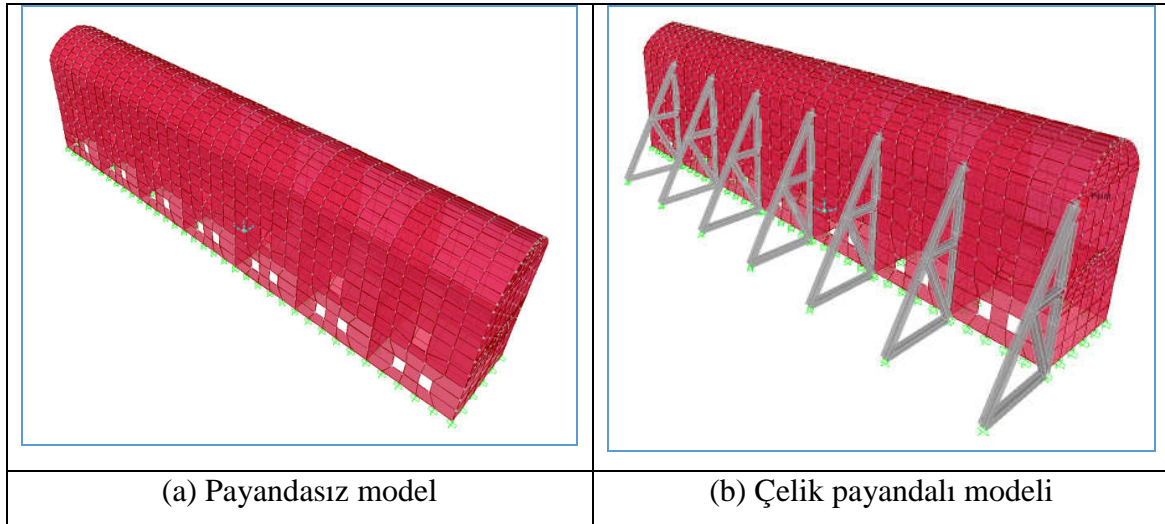
Hazırlanan matematiksel modellerde, payandasız durum için 2472 düğüm noktası ve 2779 shell elemanı kullanılmış, payandalı modelde ise 2536 düğüm noktası, 2779 shell elemanı ve 98 frame elemanı kullanılmıştır (Şekil 2). Her iki modelin statik ve dinamik analizi için, sabit yükler ve deprem spektrumu ile tanımlanan yer hareketinin yol açtığı zorlamaların göz önüne alındığı iki ayrı yükleme uygulanmıştır.

Dinamik analizde, yapının bulunduğu yerin yerel zemin sınıfı ve deprem koşulları dikkate alınarak oluşturulan spektrum eğrisi kullanılmıştır [15]. Diğer parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Analizde kullanılan parametreler.

Deprem bölgesi	1 ($A_0=0,40$)
Zemin sınıfı	Z2 (Orta Sıkı kum, çakıl)
Spektrum katsayısı	2.5
Bina önem katsayısı	1
Taşıyıcı sistem davranış katsayısı (R_a)	2.5

Yapılan güçlendirme/destek uygulamasında tarihi yapı ile çelik destek yapısı arasında ankraj kullanılmamıştır. Düşünülen destekleme herhangi bir ankrajın bulunmayışı sebebiyle tek yönlü olarak çalışabilecektir. Bu sebeple yapılan çalışma sismik bir güçlendirme anlamı taşımamakta sadece tek yönlü destek anlamı taşımaktadır. Bu noktada çelik destek kafeslerinin yapının göreceli olarak daha rijit olan ve dış cephe duvarına dik iç bölme duvarları hizasına getirilmesi de ayrıca dikkate alınmalıdır. Yukarıda anılan sebeplerle çelik destek yapısı ile tarihi yapı arasındaki temas ilişkisi, yapısal modele tek yönlü bağlantı sağlayan fiktif elemanlarla yansıtılmıştır. Söz konusu elemanlar çekme kuvveti aktarmazken tarihi yapıdan çelik destek yapısı üzerine gelebilecek basınç kuvvetlerini aktarabilmektedirler. Modellemede yerinde yapılmış uygulamaya sadık kalınmıştır. Çelik payandaların yapıyla etkileşiminin detaylı olarak gözlemlenebilmesi için, iki farklı yük kombinasyonu iki asal doğrultu için ayrı ayrı tanımlanmıştır. Modal analizde payandasız model için ilk 60 mod, payandalı model için ilk 68 mod dikkate alınmıştır. Payandalı modelde ilk 7 modu payandaların davranışı belirlediğinden karşılaştırmanın sağlıklı olarak yapılabilmesi için payandalı modelde 8. moddan sonraki veriler dikkate alınmıştır.



Şekil 2. Analizi yapılan yapının ilgili modelleri.

Tarihi yapıların analiz çalışmaları yapılırken ya literatürde kullanılan malzeme değerleri ya da ilgili yapıdan alınacak numuneler üzerinde yapılacak analizlerden elde edilen veriler kullanılmaktadır. Bu çalışmada gerekli yasal izinler alınmadığı için malzeme

deneyleri yapılamamış ve duvar ve tonoz elemanları için literatürde yer alan taş- harç ve tuğla-harç için geçerli malzeme özellikleri dikkate alınmıştır. Tablo 2, [8,16,17].

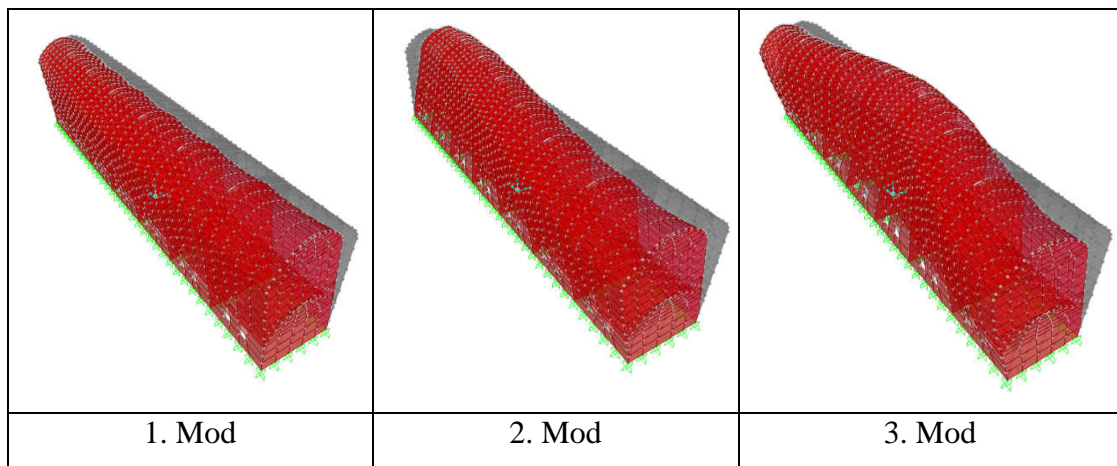
Tablo 2. Yapıya ait sonlu elemanlar modelindeki malzeme özellikleri.

Malzeme	Elastisite modülü (MPa)	Özgül ağırlık (kN/m ³)	Poisson Oranı
Tuğla tonoz (harç ile birlikte)	4500	18	0,15
Taş duvarlar (harç ile birlikte)	4500	24	0,17
Çelik	200000	78,5	0,3

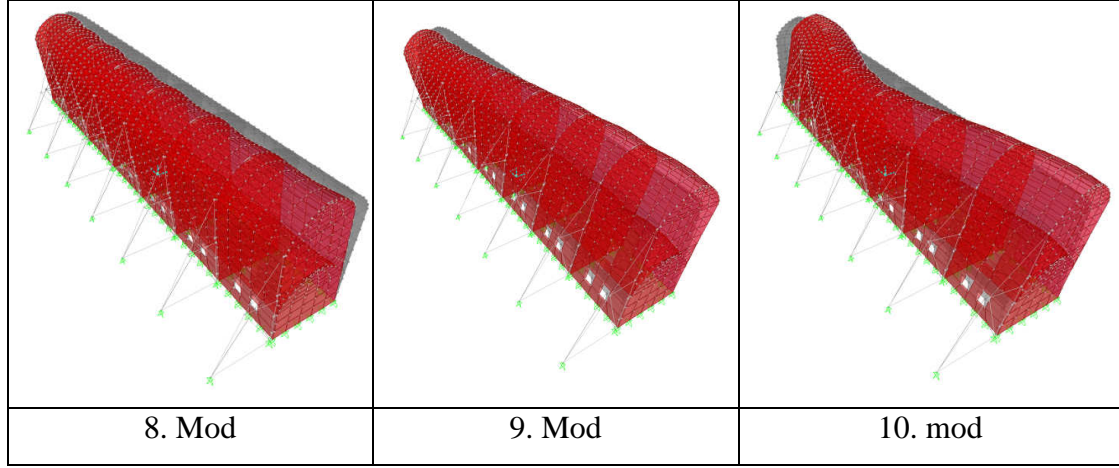
4. Yapısal analiz

Yapısal analiz, SAP2000 yapısal analiz programı yardımıyla, tanımlanan sabit yük ve deprem spektrumu yükleme durumlarına göre gerçekleştirilmiş, sonuçlar yük kombinasyonları ile birleştirilmiştir. Analiz sonuçlarının yorumlanmasında bütün düğüm noktaları ve taşıyıcı elemanlarda elde edilen ötelenme, kuvvet ve gerilmelerin tek tek incelenerek yorumlanması oldukça zor olduğundan, analiz sonuçlarının yorumu, SAP2000 programının ürettiği renk kodlu gerilme haritalarındaki en elverişsiz değerler dikkate alınarak yapılmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda, yığma yapıların modal analiz sonuçlarına göre elde edilen periyotlarının küçük olduğu göz önüne alındığında, bu yapı için elde edilen değerlerin tutarlı olduğu görülmektedir. Analiz sonuçlarında payandasız model için ilk 3 moda karşılık, payandalı yapıda 8 ila 10. modlar arası dikkate alınmıştır (Şekil 3). Tablo 2 de verilen Modal analiz sonuçları incelendiğinde, çelik payandaların yapı periyodunun azalması yönünde çok az bir etkisinin olduğu görülmüştür. Yine aynı tabloda verilen x ve y yönü deprem etkileri altında kütle katılım oranları incelendiğinde de payandaların kayda değer bir katkısının olmadığı görülmektedir.



Şekil 3. Yapının payandalı ve payandasız modellerinin mod şekilleri.



Şekil 3. (Devamı) Yapının payandalı ve payandasız modellerinin mod şekilleri.

Tablo 2. Modlara göre periyotlar ve kütle katılım oranları.

Mod	Periyot (s)		Fark %	X Yönü Kütle Katılım Oranı		Y Yönü Kütle Katılım Oranı	
	Payandasız	Payandalı		Payandasız	Payandalı	Payandasız	Payandalı
1/8	0,07718	0,07249	-0,06	0,72961	0,73455	0	0,00332
2/9	0,06910	0,06544	-0,05	0,72977	0,7373	0	0,00353
3/10	0,05675	0,05481	-0,03	0,73651	0,74432	0	0,00463
4/11	0,05041	0,05051	-0,00	0,73651	0,74439	0,79514	0,79846
5/12	0,04609	0,04527	-0,02	0,73651	0,74459	0,79565	0,79847
60/70	0,01864	0,01837	-0,00	0,89639	0,89687	0,91208	0,91258

Yapının payandasız ve payandalı modeli için toplam ağırlığı sırasıyla 21113 kN ve 21272 kN olarak hesaplanmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 3'te görülmektedir. Her iki modelde kısa kenar yönündeki deprem yük kombinasyonu sonucunda en büyük ötelenme payandasız ve payandalı model için tonoz tepesinde sırasıyla 1,7 mm ve 1,5 mm, uzun kenar yönünde ise her iki model için yine tonoz tepesinde 0,65 mm olarak gerçekleşmiştir. Ötelenme değerlerinin oldukça küçük olduğu not edilmelidir. Her iki model için hesaplanan ve tablo 3'te verilen taban kesme kuvvetleri incelendiğinde, payandalı modelde taban kesme kuvvetinin kayda değer bir değişikliğe uğramadığı görülmektedir.

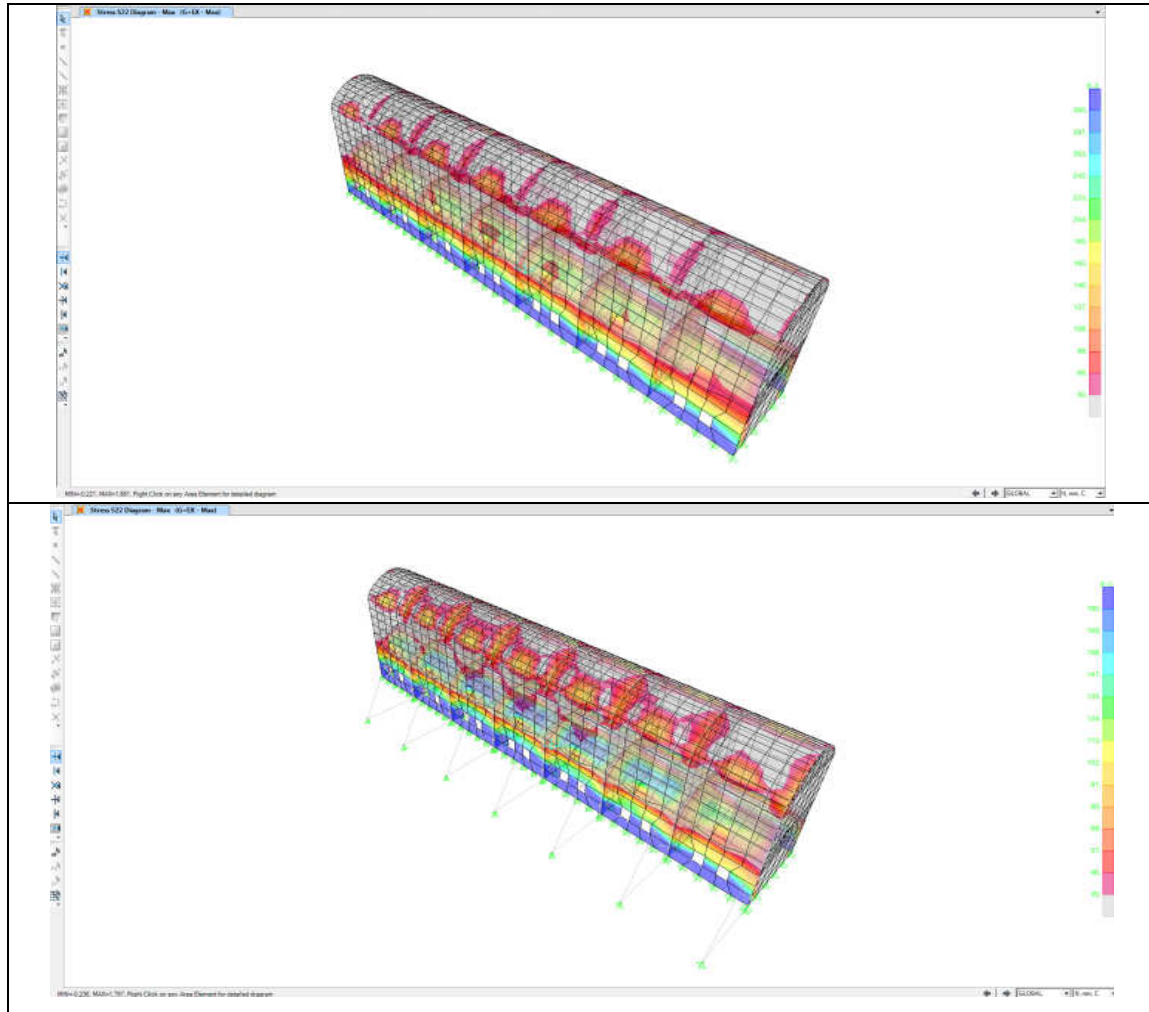
Tablo 3. Taban kesme kuvvetleri ve eksenel kuvvetler.

Yükleme tipi	Analiz tipi		X yönünde meydana gelen taban kesme kuvveti (kN)		Y yönünde meydana gelen taban kesme kuvveti (kN)	
			Payandasız	Payandalı	Payandasız	Payandalı
G	Doğrusal Statik		-	-	-	-
EQx	Doğrusal Davranış Spektrumu	Max	10554	10433	31	90
EQy	Doğrusal Davranış Spektrumu	Max	31	90	9703	9739

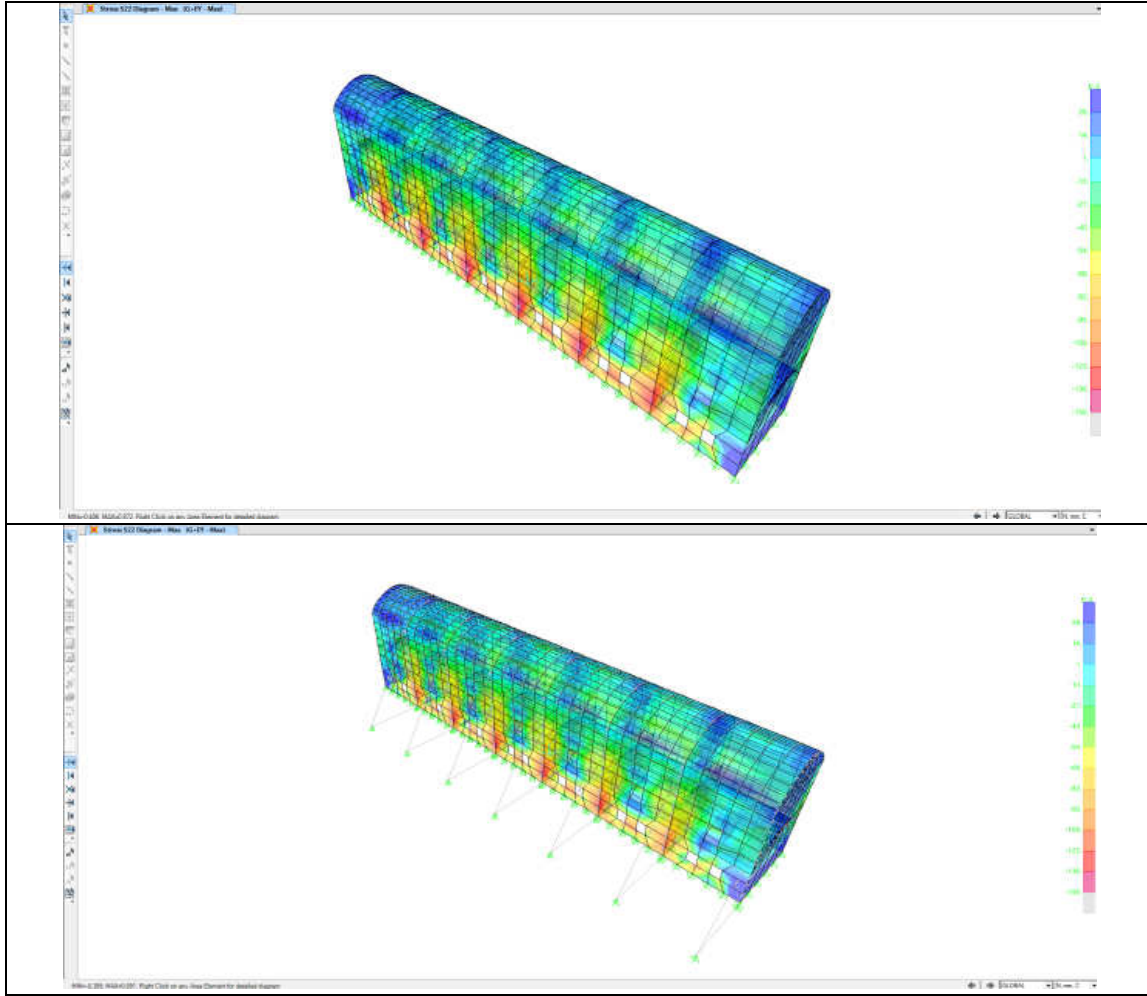
Tablo 3. (Devamı) Taban kesme kuvvetleri ve eksenel kuvvetler.

G+EQx	Kombinasyon	Max	10554	10433	31	90
G+EQx	Kombinasyon	Min	-10554	-10433	-31	-90
G+EQy	Kombinasyon	Max	31	90	9703	9739
G+EQy	Kombinasyon	Min	-31	-90	-9703	-9739

Dinamik analiz sonucunda yapının duvar ve tonoz elemanlarında hesaplanan gerilmelerden, her elemanın kendi yerel eksenine göre düşey doğrultuda meydana gelen çekme veya basınç gerilmeleri ile kayma gerilme dağılımları G+EQx ve G+EQy yük kombinasyonlarına göre ayrı ayrı hazırlanarak tüm yapı için Şekil 4’de verilmiştir. Yapıdaki en büyük gerilmeler her iki model için G+EQX yük kombinasyonunda ortaya çıkmıştır. Gerilme haritaları incelendiğinde, payandalı ve payandasız model için ortaya çıkan maksimum gerilmelerde önemli bir farkın oluşmadığı görülmektedir. Payandasız modelde en büyük normal gerilmenin 0,86 MPa ile yapı temeline yakın noktada olduğu, payandalı modelde ise yine aynı bölgede 0,73 Mpa olarak hesaplandığı görülmüştür. Yapının daha rijit olan uzun doğrultusunda tanımlı G+EQy yük kombiansyonuna göre gerilme haritaları incelendiğinde, en büyük normal gerilmenin her iki model için 0,32 Mpa hesaplandığı görülmüştür.

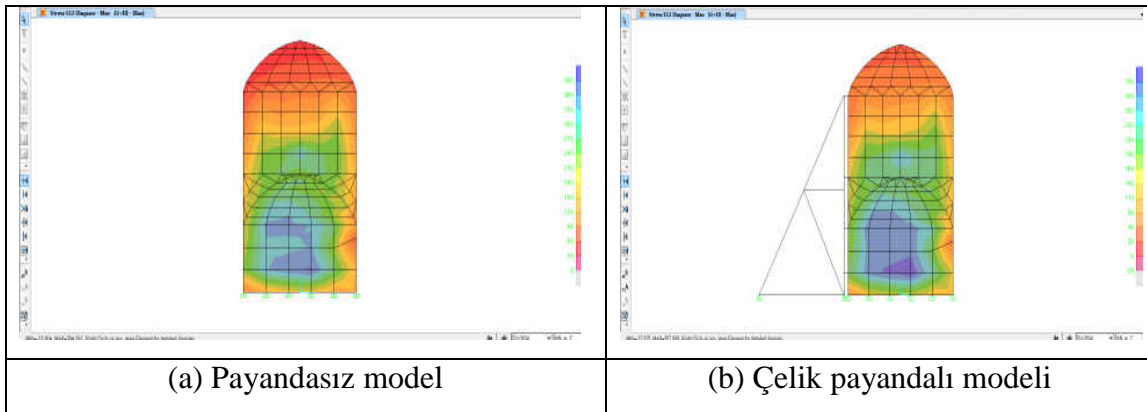


Şekil 4. G+EQX ve G+EQY yük kombinasyonları etkisinde her iki model için ortaya çıkan gerilme haritaları.



Şekil 4. (Devamı) G+EQX ve G+EQY yük kombinasyonları etkisinde her iki model için ortaya çıkan gerilme haritaları.

Tarihi yığma yapılar için önemli olan diğer parametre kayma gerilmesidir. Bu tür yapılarda kayma gerilmeleri, büyük kesitlerle karşılanmaya çalışılır. İncelenen modelde en büyük kayma gerilmelerinin kısa kenar doğrultusunda uygulanan yük kombinasyonu altında ara duvarlarda çıkması beklenir. Bu amaçla maksimum kayma gerilmesinin olduğu ara duvarlar her iki model için şekil 5'te verilmiştir. Her iki model için kayma gerilmesi değerleri payandasız ve payandalı model için sırasıyla 0,40 ve 0,35 MPa olarak hesaplanmıştır.

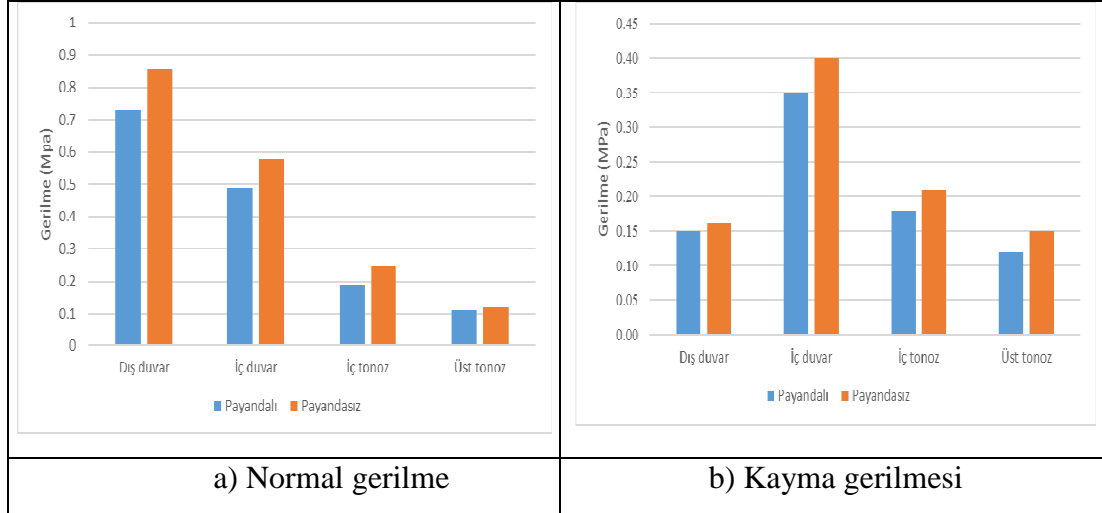


(a) Payandasız model

(b) Çelik payandalı modeli

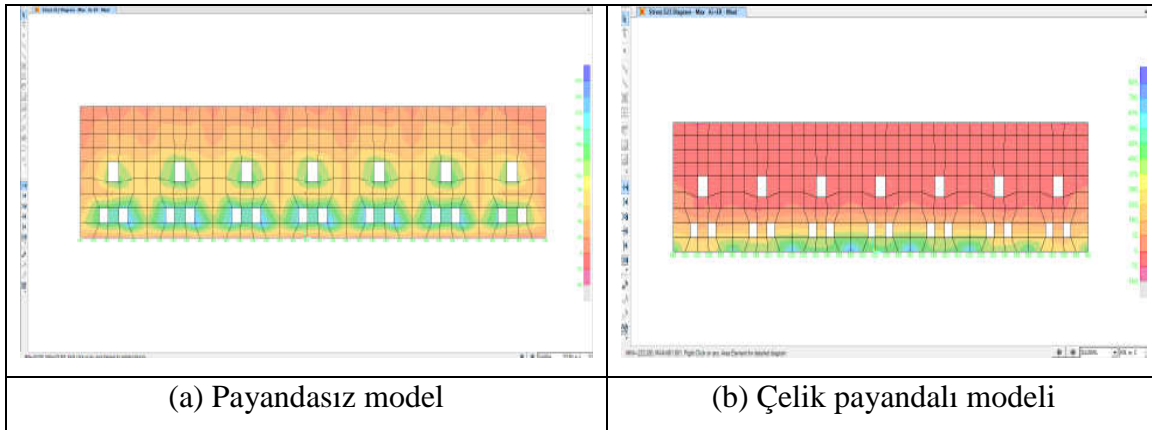
Şekil 5. Kayma gerilmeleri dağılımı.

Şekil 6'da yapıyı oluşturan dört ana eleman için hesaplanan gerilmelerin payandalı ve payandasız model için değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 6 dikkatli olarak incelendiğinde normal ve kayma gerilmelerinin her iki model için büyük ölçüde değişmediği görülebilir.



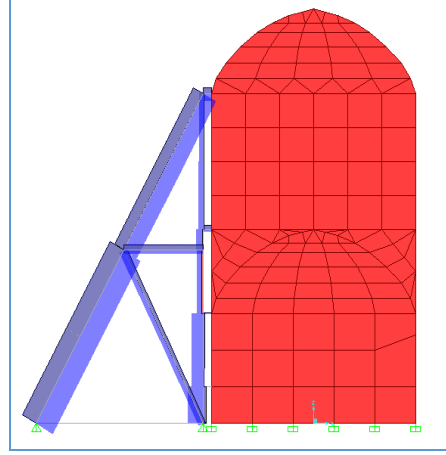
Şekil 6. Normal ve kayma gerilmelerindeki değişim.

Çelik payandaların tarihi yapıyla birleştiği uzun doğrultu duvarlarında oluşan kayma gerilmeleri Şekil 7'de verilmiştir. Payandasız ve payandalı model için en büyük kayma gerilmesi uzun kenar doğrultusunda tanımlanmış yük kombinasyonunda ve duvar boşluklarına yakın noktalarda 0,28 MPa olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. G+EQy kombinasyonu için kayma gerilmesi dağılımı.

Yapıyı güçlendirme amacıyla yapılan çelik kafes payanda elemanlarında G+EQx yüklemesi için oluşan aksel normal kuvvet, en çok zorlanan payanda için Şekil 8'de verilmiştir. Kafes elemanlarından dış diyagonal çubuk en fazla zorlanan çubuktur. En fazla zorlanan bu çubuğun %10 kapasite oranı ile çalıştığı yapısal analiz sonucunda tespit edilmiştir.



Şekil 8. Payanda çubuklarında oluşan aksenal kuvvetler.

5. Sonuçlar ve tartışma

Tarihi yapının ilgili kısmı çelik payandalı ve payandasız olarak modellenmiş ve analizi Türk deprem yönetmeliğinin Tokat için önerdiği deprem etkisine göre tanımlanan spektrum eğrisine göre yapılmıştır. Yapının sonlu elemanlar modelinde çelik ve kâgir bölümleri için doğrusal elastik malzeme özellikleri kullanılmıştır. Yapılan ayrıntılı hesaplar sonucunda her iki modelde dış duvar, iç duvar, tonozlar ve çelik payandadaki kuvvet, deformasyon ve gerilme etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre;

- Analiz sonuçlarında payandasız ve payandalı model için ilk 5 mod karşılaştırılmıştır. Modal analiz sonuçlarına göre payandasız ve payandalı modelde ilk mod şekli için periyotlar sırasıyla 0,07718 s ve 0,07249 s olarak hesaplanmıştır. Tüm mod şekilleri için periyot değerleri incelendiğinde aradaki farkın ilk modda olduğu gibi çok küçük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre çelik payandaların yapı periyodunun azalması yönünde çok az bir etkisinin olduğu görülmüştür.
- Her iki modelde Kısa kenar yönündeki deprem yük kombinasyonu sonucunda en büyük ötelenme payandasız ve payandalı model için tonoz tepesinde sırasıyla 1,7 mm ve 1,5 mm, uzun kenar yönünde ise her iki model için yine tonoz tepesinde 0,65 mm olarak gerçekleşmiştir. Hesaplanan ötelenmelerin bu kadar düşük kalmasında, x yönünde yer alan ikisi 125 cm, diğerleri 80 cm kalınlığındaki 6 duvarın etkili olduğu düşünülmektedir. Payandanın tarihi yapının yanıl deformasyon üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı açıktır.
- Yapıdaki en büyük gerilmeler her iki model için G+EQx yük kombinasyonunda ortaya çıkmıştır. Payandasız ve payandalı modelde en büyük normal gerilme yapı temeline yakın noktada sırasıyla 0,86 ve 0,73 Mpa olarak hesaplanmıştır. Yapının daha rijit olan uzun doğrutusunda G+EQy yük kombiansyonuna göre en büyük normal gerileme, her iki model için 0,32 Mpa hesaplanmıştır. Her iki model için ortaya çıkan maksimum gerilmelerde önemli bir farkın oluşmadığı, bu açıdan bakıldığında da payandanın önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

- Yapıdaki en büyük kayma gerilmeleri G+EQ_x ve G+EQ_y yük kombinasyonları için incelenmiştir. G+EQ_x yük kombinasyonunda maksimum kayma gerilmesi ara duvarlarda payandasız ve payandalı model için sırasıyla 0,40 ve 0,35 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu değerler düşünüldüğünde payandanın, yapı üzerinde kısa doğrultuda kayma gerilmelerini azaltma açısından hemen hemen hiç etkisinin olmadığı söylenebilir. Uzun doğrultu için beklendiği gibi herhangi bir etkisi olmamıştır.
- Tarihi yapı ile çelik yapı arasındaki yük aktarımını sağlayan elemanlar modele ideal şartlarda alınmış olmasına rağmen çubuklar üzerine gelen aksel normal kuvvetin çubuk kapasitesinin yaklaşık %10 una karşılık geldiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre çelik payanda ile kâgir yapı arasında etkilişimin çok sınırlı kaldığı görülmüştür.
- Yapı duvarında var olan geometrik süreksizlikler nedeni ile sayısal modelde ideal olarak tasarlanan bağlantı elemanlarının gerçekte bu şartlarda imal edilebilmesi mümkün değildir. Uygulamada, tarihi yapı ile kafes payanda arasında yatay konumda yerleştirilmiş IPE profilinden narin bir çelik kirişin tarihi yapı ile destek yapısı arasındaki bağlantıyı sağlıklı bir şekilde gerçekleştirerek büyük kütsel bir hareketi karşılayarak payandalara aktarabilmesi de ayrıca mümkün değildir.

Sonuç olarak uygulamanın bu halinin tarihi yapıyı olası bir deprem etkisinde hasardan korumasının beklenemeyeceği, ancak yapıda oluşacak büyük hasarlarda duvarların yıkılarak devrilmesini önlemeye bir katkı sağlayabileceği kanaatine varılmıştır. Ancak bu katkının daha fazla olabilmesi için payandaların duvar ortalarında konumlandırılmasının daha faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu yüzden bu tür bir destek yapısının uygulanmadan önce mevcut yapı ile etkileşiminin çok iyi irdelenmesi ve gerekliliği yeterince tartışılması gerekmektedir. Ayrıca bu çalışmada ele alınan uygulamanın farklı tip strüktüre sahip tarihi yapılar için uygun olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Kaynaklar

- [1] Bayraktar, A., Altunisik, A.C., Sevim, B. and Turker, T., Seismic response of a historical masonry minaret using a finite element model updated with operational modal testing, **J. Vib. Control**, 17(1), 129-149. (2010).
- [2] Şengül G. Aydıngün, Tarih Boyunca Yaşanan Depremler Sonrası Ayasofya Onarımları, **Deprem Sempozyumu**, Kocaeli, (2005).
- [3] Landolfo, R., Portioli, F., Mammana, O. and Mazzolani, F.M., Finite element and limit analysis of the large scale model of Mustafa Pasha Mosque in Skopje, strengthened with FRP, **Proc. of the First Asia-Pacific Conference on FRP in Structures APFIS 2007**, Hong Kong, 283-288, (2007).
- [4] Bartolomeo Pantò, Linda Giresini Mauro Sassu and Ivo Caliò, Non-linear modeling of masonry churches through a disc macro-element approach, **Earthquakes and Structures**, 12(2), 223-236, (2017).
- [5] Aksulu, B.I., Tokat Deveci Hanı, **9. Milletlerarası Türk Sanatları Kongresi**, İstanbul, 1, 65-77, (1991).

- [6] <https://www.flickr.com/photos/caner/23336053251/in/photolist-By8nBH-bs8ZbM>, (20.08.2017)
- [7] Lourenco, P.B., Computations on historic masonry structures, **Struct. Eng. Mater.**, 4(3), 301-319, (2002).
- [8] Doğangün, A., Acar, R., Sezen, H., and Livaoglu, R., Investigation of dynamic response of masonry minaret structures, **Bulletin of Earthquake Engineering**, 6, 505–517, (2008).
- [9] Toker, S. and Unay, A.İ., Mathematical modeling and finite element analysis of masonry arch bridges, **Gazi Univ. J. Sci.**, 17(2), 129-139, (2004).
- [10] Seker, B.S., Cakir, F., Dogangun, A. and Uysal, H., Investigation of a masonry domed mosque by experimental tests and numerical analyses, **Earthquakes and Structures**, 6(4), 335-350, (2014).
- [11] Aras, F., Krstevka, L., Altay, G., Tashkov, L., Experimental and numerical modal analyses of a historical masonry palace, **Construction and Building Materials**, 25, 81-91, (2011).
- [12] Can, H., Joseph, K. and Unay, A.I., Seismic behaviour of historical masonry buildings with irregular geometry, **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.**, 27(3), 679-686, (2012).
- [13] Betti, M., Vignoli, A., Modelling and Analysis of a Romanesque Church Under Earthquake loading: Assessment of Seismic Resistance, **Engineering Structures**, 1-16, (2007).
- [14] Sap 2000, Integrated Structural Analysis and Design Software, Computers and Structures, Inc., Ver. 15.1.0, Berkeley, California, (2012).
- [15] Afet bölgelerinde yapılacak yapılar hakkında yönetmelik, **Bayındırlık ve İskan Bakanlığı**, Ankara, (2007).
- [16] Altunışık, A.C., Bayraktar, A. and Genç A.F., A study on seismic behaviour of masonry mosques after restoration, **Earthquakes and Structures**, 10(6), 1331-1346, (2016).
- [17] Sayed Mohammad Motovali Emamia and Majid Mohammadi, Influence of vertical load on in-plane behavior of masonry infilled steel frames, **Earthquakes and Structures**, 11(4), 609-627, (2016).

Liquid limit determination of various sand clay mixtures by Casagrande and fall cone test methods

Eyyüb KARAKAN^{1,*}, Süleyman DEMİR¹

¹ Kilis 7 Aralık University Faculty of Architecture and Engineering,
Department of Civil Engineering, Kilis.

Geliş Tarihi (Received Date): 11.04.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 21.06.2018

Abstract

This study aims to evaluate the liquid limit of various sand-clay mixtures obtained from both Casagrande and fall-cone test. Two types of clay (bentonite/kaolinite) were mixed with quartz and fine sand (FS) at mixture ratios of 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, and 100% by dry weight. The results indicated that fall cone penetration was governed by the water content of sand-clay mixtures. Cone penetration of sand decreased with 30% kaolinite addition whereas then increased interval between 30% to 100% kaolinite, but for bentonite, it increased from 0% to 100% bentonite content at constant water contents. Different equations between Casagrande and fall cone tests were proposed for different mixture types. Liquid limit values for both methods were found to be greater for bentonite-sand mixtures than kaolinite-sand mixtures.

Keywords: Sand-clay mixtures, fall cone test, Casagrande test, liquid limit.

Düşen koni ve Casagrande deneyleri ile çeşitli kum-kil karışımlarında likit limit hesaplaması

Özet

Bu çalışma, hem Casagrande hem de düşen koni deneylerinden elde edilen çeşitli kum-kil karışımlarının likit limit değerlerini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. İki tür kil (bentonit / kaolin) 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, ve 100% karışım oranlarında kuvars ve ince kum (FS) ile kuru ağırlıkça karıştırılmıştır. Sonuçlar, koni batma miktarının, kum-kil karışımlarının su içeriği tarafından

* Eyyüb KARAKAN, eyyubkarakan@kilis.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2133-6796>
Süleyman DEMİR, demirsuleymann@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6881-1155>

yönetildiğini göstermiştir. Kumun koni penetrasyonu % 30 kaolin ilavesine kadar azalırken, daha sonra % 30 ila % 100 kaolin arasında artmıştır, ancak bentonit için % 0'dan % 100'e kadar bentonit içeriği ile artmıştır. Farklı karışım türleri için Casagrande ve düşen koni deneyleri arasında farklı denklemler önerilmiştir. Likit limit değerlerinin, bentonit-kum karışımları için, kaolin-kum karışımlarının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Kum kil karışımları, düşen koni deneyi, Casagrande deneyi, likit limit.

1. Introduction

The liquid limit values of the soils are the water content requires making soil liquid. The increasing water content makes soil from dry state to solid, semi-solid, plastic and liquid state, respectively. Atterberg [1] described these states and the water contents separating them. As the soil becomes liquid from solid state, the strength decreases while the ability to give soil a shape (plasticity) increases. The liquid limit is defined as the specific water content separates the liquid state from the plastic state. It is necessary to know the liquid limit value because of the reduction of resistance in the liquid range of the soil.

The liquid limit values of the soil can be obtained by Casagrande and fall cone test methods. Casagrande is an experiment to measure the strength of the soil against stroke of Casagrande apparatus. In the Casagrande experiment, water content corresponding to 25 strokes is regarded as the liquid limit of soil tested. The fall cone experiment is based on the resistance of the soil against the fall cone penetration. In the fall cone test, the water content corresponding to 20 mm penetration was accepted to be the liquid limit of the soil.

There are various studies related to the reference of the liquid limit values found from fall cone and Casagrande test methods [2-5]. For example, Hrubesova [3] compared the liquid limit values of loam and sodium bentonite obtained from both fall cone and Casagrande tests. The results show that the fall cone and Casagrande liquid limit values are very close for medium plasticity loam, whereas in the sodium bentonite experiments liquid limit values from Casagrande test are higher than those from fall cone test. Chistaras [2] showed that the liquid limit values found in the fall cone test method are slightly higher than those examining by Casagrande test. Spagnoli [4] also concluded that the fall cone liquid limit was slightly higher than the Casagrande liquid limit in experiments performed on kaolinite and illitic clays. A similar result obtained from Di Matteo [5]. Shinavi [6] stresses that the two methods gave very close values in the test method on clayey soils (Figure 1). The liquid limit values found in the fall cone test are higher than the Casagrande test, as evidenced by the literature results [2, 4, 7].

In this study, two different clays having different plasticity values (bentonite and kaolinite) were mixed with sand with mixture ratios ranging from 0% to 100%. Two different sands (quartz and fine sand) were used for each mixture. The liquid limit values of the mixtures are compared with both the Casagrande and fall cone test methods. Different formulas have been proposed for mixtures of sand with kaolinite and bentonite clay.

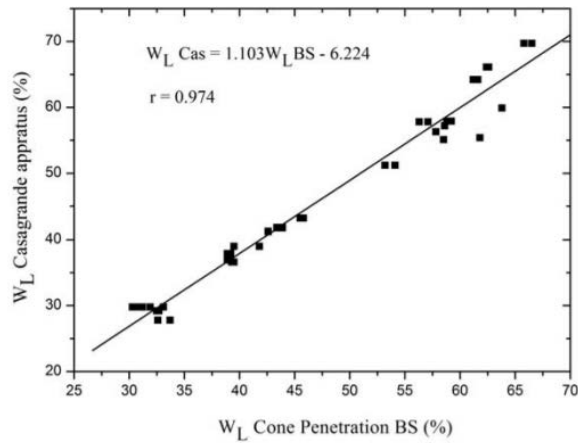


Figure 1. Liquid limit values comparison for fall-cone and Casagrande experiments [6].

2. Materials

Bentonite and kaolinite were mixed with two different sands with mixtures ratio ranging among 0% to 100%. The chemical analysis results of these commercially available materials are given in Table 1. The specific gravity of quartz was found to be 2.65. Some geotechnical properties of quartz sand along with sieve analysis is given in Figure 2. Two types of clay used in the experimental study are commercially available bentonite and kaolinite. The mixtures were dried in the oven for 24 hours at 105°C before mixing. In Casagrande test, according to ASTM D4318 [8], the samples were dried and a sample was taken from all the mixtures and sieved through No.40 sieve (0.425 mm). The liquid limit of the mixtures was determined as the water content corresponding to 25 strokes. Fall cone tests were carried out according to BS 1377 [9] using a British fall cone apparatus. Water content corresponding to 20 mm penetration is recorded as the liquid limit of the specimen.

Table 1. Chemical analyses of materials used during this study.

Minerals	Bentonite (%)	Quartz (%)	Kaolinite (%)
A.Z	7.5	0.2	0
SiO ₂	71	99.2	47
Al ₂ O ₃	14	0.5	32
Fe ₂ O ₃	0.7	0.03	0.6
TiO ₂	0.05	0.02	0.8
CAO	1.1	0.02	0.6
MGO	3.2	0.02	0
Na ₂ O	0.25	0.1	0
K ₂ O	1	0.02	0
LoI	0	0	13
SO ₃	0	0	0.3

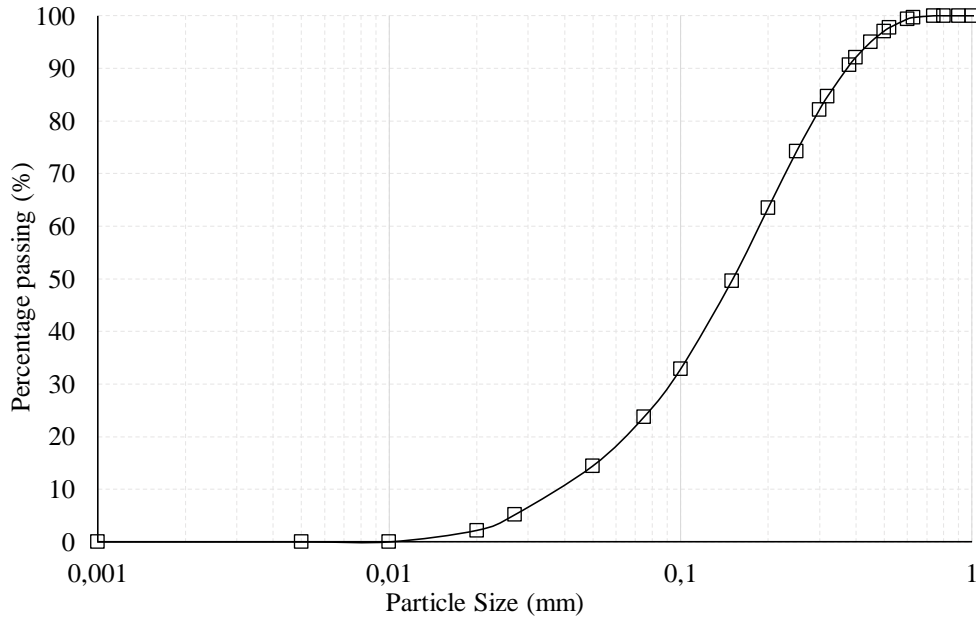


Figure 2. Particle size distribution of quartz sand.

3. Results and discussions

The fall cone test seems to offer a more accurate and reproducible method for determining simultaneously both the liquid and plastic limits. Shimobe [10], proposed the simultaneous determination of these consistency limits termed the ‘extended fall cone method using the various cone types, and verified its validity based on experimental data with a wide range of soil type and plasticity. According to this method, the relationship between cone penetration d and water content w is given in terms of a power trend line function transformed to fall cone penetration - water content (log to log) graph plot as;

$$\omega = C_0 * d^\beta \quad (1)$$

After each regression analysis as equation 1 was performed to mixtures in fall-cone penetration-water content graphs, the liquid limit and plastic limit values were estimated using equations 2 and 3. The fall cone liquid limit (w_{LC}) and the fall cone plastic limit (w_{PC}), are obtained from equation 1 and penetration values corresponding to $d_{LL}=20$ mm and $d_{PL}=2$ mm, respectively.

$$\omega_{LC} = C_0 * (20)^\beta \quad (2)$$

$$\omega_{PC} = C_0 * (2)^\beta \quad (3)$$

Figure 3 and figure 4 shows the fall cone penetration - water content relationship obtained from equations (2) and (3) based on the recent experimental results.

Fall cone penetration-water content relationship is shown for quartz- kaolinite and quartz-bentonite mixtures in Figure 3a and Figure 3b, respectively. Figure 3a shows that the penetration values are reduced up to 30% kaolinite content, beyond this content it is

increased at constant water content. This behavior indicates that threshold fines content (FC_t) is encountered in the fall cone experiment. FC_t can be defined as the content of the fine grain that changes the behavior of the soil. The case for fine content smaller than FC_t ; sand grains contact points manages the main behavior of mixtures [11]. The case for fines content exceeds to FC_t clay particles governed the main behavior of mixtures. In this study kaolinite and bentonite considered as fine materials and quartz also considered as a coarse material. In bentonite-quartz mixtures (Figure 3b), the bentonite additions decreased the penetration values of mixtures at a constant water content.

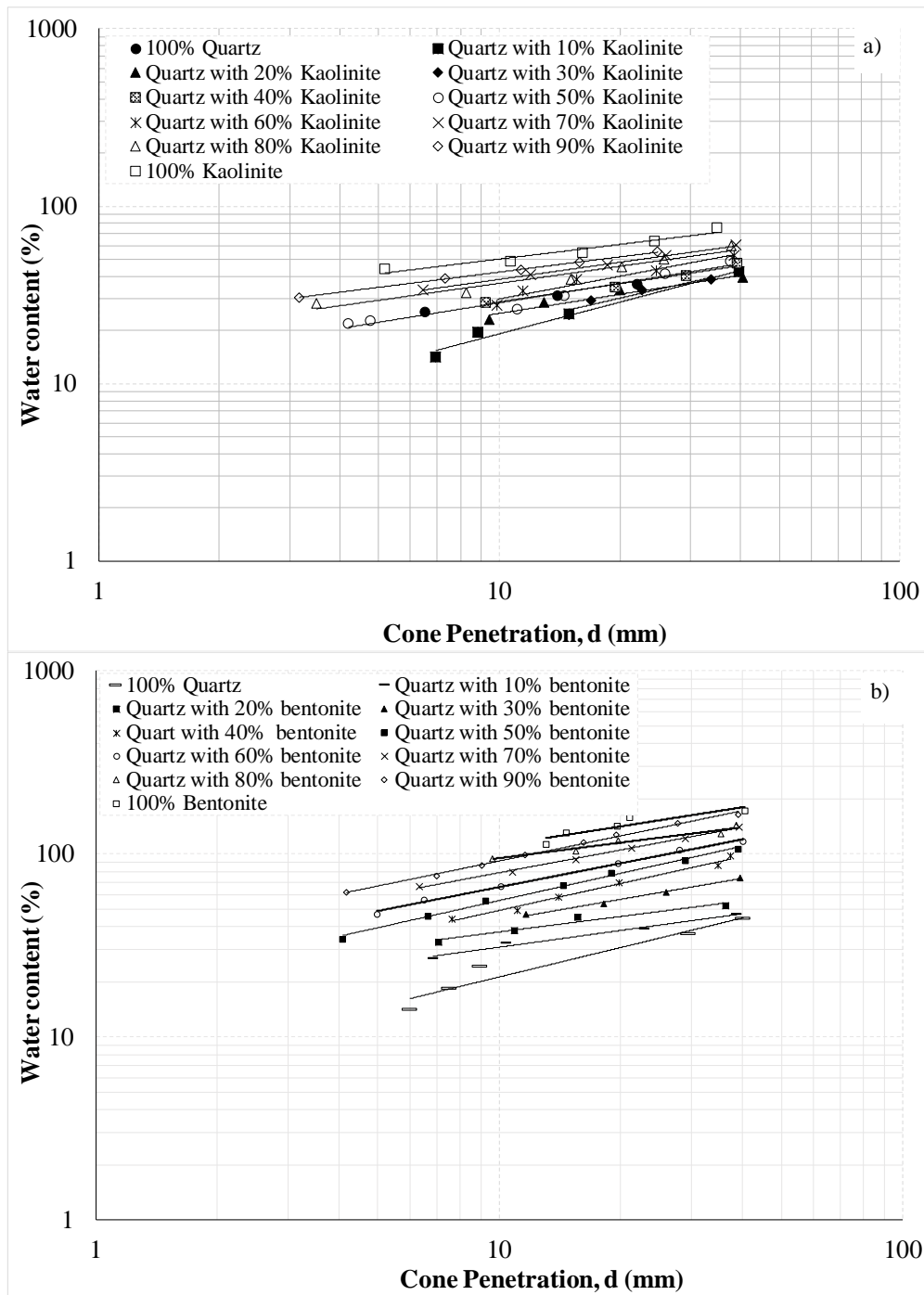


Figure 3. Variation of penetration with water content for the a) quartz with various kaolinite, b) quartz with various bentonite.

Figure 4a, 4b shows water content-penetration relation of FS-kaolinite mixtures. The mixture with %100 bentonite has lowest penetration value at constant water contents. In addition, both figures indicated that FC_t seems to be 10% of clay.

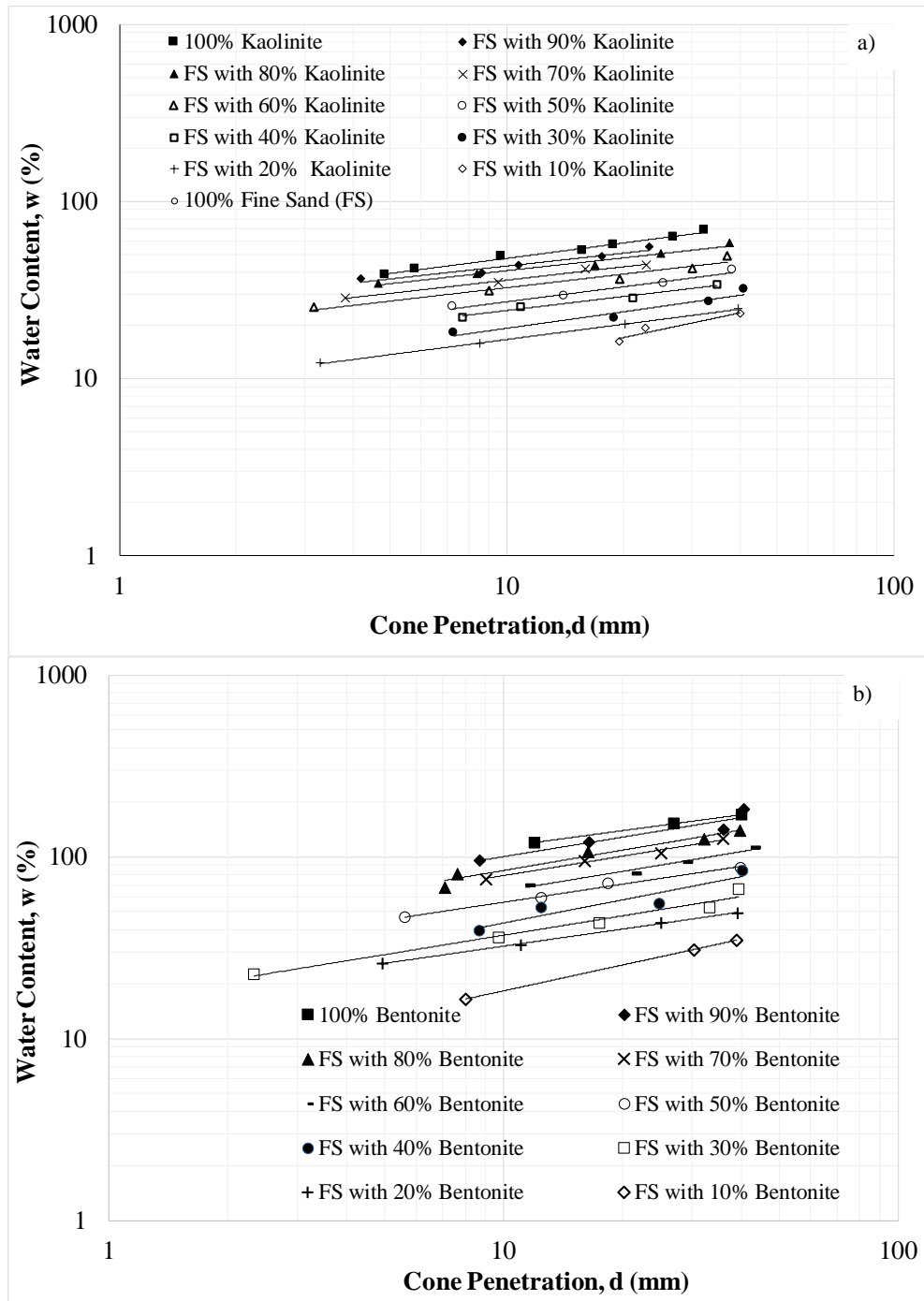


Figure 4. Variation of penetration with water content for the a) fine sand with various kaolinite, b) fine sand with various bentonite.

In this research, the liquid limits were determined using equation 2. The important factors affecting the Atterberg limits of soil are grain-size distribution of soils, clay shapes, specific surface area, bentonite-kaolinite content. Figure 5 shows the variation

of the liquid limit values with bentonite and kaolinite additives. As can be seen clearly from the figure, the liquid limit increases as the clay content increased. This result has also been observed by many studies [12, 13]. This behavior is reasonable due to an increase of fine grains with the addition of clay particles. Liquid limit estimate as a function of kaolinite and bentonite content regressions were given in Figure 5. When the granular material increases, the w_L decreases. From the Figure 5, it is also clear that mixtures including quartz has the greater water content that those including FS at a constant bentonite/kaolinite content. This behavior proves that water adsorption of quartz particles are higher than FS.

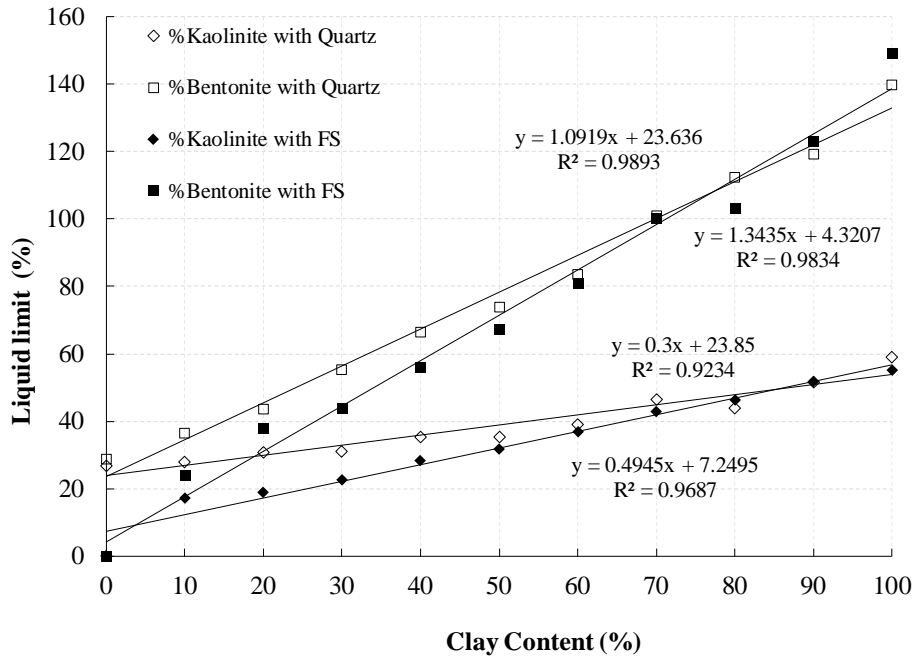


Figure 5. Liquid limit values as a function of clay content.

It is clear in the literature that close relationships observed between the fall cone and Casagrande experiments [2-5]. The liquid limit values obtained from the fall-cone and the Casagrande test are compared in Figure 6. In this study, a close relationship was also observed for samples tested. The regression analysis having the high coefficient of determination (R^2) values were found as follows;

$$w_{LC} = 0.961 * w_L + 0.3017 \quad (R^2= 0.838) \quad (4)$$

$$w_{LC} = 0.8014 * w_L + 11.251 \quad (R^2= 0.9854) \quad (5)$$

$$w_{LC} = 0.8122 * w_L + 4.73 \quad (R^2= 0.9593) \quad (6)$$

$$w_{LC} = 0.8555 * w_L + 4.325 \quad (R^2= 0.9601) \quad (7)$$

Testing results clearly showed that Casagrande liquid limit values are higher than fall-cone liquid limit values for quartz-bentonite mixtures. This could be higher plasticity of bentonite. The similar results were seen in the several researches. For instance, Hrubesova [3] compared the liquid limit values of loam and sodium bentonite obtained from both fall cone and Casagrande tests. Their results showed higher liquid limit values in Casagrande test than the fall cone test in the mixtures including high plastic sodium bentonite. As for mixtures with kaolinite generally, fall cone liquid limit found

to be greater than those with bentonite. As a similar result, Spagnoli [4] concluded that the fall cone liquid limit was slightly higher than the Casagrande liquid limit in experiments performed on kaolinite and illitic clays. As a result, both Casagrande and fall-cone test showed close relationships whereas there could be a little different depending on plasticity values of materials. In the literature, many studies found that close reasonable relationships for both test methods [2, 4, 7]. At similar clay contents, the variation of the liquid limit values was obtained for different sand-clay mixtures.

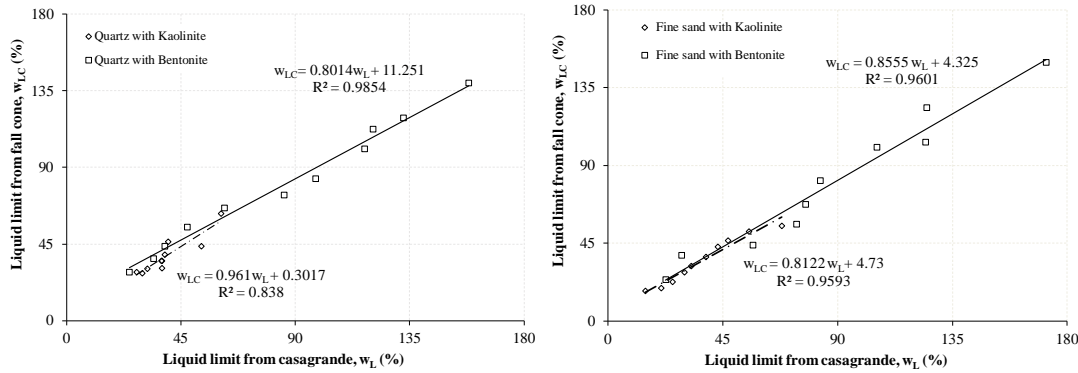


Figure 6. Comparison of liquid limit values obtained from both Casagrande and fall cone test for two types of clay (kaolinite, bentonite) with a) quartz, b) fine sand.

At present the liquid limit and the plastic limit of soils are determined by two completely different methods. Many studies had been done to determine the plastic limit indirectly from the fall cone tests [15-16]. If fall cone tests were to be available for the plastic limit as well as the liquid limit, then the two tests might become easier, more useful and more meaningful mechanically. Figure 7 shows the comparison of plastic limits determined by conventional and fall cone methods. According to this figure, through the correlation of fall cone plastic limits has a little scatter in comparison with the case of conventional plastic limits. The equation was found to be as follow;

$$W_{pc} = 1.0009 W_p - 3.1889 \tag{8}$$

The results were found to be consistent with the literature [10-14].

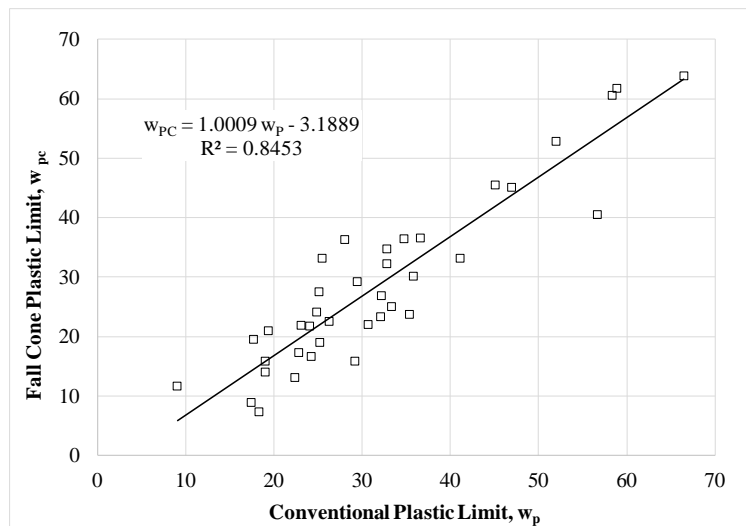


Figure 7. Comparison of plastic limits by the conventional and fall cone methods.

As an index that represents the state quantity of soils at present, a liquidity index I_L has been often used. The liquidity index I_{LC} determined from the extended fall cone test of soils is uniquely related with the cone penetration through equations (1) to (3) as follows;

$$I_{LC} = \frac{\left(\frac{d}{d_{LL}}\right)^\beta - \left(\frac{d_{PL}}{d_{LL}}\right)^\beta}{1 - \left(\frac{d_{PL}}{d_{LL}}\right)^\beta} \quad (9)$$

In this study, the average value of the $\beta=0.30$ is found. Therefore, in case of using fall cone, equation (9) is given as;

$$I_{LC} = \frac{\left(\frac{d}{20}\right)^{0.3} - (0.1)^{0.3}}{1 - (0.1)^{0.3}} \quad (10)$$

Figure 8 shows the relationship between cone penetration and liquidity index of soils, based on large number of data obtained by the researchers. As a result, it is understood from this figure that a unique log d - I_{LC} relationship of soils exists in irrespective of soil type, testing apparatus and operators.

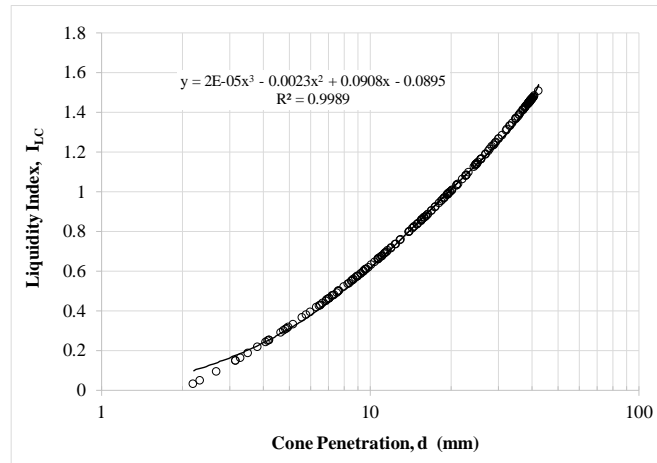


Figure 8. Relationship between cone penetration and liquidity index of soils.

4. Conclusions

In many countries, the fall cone test has been recommended as a definitive method than the Casagrande method for determination liquid limit. Moreover, according to many experimental studies, it was reconfirmed that the fall cone test can be used to calculate the plastic limit. From a large number of experimental results, it is concluded that fall cone test is a simple and reliable soil classification test for simultaneous determination of both liquid and plastic limits.

In this study, quartz was mixed with kaolinite and bentonite clays at various ratios. Fall cone and Casagrande experiments were performed on the mixtures and the liquid limit values obtained from them were compared. The following conclusions can be drawn in the present study;

- In the fall cone test, the penetration values are clearly governed by the water content.
- In the Fall cone experiment, the kaolinite ratio increased penetration up to 30% and then decreased afterwards. However, bentonite contents are continuously decreasing the penetration values.
- As both kaolinite and bentonite content increases, the liquid limit of the mixtures increases, whereas the liquid limit value of mixtures containing bentonite is higher than those containing kaolinite clay for a constant sand ratio.
- The liquid limit values obtained from the fall cone and Casagrande tests are consistent and close to each other. For quartz sand mixed with kaolinite and bentonite, formulas between fall cone and Casagrande liquid limit values are proposed.

As a result, the fall cone test is more useful and powerful tool for the practical soil classification test.

Acknowledgements

The financial support of Kilis 7 Aralık University, Scientific Research Project Funding (KİYÜ BAP) [Project number: 10971] is appreciated.

References

- [1] Atterberg, A., Die Plastizität der Tone. **Int. Mitt. Bodenkd.** 1, 10–43 (in German) (1911).
- [2] Christaras, B., A comparison of the casagrande and fall cone penetrometer methods for liquid limit determination in marls from Crete, Greece, **Engineering Geology**, 31 (2),131-142, (1991).
- [3] Hrubesova, E., Lunackova, B., and Brodzki, O., Comparison of liquid limit of soils resulted from casagrande test and Modified Cone Penetrometer Methodology, **Procedia Engineering**, 142, 364-370, (2016).
- [4] Spagnoli, G., Comparison between casagrande and drop-cone methods to calculate liquid limit for pure clay, **Canadian Journal of Soil Science**, 92 (6), 859-864, (2012).
- [5] Di Matteo, L., Liquid limit of low-to medium-plasticity soils: comparison between casagrande cup and cone penetrometer test, **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, 71(1), 79-85, (2012).
- [6] El-Shinawi, A., A comparison of liquid limit values for fine soils: A case study at the north Cairo-Suez district, Egypt, **Journal of the Geological Society of India**, 89(3), 339-343, (2017).
- [7] Wasti, Y., and Bezirci, M. H., Determination of the consistency limits of soils by the fall cone test, **Canadian Geotechnical Journal**, 23 (2), 241-246, (1986).
- [8] ASTM D4318-17, Standard test methods for Liquid Limit, plastic limit, and plasticity index of soils, **Annual Book of ASTM Standards**, (2005).
- [9] BS 1377-2, Methods of test for soils for civil engineering purposes, classification tests, **British Standard**, (1990).
- [10] Shimobe, S., Simultaneous determination of liquid and plastic limits of soils by extended BS fall cone method and its engineering application. **Proc. of the 44th Symp. On Geotech. Engrg.** JGS, Osaka, Japan, (1999).

- [11] Thevanayagam, S. Liquefaction potential and undrained fragility of silty soils, **Proceedings of 12th World Conference on Earthquake Engineering**, Auckland, New Zealand, (2000).
- [12] Tiwari B, and Marui, H., Estimation of residual shear strength for bentonite-kaolin-toyouura sand mixture, **Journal of Japan Landslide Society**, 40 (2); 124–133, (2003).
- [13] Shayea A., The combined effect of clay and moisture content on the behavior of remolded unsaturated soils, **Engineering Geology**, 62(4), 319-342, (2001).
- [14] Quintela, A., Costa, C., Terroso, D., and Rocha, F., Liquid limit determination of clayey material by Casagrande method, fall cone test and EBS parameter, **Materials Technology**, 29, 82-87, (2014).
- [15] Feng, T.W., Fall-cone penetration and water content relationship of clays, **Geotechnique**, 50(2), 181-187, (2000).
- [16] O'Kelly, B.C., Vardanega, P.J., and Haigh, S.K., Use of fall cones to determine Atterberg limits: a review, *Géotechnique*, 1-14, (2018).

Aktivite tanımlama için en etkin vücut bölgelerinin belirlenmesi

Gökmen AŞÇIOĞLU, Yavuz ŞENOL*

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Yerleşkesi, Buca, İzmir

Geliş Tarihi (Received Date): 20.09.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 21.10.2018

Özet

Günlük aktivitelerin izlenmesi ve gerçekleştirilen yaşam aktivitelerinden geri bildirim sağlanması birçok hastalığı önleyebilir ve bireylerin yaşam kalitesini yükseltir. Gerçekleştirilen akademik çalışmalarda genellikle göğüs üzerine yerleştirilen tek bir sensörden elde edilen verilerin çeşitli kompleks algoritmalarla kullanılması sonucu aktivite tanımlaması yapıldığı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ise aktivite tanımlama için en efektif vücut bölgeleri belirlenmiştir. Bu amaçla, toplamda dört ivme sensörü göğüs, omuz, bacak ve kol bölgelerine yerleştirilmiştir. Yürüme, koşma, zıplama ve oturma-kalkma aktiviteleri süresince veriler toplandı. Tekli ve çoklu sensör verileri ile kullanılmasının aktivite tanımlama için yapay sinir ağları performansına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar etkin bölgelerde çoklu sayıda sensör kullanmanın performansına daha olumlu yansıdığını ortaya çıkarmıştır.

Anahtar kelimeler: Günlük aktiviteler, sınıflandırma, yapay sinir ağları, ivme sensörü.

Determination of the most effective human body regions for activity recognition

Abstract

Monitoring daily activities and providing feedback from life activities performed can prevent many diseases and improve the quality of life of individuals. In the academic studies carried out, it was evaluated that the data obtained from a single sensor placed on the chest was used to define the resultant activity using various complex algorithms. In this study, the most effective body regions were identified for activity identification.

Gökmen AŞÇIOĞLU, gokmen.ascioglu@ogr.deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4329-0776>

* Yavuz ŞENOL, yavuz.senol@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3686-5597>

For this purpose, total of four accelerometers were placed in the chest, shoulder, limb and arm regions. Data sets were collected for different activities including walking, running, jumping, and sit-to-stand. The performances of artificial neural networks were examined using single or multi-sensor data sets for activity recognition. The results show that using multi-sensor in effective parts has more positive impact on neural network performance.

Keywords: *Daily activities, classification, artificial neural networks, accelerometer.*

1. Giriş

Yetersiz fiziksel aktivite, global ölüm sebepleri sıralamasında en riskli faktörler arasında yer almaktadır. Dünya Sağlık Örgütü istatistiklerine göre her dört yetişkinden birinin aktif yaşam tarzını sürdürmediği ve global çapta her yıl ortalama 3.2 milyon bireyin yetersiz harekete bağlı olarak hayatını kaybettiği belirtilmiştir [1]. Ayrıca, bireylerin çeşitli sağlık problemleri ile karşılaşabilme ihtimalinin arttığı birçok çalışma ile kanıtlanmıştır [2-4]. En sık rastlanan sağlık problemlerinin başında kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, kolon kanseri ve depresyon gelmektedir.

Çeşitli teknolojik gelişmeler, bireylerin günlük aktivite yoğunluğunu azaltmak ve hayatı kolaylaştırmak için avantaj olarak görünmesine karşın, hareketsiz bireylerin sayısını arttırmakta ve sağlığı olumsuz etkilemektedir. Yürüme, bisiklet sürmek veya spor yapmak gibi düzenli aktiviteler ise sağlık açısından önemli yararlar sahiptir. Her hafta ortalama 150 dakika fiziksel aktivite gerçekleştiren bireylerin diyabet riski %27, göğüs ve kolon kanseri riski ise %23 civarında azalmaktadır. Ayrıca, yeterli seviyelerde gerçekleştirilen günlük aktiviteler kalça ve omur kırılmasını azaltmakta ve kilo kontrolünde de yardımcı olmaktadır [5].

Bireylerin sağlık durumlarını gözlemlemek ve yaşam kaliteleri hakkında geri bildirim almak için günlük aktivitelerinin izlenmesi ve sınıflandırılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla görsel ve sensör tabanlı olmak üzere iki farklı yaklaşım sunulmaktadır. Görsel tabanlı sistemler çok sayıda kameranın iç mekan ortamlara yerleştirilmesi sonucu veri alma imkanı verir. Ancak, bireyin yaşamını sürdürdüğü her yerde kayıt yapmak mümkün olmadığı için kullanışlı değildir. Ayrıca yüksek bir maliyete sahiptir. Sensör tabanlı sistemler ise sahip olduğu küçük boyut, düşük maliyet, tekstil ürünleri üzerine entegre edilebilmesi ve küçük bir pille dış ortamlarda da kullanılabilme avantajlarıyla günümüzde daha sık kullanılmaktadır. Aktivite izlemede yaygın olarak kullanılan sensör modelleri ise ivme sensörü, jiroskop, kuvvet sensörü ve pedometredir.

Aktivite sınıflandırması için en önemli bileşen sınıflandırma algoritmalarıdır. Khan ve ark. [6], 6 farklı aktivite türünü ayırt edebilmek için yapay sinir ağlarını kullandıkları bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla ivme sensörü verilerini yapay sinir ağları algoritması için giriş parametresi olarak tanımlamışlardır. Lara ve ark. [7], mantıksal regresyon algoritması ile bireylerden alınan klinik ölçümleri ve ivme verilerinin kombinasyonunu kullanmışlardır. Bu doğrultuda yürüme, koşma, oturma, merdiven inme ve çıkma aktivitelerini %95.7 doğrulukla ayırt edebilen bir sistem geliştirmişlerdir. Dadashi ve ark. [8], yüzücülerin kol ve bacaklarına ivme ve jiroskop sensörlerini yerleştirmiştir. Elde edilen veriler ile Hidden Markov modelini kullanarak

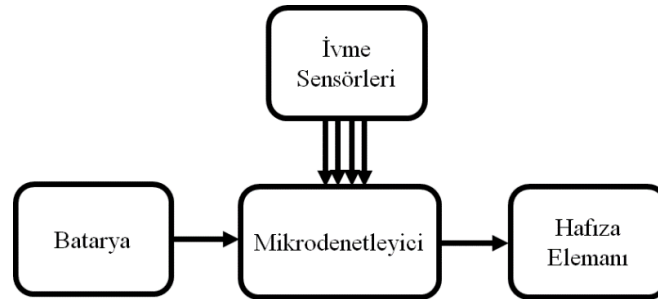
kurbağalama yüzme aşamalarını otomatik olarak tespit etmişlerdir. Ballı ve ark. [9], akıllı saat üzerinde yer alan ivme ölçerler ile 9 farklı insan hareketine ait verileri toplamışlardır. Elde edilen veriler, 10 farklı makine öğrenmesi yöntemi ile sınıflandırma için kullanılmış ve bu algoritmaların performansları karşılaştırılmıştır. Achkar ve ark. [10], ayak altına yerleştirdikleri 2 adet kuvvet sensöründen elde ettikleri veriler ile lineer regresyon modelini kullanarak sınıflandırma yapmak için en optimum sensör konfigürasyonunu tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada ise, vücudun farklı bölgelerine (omuz, göğüs, kol ve bacak) birer adet ivme sensörü yerleştirilmiştir. 4 farklı aktivite süresince eş zamanlı olarak 3-eksenli ham ivme verileri kaydedilmiştir. Bu aktiviteler yürüme, koşma, zıplama ve oturmak-ayağa kalkmaktan oluşmaktadır. Bu hareketler süresince elde edilen veriler ile yapay sinir ağları algoritmaları kullanılarak aktivite sınıflandırması yapılmıştır. Bu amaçla 3 farklı method uygulanmıştır. İlk olarak; her bir sensöre ait ham veriler yapay sinir ağları için farklı giriş parametreleri olarak kullanıldı ve aktivite sınıflandırma için en etkin vücut bölgesi tespit edildi. İkinci olarak; sınıflandırma için tespit edilen en etkin iki vücut bölgesindeki sensörlere ait ham verilerin kombinasyonu giriş parametresi olarak alınarak çoklu sayıda sensör kullanmanın sınıflandırmaya katkısı incelenmiştir. Son olarak ise vücudun 4 farklı bölgesinden elde edilen tüm ham veriler giriş parametresi olarak kullanılarak sınıflandırma yapılmıştır. Uygulanan metotlar neticesinde, iki veya daha fazla sensör verisinin kullanıldığı durumlarda yapay sinir ağlarının daha üstün bir performans gösterdiği tespit edilmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

2.1 Veri toplama sistemi ve işlemleri

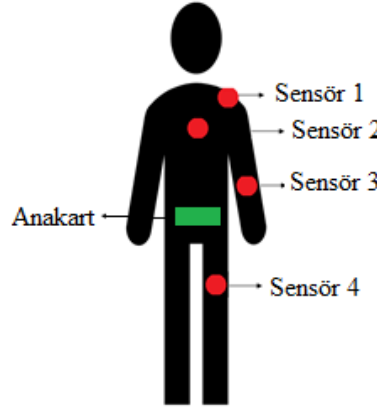
Veri toplama sistemi (anakart), aktiviteler süresince ivmesensörlerinden elde edilen ham verileri toplamak ve hafıza elemanına depolamak için tasarlanmıştır. Sistem bir mikrodenetleyici (Mbed NXP LPC1768), 4 adet ivme sensörü (MPU6050), bir hafıza kartı ve batarya biriminden oluşmaktadır. Mikrodenetleyici, tasarlanan sistemin ana bölümüdür ve I2C hat üzerinden ivme sensörleri ile haberleşerek 3-eksenli ivme verilerini toplamaktadır. Elde ettiği ham verileri, 'g-kuvveti' türünden ivme değerlerine dönüştürerek, SPI hat üzerinden hafıza kartına 100Hz örnekleme hızı ile depolamaktadır. Tasarlanan sistemin blok diyagramı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Tasarlanan veri toplama sisteminin blok diyagramı.

Yapılan çalışmada, 4 adet ivme sensörü kullanılmıştır. Vücudun omuz, göğüs, kol ve bacak bölgelerine sensörleri yerleştirebilmek için çeşitli işlemler uygulanmıştır. İlk olarak, ivme sensörlerinin alt yüzeylerine, mevcut vida deliklerinden yararlanılarak

kendinden yapışkanlı siyah cırt bant dikilmiştir. Dikilen cırt bantların boşa kalan kısımları ise silikon ile sensöre yapıştırılmıştır. Sonrasında ise cırt bantların karşılıkları giysinin ilgili bölgelerine dikilmiştir. Anakart ise kanguru cepli bir bel korsesi içerisine yerleştirilmiştir. Böylece, ana karta bağlı ivme sensörleri kablolar vasıtasıyla ilgili bölgelere götürülmüş ve cırt bantlar ile sabitlenmiştir. İvme sensörleri, ana kart ve yerleşim bölgeleri Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Anakart ve sensörlerin yerleşim bölgeleri.

İvme sensörleri, üzerlerine düşen yerçekimi veya dinamik ivmeyi ölçebilen cihazlardır. Elde ettiği değerleri m/s² veya yerçekimi (g kuvveti) türünden ifade edilebilir. İvme sensörü performansını etkileyen en önemli unsurlar sensör kalibrasyonu ve gürültü problemidir. Bu amaçla; veri toplama işlemi öncesinde bireyin ayakta duruş pozisyonunda 30 saniye hareketsiz kalması istenerek kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Veri toplama işlemi sonrası ise aktiviteler süresince meydana gelebilecek gürültü problemini ortadan kaldırmak için alçak geçiren filtre uygulandı.

Her bir bireyden 4 farklı aktiviteyi gerçekleştirilmesi istenmiştir. Bunlar; yürüme, koşma, zıplama ve oturma-ayağa kalkma hareketleridir. Veri toplama işlemi öncesinde, deneklerin benzer nitelikte hareketler gerçekleştirmeleri için 5 dakikalık bir eğitim verilmiş ve pratik yapmaları sağlanmıştır. Aktiviteyi gerçekleştirme hızları konusunda herhangi bir kısıtlama yapılmamış ve deneklere serbestlik verilmiştir. Bireylerden her bir aktivite için 1 dakika olmak üzere toplam 4 dakika boyunca veri toplanmıştır.

2.2 Çok katmanlı algılayıcı yapay sinir ağları ve sınıflandırma

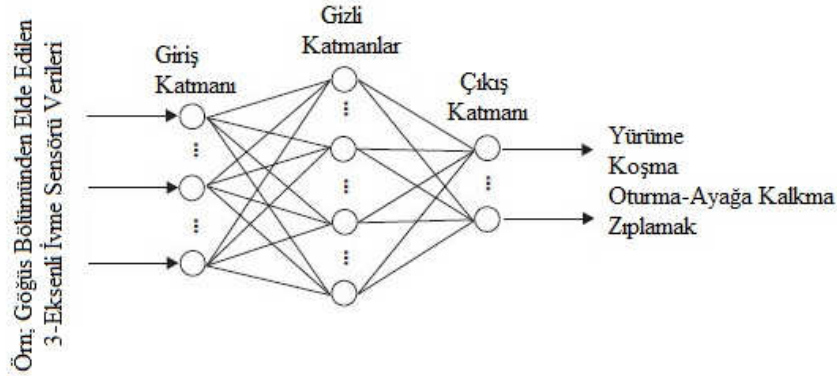
Çok katmanlı algılayıcı (ÇKA) modeli, yapay sinir ağlarının önemli sınıflarından biridir. Çeşitli alanlarda çok sayıda uygulama için kullanımı mevcuttur. Ağ yapısı; bir giriş katmanı, bir ya da daha çok gizli katman ve bir çıkış katmanından oluşmaktadır. Her katman farklı sayıda nörona sahip olabilir ve komşu katmanların nöronları arasındaki bağlantılar ağırlık katsayıları ile sağlanır. İlk olarak, giriş verisi giriş katmanına verilir ve onun çıkışları gizli katmanı besler. Gizli katmanın çıkışı ise çıkış katmanına bağlanır ve son olarak ağın çıkışı, çıkış katmanından elde edilir. Ağ içerisindeki hesaplamalar gizli ve çıkış katmanlarında gerçekleşir. Ağ, giriş ve çıkış verileri arasında lineer olmayan bir haritalama uygular ve bu geri yayılım algoritması üzerinden ağırlık katsayıları tarafından sağlanır [11].

Gizli ve çıkış katmalarındaki her bir nöron transfer fonksiyonu olarak adlandırılan özel bir matematiksel fonksiyon işlemi sunar. Bu fonksiyonlar, gelecek katmanlar için çıkış

üretir. Geri yayılım algoritması için, sigmoid fonksiyon en yaygın kullanılan fonksiyonlardan biridir [12].

ÇKA sinir ağları ile sınıflandırma tahmini yapmak için elde edilen veriler eğitim ve test seti olarak ikiye ayrılmıştır. Her bir bireyden elde edilen verilerin %60'ı eğitim veri seti olarak, %40'ı ise test veri seti olarak kullanılmıştır. Giriş verileri olarak, 4 parametre alınmıştır. Bunlar x, y ve z terimleri cinsinden ivme verileri ile 3 eksenin oluşturduğu vektörün büyüklüğüdür. Eğitim ve test işlemleri süresince yapay sinir ağlarının performansını arttırmak için giriş ve çıkış değerleri [-1,1] aralığına normalize edilmiştir. Tahmin işlemi sonrasında, normalize çıkış değerleri denormalize edilerek hedef değerler ile karşılaştırılmıştır.

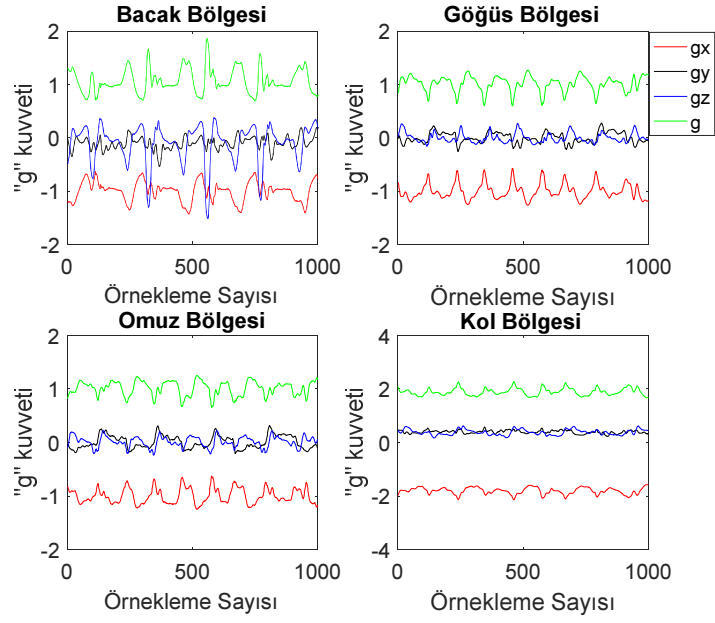
Bu çalışmada, 6 farklı ÇKA sinir ağları modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Ağ 1 sadece omuz bölgesinden elde edilen verileri, Ağ 2 sadece kol bölgesinden elde edilen verileri, Ağ 3 sadece bacak bölgesinden elde edilen verileri, Ağ 4 sadece göğüs bölgesinden elde edilen verileri giriş parametresi olarak kullanmaktadır. Çıkış parametreleri ise yürüme, koşma, zıplama ve oturma-ayağa kalkma hareketleri olarak alınmıştır. Ağ 1, 2, 3 ve 4'ün performansları karşılaştırıldığında en iyi iki performansı veren vücut bölgelerine ait veriler Ağ 5'in giriş verisi olarak alındı. Ağ 6 ise tüm verileri kapsamaktadır. Yapay sinir ağlarına örnek bir blok diyagram Şekil 3'de sunulmuştur.



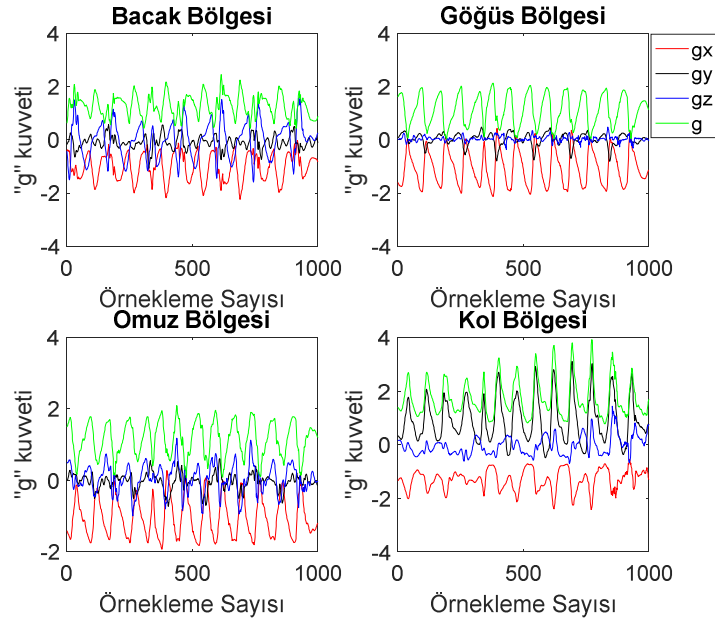
Şekil 3. Sınıflandırma için kullanılan ÇKA sinir ağlarının kullanımına ilişkin blok diyagram.

3. Sonuçlar ve tartışma

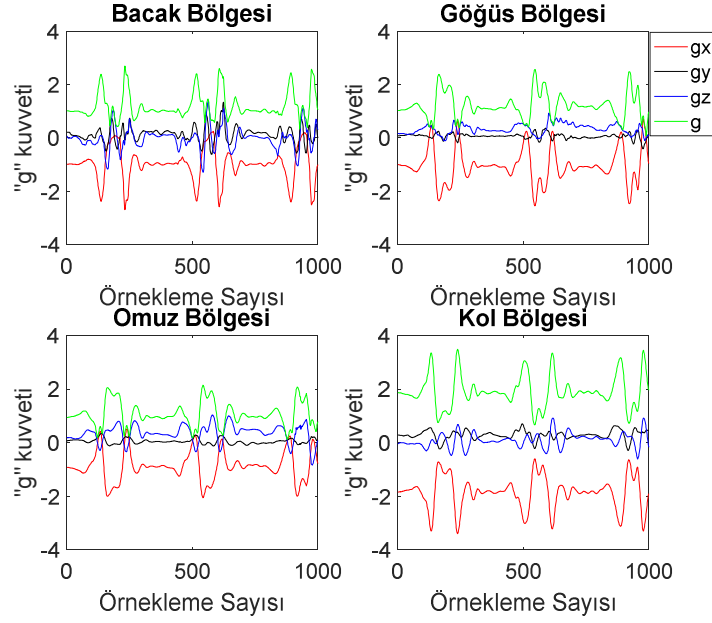
Bu çalışmada öncelikle tasarlanan anakart ile vücudun farklı bölgelerinden (göğüs, omuz, bacak ve kol) eş zamanlı olarak yürüme, koşma, zıplama, oturma-ayağa kalkma hareketleri için veriler toplanmıştır. Veri toplama işlemlerine, Dokuz Eylül Üniversitesi'nden 4'ü kadın ve 4'ü erkek olmak üzere toplam 8 gönüllü birey katılmıştır. Bireylerin yaşları 20-30, boyları 159-192 cm ve vücut ağırlıkları 50-100 kg aralığında değişkenlik göstermektedir. Herhangi bir sağlık problemleri yoktur. Her bir aktivite süresince vücudun farklı bölgelerinden elde edilen verilerin bir bölümü Şekil 4, 5, 6 ve 7'de gösterilmiştir.



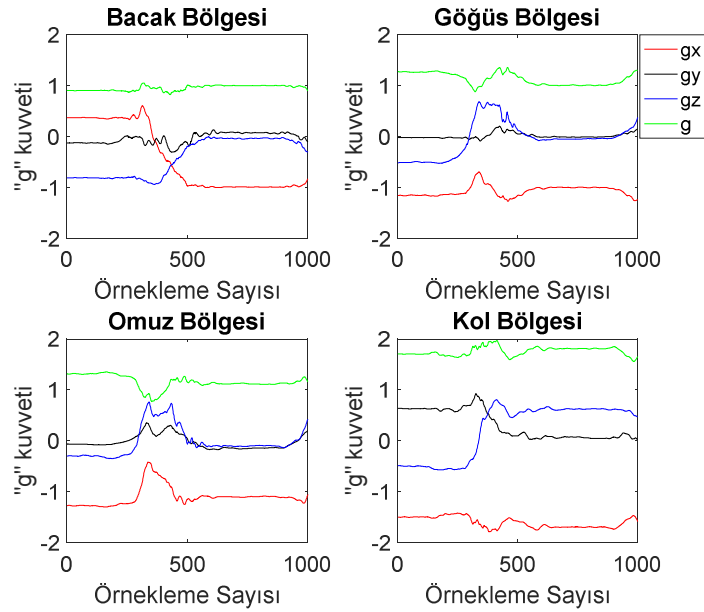
Şekil 4. Yürüme aktivitesi süresince vücudun farklı bölgelerinden elde edilen ivme sensörü verileri.



Şekil 5. Koşma aktivitesi süresince vücudun farklı bölgelerinden elde edilen ivme sensörü verileri.



Şekil 6. Sıçrama aktivitesi süresince vücudun farklı bölgelerinden elde edilen ivme sensörü verileri.



Şekil 7. Oturma-Ayağa kalkma aktivitesi süresince vücudun farklı bölgelerinden elde edilen ivme sensörü verileri.

Elde edilen veriler ile Bölüm 2.2’de belirtildiği gibi Ağ 1, Ağ 2, Ağ 3 ve Ağ 4 olmak üzere 4 farklı ÇKA sınır ağı modelleri tasarlanmıştır. Ağ 1 için omuz üzerinde yer alan sensöre ait veriler giriş, Ağ 2 için kol üzerinde yer alan sensöre ait veriler giriş, Ağ 3 için bacak üzerinde yer alan sensöre ait veriler giriş, Ağ 4 için ise göğüs üzerinde yer alan sensöre ait veriler giriş parametreleri olarak alınmıştır. Herbir ağ modeli için çıkış parametreleri ise yürüme, koşma, zıplama ve oturma-ayağa kalkma olarak belirlendi.

Çeşitli nöron sayıları, gizli katman sayıları, farklı transfer fonksiyonları kullanılarak deneme-yanılma tekniği ile en iyi ağ performansları elde edilmiştir. Ağ performanslarının hem eğitim hem de test verileri için doğruluk oranları ‘%’ türünden Tablo 1’de verilmiştir. Bu oranlar elde edilirken verilerin %60’ı eğitim seti, %40’ı ise test seti olarak alınmıştır.

Tablo 1. Bacak, göğüs, omuz ve kol bölgesi ivme verilerinin ayrı ayrı giriş parametresi olarak kullanıldığı durumda ÇKA sinir ağlarının sınıflandırma başarısı.

Ağ Numarası	Test Verisi
Ağ 1	%93.19
Ağ 2	%89.91
Ağ 3	%93.72
Ağ 4	%93.98

Veri toplama işlemleri sonunda omuz ve göğüs bölgesinden alınan verilerin benzerliği Şekil 4, 5, 6 ve 7’de görülmektedir. Yapay sinir ağları tarafından yapılan sınıflandırma tahminlerinde de bu benzerliğin sonuçlara yansıdığı doğrulanmıştır. Test sonuçlarını göz önüne alırsak göğüs bölümünden alınan veriler ile tasarlanan ağ modeli, omuz bölgesinden alınan veriler ile tasarlanan ağ modeline göre %0.8 civarında daha iyi sonuçlar göstermiştir. Bacak bölgesinden alınan veriler omuz bölgesinden alınan veriler ile gerçekleştirilen sınıflandırma işlemine göre daha iyi, göğüs bölgesinden alınan veriler ile gerçekleştirilen sınıflandırma işlemine göre ise daha kötü sonuç vermektedir. Bacak bölgesinde yer alan ivme sensörlerinin yer-tepkime kuvvetine bağlı olarak daha fazla gürültüye maruz kalmasının performansının gerilemesine sebep olmuş olabileceği düşünülmektedir. Kol bölgesinden alınan veriler giriş parametresi olarak alındığında ise en kötü ağ performansı elde edilmiştir.

En iyi performansı veren Ağ 3 ve Ağ 4 sinir ağları modellerinin giriş parametreleri birleştirilerek Ağ 5 adı verilen bir sinir ağı modeli üretilmiş ve performansı araştırılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda Tablo 2’de yer alan sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 2. Bacak ve göğüs bölgesi verilerinin giriş parametresi olarak kullanıldığı durumda ÇKA sinir ağlarının sınıflandırma başarısı.

Ağ Numarası	Test Verisi
Ağ 5	%98.9

Ağ 5 sinir ağı modellemesi tek bir noktadan alınan sensör verileri yerine çoklu sayıda sensör ile farklı bölgelerden veri almanın sınıflandırma performansına olumlu katkıda bulunduğunu göstermiştir. Bu katkı %5’in üzerindedir. Elde edilen bu sonuca bağlı olarak 4 farklı bölgeden elde edilen verilerin tamamı sinir ağları modeli giriş parametresi olarak kullanılmış ve Ağ 6 modeli oluşturulmuştur. Tablo 3’de ise Ağ 6’nın performansı gösterilmiştir.

Tablo 3. Tüm verilerin giriş parametresi olarak kullanıldığı durumda ÇKA sinir ağlarının sınıflandırma başarısı.

Ağ Numarası	Test Verisi
Ağ 6	%94.9

Farklı vücut bölgelerinden alınan tüm veriler giriş parametresi olarak kullanıldığında tek sensörlü ağ modellerine göre daha iyi bir performans alındığı ancak Ağ 5'e göre daha kötü bir performans alındığı görülmüştür. Elde edilen istatistikler çoklu sensör kullanmanın olumlu katkı sağladığını ancak etkin bölgeleri kullanmanın ağ performansı için önemli olduğunu göstermektedir.

4. Tartışma ve sonuç

Yapılan literatür araştırmasında, aktivite tanımlama için göğüs üzerine yerleştirilen bir ivme sensörü ile farklı kompleks algoritmaların ve çeşitli sinyal işleme tekniklerinin kullanıldığı değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada ise aktivite tanımlamak için göğüs de dahil olmak üzere çeşitli vücut bölgeleri baz alınmış ve en efektif bölgeler tespit edilmiştir. Bunun sonucunda aktivite tanımlama için bacak ve omuz üzerinden elde edilen verilerin de göğüs üzerinden alınan veriler kadar değerli olduğu elde edilen pozitif sonuçlar doğrultusunda görülmüştür.

Çeşitli bölgelere ait verilerin birleştirilmesinin yapay sinir ağlarının performansına olumlu yönde katkı sağlamıştır. Ancak, her bölgeye ait tüm verilerin kullanılmasının her zaman pozitif katkı sağlamadığı da gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, çoklu sayıda sensör verisinin olumlu katkı sağladığını ama her bölgeden toplanan verilerin bilinçsiz bir şekilde birlikte kullanılmasının performansı düşürdüğü kanaatine varılmıştır.

Kaynakça

- [1] World Health Organization. Prevalence of insufficient physical activity. <http://www.who.int/>(Erişim Tarihi: 14.04.2018).
- [2] Wahid, A. vd., Quantifying the Association Between Physical Activity and Cardiovascular Disease and Diabetes: A Systematic Review and Meta-Analysis, **Journal of the American Heart Association**, 5(9), (2016).
- [3] Kyu, H.H. vd., Physical activity and risk of breast cancer, colon cancer, diabetes, ischemic heart disease, and ischemic stroke events: systematic review and dose-response meta-analysis for the Global Burden of Disease Study, **The BMJ**, (2016).
- [4] Brymer, E., Davids, K., Designing environments to enhance physical and psychological benefits of physical activity: a multidisciplinary perspective. **Sports Medicine**, 46(7), 925-926, (2016).
- [5] Schuldhuis, D., Leutheuser, H., Eskofier, B.M., Classification of daily life activities by decision level fusion of inertial sensor data, In Proceedings of the 8th International Conference on Body Area Networks, ICST (Institute for Computer Sciences, Social-Informatics and Telecommunications Engineering, 77-82, (2013).

- [6] Khan, A.M., Lee, Y.K., Lee, S.Y., & Kim, T.S., A triaxial accelerometer-based physical-activity recognition via augmented-signal features and a hierarchical recognizer, **IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine**, 14(5), 1166-1172, (2010).
- [7] Lara, O.D., Pérez, A.J., Labrador, M.A., Posada, J.D., Centinela: A human activity recognition system based on acceleration and vital sign data, **Pervasive and Mobile Computing**, 8(5), 717-729, (2012).
- [8] Dadashi, F., Arami, A., Crettenand, F., Millet, G.P., Komar, J., Seifert, L., Aminian, K., A hidden markov model of the breaststroke swimming temporal phases using wearable inertial measurement units, In Body Sensor Networks (BSN), 2013 IEEE International Conference on, 1-6, (2013).
- [9] Balli, S., Sağbaş, E.A., Akıllı saat algılayıcıları ile insan hareketlerinin sınıflandırılması, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 21(3), 1-11, (2017).
- [10] El Achkar, C.M., Massé, F., Arami, A., Aminian, K., Physical activity recognition via minimal in-shoes force sensor configuration. In Proceedings of the 7th International Conference on Pervasive Computing Technologies for Healthcare. ICST (Institute for Computer Sciences, Social-Informatics and Telecommunications Engineering), 256-259 (2013).
- [11] Hagan, M., Demuth, H.B., Jess, O.D. and Beale, M., **Neural Network Design**, , USA, (2014).
- [12] Haykin, S., **Neural Networks: A Comprehensive Foundation**, Pearson Education, 9, India, (2005).

Analytical solutions to the advection-diffusion equation with the Atangana-Baleanu derivative over a finite domain

Derya AVCI^{1,*}, Aylin YETİM¹

¹ Balıkesir University Faculty of Arts and Sciences,
Department of Mathematics, Cagis Campus, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 24.10.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.11.2018

Abstract

In this paper, an advection-diffusion equation with Atangana-Baleanu derivative is considered. Cauchy and Dirichlet problems have been described on a finite interval. The main aim is to scrutinize the fundamental solutions for the prescribed problems. The Laplace and the finite sin-Fourier integral transformation techniques are applied to determine the concentration profiles corresponding to the fundamental solutions. Results have been obtained as linear combinations of one or bi-parameter Mittag-Leffler functions. Consequently, the effects of the fractional parameter and drift velocity parameter on the fundamental solutions are interpreted by the help of some illustrative graphics.

Keywords: Atangana-Baleanu derivative, advection-diffusion equation, Laplace integral transformation, Mittag-Leffler function, fundamental solution.

Sonlu bir bölge üzerinde Atangana-Baleanu türevli adveksiyon-difüzyon denkleminin analitik çözümleri

Özet

Bu çalışmada Atangana-Baleanu türevli bir adveksiyon-difüzyon denklemi ele alınmıştır. Cauchy ve Dirichlet problemleri sonlu bir aralıkta tanımlanmıştır. Asıl amaç, belirlenen problemler için temel çözümleri irdelemektir. Temel çözümlere karşılık gelen konsantrasyon profillerini belirlemek için Laplace ve sonlu sin-Fourier integral dönüşüm teknikleri uygulanmıştır. Sonuçlar, bir veya iki parametrelili Mittag-

* Derya AVCI, dkaradeniz@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3662-0474>
Aylin YETİM, ayetim72@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6961-9114>

Leffler fonksiyonlarının lineer kombinasyonları olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, kesirli parametrenin ve sürüklenme hızı parametresinin çözümler üzerindeki etkileri bazı açıklayıcı grafikler yardımıyla yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Atangana-Baleanu türevi, adveksiyon-difüzyon denklemi, Laplace integral dönüşümü, Mittag-Leffler fonksiyonu, temel çözüm.*

1. Introduction

Solute dispersion under the combined effects of diffusion and advection in heterogeneous porous medium is modelled by parabolic advection-diffusion equations (ADE). Many harmful effects on humans and environment such as atmospheric pollutions, contaminated flows in groundwater aquifers, chemical and migration of contaminations in the seawaters and river systems, tracer dispersion in a porous medium are modeled by such type of equations [1-4].

In the recent decades, fractional calculus has been a powerful tool to describe many complex dynamics such as glassy and porous media, dielectric materials, polymers, biological systems. Riemann-Liouville (RL) and Caputo fractional operators which give more realistic description to many physical phenomena than the integer order derivatives are two foremost and commonly used definitions of fractional calculus [5-9]. It is well-known that these operators have non-local description by including non-singular power-law function and hence many computational difficulties make it impossible to find the analytical solutions of fractional order models. Therefore, most of the studies related to fractional order models are focused on the developing of numerical methods [10-15].

The time-nonlocal generalization of Fick's law leads to the time-fractional ADE in terms of Caputo derivative. An extensive survey of the mathematical and physical background of the fractional ADE can be found in [16]. The analytical solutions of one-dimensional fractional advection-diffusion equation have been obtained in terms of H-function [17, 18]. The fundamental solutions to time-fractional advection-diffusion equation have been analyzed in different domains by using integral transform techniques [19-22].

Even though the concepts of RL and Caputo fractional derivatives are advantageous for describing the hereditary and memory features naturally arising in real-world problems, both the derivatives cannot specify the complete memory in the systems and also it is commonly difficult to obtain the analytical solutions because of the singular power kernels in their definitions. Furthermore, many dissipative physical processes such as diffusion, heat transfer, and stress-strain relations cannot be accurately obeyed to the power-law function. All these inadequacies resulting from the natural definitions of conventional fractional derivatives have led to the emergence of new fractional derivatives with non-singular kernels.

In this sense, Caputo and Fabrizio [23] have proposed a fractional derivative with exponential kernel for modelling of relaxation phenomena in a dissipative system. After that Losada and Nieto [24] have defined fractional integral of this new derivative. By using the integral definition, Caputo and Fabrizio [25] studied on some constitutive

relations related to fractional diffusion equation. Notice that Caputo-Fabrizio (CF) derivative has been considered only as a formal mathematical definition without any physical background at the beginning. However, Hristov [26] have demonstrated that this definition is naturally arising from a fundamental relation between the flux and the gradient of exponential decay function.

In order to compare the effects of Caputo and Caputo - Fabrizio derivatives on an advection partial differential equation, Baleanu et al. [27] gave a detailed analysis by using some iterative techniques. Rubbab et al. [28] studied the analytical solutions of the Dirichlet problem for an ADE with CF derivative. Hristov [29] gave the real physical relationship between the Cattaneo model for flux relaxation modelled by Jeffrey's exponential kernel and the heat diffusion with CF derivative. Singh et al. [30] studied the existence and uniqueness of an epidemiological model for computer viruses with the CF derivative. Yavuz and Evirgen [31] researched the optimal solution trajectories for optimization problem modelled in terms of CF operator.

As a similar manner, Atangana and Baleanu [32] proposed a derivative in sense of RL and Caputo definitions with non-singular Mittag-Leffler function as a memory kernel. It should be noted that the Atangana-Baleanu (AB) derivative is also interpreted as a filter regulator, similar to the CF derivative as well as obeying the derivative properties [33]. The Laplace transformation of AB derivative that is applied to the present study requires physically interpretable integer order initial conditions. It is a remarkable advantageous to model various physical processes in the nature. Yavuz et al. [34] compared approximate-analytical solutions of some types of time-fractional partial differential equations with singular and non-singular kernels by using combined Laplace perturbations method. Alqahtani [35] studied the groundwater model in terms of AB derivative in the subsurface formation known as the unconfined aquifer.

This study addresses the advection diffusion equation with and its initial and boundary value problems, when the Atangana-Baleanu derivative is used. It is organized as follows. Section 2 gives some basic definitions and properties belong to AB operator and Laplace and finite-Fourier transforms. Section 3 is devoted to the Cauchy and Dirichlet problems formulated on a finite interval. Finally, concluding remarks are given in Section 4.

2 Preliminaries

This section will provide some fundamental definitions and properties for the AB derivative.

Let $(a, b) \subset \mathbb{R}$ and let u be a function of the Hilbert space $L^2(a, b)$. u' denotes the derivative of u as distribution on (a, b) .

Definition 2.1: The Sobolev space of order 1 in (a, b) is defined as

$$H^1(a, b) = \{u \in L^2(a, b) \mid u' \in L^2(a, b)\}.$$

Definition 2.2: Let $\alpha \in (0,1)$ and a function $u \in H^1(a,b)$, $b > a$. The AB fractional derivative in Caputo sense of order α of u with a based point a is defined as [32]

$${}^{ABC}D_t^\alpha u(t) = \frac{B(\alpha)}{1-\alpha} \int_a^t u'(s) E_\alpha \left[-\frac{\alpha}{1-\alpha} (t-s)^\alpha \right] ds, \tag{3}$$

where $B(\alpha)$ denotes the normalization function which gives a fine-tuning to the corresponding response of a physical process modelled by AB derivative and has the similar properties as in Caputo and Fabrizio case, and is defined as

$$B(\alpha) = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{\Gamma(\alpha)}.$$

$E_{\alpha,\beta}(z)$ is the well-known bi-parametric Mittag-Leffler function such that $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ with $\text{Re}(\alpha) > 0$ and $\text{Re}(\beta) > 0$ is defined as by the following series expansion [5]

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}, \quad (\alpha, \beta > 0). \tag{4}$$

The Mittag-Leffler kernel in AB derivative has a combined form of the exponential and power laws. Therefore, it gives a probabilistic transition between the power-law and the stretched exponential as a waiting time distribution.

Definition 2.3: Let $\alpha \in (0,1)$ and a function $u \in H^1(a,b)$, $b > a$. The AB derivative in the Riemann-Liouville sense of order α of u is defined as [32]

$${}^{ABR}D_t^\alpha u(t) = \frac{B(\alpha)}{1-\alpha} \frac{d}{dt} \int_a^t u(s) E_\alpha \left[-\frac{\alpha}{1-\alpha} (t-s)^\alpha \right] ds. \tag{5}$$

Theorem 2.4: The Laplace transform of AB derivative in Riemann-Liouville and Caputo sense are given respectively as [32]

$$\mathcal{L}\left\{{}^{ABR}D_t^\alpha \{f(t)\}\right\}(s) = \frac{B(\alpha)}{1-\alpha} \frac{s^\alpha \mathcal{L}\{f(t)\}(s)}{s^\alpha + \frac{\alpha}{1-\alpha}}, \tag{6}$$

$$\mathcal{L}\left\{{}^{ABC}D_t^\alpha \{f(t)\}\right\}(s) = \frac{B(\alpha)}{1-\alpha} \frac{s^\alpha \mathcal{L}\{f(t)\}(s) - s^{\alpha-1} f(0)}{s^\alpha + \frac{\alpha}{1-\alpha}}. \tag{7}$$

The finite sin-Fourier transform is defined in the domain $0 \leq x \leq L$ as [8]:

$$\mathbb{F} \{f(x)\} = \tilde{f}(\xi_k) = \int_0^L f(x) \sin(\xi_k x) dx \quad (8)$$

with its inverse transform:

$$\mathbb{F}^{-1} \{ \tilde{f}(\xi_k) \} = f(x) = \frac{2}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{f}(\xi_k) \sin(\xi_k x) \quad (9)$$

where $\xi_k = \frac{k\pi}{L}$, $k = 1, 2, 3, \dots$. The finite sin-Fourier transform of the second order derivative of a given function can be calculated by the following property [8]:

$$\mathbb{F} \left\{ \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right\} = -\xi_k^2 \tilde{f}(\xi_k) + \xi_k \left[f(0) - (-1)^k f(L) \right]. \quad (10)$$

It is well known fact that boundaries of the corresponding domain of a boundary-value problem determine the integral transformation techniques to be applied.

3 Fundamental solutions

In this section, we investigate the fundamental solutions to the Cauchy and Dirichlet problems based upon the ADE with AB derivative detailed in the below sub-sections:

3.1 Cauchy problem

The ADE with regard to AB derivative on a finite interval is defined by

$${}^{ABC}_0 D_t^\alpha c(x,t) = a \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}, \quad x \in (0, L), \quad t > 0, \quad (11)$$

for $\alpha \in (0, 1)$, diffusion coefficient $a > 0$ and the velocity quantity $\nu > 0$.

We consider Eq. (11) corresponding to the following initial condition

$$t = 0: \quad c(x,t) = \delta(x - \zeta), \quad \zeta \in (0, L) \quad (12)$$

such that Dirac delta function is rather preferred into the description of initial-boundary value problems because of its useful integral properties. In addition, we suppose the homogeneous boundary conditions at the ends of the segment are considered.

$$\begin{aligned} x = 0: \quad c(x,t) &= 0, \\ x = L: \quad c(x,t) &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

To simplify the problem (11)-(13), we use an auxiliary function

$$c(x,t) = \exp\left(\frac{vx}{2a}\right)u(x,t), \tag{14}$$

which reduces the main problem into the following form:

$${}^{ABC}D_t^\alpha u(x,t) = a \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - \frac{v^2}{4a}u(x,t), \tag{15}$$

$$u(x,0) = \delta(x-\zeta) \exp\left(-\frac{v\zeta}{2a}\right), \tag{16}$$

$$u(0,t) = u(L,t) = 0. \tag{17}$$

While obtaining the initial condition (16), we have used the shifting property $f(x)\delta(x-\zeta) = f(\zeta)\delta(x-\zeta)$ that can be implemented from the point of distribution theory.

Applying the Laplace transform with respect to time t and finite sin-Fourier transform with respect to the spatial coordinate x with the initial and boundary conditions gives:

$$\bar{u}^*(\xi_k, s) = \frac{\gamma}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha + \frac{\alpha\gamma\left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}}} \sin(\xi_k\zeta) \exp\left(-\frac{v\zeta}{2a}\right), \quad \gamma = \frac{1}{1-\alpha}. \tag{18}$$

Here, s represents the Laplace transform variable and $\xi_k = \frac{k\pi}{L}$. By inverting the integral transforms, we obtain:

$$u(x,t) = \frac{2}{L} \exp\left(-\frac{v\zeta}{2a}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\gamma}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} E_\alpha \left(-\frac{\alpha\gamma\left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} t^\alpha \right) \sin(\xi_k\zeta) \sin(\xi_k x), \tag{19}$$

where E_α is the Mittag-Leffler function with one-parameter that has the following useful Laplace transform formula [8]

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha + b} \right\} = E_\alpha(-bt^\alpha). \tag{20}$$

By substituting Eq. (19) into the Eq. (14), we obtain the concentration function $c(x,t)$ as the result of Cauchy problem

$$c(x,t) = \frac{2}{L} \exp\left(\frac{v(x-\zeta)}{2a}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\gamma}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} E_{\alpha} \left(-\frac{\alpha\gamma \left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a} \right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} t^{\alpha} \right) \sin(\xi_k \zeta) \sin(\xi_k x). \quad (21)$$

In the case of $\alpha = 1$, i.e. $\gamma \rightarrow \infty$, the classical solution of advection-diffusion equation solution

$$c(x,t) = \frac{2}{L} \exp\left(\frac{v(x-\zeta)}{2a}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)t\right) \sin(\xi_k \zeta) \sin(\xi_k x). \quad (22)$$

To obtain all the graphics, we assume time a (diffusion coefficient) = t (time) = 1 for only computational convenience. We first illustrate the concentration profiles, respectively for fractional and integer values of α , in the Figures (1a) and (1b). In both of the graphics, we obtain an inverse correlation between drift parameter and the concentration, i.e. the values of $c(x,t)$ are decreasing while the drift parameter is increasing. In the case of $\alpha = 0.5$, sharps in the solutions around the $x = 0.5$ have been observed. We must note that this character is surely depends on our arbitrary choices on problem parameters. Another interesting outcome, despite the different drift parameters, concentration profiles reach the maximum values in the case $\alpha = 0.5$ around the $x = 0.5$. However, this condition changes for $\alpha = 1$, the maximum concentration changes with respect to the spatial coordinate x .

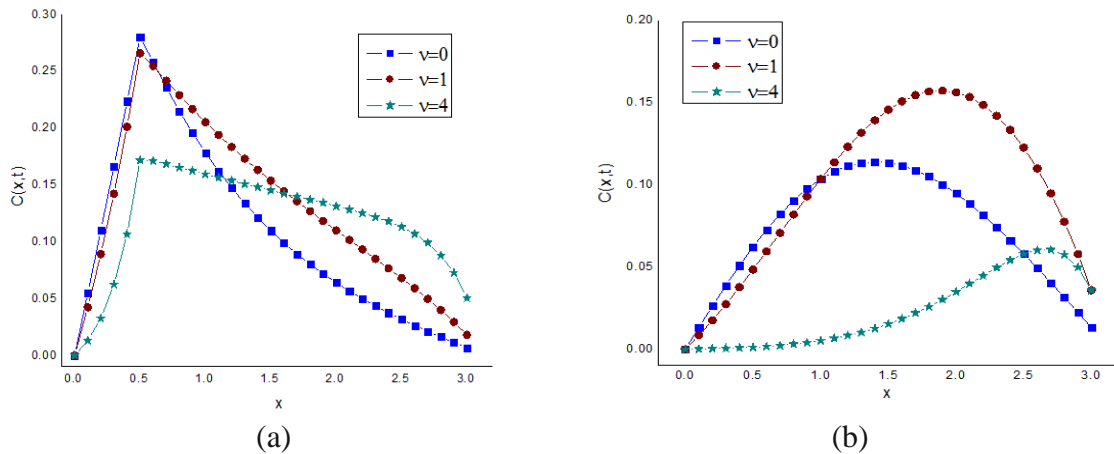


Figure 1. Dependence of the concentration function as the result of Cauchy problem on drift velocity parameter: (a) $\alpha = 0.5, t = 1$ and (b) $\alpha = t = 1$.

3.2 Dirichlet problem

In this section, we consider two types of boundary-value problems on ADE equipped with AB derivative.

1. Case:

$${}^{ABC}_0 D_t^\alpha c(x,t) = a \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}, \quad x \in (0, L), \quad t > 0, \quad (23)$$

where $t > 0, a > 0, \nu > 0,$

with the assumption of homogeneous initial condition

$$t = 0: \quad c(x,t) = 0, \quad (24)$$

and the Dirichlet boundary conditions at the ends of the segment:

$$\begin{aligned} x = 0: \quad c(x,t) &= \delta(t), \\ x = L: \quad c(x,t) &= 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Similar to the Cauchy problem, by introducing the auxiliary function $u(x,t)$ defined by Eq. (14), Dirichlet problem (23)-(25) reduces to

$${}^{ABC}_0 D_t^\alpha u(x,t) = a \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\nu^2}{4a} u(x,t), \quad (26)$$

with the initial condition

$$u(x,0) = 0, \quad (27)$$

and the boundary conditions

$$\begin{aligned} u(0,t) &= \delta(t), \\ u(L,t) &= 0. \end{aligned} \quad (28)$$

By applying the Laplace and the finite sin-Fourier transform, respectively, we get

$$\bar{u}^*(\xi_k, s) = a \xi_k \left(\frac{1}{\gamma + a \xi_k^2 + \frac{\nu^2}{4a}} + \frac{a \gamma^2}{\left(\gamma + a \xi_k^2 + \frac{\nu^2}{4a}\right)^2} \frac{1}{s^\alpha + \frac{a \gamma \left(a \xi_k^2 + \frac{\nu^2}{4a}\right)}{\gamma + a \xi_k^2 + \frac{\nu^2}{4a}}} \right). \quad (29)$$

After taking the inverse integral transforms, the auxiliary function is found in the following form

$$u(x,t) = \frac{2a}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \xi_k \left(\frac{\delta(t)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} + \frac{a\gamma^2}{\left(\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)^2} t^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha} \left(-\frac{a\gamma \left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a} \right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} t^\alpha \right) \right) \sin(\xi_k x) \quad (30)$$

where bi-parameter Mittag-Leffler function $E_{\alpha,\alpha}$ has the following commonly used Laplace transform property

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s^\alpha + b} \right\} = t^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(-bt^\alpha). \quad (31)$$

Returning to the concentration function $c(x,t)$ given by Eq. (14), the fundamental solution can be obtained:

$$c(x,t) = \frac{2}{L} a \exp\left(\frac{vx}{2a}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\delta(t)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} + \frac{a\gamma^2}{\left(\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)^2} t^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha} \left(-\frac{a\gamma \left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a} \right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} t^\alpha \right) \right] \xi_k \sin(\xi_k x) \quad (32)$$

The first term $\delta(t)$ is a natural result also encountered in the fundamental solutions arising from the ADE model with CF derivative [37]. Moreover, it is a remarkable difference between the fundamental solutions of ADE models with Caputo fractional derivative [19-22], and the CF models [28, 37] with the current AB model for ADE.

By using the definition $\delta(t) = 0$ for $t > 0$ and taking the limit for $\alpha = 1$, i.e. $\gamma \rightarrow \infty$, in the Eq. (32), we arrive

$$c(x,t) = \frac{2}{L} a \exp\left(\frac{vx}{2a}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \xi_k \exp\left(-\left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)t\right) \sin(\xi_k x). \quad (33)$$

In the Figures (2a) and (2b), we illustrate the concentration profiles belonging to the 1. case for Dirichlet problem under the variations of drift parameter. As seen in Figure (2a), the sharps disappear at the maximum values of concentrations. We can clearly see the drift parameter affects the skewness of the solutions.

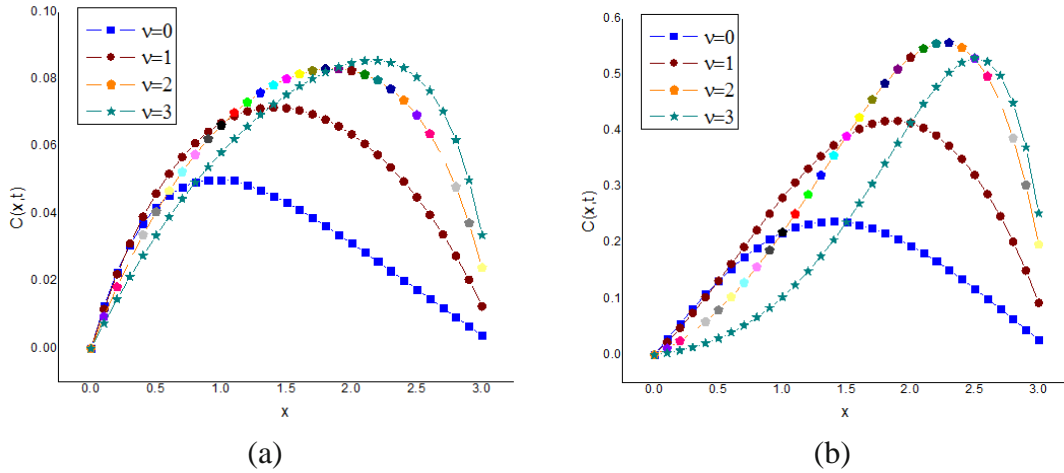


Figure 2. Dependence of concentration function resulting from 1. case of Dirichlet problem: (a) $\alpha = 0.5$ and (b) $\alpha = 1$.

2. Case:

Moreover, we investigate fundamental solution of Eq. (26) under the influence of zero initial condition and the non-dimensional constant concentration at the boundary:

$$\begin{aligned} x = 0: \quad c(x,t) &= c_0, \\ x = L: \quad c(x,t) &= 0. \end{aligned} \tag{34}$$

Similarly, applying the integral transforms yields

$$\bar{u}^*(\xi_k, s) = \frac{\xi_k c_0}{\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a^2}} \left[\frac{1}{s} - \frac{\gamma}{\left(\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)} \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha + \frac{\alpha\gamma \left(a\xi_k + \frac{v^2}{4a}\right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}}} \right]. \tag{35}$$

Inverting the transforms leads to,

$$\begin{aligned} u(x,t) &= c_0 \left[\frac{\sinh\left(\frac{v}{2a}(L-x)\right)}{\sinh\left(\frac{vL}{2a}\right)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\xi_k \gamma}{\left(\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a^2}\right) \left(\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)} E_\alpha \left(-\frac{\alpha\gamma \left(a\xi_k + \frac{v^2}{4a}\right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} t^\alpha \right) \sin(\xi_k x) \right] \end{aligned} \tag{36}$$

and then we have the concentration function $c(x,t)$:

$$c(x,t) = c_0 \exp\left(\frac{vx}{2a}\right) \left[\frac{\sinh\left(\frac{v}{2a}(L-x)\right)}{\sinh\left(\frac{vL}{2a}\right)} - \frac{2}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\xi_k \gamma}{\left(\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a^2}\right) \left(\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)} E_{\alpha} \left(-\frac{\alpha \gamma \left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)}{\gamma + a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}} t^{\alpha} \right) \sin(\xi_k x) \right]. \tag{37}$$

In the usual sense for $\alpha = 1$ for $t > 0$, we obtain

$$c(x,t) = c_0 \exp\left(\frac{vx}{2a}\right) \left[\frac{\sinh\left(\frac{v}{2a}(L-x)\right)}{\sinh\left(\frac{vL}{2a}\right)} - \frac{2}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\xi_k}{\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a^2}} \exp\left(-\left(a\xi_k^2 + \frac{v^2}{4a}\right)t\right) \sin(\xi_k x) \right]. \tag{38}$$

Consequently, we plot the profiles of concentration for changing values of α in the Figure (3). The characters of the solutions naturally change because of constant boundary condition. There has not been a meaningful effect of fractional order on the character of profiles. The similar results have been also obtained in Caputo sense [21] from the physical point of view.

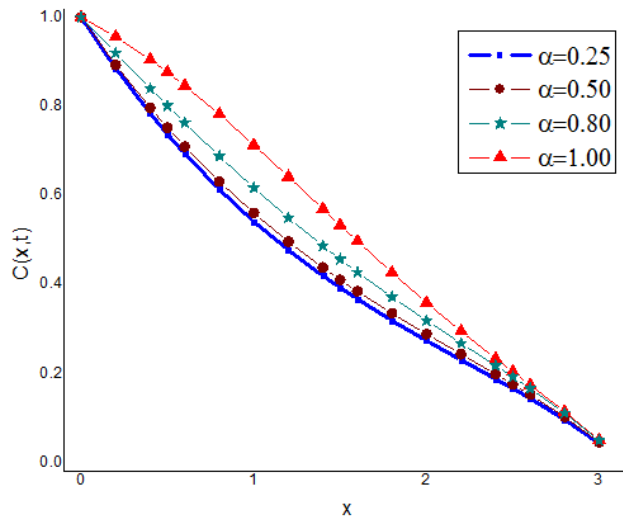


Figure 3. Dependence of concentration function resulting from 2. Case of Dirichlet problem: drift velocity $v = 1$.

4. Conclusions

In the present study, we have aimed to investigate the diffusion profiles of advection-diffusion process modelled by AB derivative. For this purpose, Cauchy and Dirichlet problems have been considered in a line segment. By using an exponential auxiliary

function, we have focused on the fundamental solutions of the reduced problems. Laplace and finite-Fourier transformation methods have been applied. Results have been obtained in terms of one or bi-parameter Mittag-Leffler functions. As seen in the literature and also in the current study, AB derivative has been more advantageous than the Caputo fractional derivative for different types of diffusive transport models. It is due to the non-singular Mittag-Leffler kernel [35, 36]. It can be obviously observed that the current results for concentration function differ from the results of ADE model with Caputo fractional derivative with only some parameter coefficients if examined the results in [21]. This is a noteworthy proof to show the AB derivative is an effective alternative to the Caputo fractional derivative for advection-diffusion models.

Acknowledgements

The authors appreciate the contributive comments and suggestions of the anonymous referees that helped to improve the article.

References

- [1] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., **Conduction of Heat in Solids**, Oxford University Press, 1959.
- [2] Crank, J., **The Mathematics of Diffusion**, Oxford Science Publications, (1980).
- [3] Ozisik, M.N., **Heat Conduction**, 2nd edn., Wiley, (1993).
- [4] Kaviany, M., **Principles of Heat Transfer in Porous Media**, 2nd edn., Springer, (1995).
- [5] Podlubny, I., **Fractional Differential Equations**. Academic Press, Inc., San Diego, CA, (1999).
- [6] Mainardi, F., **Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity: An Introduction to Mathematical Models**. Imperial College Press, London (2010)
- [7] Uchaikin, V.V., **Fractional Derivatives for Physicists and Engineers, Background and Theory**, Springer, Berlin, (2013).
- [8] Povstenko, Y., **Linear Fractional Diffusion-Wave Equation for Scientists and Engineers**, Heidelberg, Birkhuser, (2015).
- [9] Povstenko, Y., **Fractional Thermoelasticity**, Springer, New York, (2015).
- [10] Bulut, H., Baskonus, H.M. and Pandir, Y., The modified trial equation method for fractional wave equation and time fractional generalized Burgers equation, **Abstract and Applied Analysis**, ArticleID 636802, 8 pages, (2013).
- [11] Yavuz, M., Özdemir, N., Numerical Inverse Laplace Homotopy Technique for Fractional Heat Equations, **Thermal Science**, 22(1), 185-194, (2018).
- [12] Yavuz, M. and Özdemir, N., A quantitative approach to fractional option pricing problems with decomposition series. **Konuralp Journal of Mathematics**, 6(1), 102-109, (2018).
- [13] Gürbüz, B., and Sezer, M., Numerical solutions of one-dimensional parabolic convection-diffusion problems arising in biology by the Laguerre collocation method, **Biomath Communications**, 6(1), 1-5, (2017).
- [14] Gürbüz, B., and Sezer, M., Modified Laguerre collocation method for solving 1-dimensional parabolic convection-diffusion problems, **Mathematical Methods in the Applied Sciences**, 1-7, (2017).
- [15] Sarp, U., Evirgen, F. and İkikardes, S., Applications of differential transformation method to solve systems of ordinary and partial differential

- equations, **Journal of Balikesir University Institute of Science and Technology**, 20(2), 135-156, (2018).
- [16] Povstenko, Y., Theory of diffusive stresses based on the fractional advection-diffusion equation. In: Abi Zeid Daou, R, Moreau, X (eds.) *Fractional Calculus: Applications*, pp. 227-241. Nova Science Publishers, New York (2015)
- [17] Liu, F., Anh, V., Turner, I. and Zhuang, P., Time fractional advection dispersion equation, **Journal of Applied Mathematics and Computing**, 13(1-2), 233245, (2003).
- [18] Huang, F. and Liu, F., The time fractional diffusion equation and the advection-dispersion equation, **ANZIAM Journal**, 46(3), 317-330, (2005).
- [19] Povstenko, Y. and Klekot, J., Fundamental solution to the Cauchy problem for the time-fractional advection-diffusion equation, **Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics**, 13, 1, 95-102, (2014).
- [20] Povstenko, Y., Generalized boundary conditions for the time-fractional advection diffusion equation, **Entropy**, 17, 4028-4039, (2015).
- [21] Povstenko, Y., and Klekot, J., The Dirichlet problem for the time-fractional advection-diffusion equation in a line-segment, **Boundary Value Problems**, 2016, 89 (2016).
- [22] Povstenko, Y., and Klekot, J., The Cauchy problem for the time-fractional advection diffusion equation in a layer, **Technical Sciences**, 19, 3, 231-244, (2016).
- [23] Caputo, M. and Fabrizio, M., A New Definition of Fractional Derivative without Singular Kernel, **Progress in Fractional Differentiation and Applications**, 1(2), 73-85 (2015).
- [24] Losada, J. and Nieto, J.J., Properties of a new fractional derivative without singular kernel, **Progress in Fractional Differentiation and Applications**, 1(2), 87-92, (2015).
- [25] Caputo, M. and Fabrizio, M., Applications of New Time and Spatial Fractional Derivatives with Exponential Kernels, **Progress in Fractional Differentiation and Applications**, 2(2), 1-11, (2016).
- [26] Hristov, J., Derivatives with non-singular kernels from the Caputo-Fabrizio definition and beyond: Appraising analysis with emphasis on diffusion models, **Frontiers in Fractional Calculus**, 1, 270-342, (2017).
- [27] Baleanu, D. Agheli, B. and Al Qurashi, M.M., Fractional advection differential equation within Caputo and Caputo-Fabrizio derivatives, **Advances in Mechanical Engineering**, 8, 1-8, (2016).
- [28] Rubbab, Q., Mirza, I. A. and Qureshi, M.Z.A., Analytical solutions to the fractional advection diffusion equation with time-dependent pulses on the boundary, **AIP Advances**, 6, 075318, (2016).
- [29] Hristov, J., Transient heat diffusion with a non-singular fading memory: from the Cattaneo constitutive equation with Jeffrey's kernel to the Caputo-Fabrizio time-fractional derivative, **Thermal Sciences**, 20(2), 757-762, (2016).
- [30] Singh, J., Kumar, D., Hammouch, Z. and Atangana, A., A fractional epidemiological model for computer viruses pertaining to a new fractional derivative, **Applied Mathematics and Computation**, 316, 504-515, (2018).
- [31] Yavuz, M. and Evrigen, F., An Alternative Approach for Nonlinear Optimization Problem with Caputo-Fabrizio Derivative, **ITM Web of Conferences**, 22, 01009, (2018).

- [32] Atangana, A. and Baleanu, D., New fractional derivatives with non-local and non-singular kernel: Theory and application to heat transfer model, **Thermal Sciences**, 20(2), 763-769, (2016).
- [33] Atangana, A. and Koca, I., Chaos in a simple nonlinear system with Atangana-Baleanu derivatives with fractional order, **Chaos Solitons and Fractals**, 89, 447-454, (2016).
- [34] Yavuz, M., Ozdemir, N. and Baskonus, H.M., Solutions of partial differential equations using the fractional operator involving Mittag-Leffler kernel, **The European Physical Journal Plus**, 133(6), 215, (2018).
- [35] Alqahtani, R.T., Atangana-Baleanu derivative with fractional order applied to the model of groundwater within an unconfined aquifer, **Journal of Nonlinear Science and Applications**., 9, 3647-3654, (2016).
- [36] Hristov, J., On the Atangana-Baleanu derivative and its relation to fading memory concept: The diffusion equation formulation, **Trends in theory and applications of fractional derivatives with Mittag-Leffler kernel** (edited by José Francisco Gómez, Lizeth Torres and Ricardo Escobar), Springer, (2019).
- [37] Mirza, I.A. and Vieru, D., Fundamental solutions to advection-diffusion equation with time-fractional Caputo-Fabrizio derivative, **Computers and Mathematics with Applications**, 73, 1-10, (2017).

Kord bezi ile takviye edilmiş polyester kompozitlerin kırılma özelliklerinin incelenmesi

İlyas KARTAL*

Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Göztepe Kampüsü, İstanbul.

Geliş Tarihi (Received Date): 26.02.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 01.06.2018

Özet

Bu çalışmada farklı oranlarda kord bezi ile takviye edilmiş termoset kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Tek yönlü ve ortogonal olarak takviye edilmiş polyester matris esaslı kompozit malzemenin elle yatırma yöntemi ile hazırlanması ve lif oranındaki değişim/yönlenmedeki değişime göre kırılma özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar lif oranının artmasıyla mekanik özelliklerde büyük bir artış sağlamış, ortogonal olarak takviyelendirilmiş kompozitlerin tek yönlü olarak takviyelendirilmiş kompozitlerle kıyaslandığında daha üstün mekanik özelliklere sahip olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Kord bezi, polyester, kırılma.

Investigation of fracture properties of cord fabric reinforced polyester composites

Abstract

In this study, thermoset composite materials reinforced with cord fabric were prepared at different rates. The preparation of unidirectionally and orthogonally reinforced polyester matrix based composite materials by hand lay-up method and the fracture characteristics according to fiber ratio / orientation change were examined. The results showed that the increase in fiber ratio resulted in a great increase in mechanical properties and that orthogonal reinforced composite had superior mechanical properties when compared with unidirectionally reinforced composites.

Keyword: Cord fabric, polyester, fracture.

* İlyas KARTAL, ilyaskartal@marmara.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9677-477X>

1. Giriş

Polimer esaslı kompozitlerde doymamış polyester reçineleri matris malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Düşük viskozite, kolay işlenebilirlik, düşük maliyet ve hızlı kür olabilmeleri gibi avantajları sebebiyle endüstride geniş uygulama alanı buldu. Genelde reçineyi kür etmek için geçiş metal oksitler kullanılır. Kobalt naftalat ve kobalt oktoat bunların en çok tercih edilenleridir. Yapıya çok düşük miktarda ağırlıkça % 0,02 kadar ilave edilirler[1-2]. Doymamış polyester reçineleri iyi bir matris malzemesi olduğu için silika, kil ve kireçtaşı ilaveleriyle de kullanıldığı gibi birçok elyaf türleri ile de kullanılabilir[3,4].

Son yıllarda polyester esaslı kord bezi kullanımı giderek artış göstermektedir. Özellikle taşıt lastikleri üretiminde kullanılan kord bezinin birçok kompozit uygulamaları mevcuttur. Kord bezi üretiminde naylon, polyester, aramid ve rayon gibi endüstriyel iplikler hammadde olarak kullanılır [5,6]. Günümüz araçlarında kullanılan modern lastikler, güçlü ve hafif polimerik elyaf olan kord bezinin kauçuk ile işlenmesiyle elde edilmektedir. Kord bezinin özellikle araç lastikleri başta olmak üzere, bisiklet lastikleri, hava körükleri, konveyör bantları gibi kullanım alanları vardır.

Kompozitlerle ilgili olarak yapılan çalışmalarda elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özelliklerinde yöne bağımlı olarak farklılıklar gözlemlendiği bilinmektedir. Bununla alakalı olarak tek yönlü ve ortogonal kompozitler konusunda çok sayıda çalışma mevcuttur [7-8]. Bu çalışmada ise polyester esaslı kord bezinin, polyester matrisine farklı oran ve yönlerde ilave edilerek kompozitin kırılma özellikleri incelenmiştir. Kompozitler el yatırma yöntemiyle hazırlanmış olup mekanik testler uygulanarak kord bezi takviyesinin kırılmaya etkisi değerlendirilmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Malzemeler

Kompozitte matris malzemesi orta reaktifli ortoftalik polyester reçinesi (Polikor-K396) Polikor firmasından, başlatıcı %50 aktif metil etil keton peroksit (MEKP) ve hızlandırıcı % 6'lık kobalt naftalat Şişecam firmasından ve polyester elyaf esaslı kord bezi (NY 1880x2) KordSA Global firmasından temin edildi.

2.2. Numunelerin hazırlanması

Bu çalışmada paslanmaz çelikten kalıp hazırlandı. Kompozit matris reçinesi ağırlıkça % 97,5 doymamış polyester reçinesi, % 2,25 MEKP ve % 0,25 kobalt naftalattan oluşacak şekilde hazırlandı. Kompozit numuneleri el yatırma yöntemi ile hazırlandı. İlk olarak 5 tabakalı tek yönlü polyester kord bezi uygulaması yapılarak her defasında bir tabaka ilave edilerek kalıbın alabildiği üst limit olan 12 tabakaya kadar devam edildi. Daha sonra hem enine hem de boyuna (ortogonal) polyester kord bezi kalıba uygulanarak 3+3, 4+4, 5+5 ve 6+6 ortogonal kompozit numuneler hazırlandı.

Kompozit numunelere çekme deneyi (ASTM D 3039, çekme hızı 5 mm/dakika) ve darbe deneyi (ASTM D 256, 5,4 J'lük çekiç) testleri yapıldı.

3. Sonuçlar ve tartişma

Bu çalışmada tek yönlü ve ortogonal olarak standartlara göre hazırlanan polyester esaslı kord bezi takviyeli polyester matrisli kompozit numunelerin mekanik özellikleri incelendi. Tek yönlü ve ortogonal kompozit numunelerde mekanik özelliklerdeki değişim tablolar halinde sunuldu.

Polyester esaslı kord bezi takviyeli polyester matrisli tek yönlü kompozit numunelerin tabaka sayısına bağlı olarak çekme deneyi ve darbe deneyi sonuçları tablo 1’de verildi. Polyester reçinesine tek yönlü olarak ilave edilen polyester esaslı kord bezi tabaka sayısı arttıkça kompozitin çekme mukavemeti ile beraber darbe mukavemeti değeri de artmaktadır. Kord bezi tabaka sayısı 4’den 12’e çıktığında çekme mukavemeti yaklaşık olarak % 65, darbe mukavemetinde % 46, uzama ise yaklaşık olarak % 28 artış gözlemlendi.

Tablo 1. Tek yönlü kompozitlerin çekme ve darbe deneyi sonuçları.

Tabaka Sayısı	ekme Mukavemeti (MPa)	% Uzama	Darbe Mukavemeti (kJ/m ²)
4	123	14,2	157
6	126	15,1	189
8	143	16,5	201
10	158	17,6	214
12	179	18,3	230

Enine ve boyuna ilave edilen polyester esaslı kord bezi tabaka sayısına bağlı olarak çekme ve darbe sonuçları tablo 2’de verildi. Ortogonal numunelerde tabaka sayısı iki katına çıktığında çekme mukavemetinde % 87, darbe mukavemeti % 44, uzama ise % 22 oranında arttı.

Tablo 2. Ortogonal kompozitlerin çekme ve darbe deneyi sonuçları.

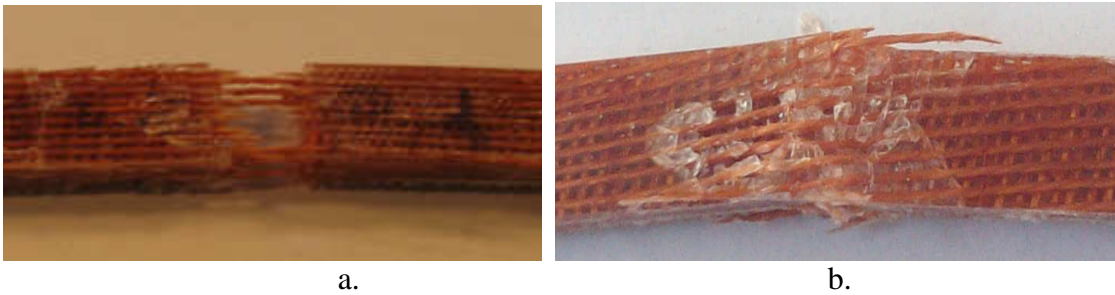
Tabaka Sayısı	ekme Mukavemeti (MPa)	% Uzama	Darbe Mukavemeti (kJ/m ²)
3+3	58	14,5	118
4+4	81	15,1	132
5+5	91	16,2	142
6+6	109	17,8	171

Bu çalışmada kullanılan elyaf takviyelerinin (polyester kord bezi) bilinen cam ve karbon takviyelere göre daha fazla uzama göstermesi nedeniyle darbe testine tabi tutulan numuneler daha tok bir davranış sergilediler. Dolayısı ile darbe testi numuneleri test sonunda ikiye ayrılmayarak tek parça halinde kaldı. Polyester esaslı kord bezi takviyeli polyester matrisli tek yönlü kompozit numunelerin çekme ve darbe deneylerinden elde edilen tipik kırık görüntüleri Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Tek yönlü kompozit numunelerin çekme deneyi (a), Izod darbe deneyi (b) sonrası kırık görüntüleri.

Polyester esaslı kord bezi takviyeli polyester matrisli ortogonal kompozit numunelerin çekme ve darbe elde edilen tipik kırık görüntüleri şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Ortogonal kompozit numunelerin çekme deneyi (a), Izod darbe deneyi (b) sonrası kırık görüntüleri.

Bu çalışmada elde edilen kompozitlerin en önemli özelliği hem matrislerinin ve hem de takviye malzemelerinin polimer esaslı olmasıdır. Ayrıca takviye olarak kullanılan kord bezinin uzama değerleri alışlageldik cam elyaf, Kevlar elyaf ve karbon elyaflara göre oldukça yüksektir. Literatürde karbon ve Kevlar kumaş takviyeli kompozitlerde % uzama değerleri ortalama 5 civarında iken bu çalışmadan elde edilen % uzama değerleri 22-28 arasında değişmektedir.

Dolayısı ile bu tür kompozitlerin çekmeye maruz kalmaları halinde daha fazla uzama sergilemeleri beklenir. Yukarıda verilen sonuçlar ışığında polyester esaslı kord bezi takviyeli polyester matrisli kompozitlerin çekme dayanımı ve rijitliğin birinci derecede önemli olmadığı fakat uzamanın ve darbe dayanımının önemli olduğu birçok kompozit uygulamasında başarılı olacağı açıktır. Bu durumda kompozitin kopması ani olmayıp zamana yayılmaktadır ki böylesi bir kompozit hasar toleranslı kompozitler grubuna dahil olabilir.

Numunelerin test sonrasında fotoğraflanan kırık görüntüleri bu çalışmada elde edilen kompozitlerin yukarıda ifade edildiği gibi yüksek uzama sergilediğini destekler mahiyettedir.

Kaynaklar

- [1] Miravete, A., 3-D Textile reinforcements in composite materials, **Woodhead Publishing** (1999)
- [2] Ratna, D., Handbook of Thermoset Resins, **Smithers Rapra**, (2009)

- [3] Kartal İ., Boztoprak, Y. ve Çakır, M., Cam kürecik takviyeli polyester kompozit malzemenin kırılma morfolojisinin incelenmesi, 18. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, (2007)
- [4] Gay, D., Hoa, S.V. ve Tsai, S.W., Composite materials design and applications, **CRC Press**, (2003)
- [5] Mazumdar, S.K., Composites manufacturing materials, product, and process engineering, **CRC Press**, (2002)
- [6] Suong V.H., Principles of the manufacturing of composite materials, **Destech Publications**, (2009)
- [7] Çakır, M., Kartal, İ., Demirer, H. ve Taşyürek, Ş., Akrilik elyaf takviyeli polyester kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi, 6. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, (2011)
- [8] Luo, Y., Lihua, L.V., Sun, B., Qiu, Y. ve Gu, B., Transverse impact behavior and energy absorption of three-dimensional orthogonal hybrid woven composites, 81(2), **Composite Structures**, (2007)

Explicit relations for the modified degenerate Apostol-type polynomials

Burak KURT*

Akdeniz University Faculty of Education, Department of Mathematics, Antalya.

Geliş Tarihi (Received Date): 22.05.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 12.07.2018

Abstract

Recently, the degenerate Bernoulli numbers and polynomials and the degenerate Euler numbers and polynomials have been studied by several authors. In this paper, we consider the modified Apostol-Bernoulli polynomials and the modified Apostol-Euler polynomials. We give explicit relation for the modified degenerate Bernoulli polynomials and the modified degenerate Euler polynomials. Also, we prove some identities between the modified Apostol-Bernoulli polynomials and the degenerate Stirling numbers of two kinds.

Keywords: Bernoulli polynomials and numbers, Euler polynomials and numbers, Modified Bernoulli numbers and polynomials, Modified Euler numbers and polynomials, Degenerate Stirling numbers of the second kind, Degenerate μ -multiple sums, Degenerate μ -multiple alternating sums.

Modifiye dejenere Apostol-tipi polinomlar için kesin bağıntılar

Özet

Son yıllar da dejenere Bernoulli sayıları, polinomları ve dejenere Euler sayıları, polinomlarını birçok yazarlar tarafından çalışılıyor. Bu makale de modifiye Apostol-Bernoulli polinomları ve modifiye Apostol-Euler polinomlarını tanımladık. Modifiye dejenere Bernoulli polinomları ve modifiye dejenere Euler polinomları için kesin bağıntı verdik. Ayrıca, ikinci çeşit dejenere Stirling sayıları ve modifiye Apostol-Bernoulli polinomları arasında bazı özellikler ispatlandı.

Anahtar kelimeler: Bernoulli polinomları ve sayıları, Euler polinomları ve sayıları, Modifiye Bernoulli polinomları ve sayıları, Modifiye Euler polinomları ve sayıları, İkinci Çeşit Dejenere Stirling sayıları, Dejenere μ -katlı toplamlar.

* Burak KURT, burakkurt@akdeniz.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3275-4643>

1. Introduction

As usual, throughout this paper, \mathbb{N} denotes the set of natural numbers, \mathbb{N}_0 denotes the set of nonnegative integers, \mathbb{R} denotes the set of real numbers and \mathbb{C} denotes the set of complex numbers. We begin by introducing the following definitions and notations (see also [14-17]).

It is well known the Bernoulli polynomials and Euler polynomials are defined by the generating functions respectively

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_n(x) \frac{t^n}{n!} = \frac{t}{e^t - 1} e^{xt}, |t| < 2\pi \tag{1}$$

and

$$\sum_{n=0}^{\infty} E_n(x) \frac{t^n}{n!} = \frac{2}{e^t + 1} e^{xt}, |t| < \pi. \tag{2}$$

When $x=0$, $B_n = B_n(0)$ and $E_n = E_n(0)$ are called the Bernoulli numbers and the Euler numbers respectively.

The generalized Apostol-Bernoulli polynomials $B_n^{(\alpha)}(x; \lambda)$ of order $\alpha \in \mathbb{N}_0$ and the generalized Apostol-Euler polynomials $E_n^{(\alpha)}(x; \lambda)$ of order $\alpha \in \mathbb{N}_0$ are defined by the following generating functions (see, for detail [9, 14-17])

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_n^{(\alpha)}(x; \lambda) \frac{t^n}{n!} = \left(\frac{t}{\lambda e^t - 1} \right)^\alpha e^{xt}, \{ |t| < 2\pi \text{ when } \lambda = 1, |t| < |\log \lambda| \text{ when } \lambda \neq 1 \} \tag{3}$$

and

$$\sum_{n=0}^{\infty} E_n^{(\alpha)}(x; \lambda) \frac{t^n}{n!} = \left(\frac{2}{\lambda e^t + 1} \right)^\alpha e^{xt}, \{ |t| < \pi \text{ when } \lambda = 1, |t| < |\log(-\lambda)| \text{ when } \lambda \neq 1 \}. \tag{4}$$

Carlitz in [1, 2] defined degenerate Bernoulli polynomials which are given by the generating function to be

$$\frac{t}{(1 + \lambda t)^{1/\lambda - 1}} (1 + \lambda t)^{x/\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n(x|\lambda) \frac{t^n}{n!}, \tag{5}$$

when $x=0$, $B_n(\lambda) = B_n(0|\lambda)$ are called the degenerate Bernoulli numbers. From (5), we can easily derive the following equations

$$B_n(x|\lambda) = \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} B_{n-l}(\lambda)(x|\lambda)_l, n > 0 \tag{i}$$

where $(x|\lambda)_n = x(x - \lambda) \cdots (x - \lambda(n - 1))$, $(x|\lambda)_0 = 1$.

$$B_{n+1}(x + 1|\lambda) - B_n(x|\lambda) = (n + 1)(x|\lambda)_1. \tag{ii}$$

Dolgy *et al.* [3] studied the following modified degenerate Bernoulli polynomials $B_{n,\lambda}(x)$ which are different from Carlitz' s degenerate Bernoulli polynomials $B_n(x|\lambda)$ generated by (5) as follows

$$\frac{t}{(1+\lambda)^{t/\lambda}-1} (1+\lambda)^{xt/\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} B_{n,\lambda}(x) \frac{t^n}{n!} \tag{6}$$

which, in the special case when $x = 0$ and $B_{n,\lambda} := B_{n,\lambda}(0), n \in N_0$. We have the modified degenerate Bernoulli numbers $B_{n,\lambda}$.

It is easily observed from the generating function (6) that

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left[\sum_{n=0}^{\infty} B_{n,\lambda}(x) \frac{t^n}{n!} \right] &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left[\frac{t}{(1+\lambda)^{t/\lambda}-1} (1+\lambda)^{xt/\lambda} \right] \\ &= \frac{t}{e^t-1} e^{xt} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n(x) \frac{t^n}{n!}. \end{aligned} \tag{7}$$

Thus, by applying (7), we find that

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} B_{n,\lambda}(x) = B_n(x).$$

Kwon *et al.* in [8] studied the analogously modified degenerate Euler polynomials $E_n(x|\lambda)$ generated by

$$\frac{2}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} (1+\lambda)^{xt/\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} E_{n,\lambda}(x) \frac{t^n}{n!} \tag{8}$$

which in the special case when $x = 0$ and $E_{n,\lambda} := E_{n,\lambda}(0), n \in N_0$ reduces to the generating function for the modified degenerate Euler numbers $E_{n,\lambda}$.

Motivated essentially by each of these works [3] and [8], we consider and investigate the generalized higher order modified degenerate Apostol-Bernoulli polynomials $B_{n,\alpha}^{(r)}(x|\lambda)$ and the generalized higher order modified degenerate Apostol-Euler polynomials $E(x|\lambda)$ by means of following generating functions

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_{n,\alpha}^{(r)}(x|\lambda) \frac{t^n}{n!} = \left(\frac{t}{\alpha(1+\lambda)^{t/\lambda}-1} \right)^{(r)} (1+\lambda)^{xt/\lambda} \tag{9}$$

and

$$\sum_{n=0}^{\infty} E_{n,\alpha}^{(r)}(x|\lambda) \frac{t^n}{n!} = \left(\frac{2}{\alpha(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} \right)^{(r)} (1+\lambda)^{xt/\lambda} \tag{10}$$

respectively. Here and in what follows where $r \in N$ and $\alpha \in R$ in particular, for $x=0$ in (9) and (10), we have the generalized higher order modified degenerate Apostol-Bernoulli numbers $B_{n,\alpha}^{(r)}(\lambda)$ and the generalized higher order modified degenerate Apostol-Euler numbers $E_{n,\alpha}^{(r)}(\lambda)$, respectively.

By applying to the generating functions (9) and (10), we get

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} B_{n,\alpha}^{(r)}(x|\lambda) = B_{n,\alpha}^{(r)}(x) = B_n^{(r)}(x, \alpha)$$

and

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_{n,\alpha}^{(r)}(x|\lambda) = E_{n,\alpha}^{(r)}(x) = E_n^{(r)}(x, \alpha)$$

respectively.

A degenerate version of the Stirling number $S_2(n, k)$ of the second kind is defined by generating function

$$\frac{1}{k!} \left((1 + \lambda)^{t/\lambda} - 1 \right)^k = \sum_{n=0}^{\infty} S_{2,\lambda}(n, k) \frac{t^n}{n!}. \tag{11}$$

In terms of the multinomial coefficients given by

$$\binom{l}{v_1, v_2, \dots, v_m} := \frac{l!}{v_1! v_2! \dots v_m!}$$

the μ -multiple power sums were defined by Luo [12] as follows

$$S_k^{(l)}(m; \mu) = \sum_{\substack{0 \leq v_1 \leq v_2 \leq \dots \leq v_m = l \\ v_1 + \dots + v_m = n}} \binom{l}{v_1, v_2, \dots, v_m} \mu^{v_1 + 2v_2 + \dots + mv_m} (v_1 + 2v_2 + \dots + mv_m)^k \tag{12}$$

which readily yields

$$\left(\frac{1 - \mu^m e^{mt}}{1 - \mu e^t} \right)^l = \frac{1}{\mu^l} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-l)^{n-k} S_k^{(l)}(m; \mu) \right\} \frac{t^n}{n!} \tag{13}$$

where $\mu \in C$.

Similarly, the μ -multiple alternating power sums were defined by Luo [13] as follows

$$Z_k^{(l)}(m; \mu) = (-1)^l \sum_{\substack{0 \leq v_1 \leq v_2 \leq \dots \leq v_m = l \\ v_1 + \dots + v_m = n}} \binom{l}{v_1, v_2, \dots, v_m} (-\mu)^{v_1 + 2v_2 + \dots + mv_m} (v_1 + 2v_2 + \dots + mv_m)^k \tag{14}$$

which readily yields.

$$\left(\frac{1 + (-1)^{m+1} \mu^m e^{mt}}{1 + \mu e^t} \right)^l = \frac{1}{\mu^l} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-l)^{n-k} Z_k^{(l)}(m; \mu) \right\} \frac{t^n}{n!} \tag{15}$$

where $\mu \in C$.

From (13) and (15), we define the μ -multiple degenerate power sums and the μ -multiple degenerate alternating power sums by means of the following equations

$$\left(\frac{1 - \mu^m (1 + \lambda)^{mt/\lambda}}{1 - \mu (1 + \lambda)^{t/\lambda}} \right)^l = \frac{1}{\mu^l} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-l)^{n-k} S_{k,\lambda}^{(l)}(m; \mu) \right\} \frac{t^n}{n!} \tag{16}$$

and

$$\left(\frac{1+(-1)^{m+1}\mu^m(1+\lambda)^{mt/\lambda}}{1+\mu(1+\lambda)^{mt/\lambda}}\right)^l = \frac{1}{\mu^l} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-l)^{n-k} Z_{k,\lambda}^{(l)}(m; \mu) \right\} \frac{t^n}{n!}. \tag{17}$$

Keeping in view many of the above-mentioned and other related investigation by Carlitz (see [1, 2]), Dolgy *et al.* [3], Kim *et al.* [5], He *et al.* [6], Kim [7], Kwon *et al.* [8], Kurt [9, 10], Liu and Wang [11], Luo [12, 13], Srivastava [16], Kurt [18], Yang [21], Young [22]. We systematically study the above defined the generalized higher order modified degenerate Apostol-Bernoulli polynomials and the generalized higher order modified degenerate Apostol-Euler polynomials.

In particular, we give some explicit relation between the modified degenerate Bernoulli polynomials and the modified degenerate Euler polynomials. Also, we prove identities for the modified degenerate Apostol-Bernoulli polynomials and modified degenerate Apostol-Euler polynomials.

2. Explicit relations for the modified degenerate Bernoulli and Euler polynomials

In this section, we give some explicit relationships for the modified degenerate Bernoulli and the modified degenerate Euler polynomials. We prove some identities for these polynomials.

Also, by using the equation (9) and (10), we can obtain the following relations:

$$\alpha B_{n,\alpha}(x + 1|\lambda) - B_{n,\alpha}(x|\lambda) = n(x|\lambda)_{n-1}, \tag{i}$$

$$\alpha E_{n,\alpha}(x + 1|\lambda) + E_{n,\alpha}(x|\lambda) = (x|\lambda)_n, \tag{ii}$$

where $r=1$ in (9) and (10)

$$B_{n,\alpha}^{(r_1+r_2)}(x + y|\lambda) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B_{n-k,\alpha}^{(r_1)}(x|\lambda) B_{k,\alpha}^{(r_2)}(y|\lambda), \tag{iii}$$

$$\alpha B_{n,\alpha}^{(r)}(x|\lambda) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B_{n-k,\alpha}^{(r)} \times (x|\lambda)_k, \tag{iv}$$

and

$$B_{n,\alpha^2}(x|\lambda) = 2^{-n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B_{k,\alpha}(x|\lambda) E_{n-k,\alpha}(x|\lambda), \tag{v}$$

where $r=1$ in (9) and (10).

Theorem 1. There is the following relation between the modified degenerate Bernoulli polynomials and the degenerate Stirling numbers of the second kind:

$$B_{n-k}^{(r)}(x|\lambda) \frac{n!}{(n-k)!} = k! \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} B_l^{(r+k)}(x|\lambda) S_{2,\lambda}(n-l, k). \tag{18}$$

Proof. From (5) and (11),

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_n^{(r)}(x|\lambda) \frac{t^n}{n!} = \left(\frac{t}{(1+\lambda)^{t/\lambda}-1}\right)^r (1+\lambda)^{xt/\lambda}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{t}{(1+\lambda)^{t/\lambda-1}}\right)^r (1+\lambda)^{xt/\lambda} \frac{((1+\lambda)^{t/\lambda-1})^k}{k!} \frac{k!}{((1+\lambda)^{t/\lambda-1})^k} \\
 &= \frac{t^r}{((1+\lambda)^{t/\lambda-1})^{r+k}} k! (1+\lambda)^{xt/\lambda} \sum_{m=0}^{\infty} S_{2,\lambda}(m, k) \frac{t^m}{m!} \\
 &= k! t^{-k} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} B_l^{(r+k)}(x|\lambda) S_{2,\lambda}(n-l, k) \frac{t^n}{n!} \\
 \sum_{n=0}^{\infty} B_n^{(r)}(x|\lambda) \frac{t^{n+k}}{n!} &= k! \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} B_l^{(r+k)}(x|\lambda) S_{2,\lambda}(n-l, k) \frac{t^n}{n!} \\
 \sum_{n=k}^{\infty} B_{n-k}^{(r)}(x|\lambda) \frac{n!}{(n-k)!} \frac{t^n}{n!} &= k! \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} B_l^{(r+k)}(x|\lambda) S_{2,\lambda}(n-l, k) \frac{t^n}{n!}.
 \end{aligned}$$

Since the right hand of this equality to n=k is zero, comparing both sides of this equality, we have (18).

Theorem 2. The following relation holds true

$$E_n^{(r)}(x|\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \frac{j!}{2^j} \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} S_{2,\lambda}(n-l, k)(x|\lambda)_l. \tag{19}$$

Proof. By using the identities

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{2}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}}\right)^r &= \left(1 + \frac{(1+\lambda)^{t/\lambda-1}}{2}\right)^{(-r)} = \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \left(\frac{(1+\lambda)^{t/\lambda-1}}{2}\right)^j \\
 \sum_{n=0}^{\infty} E_n^{(r)}(x|\lambda) \frac{t^n}{n!} &= \left(\frac{2}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}}\right)^r (1+\lambda)^{xt/\lambda} \\
 &= \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \frac{j!}{2^j} \frac{((1+\lambda)^{t/\lambda-1})^j}{j!} (1+\lambda)^{xt/\lambda} \\
 &= \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \frac{j!}{2^j} \sum_{m=0}^{\infty} S_{2,\lambda}(m, k) \frac{t^m}{m!} \sum_{l=0}^{\infty} (x|\lambda)_l \frac{t^l}{l!} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{l=0}^n \binom{n}{l} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \frac{j!}{2^j} S_{2,\lambda}(n-l, k)(x|\lambda)_l \right] \frac{t^n}{n!}.
 \end{aligned}$$

Comparing the coefficients of both sides of equation, we have result.

Theorem 3. There is the following relation between the degenerate Bernoulli number and the degenerate Stirling numbers of the second kind as:

$$B_n^{(r)}(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \frac{j!}{2^j} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} k! (-1)^{j-k} S_{2,\lambda}(n+k, k) \frac{n!}{(n+k)!}. \tag{20}$$

Proof. From (5), for $x=0$

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} B_n^{(r)}(0|\lambda) \frac{t^n}{n!} &= \left(\frac{t}{(1+\lambda)^{t/\lambda-1}}\right)^r = \left(1 + \frac{(1+\lambda)^{t/\lambda-1}-1}{t}\right)^{(-r)} \\
 &= \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \left(\frac{(1+\lambda)^{t/\lambda-1}-1}{t}\right)^j = \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} t^{-j} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} ((1+\lambda)^{t/\lambda-1}-1)^k (-t)^{j-k} \\
 &= \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} k! \frac{((1+\lambda)^{t/\lambda-1}-1)^k}{k!} (-1)^{j-k} t^{-k} \\
 &= \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} k! (-1)^{j-k} \sum_{n=0}^{\infty} S_{2,\lambda}(n, k) \frac{t^{n-k}}{n!} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} k! (-1)^{j-k} S_{2,\lambda}(n, k) \frac{(n-k)!}{n!} \frac{t^{n-k}}{(n-k)!} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{j=0}^{\infty} \binom{-r}{j} \frac{j!}{2^j} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} k! (-1)^{j-k} S_{2,\lambda}(n+k, k) \frac{n!}{(n+k)!} \right] \frac{t^n}{n!}.
 \end{aligned}$$

Comparing the coefficients of both sides of $\frac{t^n}{n!}$, we have (20).

Theorem 4. The degenerate Euler polynomials satisfy the following relation

$$E_n(x|\lambda) = 2(x|\lambda) - \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} E_{n-k}(x|\lambda) \cdot (x|\lambda)_k. \tag{21}$$

Proof. By using the following identities and (8),

$$\frac{-2}{((1+\lambda)^{t/\lambda+1})(1+\lambda)^{t/\lambda}} = \frac{2}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} - \frac{2}{(1+\lambda)^{t/\lambda}}$$

we write

$$\frac{-2}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} \frac{(1+\lambda)^{tx/\lambda}}{(1+\lambda)^{t/\lambda}} = \frac{2(1+\lambda)^{tx/\lambda}}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} - \frac{2(1+\lambda)^{tx/\lambda}}{(1+\lambda)^{t/\lambda}}.$$

From last equality, we write as

$$\frac{-2}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} (1 + \lambda)^{tx/\lambda} = \frac{2(1+\lambda)^{tx/\lambda}}{(1+\lambda)^{t/\lambda+1}} (1 + \lambda)^{t/\lambda} - 2(1 + \lambda)^{t/\lambda}$$

and

$$- \sum_{n=0}^{\infty} E_n(x|\lambda) \frac{t^n}{n!} = \sum_{m=0}^{\infty} E_m(x|\lambda) \frac{t^m}{m!} \sum_{k=0}^{\infty} (1|\lambda)_k \frac{t^k}{k!} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} (x|\lambda)_n \frac{t^n}{n!}.$$

By using Cauchy product and comparing the coefficient, we have result.

3. Some symmetry identities for the modified degenerate Apostol-Bernoulli polynomials

In this section, by using μ -multiple power sums, we give some symmetry identities for the modified degenerate Apostol-Bernoulli polynomials.

Theorem 5. There is the following relation between the modified degenerate Apostol-Bernoulli polynomials and the modified μ -multiple power sums:

$$\begin{aligned} & a^{m-1} \sum_{\beta=0}^{\infty} \binom{\beta+m-1}{\beta} \mu^{a\beta-b} \left\{ \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p+m-r-1} S_{p,\lambda}(a, \mu^b) B_{n-p, \mu^b}^{(m-1)} \left(ax + ay + \frac{a\beta}{b} \middle| \lambda \right) b^n \right\} \\ & = b^{m-1} \sum_{\beta=0}^{\infty} \binom{\beta+m-1}{\beta} \mu^{b\beta-a} \left\{ \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p+m-r-1} S_{p,\lambda}(b, \mu^a) B_{n-p, \mu^a}^{(m-1)} \left(bx + by + \frac{b\beta}{a} \middle| \lambda \right) a^n \right\} \end{aligned} \tag{22}$$

Proof. Let

$$f(t) = \frac{t^{m-1}(1+\lambda)^{abxt/\lambda}(1-\mu^{ab}(1+\lambda)^{abt/\lambda})(1+\lambda)^{abyt/\lambda}}{(1-\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda})^m(1-\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda})^m}$$

$$= \frac{1}{b^{m-1}} \frac{(1+\lambda)^{\frac{abxt}{\lambda}}}{\left(1-\mu^a(1+\lambda)\frac{at}{\lambda}\right)^m} \left(\frac{1-\mu^{ab}(1+\lambda)\frac{abt}{\lambda}}{1-\mu^b(1+\lambda)\frac{bt}{\lambda}}\right) \left(\frac{bt}{1-\mu^b(1+\lambda)bt/\lambda}\right)^{m-1} (1+\lambda)^{abyt/\lambda}.$$

By using (9) and (13) for $l=1$,

$$= \frac{1}{b^{m-1}} \sum_{\beta=0}^{\infty} \binom{\beta+m-1}{\beta} \mu^{a\beta-b} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p-r} S_{p,\lambda}(a, \mu^b) \frac{b^p t^p}{p!} \\ \times (-1)^{m-1} \sum_{k=0}^{\infty} B_{k,\mu^b}^{(m-1)} \left(ax + ay + \frac{a\beta}{b} \middle| \lambda\right) b^k \frac{t^k}{k!}.$$

Using Cauchy product, we have

$$= \frac{1}{b^{m-1}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \left\{ \sum_{\beta=0}^{\infty} \binom{\beta+m-1}{\beta} \mu^{a\beta-b} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{r-p+m-1} \right\} \\ \times S_{p,\lambda}(a, \mu^b) b^p B_{n-p,\mu^b}^{(m-1)} \left(ax + ay + \frac{a\beta}{b} \middle| \lambda\right) b^{n-p} \frac{t^n}{n!}. \tag{23}$$

In similar manner,

$$f(t) = \frac{t^{m-1}(1+\lambda)^{abyt/\lambda}(1-\mu^{ab}(1+\lambda)abt/\lambda)(1+\lambda)^{abxt/\lambda}}{(1-\mu^b(1+\lambda)bt/\lambda)^m(1-\mu^a(1+\lambda)at/\lambda)^m}.$$

From (9) and (13), we write

$$= \frac{1}{a^{m-1}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{\beta=0}^{\infty} \binom{\beta+m-1}{\beta} \mu^{b\beta-a} \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p+m-r-1} \right\} \\ \times S_{p,\lambda}(b, \mu^a) B_{n-p,\mu^a}^{(m-1)} \left(bx + by + \frac{b\beta}{a} \middle| \lambda\right) a^n \frac{t^n}{n!}. \tag{24}$$

By comparing the coefficients of $\frac{t^n}{n!}$ in (23) and (24), we prove the theorem.

Theorem 6. For all $a, b, m \in N$ and $n \in N_0$, we have the following symmetry identities

$$b^m \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} B_{n-m_1,\mu^a}^{(m+1)}(bx|\lambda) a^{n-m_1} b^{m_1} \mu^{-mb} \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} S_{p,\lambda}^{(m)}(a, \mu^b) B_{m_1-p,\mu^b}(ay|\lambda) \\ = a^m \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} B_{n-m_1,\mu^b}^{(m+1)}(ay|\lambda) b^{n-m_1} a^{m_1} \mu^{-ma} \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} S_{p,\lambda}^{(m)}(b, \mu^a) B_{m_1-p,\mu^a}(bx|\lambda) \tag{25}$$

Proof. Let

$$h(t) = \frac{t^{m+2}(1+\lambda)^{abxt/\lambda}(1-\mu^{ab}(1+\lambda)abt/\lambda)^m(1+\lambda)^{abyt/\lambda}}{(1-\mu^a(1+\lambda)at/\lambda)^{m+1}(1-\mu^b(1+\lambda)bt/\lambda)^{m+1}} \\ = \frac{1}{a^{m+1}b} \left(\frac{at}{1-\mu^a(1+\lambda)\frac{at}{\lambda}}\right)^{m+1} (1+\lambda)^{\frac{abxt}{\lambda}} \left(\frac{1-\mu^{ab}(1+\lambda)\frac{abt}{\lambda}}{1-\mu^b(1+\lambda)\frac{bt}{\lambda}}\right) \left(\frac{bt}{1-\mu^b(1+\lambda)bt/\lambda}\right) (1+\lambda)^{\frac{abyt}{\lambda}} \\ = \frac{1}{a^{m+1}b} (-1)^{m+1} \sum_{k=0}^{\infty} B_{k,\mu^a}^{(m+1)}(bx|\lambda) \frac{a^k t^k}{k!} \frac{1}{\mu^{mb}} \\ \times \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} S_{p,\lambda}^{(m)}(a, \mu^b) \frac{b^p t^p}{p!} (-1) \sum_{q=0}^{\infty} B_{q,\mu^b}(ay|\lambda) \frac{b^q t^q}{q!} \\ = \frac{1}{a^{m+1}b} (-1)^m \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} B_{n-m_1,\mu^a}^{(m+1)}(bx|\lambda) a^{n-m_1} \mu^{-mb} \\ \times \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} S_{p,\lambda}^{(m)}(a, \mu^b) B_{m_1-p,\mu^b}(ay|\lambda) b^{m_1} \frac{t^n}{n!}. \tag{26}$$

In a similar manner,

$$\begin{aligned}
 h(t) &= \frac{t^{m+2}(1+\lambda)^{abyt/\lambda}(1-\mu^{ab}(1+\lambda)^{abt/\lambda})^m(1+\lambda)^{abxt/\lambda}}{(1-\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda})^{m+1}(1-\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda})^{m+1}} \\
 &= \frac{1}{b^{m+1}a} \left(\frac{bt}{1-\mu^b(1+\lambda)\frac{bt}{\lambda}}\right)^{m+1} (1+\lambda)^{\frac{abyt}{\lambda}} \left(\frac{1-\mu^{ab}(1+\lambda)\frac{abt}{\lambda}}{1-\mu^b(1+\lambda)\frac{bt}{\lambda}}\right) \left(\frac{at}{1-\mu^a(1+\lambda)\frac{at}{\lambda}}\right) (1+\lambda)^{\frac{abxt}{\lambda}} \\
 &= \frac{1}{b^{m+1}a} (-1)^m \sum_{k=0}^{\infty} B_{k,\mu^b}^{(m+1)}(ay|\lambda) \frac{b^k t^k}{k!} \frac{1}{\mu^{ma}} \\
 &\quad \times \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} S_{p,\lambda}^{(m)}(b, \mu^a) \frac{a^p t^p}{p!} \sum_{q=0}^{\infty} B_{q,\mu^a}(bx|\lambda) \frac{a^q t^q}{q!} \\
 &= \frac{1}{b^{m+1}a} (-1)^m \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} B_{n-m_1,\mu^b}^{(m+1)}(ay|\lambda) b^{n-m_1} \mu^{-ma} \\
 &\quad \times \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} S_{p,\lambda}^{(m)}(b, \mu^a) B_{m_1-p,\mu^a}(bx|\lambda) a^{m_1} \frac{t^n}{n!}. \tag{27}
 \end{aligned}$$

By comparing the coefficients of $\frac{t^n}{n!}$ in the above equation (26) and (27), we get (25).

4. Some symmetry identities for the modified degenerate Apostol-Euler polynomials

In this section, by using μ -multiple power sums, we give some symmetry identities for the modified degenerate Apostol-Euler polynomials.

Theorem 7. Let a and b be positive integers with the same parity. Then

$$\begin{aligned}
 &\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} E_{k,\mu^a}(bx|\lambda) a^k b^{n-k} \mu^{-b} \sum_{r=0}^{n-k} \binom{n-k}{r} (-1)^{n-k-r} Z_{n-k,\lambda}(a; \mu^b) \\
 &= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} E_{k,\mu^b}(ax|\lambda) b^k a^{n-k} \mu^{-a} \sum_{r=0}^{n-k} \binom{n-k}{r} (-1)^{n-k-r} Z_{n-k,\lambda}(b; \mu^a). \tag{28}
 \end{aligned}$$

Proof. Let

$$h(t) = \frac{2(1+\lambda)^{abxt/\lambda}}{(\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda+1})} \frac{1+(-1)^{a+1}(\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda})^a}{(\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1})}.$$

From (10) and (17) for $l=l$, we have

$$\begin{aligned}
 h(t) &= \sum_{k=0}^{\infty} E_{k,\mu^a}(bx|\lambda) \frac{a^k t^k}{k!} \frac{1}{\mu^b} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p-r} Z_{n-k,\lambda}(a; \mu^b) \frac{b^p t^p}{p!} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} E_{k,\mu^a}(bx|\lambda) a^k b^{n-k} \mu^{-b} \sum_{r=0}^{n-k} \binom{n-k}{r} (-1)^{n-k-r} Z_{n-k,\lambda}(a; \mu^b) \frac{t^n}{n!}. \tag{29}
 \end{aligned}$$

Since $(-1)^{a+1} = (-1)^{b+1}$, the expression for

$$h(t) = \frac{2(1+\lambda)^{abxt/\lambda}}{(\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1})} \frac{1+(-1)^{b+1}(\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda})^b}{(\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda+1})}.$$

is symmetric in a and b . Then we obtain the following power series for $h(t)$ by symmetry

$$\begin{aligned}
 h(t) &= \sum_{k=0}^{\infty} E_{k,\mu^b}(ax|\lambda) \frac{b^k t^k}{k!} \frac{1}{\mu^a} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p-r} Z_{n-k,\lambda}(b; \mu^a) \frac{a^p t^p}{p!} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} E_{k,\mu^b}(ax|\lambda) b^k a^{n-k} \mu^{-a} \sum_{r=0}^{n-k} \binom{n-k}{r} (-1)^{n-k-r} Z_{n-k,\lambda}(b; \mu^a) \frac{t^n}{n!}. \tag{30}
 \end{aligned}$$

Equating the coefficients of $\frac{t^n}{n!}$ in (29) and (30) for $h(t)$ gives us the desired result.

Theorem 8. Let a and b be positive integers with the same parity. Then

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} E_{n-m_1, \mu^a}^{(m+1)}(bx|\lambda) a^{n-m_1} b^{m_1} \mu^{-bm} \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} Z_{p,\lambda}^{(m)}(a; \mu^b) E_{m_1-r, \mu^b}(ay|\lambda) \\ &= \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} E_{n-m_1, \mu^b}^{(m+1)}(ay|\lambda) b^{n-m_1} a^{m_1} \mu^{-am} \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} Z_{p,\lambda}^{(m)}(b; \mu^a) E_{m_1-r, \mu^a}(bx|\lambda) \end{aligned} \quad (31)$$

Proof. Let

$$\begin{aligned} k(t) &= \frac{2^{m+2}(1+\lambda)^{abxt/\lambda}}{(\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda+1})^{m+1}} \frac{[1+(-1)^{a+1}\mu^{ab}(1+\lambda)^{bat/\lambda}]^m}{(\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1})^{m+1}} (1+\lambda)^{abyt/\lambda} \\ &= \left(\frac{2}{\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda+1}}\right)^{m+1} (1+\lambda)^{abxt/\lambda} \left(\frac{1+(-1)^{a+1}\mu^{ab}(1+\lambda)^{bat/\lambda}}{\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1}}\right)^m \frac{2}{\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1}} (1+\lambda)^{abyt/\lambda} \\ &= \sum_{q=0}^{\infty} E_{q, \mu^a}^{(m+1)}(bx|\lambda) \frac{b^q t^q}{q!} \frac{1}{\mu^{bm}} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} Z_{p,\lambda}^{(m)}(a; \mu^b) \frac{b^p t^p}{p!} \sum_{s=0}^{\infty} E_{s, \mu^b}(ay|\lambda) \frac{b^s t^s}{s!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} E_{n-m_1, \mu^a}^{(m+1)}(bx|\lambda) a^{n-m_1} b^{m_1} \mu^{-bm} \\ &\quad \times \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} Z_{p,\lambda}^{(m)}(a; \mu^b) E_{m_1-r, \mu^b}(ay|\lambda) \frac{t^n}{n!}. \end{aligned} \quad (32)$$

Since $(-1)^{a+1} = (-1)^{b+1}$, the expression for $k(t)$ is symmetric in a and b . In a similar manner, we have

$$\begin{aligned} k(t) &= \left(\frac{2}{\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda+1}}\right)^{m+1} (1+\lambda)^{abxt/\lambda} \left(\frac{1+(-1)^{a+1}\mu^{ab}(1+\lambda)^{bat/\lambda}}{\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1}}\right)^m \frac{2}{\mu^b(1+\lambda)^{bt/\lambda+1}} (1+\lambda)^{abyt/\lambda} \\ &= \sum_{q=0}^{\infty} E_{q, \mu^b}^{(m+1)}(ay|\lambda) \frac{b^q t^q}{q!} \frac{1}{\mu^{am}} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} Z_{p,\lambda}^{(m)}(b; \mu^a) \frac{a^p t^p}{p!} \sum_{s=0}^{\infty} E_{s, \mu^a}(bx|\lambda) \frac{a^s t^s}{s!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^n \binom{n}{m_1} E_{n-m_1, \mu^b}^{(m+1)}(ay|\lambda) b^{n-m_1} a^{m_1} \mu^{-am} \\ &\quad \times \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-m)^{p-r} Z_{p,\lambda}^{(m)}(b; \mu^a) E_{m_1-r, \mu^a}(bx|\lambda) \frac{t^n}{n!}. \end{aligned} \quad (33)$$

Equating the coefficients of $\frac{t^n}{n!}$ in (32) and (33) for $k(t)$ gives us the desired result.

Theorem 9. Let p, l, a, b and n be positive integers and a and b be of the same parity. Then

$$\begin{aligned} & \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} B_{n-p, \mu^a}(n|\lambda) a^n \mu^{-a} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p-r} Z_{p,\lambda}(b; \mu^a) \\ &= 2^{n-1} a^n \left[B_{n, \mu^{2a}}\left(\frac{n}{2}|\lambda\right) + (-1)^{b+1} \mu^{ab} B_{n, \mu^{2a}}\left(\frac{b+n}{2}|\lambda\right) \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Proof.

$$g(t) = \frac{at(1+\lambda)^{axt/\lambda}}{\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda-1}} \frac{1+(-1)^{b+1}\mu^{ab}(1+\lambda)^{bat/\lambda}}{\mu^a(1+\lambda)^{at/\lambda-1}}.$$

From (9) and (17), we have

$$g(t) = \sum_{q=0}^{\infty} B_{q,\mu^a}(n|\lambda) \frac{a^q t^q}{q!} \frac{1}{\mu^a} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p-r} Z_{p,\lambda}(b; \mu^a) \frac{a^p t^p}{p!}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} B_{n-p,\mu^a}(n|\lambda) a^n \mu^{-a} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^{p-r} Z_{p,\lambda}(b; \mu^a) \frac{t^n}{n!}.$$

On the other hand, we write the function $g(t)$ as

$$g(t) = \frac{1}{2} \frac{2at[(1+\lambda)^{2at/\lambda}]^{n/2}}{\mu^{2a}(1+\lambda)^{2at/\lambda}-1} + \frac{(-1)^{b+1} \mu^{ab} 2a^t [(1+\lambda)^{at/\lambda}]^{(n+b)/2}}{2[\mu^{2a}(1+\lambda)^{2at/\lambda}-1]}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} B_{n,\mu^{2a}} \left(\frac{n}{2} \middle| \lambda \right) \frac{2^n a^n t^n}{n!} + \frac{(-1)^{b+1} \mu^{ab}}{2} \sum_{n=0}^{\infty} B_{n,\mu^{2a}} \left(\frac{n+b}{2} \middle| \lambda \right) \frac{2^n a^n t^n}{n!}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} 2^{n-1} a^n \left[B_{n,\mu^{2a}} \left(\frac{n}{2} \middle| \lambda \right) + (-1)^{b+1} \mu^{ab} B_{n,\mu^{2a}} \left(\frac{b+n}{2} \middle| \lambda \right) \right] \frac{t^n}{n!}.$$

Equating the coefficients of $\frac{t^n}{n!}$, we obtain (34).

Acknowledgement

The present investigation was supported, by the Scientific Research Project Administration of Akdeniz University.

References

- [1] Carlitz L., A note on Bernoulli and Euler polynomials of the second kind, **Scripta Mathematica**, 25, 323-330, (1961).
- [2] Carlitz L., Degenerate Stirling, Bernoulli and Eulerian numbers, **Utilitas Mathematica**, 15, 51-88, (1979).
- [3] Dolgy D.V., Kim T., Known H.-In and Seo J.J., On the modified degenerate Bernoulli polynomials, **Advanced Studies in Contemporary Mathematics**, 26, 1-9, (2016).
- [4] He Y., Araci S. and Srivastava H.M., Some new formulas for the products of the Apostol type polynomials, **Advances in Difference Equations**, 2016, Article ID 287, 1-18, (2016).
- [5] Kim T., Kim D.S. and Kwon H.-In, Some identities relating to degenerate Bernoulli polynomials, **Filomat**, 30, 905-912, (2016).
- [6] Kim T. and Seo J.J., On generalized degenerate Bernoulli numbers and polynomials, **Applied Mathematical Sciences**, 9, 120, 5969-5977, (2015).
- [7] Kim T., Degenerate Bernoulli polynomials associated with p-adic invariant integral on \mathbb{Z}_p , **Advanced Studies in Contemporary Mathematics**, 25, 3, 273-279, (2015).
- [8] Kwon H.-In, Kim T. and Seo J.J., Modified degenerate Euler polynomials, **Advanced Studies in Contemporary Mathematics**, 26, 203-209, (2016).
- [9] Kurt B., Some relationships between the generalized Apostol-Bernoulli and Apostol-Euler polynomials, **Turkish Journal of Analysis and Number Theory**, 1, 1-7, (2013).

- [10] Kurt B., On the multiple sums of Bernoulli, Euler and Genocchi polynomials, **International Journal of Mathematical Analysis**, 7, 373-377, (2013).
- [11] Liu H. and Wong W., Some identities on the Bernoulli, Euler and Genocchi polynomials via power sum and alternate power sums, **Discrete Mathematics**, 309, 3346-3363, (2009).
- [12] Luo Q.-M., The multiplication formulas for the Apostol-Bernoulli and Apostol-Euler polynomials of higher order, **Integral Transforms and Special Functions**, 20, 337-391, (2009).
- [13] Luo Q.-M., Multiplication formulas for Apostol-type polynomials and multiple alternating sums, **Mathematical Notes**, 91, 1, 46-51 (2012).
- [14] Luo Q.-M. and Srivastava, H.M., Some generalizations of the Apostol-Bernoulli and Apostol-Euler polynomials, **Journal of Mathematical Analysis Applications**, 308, 290-302, (2005).
- [15] Ozden H., Simsek Y. and Srivastava H.M., A unified representation of generating functions of the generalized Bernoulli, Euler and Genocchi polynomials, **Computer & Mathematics with Applications**, 5, 390-444, (2011).
- [16] Srivastava H.M., Some generalization and basic (or q-) extension of the Bernoulli, Euler and Genocchi polynomials, **Applied Mathematics & Information Science**, 5, 390-444, (2011).
- [17] Srivastava H.M. and Choi J., Series associated with the zeta and related functions, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston and London, 2001.
- [18] Srivastava H.M., Kurt B. and Simsek Y., Some families of Genocchi type polynomials and their interpolation functions, **Integral Transforms and Special Functions**, 23, 919-938, (2012).
- [19] Srivastava H.M., Kurt B. and Kurt V., Identities and relations involving the modified degenerate Hermite-based Apostol-Bernoulli and Apostol-Euler polynomials, **Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Serie A. Matemáticas**, doi: 10.1007/s13398-018-0549-1, (2018).
- [20] Qi F., Dolgy D.V., Kim T. and Ryou C.S., On the partially degenerate Bernoulli polynomials of the first kind, **Global Journal of Pure and Applied Mathematics**, 11, 4, 2407-2412, (2015).
- [21] Yang S.-L., An identities of symmetry for the Bernoulli polynomials, **Discrete Mathematics**, 308, 550-554, (2008).
- [22] Young P.T., Degenerate Bernoulli polynomials generalized factorial sums and their applications, **Journal of Number Theory**, 128, 738-758, (2008).
- [23] Wu M. and Pan H., Sums of products of the degenerate Euler numbers, **Advances in Difference Equations**, 2014, (2014,40).

Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği

Aydın TÜRKYILMAZ*

Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Kastamonu

Geliş Tarihi (Received Date): 24.05.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.09.2018

Özet

Bu çalışmada sulu çözeltilerden halosit nano kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu pH ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak incelendi. Adsorpsiyon prosesinin 24 saat içinde dengeye ulaştığı ve halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanmış miktarının artan pH ve sıcaklıkla arttığı bulundu. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edildi ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile oldukça iyi bir uyum gösterdiği belirlendi. $Q_{max}; 13.1 \times 10^5$ mol/g ve $K; 44.25 \times 10^{-5}$ L/mol olarak hesaplandı. Ayrıca metilen mavisi için reaksiyon kinetiği deneyleri yapıldı. Reaksiyon kinetiğinin 2. Derece kinetiğe uyduğu bulundu.

Anahtar kelimeler: Halosit, metilen mavisi, adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği.

Methylene blue adsorptions and kinetics onto nano clay (halloysite) surface from aqueous solutions

Abstract

In this study the adsorption of methylene blue dyes onto halloysite nano clay from aqueous solutions was searched using parameters for instance pH and temperature. Adsorption process was attained to the equilibrium included 24 h. the adsorbed amount of methylene blue dyes on halloysite nano clay gone up with increasing pH and temperature. The experimental data were analysed by Langmuir and Freundlich isotherms, and found that the isotherm data were match correlated by Langmuir isotherm. $Q_{max}; 13.1 \times 10^5$ mol/g and $K; 44.25 \times 10^{-5}$ L/mol are calculated. In addition,

*Aydın TÜRKYILMAZ, aturkyilmaz@kastamonu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9379-9995>

reaction kinetics experiments were carried out for methylene blue. The reaction kinetic was found to have 2 st. degree kinetic.

Keywords: *Halloysite, methylene blue, adsorption, adsorption kinetics.*

1. Giriş

Su kirliliği, sanayi ve işletme atıklarının arıtılmadan alıcı ortamlara boşaltılması, tarımda kullanılan kirleticilerin sularla taşınması gibi nedenlerle gerçekleşmektedir. Çevre kirliliğini oluşturan sebeplerin başında sanayi atık suları gelmektedir. Canlılığın devamı için gerekli olan toprağın yapısına katılan sentetik maddeler toprak kirliliğine sebep olmaktadır ve dolaylı yollardan topraktan bitkilere geçen kirletici maddeler, besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşmaktadır. Son 20 yılda sanayinin gelişmesi birçok sorunu da beraberinde getirmektedir.

Petrol, kömür madenleri, sentetik/kauçuk, gıda, tekstil, kağıt, selüloz ve metal işletmelerinden çevreye bırakılan atık maddeler çevre açısından önemli problemler oluşturmaktadır. Bu sebeple sulama ve içme suyu olarak kullanılacak suların endüstriyel kirlilik yükü bakımından dünyaca kabul edilen sınırlara indirgenmesi gerekmektedir. Yukarıda işaret edilen sahalardan en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü bu kirleticiler zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle taşınarak suya geçmektedir. Suda bulunan kirleticiler; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar beslenme ile birlikte belirli miktarlarda kirleticileri de alırlar. Bu nedenle zamanımızın en önemli konularından birisi, sanayileşmenin ve ülkemizdeki hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesinin önlenmesi, ekonomik ve kesin çözümler üretmektir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek ülke ekonomisi açısından oldukça pahalı ve kompleks tesisler gerektirdiğinden, çevremizin kirlenmesini önleyici tedbirler üzerine çalışmak daha da önem kazanmaktadır. Sulu ortamdan atıkların giderimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Örneğin gümüş iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde kullanılan halosit nano killer gümüşün adsorpsiyonunda oldukça verimli olduğu bulunmuştur[1]. Mekanik özellikleri, mükemmel kimyasal stabilitesi, yüksek spesifik yüzey alanı, gözenekliliği ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı halosit pahalı karbon nano tüpleri için iyi bir alternatiftir[2].

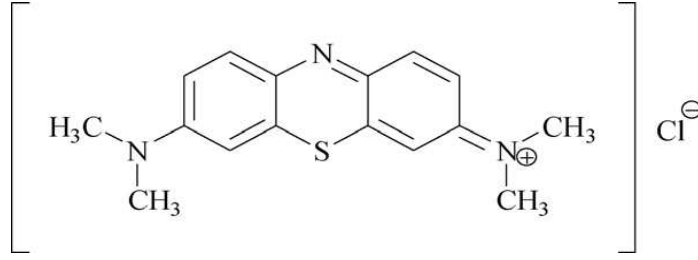
Bu çalışmada silika türü bir adsorbent olan halosit nano kil organik boyar maddelerin gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda bu tür adsorbentin çok sınırlı olarak kullanıldığı görülmüştür.

2. Materyal ve metot

2.1 Materyal

Deneylerde kullanılan halosit nano kil Aldrich marka, sentetik, yumuşak ve beyaz, bir kil türü olup nano boyuttur. Yoğunluğu 2.62 g/cm^3 ve sertliği 1.5-2 arasında olup, ideal bileşiminde %21.76 silisyum, %20.90 alüminyum ve %1.56 hidrojen bulunmaktadır. Mineralojik formülü, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dir [3].

Metilen mavisi Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. Molekül ağırlığı, 373.9 g/mol olup yapısı aşağıda verilmiştir [4].



pH ayarlaması için HCl ve NaOH kullanılmış olup bütün kimyasallar analitik saflıkta ve Merck firmasından temin edilmiştir. Örneklerin tartımları, Adam PW 214 model terazi; pH ölçümleri, Hanna HI 2211-02 model pH metre; ve UV/VIS ölçümleri; Hach Lange DR 6000 UV/VIS spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2. Metot

Adsorpsiyon deneyleri belli konsantrasyondaki 50 mL sulu metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g Halosit nano kil örneğinin kullanılmasıyla farklı pH ve sıcaklıklarda 24 saat 100 mL'lik polietilen kaplarda çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonunun 24 saatte dengeye eriştiğini göstermiştir. Çalkalayıcı inkübatör ile sıcaklık sabit tutulmuştur. Deneylerde metilen mavisinin, 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L'lik stok çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltinin pH'sı, kombine elektrot ile donatılmış Hanna HI 2211-02 model pH metre kullanılmış, çözelti pH'sının ayarlanmasında ise HCl ve NaOH'in sulu çözeltileri kullanılmıştır. Örneklerin ölçümünden önce pH-metrenin kalibrasyonu yapılarak doğrulanmıştır. Adsorpsiyon sürecinin sonunda çözelti 3500 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Çözelti fazından pipet ile 10 mL'lik tüplere alınan örnekler değişik oranlarda distile su ile seyreltildikten sonra çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonu Hach Lange DR 6000 UV/VIS spektrofotometre ile 663 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Her seri deney için metilen mavisinin adsorplanmış miktarı, adsorpsiyondan önce ve sonraki çözeltideki konsantrasyonlarından hesaplanmış ve metilen mavisi içermeyen kör çözeltiler, deneylerin her bir serisi için kullanılmıştır. Halosit nano kilinin gram miktarı başına adsorplanmış metilen mavisinin miktarı aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

Burada q_e , dengede halosit nano kil yüzeyinde adsorplanmış metilen mavisinin miktarı (mol/g); C_0 ve C_e , sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki metilen mavisi miktarı (mol/L); V, çözeltinin hacmi (L) ve W, halosit nano kilin gram miktarıdır [5]

Kinetik deneyleri için metilen mavisi kullanılmadan önce 110°C 'de 2 saat kurutulmuştur. Metilen mavisi çözeltisinin 2×10^{-4} mol/L'lik stok çözeltisi saf su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 10 g Halosit nano kil ile 1 L'lik balona konulup istenen konsantrasyon, pH ve sıcaklıkta magnetik karıştırıcı ile 500 rpm karıştırma hızında 30 dakika reaksiyonun dengeye gelmesi beklenmiştir. Sonra uygun sürelerde çözeltiden pipet ile örnekler alınıp, 15 dakika 3000 rpm de santrifüj edilmiştir. Daha sonra santrifüj edilen örnekler Hach Lange DR 6000 UV/VIS spektrofotometre ile 663 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Reaksiyon kinetiği;

1. Derece için;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

2. derece kinetik için ise:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Burada q_e ve q_t adsorplanan metilen mavisi miktarını (mol/g), t zaman (dak) k_1 hız sabiti (dak^{-1}), k_2 2. derece hız sabitini ($\text{g mol}^{-1} \text{dak}^{-1}$) ifade etmektedir [6].

3. Bulgular

Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Dengedeki halosit yüzeyinde adsorplanan metilen mavisi miktarları aşağıdaki kütle denkliği eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır:

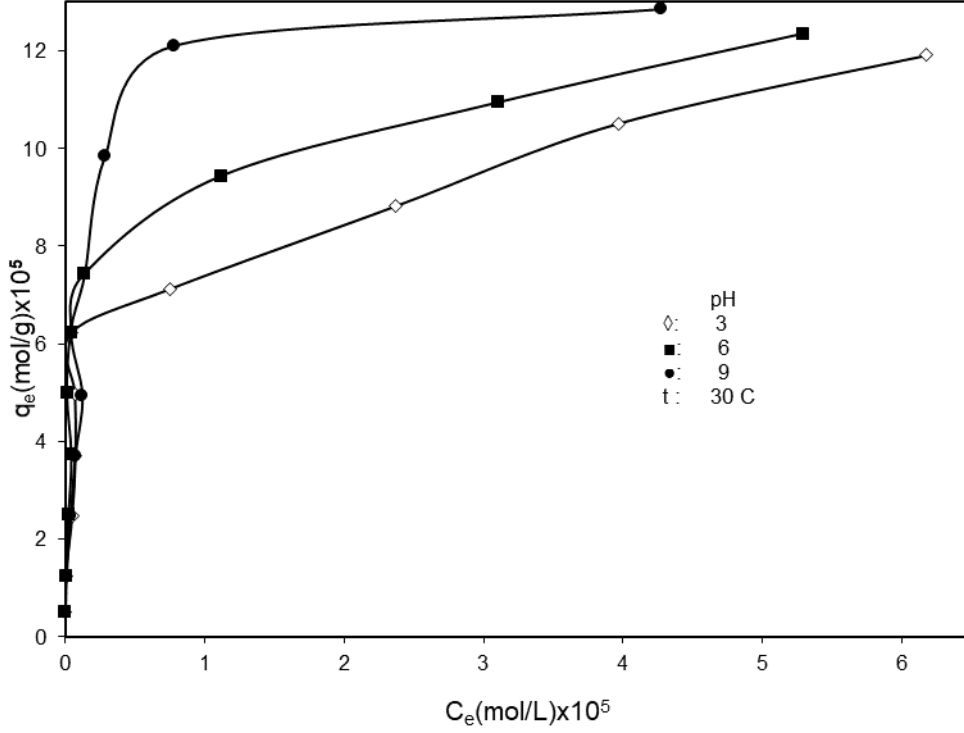
$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (4)$$

Burada C_0 ve C_e , tekstil boyar maddesinin başlangıçtaki ve dengedeki sıvı faz derişimi (mol/L); V, boyar madde çözeltilisinin hacmi (L); ve W, Halosit örneğinin kütlesidir (g) .

3.1. Adsorpsiyon deneyleri

pH'nun etkisi

Katı madde yüzeylerine metilen mavisinin adsorplanmış miktarını kontrol eden önemli faktörlerden birisi pH'dır. Boyar maddelerin adsorplanması, çoğu zaman adsorplanan H^+/OH^- miktarı ile belirlenmesine ve katı taneciğin elektrokinetik özelliklerine bağlıdır. Elektrokinetik davranış tanecik yüzeyindeki net yük ile belirlenmektedir [7].



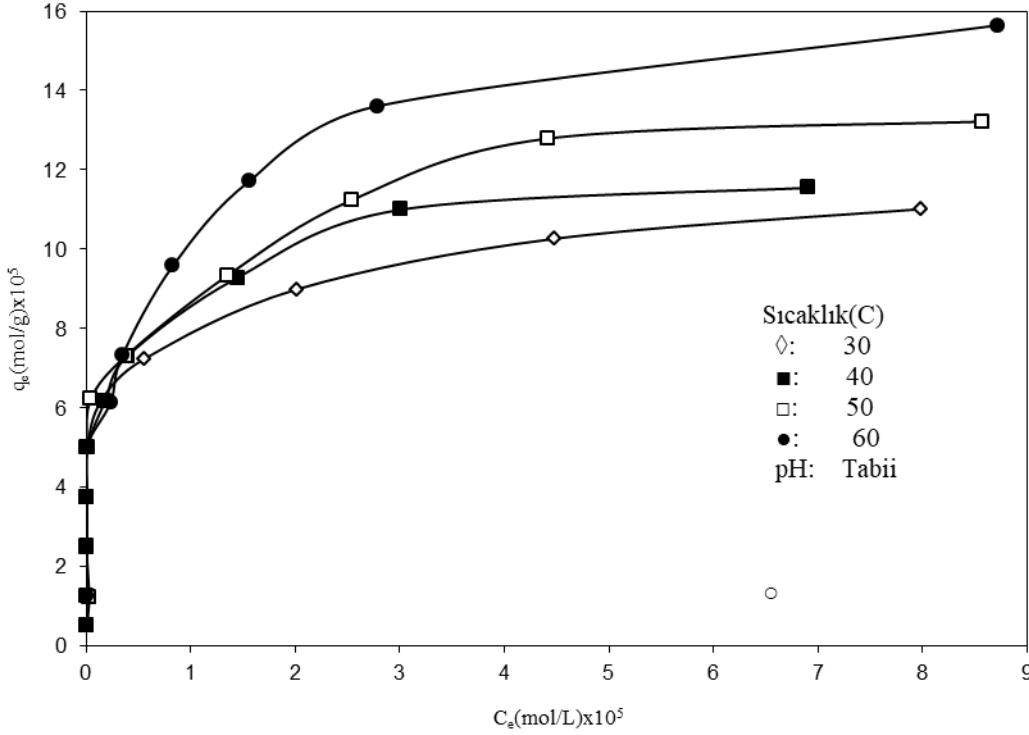
Şekil 1. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.

Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi pH 3, 6 ve 9 çözelti pH değerleri kullanılarak incelendi (Şekil 1). Bu şekilden görüldüğü gibi, metilen mavisinin adsorbent yüzeyinde adsorplanan miktarı artan çözelti pH'sı ile artmaktadır. Halosit nano kil adsorbent yüzeyi, negatif yüklü olduğu için aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi katyonik boya ile etkileşmesi kolay olacaktır.



Sıcaklığın etkisi

Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 30-60 °C arasında incelenmiş ve deneysel sonuçlar Şekil 2.'de grafik edilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi sıcaklık artışıyla halosit yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanan miktarının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni artan sıcaklık ile beraber düşük sıcaklıklarda daha hareketsiz olan, hacimce büyük metilen mavisi moleküllerinin hareketindeki artmadır. Artan sıcaklıkla çok sayıda boyar madde molekülü halosit nano kil yüzeyindeki aktif noktalarla etkileşime girerek yeterli enerjiye sahip olmaya çalışacaklardır [8-9]. Halosit nano kil adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla artması entalpi değişiminin pozitif olmasını gerektirir. Bu durumda halosit nano kil yüzeyindeki metilen mavisinin adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğu söylenebilir.



Şekil 2. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

3.2 Adsorpsiyon kinetiği

Halosit nano kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiği üzerine, karıştırma hızının, başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ile elde edilen deneysel veriler aşağıda açıklanmıştır.

Karıştırma hızının etkisi

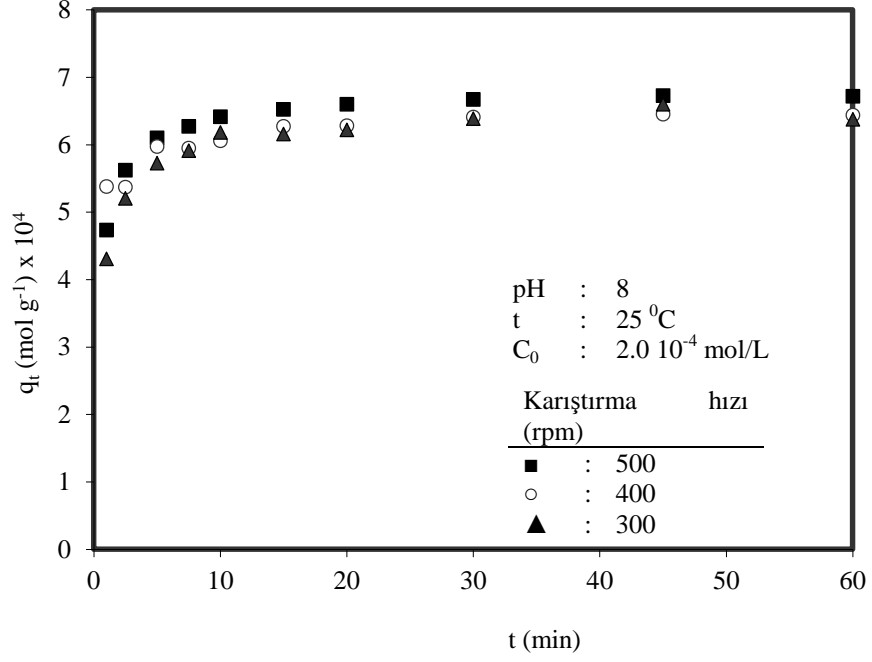
Halosit nano kil üzerine metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiği 200, 300, 500 rpm karıştırma hızlarında çalışılarak elde edilen sonuçlar Şekil 3'de ve Çizelge 1'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon hızının karıştırma hızının artışı ile arttığı gözlenmiştir.

Konsantrasyonun etkisi

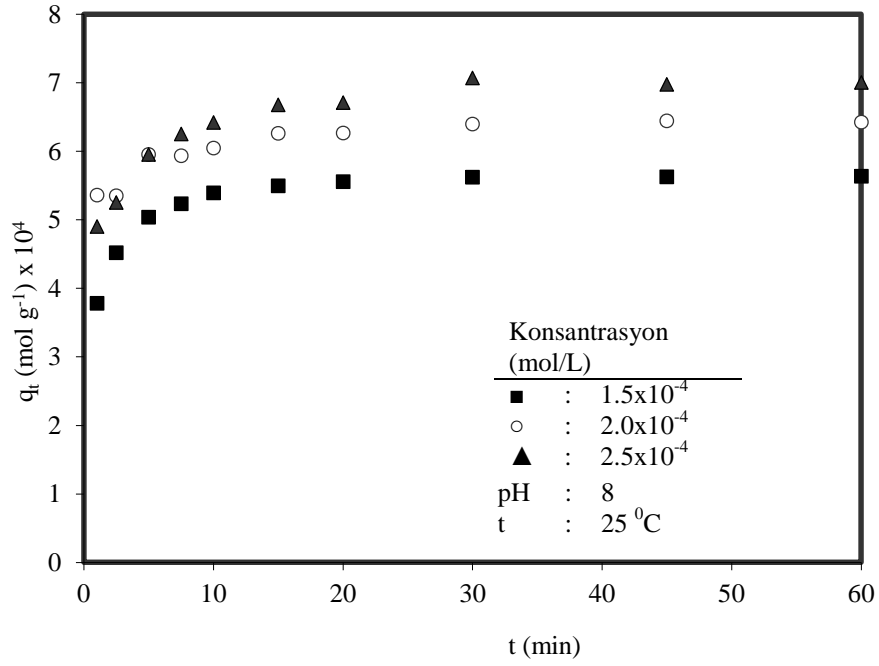
Halosit nano kil üzerine metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiğinin boyar madde konsantrasyonunun artışı ile arttığı, bu artış Şekil 4'te ve deneysel sonuçların verildiği Çizelge 1 de görülmektedir. Bu artışın sebebi; adsorbent yüzeyinde aktif noktaların adsorplama kapasitelerinin boyar madde derişimi ile orantılı olarak dolması ve bütün aktif noktaların dolması ile reaksiyonun dengeye gelmesi ile açıklanabilir.

Sıcaklığın etkisi

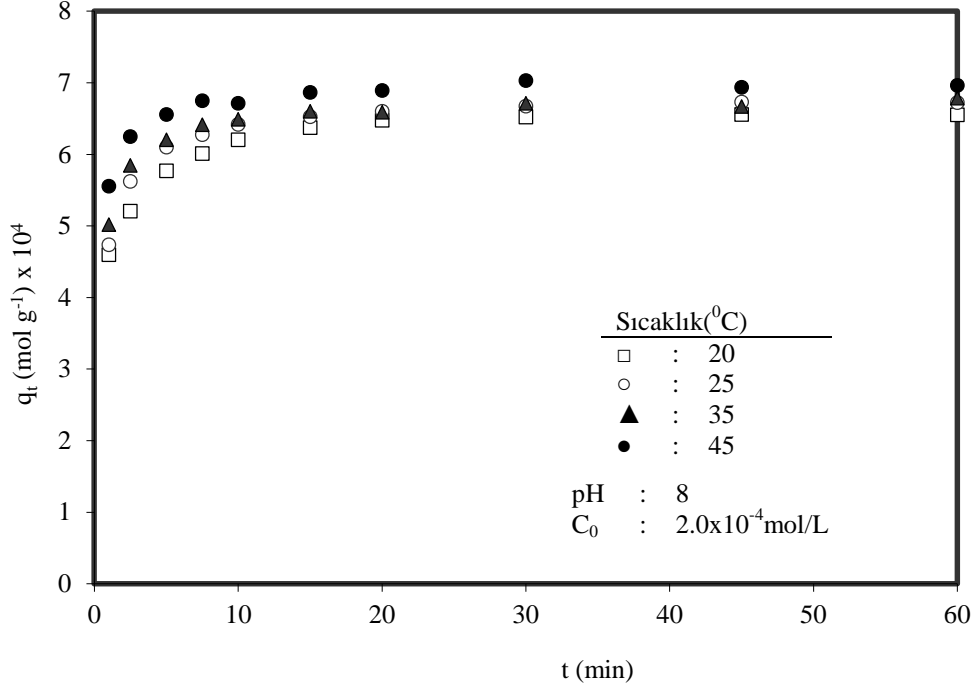
Sıcaklığın bütün reaksiyonların hızı üzerine olan etkisi adsorpsiyon için adsorbent yüzeyinde bulunan aktif noktaların artan sıcaklık ile birlikte genişleyerek boyar maddenin daha fazla adsorplanmasını sağlamaktadır. Şekil 5 te görüldüğü gibi artan sıcaklık ile birlikte reaksiyon hızı da artmaktadır.



Şekil 3. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi.



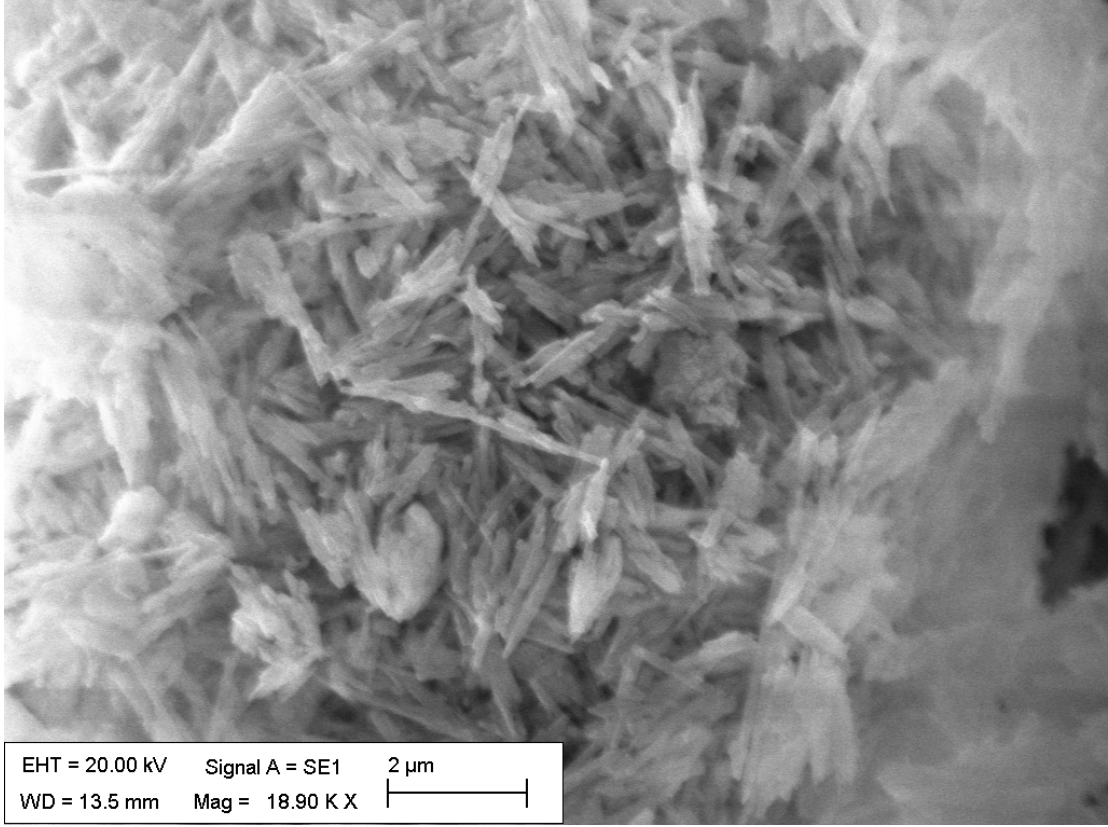
Şekil 4. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi.



Şekil 5. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.

Çizelge 1. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

Parametreler				Kinetik modeller					$t_{1/2}$ (dak)
t (°C)	$[C_0]$ (mol/L) $\times 10^4$	pH	Karıştırma hızı (rpm)	Birinci derece R^2	İkinci derece			R^2	
					$q_{e(\text{hesap})}$ (mol/g) $\times 10^5$	$q_{e(\text{exp})}$ (mol/g) $\times 10^5$	k_2 (g/mol.dak)		
20	2.0	8	500	0.962	0.65	0.68	2.646	0.998	3.998
25	2.0	8	500	0.970	0.67	0.69	2.479	0.998	3.624
35	2.0	8	500	0.961	0.69	0.68	9.458	0.998	11.334
45	2.0	8	500	0.970	0.69	0.70	8.210	0.999	12.170
25	2.0	8	300	0.975	0.66	0.66	3.890	0.998	3.415
25	2.0	8	400	0.981	0.66	0.66	3.081	0.998	3.670
25	1.5	8	500	0.981	0.60	0.57	4.132	0.998	4.612
25	2.5	8	500	0.960	0.72	0.73	4.270	0.999	5.543
25	2.0	8	500	0.938	0.65	0.65	4.250	0.999	6.034
25	2.0	8	500	0.908	0.63	0.63	4.350	0.999	6.572



Şekil 6. Halosit nano kil SEM görüntüsü.

4. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın dengede miktarı ile adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntılara veya eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi hem teorik ve hem de pratik açıdan çok önemlidir. Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi[3].

4.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi deneysel bir eşitlik aynı zamanda düşük konsantrasyonlar için iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitlik logaritmik formda aşağıdaki gibi verilir [10]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Freundlich sabiti olan n , adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenitesinin bir ölçüsüdür. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile iyi bir uyum sağlıyorsa $1/n$ değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değer ne kadar fazla sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar [5]. Yukarıdaki (6) denkleminde göre $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğim ve kesim noktası değerinden izoterm sabitleri K_F ve n belirlenebilmektedir[3]. Çizelge 2. farklı pH ve sıcaklıklarda halosit nano kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu için hesaplanmış Freundlich izotermine ait hesaplamaları ifade etmektedir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine

uyduğunu belirlemek için regrasyon katsayısının 1'e yakın değerde olması gerekir. Sonuçlar incelendiğinde, elde edilen eğrilerden hesaplanan regrasyon katsayılarının 0.81-0.56 aralığında olması adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermi ile iyi bir şekilde örtüşmediği görülmektedir.

4.2. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, birden fazla sayıda birbirine benzeyen noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamakta kullanılan izotermidir. Bu model katı yüzeyindeki adsorpsiyon işleminde enerjinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorplanan moleküllerin hareketinin mümkün olmadığını kabul etmektedir. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle verilebilir [9]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen eğrinin, eğimi $1/q_m$ ve ordinatın kesim noktası $1/q_m K$ olan doğrusal bir eğim verecektir. [11,12,13,14]. Veriler, en küçük kareler metodu ile hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'den görüldüğü gibi deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların regrasyon katsayısı 0,99-0,990 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar deneysel verilerin Langmuir izotermine deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermine deneysel sonuçlar ile uyum göstermesi, halosit nano kil yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılmasından kaynaklanmaktadır çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen dağılımlı olduğunu kabul etmektedir[15,16]. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkilerini gösteren Şekil 1 ve Şekil 2'deki grafiklerin eğim ve kesim noktası değerlerinden izoterm parametreleri olan K ve q_m sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.

Parametreler		Langmuir izotermi			Freundlich izotermi	
Sıcaklık (°C)	pH	q_m (mol/g) $\times 10^5$	K (L/mol) $\times 10^{-5}$	R^2	R_L	R^2
30	Doğal	11	9.17	0.996	0.9-0.030	0.81
40	Doğal	12	10.3	0.997	0.7-0.037	0.72
50	Doğal	13	7.50	0.995	0.7-0.01	0.56
60	Doğal	16	4.80	0.993	0.4-0.09	0.78
30	3	11.5	11.70	0.99	0.9-0.03	0.86
30	6	12.1	44.25	0.998	0.9-0.03	0.75
30	9	13.2	19.92	0.998	0.8-0.05	0.74

5. Sonuçlar

Bu çalışmada halosit nano kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu pH ve sıcaklığın bir değişkeni olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Halosit nano kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonunun artan pH ve sıcaklıkla arttığı,
2. Adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu,
3. Deneysel sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu,
4. Adsorpsiyon prosesinde halosit ve metilen mavisi arasındaki etkileşimlerin fiziksel olduğu,
5. Reaksiyon kinetiğinin 2. derece kinetik ile uyumlu olduğu,
6. Halosit nanokilin yüzeyi iğnemi yapıda olup bu durum kilin yüzey morfolojisinin incelenmesi için kullanılan SEM görüntülerinde (şekil 6) görülmektedir. Ayrıca yapının yüzeyi incelendiğinde gözenekli bir yapı olduğu,
7. Halosit nano kilin SEM görüntüsü incelendiğinde, adsorpsiyon için bir çok aktif noktanın olduğu,
8. Yapılan çalışma ile sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin gideriminde halosit nano kilinin kullanılabileceği gösterilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: "KÜBAP-01 2016-29"

Kaynaklar

- [1] Jing, Q. X., Chai, L. Y., Huang, X. D., Tang, C.J., Guo, H., Wang, W., Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** 27,7, 1627-1635 (2017).
- [2] Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., Czech, K., Adsorption of chloroanilines from aqueous solutions on the modified halloysite, **Applied Clay Science**, 101, 260-264 (2014).
- [3] Mutlu, S., Halosit/poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [4] Deng, H., Yang, L., Tao, G. ve Dai, J., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, **Journal of Hazardous Materials**, 166,2-3,1514-1521 (2009).
- [5] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [6] Doğan, M., and Alkan, M., Adsorption of copper(II) onto perlite **Journal of Colloid and Interface Science**, 243, 2 (2001).
- [7] Huang, C.P., in M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds., p. 181, Ann Arbor, MI, (1981).
- [8] Doğan, M., and Alkan, M., **Chemosphere**. 50, 517-528 (2003).
- [9] Alkan, M., Demirbaş, O., and Dogan, M., Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, **Microporous and mesoporous materials** 101, 3, 388-396 (2007).

- [10] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., **Water, Air and Soil Pollution**. 120, 229-248 (2000).
- [11] Attard, G., and Barnes, C., *Surfaces*. 1-36, Oxford Science Publications, England, Oxford, (1998).
- [12] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [13] Rubin, A.J., and Mercer, D.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces" (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp. 295-348, Ann Arbor, MI. (1981).
- [14] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya ve problem çözümleri*, Gazi Kitapevi, Ankara (1997).
- [15] Fenol, P., and Martin Vivaldi, J.L., **Anales de quimica** 64,7782 (1968).
- [16] Gonzàlez-Pradas, E., Villafranca-Sànchez, M., Valverde-Garcìa, A., and Socias-Viciano, M., **J. Chem. Tech. Biotechnol.** 42, 105 (1988).

Sezgisel önermeler lojigi için semantikler

Süleyman POLAT, Mehmet TERZİLER*

Yaşar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü, İzmir.

Geliş Tarihi (Received Date): 03.04.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 12.06.2018

Özet

Bu çalışmada Sezgisel Önermeler Lojigi (IPL) için üç semantik sunuyoruz; yani Kripke semantiği, Heyting semantiği ve topolojik semantik. IPL'nin bu semantiklere göre sağlam ve tam olduğunu gösteriyoruz.

Anahtar Kelimeler: Sezgisel lojik, Kripke semantiği, modal lojik, Heyting cebirleri, topolojik semantik.

Semantics for intuitionistic propositional logic

Abstract

In this study we present three semantics for Intuitionistic Propositional Logic (IPL); namely, Kripke semantics, Heyting semantics, and topological semantics. We show that IPL is sound and complete with respect to these semantics.

Keywords: Intuitionistic logic, Kripke semantics, modal logic, Heyting algebras, topological semantics.

1. Giriş

Lojigin klasik anlayışı doğruluk kavramına dayanır; bir önermenin doğruluğu mutlak ve her hangi bir akıl yürütme ya da eylemden bağımsızdır. Bir önerme ya doğrudur ya da yanlıştır; yanlış doğru olmayan ile aynı anlama sahiptir ve bu aşağıdaki üçüncünün olmazlığı yasası (tertium non datur ya da excluded middle) olarak ifade edilir:

“ p önermesinin anlamı ne olursa olsun, $p \vee \neg p$ önermesi her zaman doğrudur.”

Süleyman POLAT, polat3635@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5418-1412>

* Mehmet TERZİLER, mehmet.terziler@yasar.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0837-474X>

Ancak $p \vee \neg p$ önermesi sınırlı bilgi içerir. Bunu açıklayan iki iyi bilinen örnek verilebilir. İlki,

“ π sayısının ondalık gösteriminde bir yerde yedi tane 7 art arda bulunur.”

Bu önermenin doğruluk değerinin belirlenmesi kesin değildir. İkincisi,

“ x^y rasyonel olacak şekilde x ve y irrasyonel sayıları vardır.”

Bu önermenin kanıtı basittir ($\sqrt{2}^{\sqrt{2}}$ rasyonel ise, $x = y = \sqrt{2}$ aksi halde $x = \sqrt{2}^{\sqrt{2}}$ ve $y = \sqrt{2}$ almak yeterlidir), ancak iki durumdan hangisinin doğru olduğu bilinmemektedir.

Bu örnekler klasik önermeler lojisinin kusurlarından bazılarını açığa çıkarır ve neden sezgisel (intuitionistic) ya da inşacı (constructive) lojiğe ilgi duyulması gerektiğinin ipuçlarını verir. Sezgisel önermeler lojisi (IPC), klasik önermeler lojiginden (CP) üçüncünün olmazlığı yasası ve olmayana ergi kuralı (reductio ad absurdum) çıkarılarak tanımlanabilir; o zaman CP nin zayıflatılmış bir halidir ve bunun sonucu olarak CP ye göre daha geniş semantik yorum aralığına sahiptir. Motive edici semantiğe sezgisel önermeler lojisinin Brouwer-Heyting-Kolmogorov (BHK) yorumu denir. Sezgisel lojiğin ortaya atılışını ve esaslarını ayrıntılı incelemek için [1, 9, 10] kaynaklarına bakılabilir.

Bu çalışmada IPC için üç model tartışılıyor: Kripke yapıları, Heyting cebirleri ve topolojik modeller. Modellerin özellikleri ile birlikte Kripke yapıları ve Heyting cebirleri arasındaki ilişki inceleniyor. Konu ile ilgili olarak [2, 5, 8] kaynaklarına bakılabilir.

2. Ön bilgiler

Klasik önermeler lojisinin bir formülünün standart semantiği, formüldeki önerme değişkenlerine $\mathbf{2} = \{0, 1\}$ Boole cebirinde ya da iki elemanlı diğer her hangi bir Boole cebirinde bir doğruluk değeri atanarak tanımlanır. $\mathbb{P} = \{p, q, r, \dots\}$ sonsuz sayılabilir çoklukta önerme değişkenlerinin kümesini göstermek üzere böyle bir atama $V: \mathbb{P} \rightarrow \mathbf{2}$ fonksiyonu ile yapılır ve bu fonksiyona bir değerlendirme (valuation) fonksiyonu denir. \mathbb{F}_C önermeler lojisinin formüller kümesini göstermek üzere V fonksiyonu \mathbb{F}_C kümesine aşağıdaki gibi genişletilebilir: Her $\varphi, \psi \in \mathbb{F}_C$ için

$$V(\neg\varphi) = \neg V(\varphi)$$

$$V(\varphi \wedge \psi) = V(\varphi) \wedge V(\psi)$$

$$V(\varphi \vee \psi) = V(\varphi) \vee V(\psi)$$

$$V(\varphi \rightarrow \psi) = V(\varphi) \rightarrow V(\psi).$$

Burada $\wedge, \vee, \rightarrow, \mathbb{P}$ üzerinde önerme bağlaçları ve \neg değilleme işlemidir. Gerektiğinde, $\neg\varphi, \varphi \rightarrow \perp$ olarak alınacaktır ve \perp yanlış, T ise doğruyu gösterecektir.

Her $V: \mathbb{P} \rightarrow \mathbf{2}$ için $V(\varphi) = T$ (ya da 1) ise φ formülüne geçerli (valid) formül denir. Klasik önermeler lojisinin *Tamlık Teoremi* (Completeness Theorem)'ne göre φ formülü CP'de kanıtlanabilir ancak ve ancak φ formülü geçerlidir. $\mathbf{2}$ Boole cebiri yerine keyfi bir \mathbb{B} Boole cebiri alınabilir ve değer atama kavramı bu cebire genişletilebilir. Her $V: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{B}$ fonksiyonu için $V(\varphi) = T$ ise φ formülü \mathbb{B} -geçerlidir denir. Şimdi CP lojiği için iyi bilinen tamlık teoreminin aşağıdaki versiyonu ifade edilebilir:

φ formülü CP lojiğinde kanıtlanabilir ancak ve ancak her \mathbb{B} Boole cebiri için \mathbb{B} -geçerlidir. \square

Aynı şekilde IPC için bir semantik tanımlanabilir, ancak bu durumda doğruluk değerleri Boole cebiri yerine bir \mathbb{H} Heyting cebirine ait olacaktır. Bir \mathbb{H} -değerlendirme bir $V: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{H}$ fonksiyonudur ve formüllerin kümesine genişletilebilir. Her $V: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{H}$ değerlendirmesi için $V(\varphi) = T$ ise φ formülü \mathbb{H} -geçerlidir denir.

Tanım 2.1 (*Heyting gerektirme*) Γ sonlu bir formüller kümesi ve φ bir formül olsun. Her V \mathbb{H} -değerlendirmesi için $V(\wedge \Gamma) \leq V(\varphi)$ ise Γ, φ formülünü *Heyting gerektirir* ya da Γ, φ nın bir \mathbb{H} -sonucudur denir ve $\Gamma \vDash \mathbb{H}\varphi$ ile gösterilir.

Notasyon 2.2 Bu tanımda $\Gamma = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}$ ise $\wedge \Gamma, \varphi_1 \wedge \varphi_2 \wedge \dots \wedge \varphi_n$ ifadesinin kısa yazılışdır. Ayrıca sezgisel önermeler lojiği IPC ya da Int olarak ve önermeler lojiği CP olarak kısaltılacaktır.

Sezgisel önermeler lojiği, $\varphi \vee \neg \varphi$ ya da $\neg \neg \varphi \rightarrow \varphi$ çifte değilme yasası olmadan kısaca klasik önermeler lojiği olarak tanımlanabilir. Aksiyomları ve kuralları aşağıdaki gibidir:

Aksiyomlar $\varphi, \psi \in \mathbb{F}_c$ için

- $\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)$
- $(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \chi)) \rightarrow ((\varphi \rightarrow \psi) \rightarrow (\varphi \rightarrow \chi))$
- $\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi \wedge \psi)$

Kurallar

$$\frac{\varphi \quad \psi}{\varphi \wedge \psi} (\wedge I) \quad \frac{\varphi \wedge \psi}{\varphi} (\wedge E1) \quad \frac{\varphi \wedge \psi}{\psi} (\wedge E2)$$

$$\frac{\neg_h \quad \varphi}{\vdots} \quad \frac{\psi}{\varphi \rightarrow \psi} (\rightarrow I, h) \quad \frac{\varphi \rightarrow \psi \quad \varphi}{\psi} (\rightarrow E \text{ ya da } MP)$$

$$\frac{\varphi}{\varphi \vee \psi} (\vee I1) \quad \frac{\psi}{\varphi \vee \psi} (\vee I2) \quad \frac{\perp}{\varphi} (\perp E)$$

3. Boole cebirleri ve Heyting cebirleri

Burada Boole cebiri ve Heyting cebirinin tanımları hatırlatılmakla birlikte her iki cebir için farklı ancak denk tanımların verilebildiği gösteriliyor.

3.1. Boole cebirleri

Bir Boole cebiri $\mathbb{B} = \langle B, \wedge, \vee, ', 0, 1 \rangle$ genellikle tipli bir yapı olarak tanımlanır öyle ki B üzerinde tanımlanan \vee ve \wedge ikili işlemleri birleşmeli, değişmeli, birbiri üzerine dağılmalı ve eşgüçlü (idempotent) dür; birli işlem $'$ çifte değillemeyi (her $b \in B$ için $(b')' = b$) sağlar ve $0, 1$ elemanları sırasıyla en küçük ve en büyük elemanlardır. Bir Boole cebiri kafes (lattice) kavramı aracılığıyla da tanımlanabilir.

Tanım 3.1.1 Bir kafes $\mathbb{L} = \langle L, \vee, \wedge \rangle$, $(2, 2)$ tipli bir yapıdır öyle ki her $a, b, c \in L$ için aşağıdaki aksiyomlar sağlanır:

$$\begin{array}{ll} (L1)(a \vee b) \vee c = a \vee (b \vee c) & (L1)^\circ (a \wedge b) \wedge c = a \wedge (b \wedge c) \\ (L2)a \vee b = b \vee a & (L2)^\circ a \wedge b = b \wedge a \\ (L3)a \vee a = a & (L3)^\circ a \wedge a = a \\ (L4)a \vee (a \wedge b) = a & (L4)^\circ a \wedge (a \vee b) = a \end{array}$$

$(L3)$ ve $(L3)^\circ$ eşgüçlülük aksiyomlarının her biri $(L4)$ ve $(L4)^\circ$ yutma (absorption) aksiyomlarından türetilir ancak bir kafesi Tanım 3.1.1 altında tanımlamak gelenektir. L üzerinde $a \leq b \Leftrightarrow a \vee b = b$ ya da $a \wedge b = a$ gibi bir sıralama bağıntısı tanımlanabilir.

Tanım 3.1.2 L bir kafes olsun. Her $a \in L$ için $a = a \vee 0$ olacak şekilde bir sıfır elemanı $0 \in L$ varsa ve her $a \in L$ için $a = a \wedge 1$ olacak şekilde bir bir (ya da birim) elemanı $1 \in L$ varsa, L kafesine *sınırlı kafes* denir.

Tanım 3.1.3 Bir *dağılmalı* kafes aşağıdaki dağılma aksiyomlarından birini sağlayan kafestir. Her $a, b, c \in L$ için

$$(D)a \wedge (b \vee c) = (a \wedge b) \vee (a \wedge c) \quad (D)^\circ a \vee (b \wedge c) = (a \vee b) \wedge (a \vee c).$$

Tanım 3.1.4 L sınırlı bir kafes ve $a \in L$ olsun. Eğer $a \wedge b = 0$ ve $a \vee b = 1$ ise $b \in L$ elemanı a nın bir *tümleyenidir*. a elemanının tek bir tümleyeni varsa o tümleyen a' ile gösterilir. Her elemanı tek tümleyene sahip bir kafese *tümlenmiş kafes* denir.

Nihayet bir Boole cebiri kafes açısından şöyle tanımlanabilir:

Tanım 3.1.5 Bir Boole cebiri sınırlı, dağılmalı ve tümlenmiş bir kafestir.

Tanım 3.1.1 deki her bir aksiyom düale sahiptir ve CP nin iyi bilinen Döale İlkesi gereği \vee ve \wedge işlemlerinden birinden vazgeçilebilir. Böylece Boole cebirlerinin yeni bir tanımı yapılabilir. Ayrıntı için [3] kaynağına bakılabilir.

Tanım 3.1.6 Bir Boole cebiri aşağıdaki koşulu sağlayan $(2, 1)$ tipli bir $\mathbb{B} = \langle B, V, ' \rangle$ yapısıdır:

$u \in B$ elemanı vardır öyle ki

1. B üzerinde $p' \vee q = u$ olarak tanımlanan $p \leq q$ bağıntısı bir sıralama bağıntısı
2. $p \vee q = \sup\{p, q\}$

olsun.

Böyle bir $u \in B$ elemanı varsa, her $p \in B$ için $u = p' \vee p$ olduğu için u tektir. Bu tek elemana *birim* denir ve 1 ile gösterilir.

Teorem 3.1.7 Tanım 3.1.5 ve Tanım 3.1.6 denktir.

Kanıt [3] de verilmiştir.

3.2. Heyting cebirleri

Bir Boole cebiri tümleyen işlemi *zayıflatılarak* genelleştirilebilir. Bunu yerine getirmenin bir yolu *sözde tümleyeni* (pseudo-complement) tanımlamaktan geçer.

L , 0 elemanlı bir kafes ve $a \in L$ olsun. $a^* = \max\{b \in L: b \wedge a = 0\}$, a nın sözde tümleyeni olsun. Aşağıda verilen Heyting cebiri tanımında \rightarrow gerektirme işlemi $a^* = a \rightarrow 0$ sözde tümleyen kavramı ile ilişkilendirilebilir.

Tanım 3.2.1 Bir Heyting kafesi ya da Heyting cebiri

$$c \leq a \rightarrow b \text{ ancak ve ancak } a \wedge c \leq b$$

şeklinde *gerektirme* adı verilen bir \rightarrow ikili işleme sahip sınırlı ve dağılmalı bir kafestir.

Bir Heyting cebiri; \vee , \wedge ve \rightarrow işlemlerinin belirli aksiyomları sağladığı 0 ve 1 elemanlı bir $\mathbb{H} = \langle H, \leq \rangle$ kısmi sıralı yapı olarak da tanımlanabilir. Ayrıca sadece denklemlere dayalı Heyting cebiri tanımlamak da mümkündür.

Teorem 3.2.2 L bir (dağılmalı) kafes olsun. L nin bir Heyting cebiri olması için bir gerek ve yeter koşul L üzerinde aşağıdakilerin gerçekleştiği bir \rightarrow ikili işlemin olmasıdır: her $a, b, c \in L$ için

1. $a \rightarrow a = 1$;
2. $a \wedge (a \rightarrow b) = a \wedge b$;
3. $b \wedge (a \rightarrow b) = b$;
4. $a \rightarrow (b \wedge c) = (a \rightarrow b) \wedge (a \rightarrow c)$.

Kanıt Koşul Gerektirir: L bir Heyting cebiri ve $a, b, c \in L$ olsun.

1. $a \wedge c \leq a$ olduğu açıktır ve Tanım 3.2.1 gereği $c \leq a \rightarrow a$ olarak yazılır. Bu ise $a \rightarrow a = 1$ e denktir.
2. $a \wedge b \leq b$ olduğu açıktır ve Tanım 3.2.1 uyarınca $b \leq a \rightarrow b$ ye denktir. Her kafeste monotonluk yasaları ($a \leq b$ ve $c \leq d$ ise $a \wedge c \leq b \wedge d$ ve $a \vee c \leq b \vee d$) geçerli olduğu için $b \leq a \rightarrow b$, $a \wedge b \leq a \wedge (a \rightarrow b)$ yi gerektirir. Diğer eşitsizlik için $a \rightarrow b = \bigvee\{c \in H: a \wedge c \leq b\}$ ile birlikte supremum (burada \bigvee ile gösteriliyor) tanımı $a \rightarrow b \leq b$ yi verir. Bir kez daha monotonluktan $a \wedge (a \rightarrow$

- $b) \leq a \wedge b$ elde edilir ve böylece ikinci eşitliği gösterilmiş olur.
3. $b \wedge (a \rightarrow b) \leq b$ olduğu açıktır. Ters yön için $b = \inf\{b, a \rightarrow b\}$ olduğunu göstermek gerekir. Şimdi $b \leq b$ açıktır ve Tanım 3.2.1 gereğince $b \leq a \rightarrow b$, $a \wedge b \leq b$ ye denktir. Böylece $b \wedge (a \rightarrow b) = b$ dir.
 4. Benzer şekilde ispatlanır.

Koşul Yeterlidir: **L** teoremin ifadesinde yer alan dört koşulu sağlayan bir kafes ve $a, b, c \in L$ olsun.

$c \leq a \rightarrow b$ varsayalım. O zaman monotonluktan $a \wedge c \leq a \wedge (a \rightarrow b)$ ve 2. den $a \wedge c \leq a \wedge b$ elde edilir. Ama $a \wedge b \leq b$ dir, böylece $a \wedge c \leq b$ elde edilir.

$a \wedge c \leq b$ varsayalım. O zaman $a \wedge c = (a \wedge a) \wedge c = a \wedge (a \wedge c) \leq a \wedge b = a \wedge (a \rightarrow b)$, sırasıyla eşgüçlülük, hipotez ve 2. den yazılır. Her dağılmalı kafeste sadeleştirme yasası ($a \wedge b = a \wedge c$ ve $a \vee b = a \vee c$ ise $b = c$ dir) geçerli olduğu için $c \leq a \rightarrow b$ bulunur. \square

Burada Heyting cebirleri, Boole cebirleri ve kafesler arasında var olan ilişkileri açıklayan örnekler veriliyor.

Örnek 3.2.3 Her Boole cebiri bir Heyting cebiridir. Bunun için $a \rightarrow b := a' \vee b$ almak yeterlidir.

Örnek 3.2.4 Gerektirme işlemi

$$a \rightarrow b := \begin{cases} b, & a > b \text{ ise} \\ 1, & \text{aksi halde} \end{cases}$$

gibi tanımlanırsa, her tam sıralı küme bir Heyting cebiridir.

Her Heyting cebiri bir Boole cebiri değildir. Gerçekten, \rightarrow işlemi Örnek 3.2.4 deki gibi tanımlandığında, Boole cebiri olmayan en basit Heyting cebiri tam sıralı

$\mathbf{H} = \{0, 1/2, 1\}$ kümesidir: \mathbf{H} üzerinde $\vee, \wedge, \rightarrow$, ve $'$ işlemleri aşağıdaki çizelgelerdeki gibi tanımlandığında, Boole cebirlerinde geçerli olan üçüncünün olmazlığı yasası

$$(1/2 \vee (1/2))' = 1/2 \vee (1/2 \rightarrow 0) = 1/2 \vee 0 = 1/2$$

nedeniyle yanlıştır.

\wedge	0	1/2	1	\vee	0	1/2	1	\rightarrow	0	1/2	1	$'$	
0	0	0	0	0	0	1/2	1	0	1	1	1	0	1
1/2	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1	1/2	0	1	1	1/2	0
1	0	1/2	1	1	1	1	1	1	0	1/2	1	1	0

Örnek 3.2.5 Her sonlu dağılmalı kafes bir Heyting cebiridir.

Bunu göstermek için L sonlu, dağılmalı bir kafes olmak üzere

$$a \rightarrow b := \bigvee \{c \in L : c \wedge a \leq b\}$$

almak yeterlidir.

Örnek 3.2.6

- τ, \mathbb{R}^2 nin tüm açık kümelerinin ailesi;
- \cup ve \cap işlemleri küme birleşim ve küme kesişim;
- Her $U, V \in \tau$ için I iç operatörü ve $'$ kümesel tümleyen olmak üzere

$$U \rightarrow V := I(U' \cup V);$$

- $U' = I(U')$;
- $0 = \emptyset$ ve $1 = \mathbb{R}^2$

olmak üzere $\mathbb{H} = \langle \tau, \cup, \cap, \rightarrow, ', 0, 1 \rangle$ bir Heyting cebiridir.

Bu örnekte gösterilmeye değer tek özellik $U, V, W \in \tau$ için

$$U \cap W \subseteq V \Leftrightarrow W \subseteq U \rightarrow V$$

denkliğidir. Önce her U, V, W için

$$U \cap W \subseteq V \Leftrightarrow W \subseteq U' \cup V$$

denkliğini gösterelim. $U \cap W \subseteq V$ olsun ve $W \not\subseteq U' \cup V$ varsayalım. O zaman öyle bir $w \in W$ elemanı vardır ki $w \notin U' \cup V$ olsun. Buradan $w \notin U'$ ve $w \notin V$, dolayısıyla $w \in U$ dur. Böylece $w \in U \cap W \subseteq V$ den $w \in V$ sonuçlanır ki bu $w \notin V$ ile çelişir.

Şimdi $W \subseteq U' \cup V \Leftrightarrow W \subseteq I(U' \cup V)$ denkliğini kanıtlamak için bir gözlemde bulunalım. X bir açık küme ise $X \subseteq Y, X \subseteq I(Y)$ yi gerektirir. Böylece, $X = W$ alırsak, \Rightarrow yönü gösterilmiş olur. Ters yön için ise $I(U' \cup V) \subseteq U' \cup V$ olduğunu not etmek yeterlidir.

4. Sezgisel önermeler lojigi için modeller

Sezgisel önermeler lojigi için semantiklere geçmeden önce bir noktanın açıklanması gerekmektedir. IPC nin karakteristik özelliklerinden biri her sezgisel önermenin doğru ya da yanlış olmamasıdır; bu özellik IPC yi CP den ayıran en temel karakteristiktir. Alt kümeler bağlamında bu, her alt kümenin bir tümleyene sahip olmayabileceği anlamına gelir. Örneğin, $P(\{a, b\})$ kuvvet kümesinin $H = \{\emptyset, \{a\}, \{a, b\}\}$ alt kümesi $0 = \emptyset$ ve $1 = \{a, b\}$ seçkin elemanlı ve \cup, \cap işlemleri dağılmalı bir kafestir. Ancak $\{a\}$ elemanının $\{a\} \cap A = 0$ ve $\{a\} \cup A = 1$ olacak şekilde bir A tümleyeni yoktur.

4.1. IPC için Kripke semantiği

IPC için bir Kripke modeli bir $\mathcal{M} = \langle W, R, V \rangle$ üçlüsünden oluşur; burada W olası dünyaların boştan farklı bir kümesi; R, W üzerinde bir önsıralama (yani, yansıyan ve geçişken) bağıntısı ve V, \mathbb{P} den $\mathcal{P}(W)$ kuvvet kümesine tanımlı değerlendirme

fonksiyonudur. Bazen V fonksiyonu $V: \mathbb{P} \times W \rightarrow \{0, 1\}$ şeklinde de tanımlanır. Burada V fonksiyonunun R bağıntısına göre *monoton* olması istenir: her $w, u \in W$ için wRu ise $V(p, w) \leq V(p, u)$ dır. Diğer bir deyişle, $V(p, w) = 1$ ve wRu ise $V(p, u) = 1$ dir. V fonksiyonuna *üst kapalı* (upper closed) fonksiyon da denir. $R(w) := \{u \in W : wRu\}$ tanımını yapalım.

Bir formül farklı dünyalarda doğru ya da yanlış olabilir. φ formülü modelin bir w dünyasında doğru ise bu \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ile gösterilir; \models (ya da \Vdash) bağıntısına *zorlama bağıntısı* (forcing relation) denir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

- \mathcal{M} , $w \models p$ ancak ve ancak $V(p, w) = 1$ ya da $w \in V(p)$.
- \mathcal{M} , $w \models \neg\varphi$ ancak ve ancak her $u \in R(w)$ için \mathcal{M} , $w \not\models \varphi$.
- \mathcal{M} , $w \models \varphi \wedge \psi$ ancak ve ancak \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ve \mathcal{M} , $w \models \psi$.
- \mathcal{M} , $w \models \varphi \vee \psi$ ancak ve ancak \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ya da \mathcal{M} , $w \models \psi$.
- \mathcal{M} , $w \models \varphi \rightarrow \psi$ ancak ve ancak her $u \in R(w)$ için ya \mathcal{M} , $w \not\models \varphi$ ya da \mathcal{M} , $w \models \psi$. Ya da, denk olarak, ancak ve ancak her $u \in R(w)$ için \mathcal{M} , $w \models \varphi$, \mathcal{M} , $w \models \psi$ yi gerektirir.

Bu tanım zorlama bağıntısının monotonluğunu, yani \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ve $u \in R(w)$ ise \mathcal{M} , $u \models \varphi$, korumak amacıyla tasarlanmıştır.

Uyarılar 4.1.1

1. Kripke modelinin evreni W yalnız bir olası dünyadan oluşuyorsa o zaman model CP için bir modele dönüşür.
2. V fonksiyonu üst kapalı idi: \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ve $u \in R(w)$ ise \mathcal{M} , $u \models \varphi$ dir. Şimdi $w \in R(u)$ ve $u \in R(w)$ olsun. O zaman \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ancak ve ancak \mathcal{M} , $u \models \varphi$ dir. Bu durum, formüllerin geçerliliği bağlamında R bağıntısının bir kısmi sıralama bağıntısı olarak alınabileceğini gösterir.

Bir lojiğin bir semantiğe göre *sağlam* (sound) olduğunu göstermek için aksiyomlarının o semantik altında geçerli olduğu ve çıkarım kurallarının geçerliliği koruduğu gösterilmelidir. Bu φ formülü IPC ya da *Int* in bir teoremi ise bu $\vdash_{Int} \varphi$ ile gösterilir.

Teorem 4.1.2 (Sağlamlık Teoremi) $\mathcal{M} = \langle W, R, V \rangle$ herhangi bir Kripke modeli ve w , W nin herhangi bir dünyası olsun. Eğer $\vdash_{Int} \varphi$ ise o zaman \mathcal{M} , $w \models \varphi$ dir.

Kanıt Önce modus ponens (MP) çıkarım kuralının geçerliliği koruduğunu gösterelim. \mathcal{M} , $w \models \varphi$ ve \mathcal{M} , $w \models \varphi \rightarrow \psi$ verilsin. O zaman her $u \in R(w)$ için ya \mathcal{M} , $u \not\models \varphi$ ya da \mathcal{M} , $u \models \psi$ dir. R bağıntısı yansıyan olduğu için $u = w$ alabiliriz. Böylece \mathcal{M} , $w \models \psi$ verildiğinde \mathcal{M} , $w \models \psi$ sonuçlanmak zorundadır.

Aksiyomların bu semantiğe göre geçerli olduğunu gerçeklemek için en kapsamlı olanı, $(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \chi)) \rightarrow ((\varphi \rightarrow \psi) \rightarrow (\varphi \rightarrow \chi))$, ele alacağız; diğerleri benzer şekilde çalışılır. $\alpha \rightarrow \beta$ biçiminde bir formülün bir w dünyasında doğru olduğu, her $u \in R(w)$ için \mathcal{M} , $u \models \alpha$ ise \mathcal{M} , $u \models \beta$ olduğu gösterilir. Buna göre her hangi bir $u \in R(w)$ için \mathcal{M} , $u \models \varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \chi)$ varsayalım. Gösterilmesi gereken \mathcal{M} , $u \models (\varphi \rightarrow \psi) \rightarrow (\varphi \rightarrow \chi)$ dir. Bir kez daha \mathcal{M} , $v \models \varphi \rightarrow \psi$ olacak şekilde keyfi bir $v \in R(u)$ dünyası verilsin ve \mathcal{M} , $v \models \varphi \rightarrow \chi$ olduğunu gösterelim.

Nihayet \mathcal{M} , $w \models \varphi$ olacak şekilde $w \in R(v)$ dünyası verilsin ve \mathcal{M} , $w \models \chi$ olduğunu gösterelim. R bağıntısının yansıyan, geçişken oluşundan ve V fonksiyonunun monotonluğundan, $u \in R(w)$ ve $v \in R(w)$ nedeni ile \mathcal{M} , $w \models \varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \chi)$ ve \mathcal{M} , $w \models \varphi \rightarrow \psi$ dir. MP kuralı \models için uygulanabilir olduğundan \mathcal{M} , $w \models \psi$ ve \mathcal{M} , $w \models \psi \rightarrow \chi$ den \mathcal{M} , $w \models \chi$ sonuçlandırılır. \square

Bu teorem bir formülün *Int* de türetilmediğinin bir kanıtı olarak kullanılır.

Örnek 4.1.3 $\vdash_{CP} p \vee \neg p$ olduğu iyi bilinmektedir. Ancak $\not\vdash_{Int} p \vee \neg p$, dolayısıyla $p \vee \neg p$ önermesinin *Int* de geçerli olmadığını kanıtlamak için Kripke modelinin en az iki elemanlı bir evrene sahip olması gerekir. $W = \{w, u\}$ ve R, W üzerinde yansıyan olsun. $V(p) = \{u\}$, yani $V(p, u) = 1$ ve $V(p, w) = 0$ alırsak, \mathcal{M} , $w \not\models p$ ve \mathcal{M} , $w \not\models \neg p$ dir çünkü $u \in R(w)$ için \mathcal{M} , $u \models p$ dir. O halde \mathcal{M} , $w \not\models p \vee \neg p$ elde edilir. Teorem 4.1.2 nin karşıt tersinden $\not\vdash_{Int} p \vee \neg p$ sonuçlanır.

Sağlamlık teoreminin tersi olan tamlık teoremi (completeness theorem) her hangi bir Kripke modelinin her dünyasında doğru olan bir formülün *Int* de kanıtlanabilir olduğunu ifade eder.

Teorem 4.1.4 (Tamlık Teoremi) Her hangi bir Kripke modeli $\mathcal{M} = \langle W, R, V \rangle$ ve her $w \in W$ için \mathcal{M} , $u \models \varphi$ ise $\vdash_{Int} \varphi$ dir.

Kanıt için [5] kaynağına bakılabilir.

4.2. IPC için Heyting cebiri modeli

Teorem 4.2.1 (Sağlamlık Teoremi) \mathbb{H} bir Heyting cebiri, Γ formüllerin sonlu bir kümesi ve $V: \mathbb{P} \rightarrow \mathbb{H}$ bir değerlendirme fonksiyonu olsun. $\Gamma \vdash_{Int} \varphi$ ise o zaman $\Gamma \vdash_{\mathbb{H}} \varphi$ dir.

Kanıt IPC nin kurallarının Heyting gerektirmesini koruduklarını göstermemiz gerekmektedir.

$\Gamma \vdash_{Int} \varphi$ türetiminde uygulanan son kuralın ($\wedge I$) olduğunu varsayalım. O zaman $\varphi = \psi \wedge \chi$ dir ve $\Gamma_1 \subseteq \Gamma, \Gamma_2 \subseteq \Gamma$ alt kümeleri için $\Gamma_1 \vdash_{Int} \psi$ ve $\Gamma_2 \vdash_{Int} \chi$ türetimleri vardır; yani $V(\wedge \Gamma_1) \leq V(\psi)$ ve $V(\wedge \Gamma_2) \leq V(\chi)$ dir. Buradan $V(\wedge \Gamma) \leq V(\wedge \Gamma_1) \wedge V(\wedge \Gamma_2) \leq V(\psi) \wedge V(\chi) \leq V(\psi \wedge \chi)$ elde edilir ve böylece ($\wedge I$) kuralı korunmuş olur.

$\Gamma \vdash_{Int} \varphi$ türetiminde son uygulanan kuralın ($\rightarrow I$) olduğunu varsayalım. O zaman $\varphi = \psi \rightarrow \chi$ ve $\Gamma \cup \{\psi\} \vdash_{Int} \chi$ dir; böylece tümevarım hipotezinden $V(\wedge \Gamma) \wedge V(\psi) = V(\wedge \Gamma \cup \{\psi\}) \leq V(\chi)$ olur. Ama Heyting cebirinde \rightarrow işleminin tanımından ve değerlendirme fonksiyonunun tanımından $V(\wedge \Gamma) \leq V(\psi) \rightarrow V(\chi) = V(\psi \rightarrow \chi)$ elde edilir, dolayısıyla ($\rightarrow I$) kuralı korunmuş olur. Kalan kurallar Heyting cebirinin karşılık gelen özellikleri kullanılarak benzer şekilde korunur. \square

Teorem 4.2.2 (Tamlık Teoremi) φ formülü IPC de kanıtlanabilirdir ancak ve ancak her bir Heyting cebiri \mathbb{H} için φ \mathbb{H} -geçerlidir; yani

$$\vdash_{Int} \varphi \Leftrightarrow \vdash_{\mathbb{H}} \varphi$$

dir.

Kant Koşul Gerektir: φ , IPC de kanıtlanabilir ise $\vdash_{Int} \varphi$ nin bir türetimi vardır. O halde Teorem 4.2.1 uyarınca herhangi bir \mathbb{H} -değerlendirme V için $1 \leq V(\varphi)$ dir ve böylece φ , \mathbb{H} -geçerlidir.

Koşul Yeterdir: \mathbb{F}_i , IPC formüllerinin kümesi olsun ve \mathbb{F}_i üzerinde $(\varphi \sim \psi) \Leftrightarrow \vdash_{Int} (\varphi \leftrightarrow \psi)$ denklik bağıntısını tanımlayalım. $\mathbb{H} = \mathbb{F}_i / \sim$, \sim bağıntısına göre

$[\varphi] = \{\psi \in \mathbb{F}_i : \varphi \sim \psi\}$ denklik sınıflarının kümesi olsun. \mathbb{H} üzerinde $[\varphi] \sim [\psi] \Leftrightarrow \vdash_{Int} \varphi \rightarrow \psi$ kısmi sıralama bağıntısını tanımlayalım. \mathbb{H} üzerinde $[\varphi] \wedge_{\mathbb{H}} [\psi] = [\varphi \wedge \psi]$, $[\varphi] \vee_{\mathbb{H}} [\psi] = [\varphi \vee \psi]$ ve $[\varphi] \rightarrow_{\mathbb{H}} [\psi] = [\varphi \rightarrow \psi]$ şeklinde tanımlanan işlemlerin temsilci elemandan bağımsız olduğu ve $0_{\mathbb{H}} = [0]$, $1_{\mathbb{H}} = [1]$ alındığında $\langle \mathbb{H}, \leq, \vee_{\mathbb{H}}, \wedge_{\mathbb{H}}, \rightarrow_{\mathbb{H}}, 0_{\mathbb{H}}, 1_{\mathbb{H}} \rangle$ yapısının bir Heyting cebiri oluşturduğu kolayca gösterilebilir. Şimdi $V(\varphi) = 1_{\mathbb{H}}$ ise o zaman $\vdash_{Int} \varphi \leftrightarrow 1$ dir ve böylece $\vdash_{Int} \varphi$ elde edilir. \square

Bu semantiğe göre CP de geçerli ancak IPC de geçerli olmayan formül örnekleri verilebilir.

Örnek 4.2.3 $H = \{\emptyset, \{a\}, \{a, b\}\} \subseteq \mathcal{P}(\{a, b\})$ kümesi \cup ve \cap işlemleri altında $0 = \emptyset$ ve $1 = \{a, b\}$ seçkin elemanlı dağılmalı bir kafestir. $p \in P$ için $V(p) = \{a\}$ olsun. O zaman $V(\neg p) = \neg\{a\} = \emptyset$ dir.

$\not\vdash_{Int} \neg\neg p \rightarrow p$ dir, çünkü
 $V(\neg\neg p \rightarrow p) = V(\neg\neg p) \rightarrow V(p) = 1 \rightarrow V(p) = V(p) = \{a\} \neq \{a, b\} = 1$
 dir.

$\vdash_{Int} \neg\neg p \rightarrow p$ dir, çünkü
 $V(\neg p \vee \neg\neg p) = V(\neg p) \vee V(\neg\neg p) = \emptyset \cup \{a, b\} = 1$
 dir.

4.3. IPC için topolojik modeller

Her formülün değerlendirmesi bir açık küme olacak şekilde, IPC nin formüllerini bir $\langle X, \tau \rangle$ topolojik uzayının alt kümeleri olarak yorumlayacağız. Önerme değişkenleri için $V: \mathbb{P} \rightarrow \tau$ fonksiyonunun formüllere genişletilmesi, yine aynı V kullanılarak, $V: \mathbb{F}_i \rightarrow \tau$ olarak tanımlanacaktır. $\varphi, \psi \in \mathbb{F}_i$ için $V(\varphi \wedge \psi) = V(\varphi) \cap V(\psi)$ ve $V(\varphi \vee \psi) = V(\varphi) \cup V(\psi)$ kümeleri τ kümesine aittir. Ancak $V(\varphi \rightarrow \psi)$ kümesi $(X - V(\varphi)) \cup V(\psi)$ gibi tanımlanırsa, \rightarrow işlemi hatalı tanımlanmış olur çünkü $(X - V(\varphi)) \cup V(\psi)$ bir açık küme olmayabilir. Uygun tanım $V(\varphi \rightarrow \psi) = I(X - V(\varphi)) \cup V(\psi)$ dir. Nihayet $V(\perp) = \emptyset$ olmak üzere, $V(\neg\varphi) = V(\varphi \rightarrow \perp) = I(X - V(\varphi)) \cup V(\perp) = I(X - V(\varphi))$ olarak tanımlanacaktır.

Bir $\langle X, \tau \rangle$ topolojik uzayı üzerindeki V değerlendirmesi altında $V(\varphi) = X$ ise φ formülü doğru olarak değerlendirilir. Bu yorum altında üçüncünün olmazlığı yasası geçerli değildir. Gerçekten, \mathbb{R}^n deki bir φ açık kümesi (örneğin bir açık yuvar) ne φ ye ne de tümleyeninin içine, $I(\mathbb{R}^n - \varphi)$, ait noktalardan oluşan bir sınıra sahiptir; bir sınır noktasının her komşuluğu φ nin ve tümleyeninin noktalarını içerir.

Bir topolojik model bir $\mathcal{M} = \langle W, R, V \rangle$ üçlüsüdür.

Teorem 4.3.1 (*Sağlamlık Teoremi*) $\vdash_{Int} \varphi$ ise o zaman φ , her $\mathcal{M} = \langle W, R, V \rangle$ topolojik modelinde doğrudur.

Kanıt Önce MP kuralının geçerliliği koruduğunu gösterelim: $V(\varphi) = X$ ve $V(\varphi \rightarrow \psi) = X$ ise $V(\psi) = X$ dir. Ama bu açıktır: $V(\varphi \rightarrow \psi) = I(X - V(\varphi)) \cup V(\psi) = I(X - X) \cup V(\psi) = I(\emptyset) \cup X = \emptyset \cup X = X$.

IPC nin aksiyomlarından sadece $\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)$ aksiyomunu değerlendirelim; kalan aksiyomlar benzer şekilde çalışılır. Göstermemiz gereken $V(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)) = X$ olduğudur. Öncelikle $V(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)) \subseteq X$ açıktır. Diğer kapsama için \rightarrow gerektirmesinin yorumunu ve I iç operatörünün monotonluğunu (yani $A \subseteq B$ ise $I(A) \subseteq I(B)$) kullanmak yeterlidir.

$$\begin{aligned} V(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)) &= I(X - V(\varphi)) \cup V(\psi \rightarrow \varphi) \\ &= I(X - V(\varphi)) \cup I(X - V(\psi)) \cup V(\varphi) \\ &\supseteq I(X - V(\varphi)) \cup V(\varphi) \\ &\supseteq X \end{aligned}$$

olup, $V(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)) = X$ dir ve $\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \varphi)$ aksiyomu bu semantik altında geçerlidir. \square

(Okur $(\varphi \rightarrow (\psi \rightarrow \chi)) \rightarrow ((\varphi \rightarrow \psi) \rightarrow (\varphi \rightarrow \chi))$ aksiyomunun geçerliliğini denetlemek isteyebilir!)

IPC nin topolojik semantiğe göre tamlığını ilk kez ifade eden ve kanıtlayan McKinsey ve Tarski [6] dir.

Teorem 4.3.2 (*Tamlık Teoremi*) Her $n \geq 1$ için $\vdash_{Int} \varphi$ ancak ve ancak standart topoloji \mathbb{R}^n üzerindeki her V değerlendirmesi için $V(\varphi) = \mathbb{R}^n$ dir. \square

Sonuç 4.3.3 Bu çalışmada sezgisel önermeler lojisi için bilinen Kripke, Heyting ve Topolojik semantikler ayrıntılı ele alınmış, anlaşılır örneklerle, bu semantiklere göre, IPC yi CP den ayırt eden özelliklere vurgu yapılmıştır. IPC için son zamanlarda çalışılan bir diğer semantik *komşuluk* (neighborhood) semantiğidir. Bu konuda [4, 7, 11] kaynaklarına bakılabilir.

Kaynaklar

- [1] Bezhnashvili, N. ve de Jong, D., **Intuitionistic Logic**, ILLC, Universiteit van Amsterdam, (2010).
- [2] Brown, C. E., Semantics of intuitionistic propositional logic, Heyting algebras and Kripke models, (2014).
- [3] Kato, T., Boolean algebra and Propositional Logic, June 23, (2015).
- [4] Kojima, K., Relational and neighborhood semantics for intuitionistic modal logic, **Reports on Mathematical Modal Logic**, 47, 87-113, (2012).
- [5] Kuznetsov, S., **Lecture Notes on Logic**, University of Pennsylvania, (2017).
- [6] McKinsey, J.C.C. ve Tarski, A., The algebra of topology, **Annals of**

- Mathematics**, 141-191, (1944).
- [7] Moniri, M. ve Maleki, F.S, Neighborhood semantics for basic and intuitionistic logic, **Logic and Logical Philosophy**, 24, 334-355, (2015).
 - [8] Palmgren, E., **Semantics of Intuitionistic Propositional Logic**, Lecture Notes for Applied Logic, Dept. of Math. Uppsala University, (2009).
 - [9] Troelstra, A.S. ve van Dalen, D., **Constructivism in Mathematics: An Introduction**, Volume 2, North-Holland, (1988).
 - [10] Van Dalen, D., **Logic and Structure**, Springer, (2012).
 - [11] Witczak, T., Intuitionistic modal logic based on neighborhood semantics without superset axiom, **arXiv:1707.03859v2[math.LO]**, (2017).

The special gaps of Arf numerical semigroups with small multiplicity

Meral SÜER^{1,*}, Burak Yasin YALÇIN²

¹ Batman University Faculty of Science and Letters, Department of Mathematics, Batman

² Batman University Institute of Science, Department of Mathematics, Batman

Geliş Tarihi (Received Date): 02.08.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 06.10.2018

Abstract

In this study, we deal with the concept of special gap of a numerical semigroup which is used to find the set of all numerical semigroups containing a given numerical semigroup. We will find the specific gaps of Arf numerical semigroups with small multiplicity. We also find all Arf numerical semigroups containing a given Arf numerical semigroup with small multiplicity.

Keywords: Numerical semigroups, Arf numerical semigroup, special gaps.

Küçük katlılıklı Arf sayısal yarıgrupların özel boşlukları

Özet

Bu çalışmada, verilen bir sayısal yarıgrubu kapsayan tüm sayısal yarıgrupların bulunması probleminde kullanılan bir sayısal yarı grubun özel boşlukları kavramı ile ilgileniyoruz. Küçük katlılıklı Arf sayısal yarıgruplarının özel boşluklarını bulacağız. Verilen küçük katlılıklı Arf sayısal yarıgrubu kapsayan tüm Arf sayısal yarıgruplarını bulacağız.

Anahtar Kelimeler: Sayısal yarıgrup, Arf sayısal yarıgrup, özel boşluklar.

* Meral SÜER, meral.suer@batman.edu.tr , <https://orcid.org/0000-0002-5512-4305>

Burak Yasin YALÇIN, burakyasin_yalcin@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0581-2836>

1. Introduction

The concepts and bases of this work are summarized as follows: A *numerical semigroup* is a subset of the set of nonnegative integers (denoted here by \mathbb{N}) closed under addition, containing the zero element and with finite complement in \mathbb{N} . Every numerical semigroup S is finitely generated, that is, $S = \langle u_1, u_2, \dots, u_p \rangle = u_1\mathbb{N} + u_2\mathbb{N} + \dots + u_p\mathbb{N}$, where u_1, u_2, \dots, u_p are positive integers such that $\gcd(u_1, u_2, \dots, u_p) = 1$ (see, for instance, [2, 3, 7]). The last condition is equivalent to saying that S has finite complement in \mathbb{N} (where \gcd is the abbreviation for the greatest common divisor).

The set $A = \{u_1, u_2, \dots, u_p\}$ is said to be the *minimal system of generators* for S if $S = \langle A \rangle$, but $S \neq \langle A \rangle \setminus \{u_i\}$ for any i . The cardinality of the minimal system of generators of S is known as the *embedding dimension* of S , and it is denoted by $e(S)$. The smallest positive element of S is the *multiplicity* of S , and it is denoted by $m(S)$. It is known that $e(S) \leq m(S)$. S is said to be a numerical semigroup of *maximal embedding dimension* if $e(S) = m(S)$.

The greatest integer not in S is known as the Frobenius number of S , though in the literature it is sometimes replaced by the *conductor* of S , which is the least integer x such that $x + n \in S$ for all $n \in \mathbb{N}$. The Frobenius number of S is denoted here by $F(S)$ and it is conductor of S minus one. The conductor of S is denoted by $C(S) = C$. If S is different from \mathbb{N} , it is common to denote the elements of S that are less than or equal to C by $s_0 = 0, s_1, \dots, s_{n-1}, s_n = C$ with $s_{i-1} < s_i$ for $1 \leq i \leq n = n(S)$, and write

$$S = \{s_0 = 0, s_1, \dots, s_{n-1}, s_n = C, \rightarrow\}$$

where " \rightarrow " means that every integer greater than C belongs to the set. The elements $s_0 = 0, s_1, \dots, s_{n-1}$ are called the *small elements* of S . Note that the first nonzero small element $s_1 = m(S)$ is the multiplicity of S and $n = n(S) = \#(S \cap \{0, 1, \dots, F(S)\})$ is the number of small elements of S (" $\#A$ " denotes the cardinality of the set A). Those positive integers which do not belong to S are called gaps of S . The set of all gaps of S is denoted by $H(S)$. And the number of gaps of S is called the genus of S and it is denoted by $g(S)$. The largest gap of S is the Frobenius number $F(S)$ of S if S is different from \mathbb{N} .

If S is a numerical semigroup and $a \in S \setminus \{0\}$, the *Apery set of S with respect to a* is the set $Ap(S, a) = \{s \in S : s - a \notin S\}$. It is easy to see that $Ap(S, a) = \{w_0 = 0, w_1, \dots, w_{a-1}\}$, where w_i is the least element of S such that $w_i \equiv i \pmod{a}$. Moreover, $(Ap(S, a) \setminus \{0\}) \cup \{a\}$ generates S and $\max(Ap(S, m)) = F(S) + m$ for any $a \in S \setminus \{0\}$ [7]. Thus if S is a numerical semigroup with multiplicity m , then S is of *maximal embedding dimension* if only if $(Ap(S, m) \setminus \{0\}) \cup \{m\}$ is the minimal system of generators for S .

Let S is a numerical semigroup. If $x \notin S$ and $x+s \in S$ for all $s \in S \setminus \{0\}$, then the integer x is called a pseudo-Frobenius number of S . The set pseudo-Frobenius number of S is denoted by $PF(S)$. There is the relation $a \leq_s b$ if $b-a \in S$ on the set of integers. And this relation is an order relation. The set of pseudo-Frobenius number of the numerical semigroup S can also be obtained by this relation and Apéry set of the numerical semigroup S : $PF(S) = \{w-u : w \in \text{Maximals } \leq_s, Ap(S,u)\}$ [5].

2. Arf numerical semigroups

A numerical semigroup S is called *Arf* if $x+y-z \in S$ for all $x, y, z \in S$, where $x \geq y \geq z$. This definition was first given by C. Arf [1] in 1949, and therefore the condition in this definition is known as the *Arf condition*. If $x \geq y \geq z$ and $x \geq C(S)$ for all $x, y, z \in S$, then $x+y-z \in C(S)$ and thus $x+y-z \in S$. In order check whether a numerical semigroup is Arf or not, it is enough to check the Arf condition only for the small elements. There are many equivalent conditions to the Arf condition, one of which states that a numerical semigroup is Arf if and only if $2x-y \in S$ for all $x, y \in S$, where $x \geq y$ [4].

Any Arf numerical semigroup is of maximal embedding dimension. Thus, if S is an Arf numerical semigroup with multiplicity m , then S is minimally generated by $(Ap(S,m) \setminus \{0\}) \cup \{m\}$. The largest element of the set $Ap(S,m)$ is $C(S) + m - 1$.

The only numerical semigroup with multiplicity one is \mathbb{N} , which is trivially Arf.

Every numerical semigroup with multiplicity 2 is an Arf numerical semigroup and if S is a numerical semigroup with conductor $C(S) = C$, then $S = \langle 2, C+1 \rangle$. The following Propositions of Garcia-Sanchez, Heredia, Karakaş and Rosales [4] will be crucial for this study.

2.1 Proposition [[4], Proposition 17] Let C be an integer such that $C \geq 3$ and $C \not\equiv 1 \pmod{3}$. Then there is exactly one Arf numerical semigroup S with multiplicity 3 and conductor C given by

- i. $S = \langle 3, C+1, C+2 \rangle$ if $C \equiv 0 \pmod{3}$,
- ii. $S = \langle 3, C, C+2 \rangle$ if $C \equiv 2 \pmod{3}$.

2.2 Proposition [[4], Proposition 18] Let S be an Arf numerical semigroup with multiplicity 4 and conductor C .

- i. if $C \equiv 0 \pmod{4}$, then $S = \langle 4, 4k+2, C+1, C+3 \rangle$ for some $1 \leq k \leq \frac{C}{4}$,
- ii. if $C \equiv 2 \pmod{4}$, then $S = \langle 4, 4k+2, C+1, C+3 \rangle$ for some $1 \leq k \leq \frac{C-2}{4}$,
- iii. if $C \equiv 3 \pmod{4}$, then $S = \langle 4, C, C+2, C+3 \rangle$.

2.3 Proposition [[4], Proposition 20] Let S be an Arf numerical semigroup with multiplicity 5 and conductor C .

- i. If $C \equiv 0 \pmod{5}$, then S is equal to one of
 - a) $S = \langle 5, C-2, C+1, C+2, C+4 \rangle$,
 - b) $S = \langle 5, C+1, C+2, C+3, C+4 \rangle$.
- ii. If $C \equiv 2 \pmod{5}$, then $S = \langle 5, C, C+1, C+2, C+4 \rangle$,
- iii. If $C \equiv 3 \pmod{5}$, then $S = \langle 5, C, C+1, C+3, C+4 \rangle$,
- iv. If $C \equiv 4 \pmod{5}$, then S is equal to one of
 - a) $S = \langle 5, C-2, C, C+2, C+4 \rangle$
 - b) $S = \langle 5, C, C+2, C+3, C+4 \rangle$.

2.4 Proposition [[4], Proposition 22] Let S be an Arf numerical semigroup with multiplicity 6 and conductor C . We get

- i. If $C \equiv 0 \pmod{6}$, then S is equal to one of
 - a) $\langle 6, C+1, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$,
 - b) $\langle 6, 6t+2, 6t+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$,
 - c) $\langle 6, 6t+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$,
 - d) $\langle 6, 6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$,
 for some $1 \leq t \leq \frac{C}{6} - 1$.
- ii. If $C \equiv 2 \pmod{6}$, then S is equal to one of
 - a) $\langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$,
 - b) $\langle 6, 6v+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$,
 - c) $\langle 6, 6v+4, 6v+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$,
 for some $1 \leq u \leq \frac{C-2}{6}$ and $1 \leq v \leq \frac{C-2}{6} - 1$.
- iii. If $C \equiv 3 \pmod{6}$, then

$$\langle 6, 6u+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle,$$
 for some $1 \leq u \leq \frac{C-3}{6}$.
- iv. If $C \equiv 4 \pmod{6}$, then S is equal to one of
 - a) $\langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$,
 - b) $\langle 6, 6u+4, 6u+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$,
 for some $1 \leq u \leq \frac{C-4}{6}$.
- v. If $C \equiv 5 \pmod{6}$, then
 - a) $\langle 6, C, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$,
 - b) $\langle 6, 6u+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$,

for some $1 \leq u \leq \frac{C-5}{6}$.

3. The special gaps of Arf numerical semigroups

We describe the concept of special gap used to find all numerical semigroups that contain a given numerical semigroup. Let S be a numerical semigroup. The set special gaps of S denoted by $SH(S) = \{x \in PF(S) : 2x \in S\}$. It is clearly that $SH(S) \subset H(S)$. And if $x \in SH(S)$, then $\{x\} \cup S$ is again a numerical semigroup [6]. Previous studies have shown that $\{C-1\} \cup S$ is an Arf semigroup for all Arf semigroup with conductor C [4]. This study, we will find special gaps of some Arf numerical semigroups, and we will determine which $\{x\} \cup S$ semigroup is Arf and in what form they are.

3.1 Lemma If S is an Arf numerical semigroup with multiplicity $m > 1$, then

- i. $Maximals \leq_s Ap(S, m) = Ap(S, m) \setminus \{0\}$,
- ii. $PF(S) = \{w - m : w \in Ap(S, m) \setminus \{0\}\}$.

3.2 Remark It is clearly that if $S = \langle 2, C+1 \rangle$ is the Arf numerical semigroup with conductor $C(S) = C$ and multiplicity 2, then $SH(S) = \{C-1\}$ and $\{C-1\} \cup S = \langle 2, C-1 \rangle$. This numerical semigroup obtained is again an Arf semigroup with multiplicity 2.

3.3 Theorem Let S be a numerical semigroup, as in 2.1 Proposition.

- i. If $C \equiv 0 \pmod{3}$ and $S = \langle 3, C+1, C+2 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{C-1\} & \text{for } C=3 \\ \{C-2, C-1\} & \text{for } C>3 \end{cases} = \begin{cases} \{2\} & \text{for } C=3 \\ \{C-2, C-1\} & \text{for } C>3 \end{cases}$$

- ii. If $C \equiv 2 \pmod{3}$ and $S = \langle 3, C, C+2 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{C-1\} & \text{for } C=5 \\ \{C-3, C-1\} & \text{for } C>5 \end{cases} = \begin{cases} \{4\} & \text{for } C=5 \\ \{C-3, C-1\} & \text{for } C>5 \end{cases}$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.1 Proposition are Arf numerical semigroups.

- i. If $C \equiv 0 \pmod{3}$ and $S = \langle 3, C+1, C+2 \rangle$ and $C > 3$, then $Ap(S, 3) = \{0, C+1, C+2\}$ by 2.1 Proposition. Therefore $PF(S) = \{C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. And

$$\begin{aligned} C &\geq 6 \\ 2C &\geq C+6 \\ 2(C-2) &\geq C+2 \\ 2(C-1) &\geq C+4 \\ 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-2, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus $SH(S) = \{C-1, C-2\}$. Moreover, for $C=3$ we have $S = \langle 3, 4, 5 \rangle$ and $SH(S) = \{2\}$ by the definition. Hence

$$SH(S) = \begin{cases} \{2\} & \text{for } C=3 \\ \{C-2, C-1\} & \text{for } C>3. \end{cases}$$

ii. If $C \equiv 0 \pmod{3}$ and $S = \langle 3, C, C+2 \rangle$, then for $C>5$ we get $Ap(S, 3) = \{0, C, C+2\}$. Therefore $PF(S) = \{C-1, C-3\}$ by 3.1 Lemma. And

$$\begin{aligned} C &\geq 8 \\ 2C &\geq C+8 \\ 2(C-3) &\geq C+2 \\ 2(C-1) &\geq C+6 \\ 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus $SH(S) = \{C-3, C-1\}$. Moreover, for $C=5$ we have $S = \langle 3, 5, 7 \rangle$ and $SH(S) = \{4\}$ by the definition. Hence

$$SH(S) = \begin{cases} \{4\} & \text{for } C=5 \\ \{C-3, C-1\} & \text{for } C>5. \end{cases}$$

3.4 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.1 Proposition.

- i. If $C \equiv 0 \pmod{3}$ and $S = \langle 3, C+1, C+2 \rangle$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 3, C-1, C+1 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[ii] for $C>3$. Specially, for $C=3$, $\{2\} \cup S = \langle 2, 3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup with multiplicity two.
- ii. If $C \equiv 2 \pmod{3}$ and $S = \langle 3, C, C+2 \rangle$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 3, C-1, C \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[i].

3.5 Theorem Let S be a numerical semigroup, as in 2.2 Proposition.

- i. If $S = \langle 4, 4k+2, C+1, C+3 \rangle$ when $C \equiv 0 \pmod{4}$ for some $1 \leq k \leq \frac{C}{4}$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{4k-2, C-1\} & \text{for } C=4 \\ \{4k-2, C-3, C-1\} & \text{for } C>4 \end{cases} = \begin{cases} \{2, 3\} & \text{for } C=4 \\ \{4k-2, C-3, C-1\} & \text{for } C>4 \end{cases}$$

- ii. If $S = \langle 4, 4k+2, C+1, C+3 \rangle$ when $C \equiv 2 \pmod{4}$ for some $1 \leq k \leq \frac{C-2}{4}$, then

$$SH(S) = \{4k-2, C-3, C-1\}.$$

- iii. If $S = \langle 4, C, C+2, C+3 \rangle$ and $C \equiv 3 \pmod{4}$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{C-2, C-1\} & \text{for } C=7 \\ \{C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C>7 \end{cases} = \begin{cases} \{5, 6\} & \text{for } C=7 \\ \{C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C>7 \end{cases}$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.2 Proposition are Arf numerical semigroups.

- i. If $S = \langle 4, 4k + 2, C + 1, C + 3 \rangle$ when $C \equiv 0 \pmod{4}$ for some $1 \leq k \leq \frac{C}{4}$, then $Ap(S, 4) = \{0, 4k + 2, C + 1, C + 3\}$ by 2.2 Proposition. From 3.1 Lemma, $PF(S) = \{4k - 2, C - 3, C - 1\}$. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 4 \\ 2C &\geq C + 4 \\ 2(C - 1) &\geq C + 5 \\ 2(C - 1) &\in S \\ C - 1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

And if $C = 4$, then $C - 3 = 1$ and $2 \cdot 1 = 2 \notin S$ and $2 \notin SH(S)$. But if $C > 4$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 8 \\ 2C &\geq C + 8 \\ 2(C - 3) &\geq C + 2 \\ 2(C - 3) &\in S \\ C - 3 &\in SH(S) \end{aligned}$$

and since $2(4k - 2) = 4(2k - 1) \in S$, $4(2k - 1) \in SH(S)$. Thus

$$SH(S) = \begin{cases} \{2, 3\} & \text{for } C = 4 \\ \{4k - 2, C - 3, C - 1\} & \text{for } C > 4 \end{cases}$$

- ii. If $S = \langle 4, 4k + 2, C + 1, C + 3 \rangle$ when $C \equiv 2 \pmod{4}$ for some $1 \leq k \leq \frac{C - 2}{4}$, then $Ap(S, 4) = \{0, 4k + 2, C + 1, C + 3\}$ by 2.2 Proposition. Thus $PF(S) = \{4k - 2, C - 3, C - 1\}$ by Lemma 3.1. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 6 \\ 2C &\geq C + 6 \\ 2(C - 3) &\geq C \\ 2(C - 1) &\geq C + 4 \\ 2(C - 3), 2(C - 1) &\in S \\ C - 3, C - 1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

and since $2(4k - 2) = 4(2k - 1) \in S$, $4(2k - 1) \in SH(S)$. Thus

$$SH(S) = \{4k - 2, C - 3, C - 1\}$$

- iii. If $S = \langle 4, C, C + 2, C + 3 \rangle$ and $C \equiv 3 \pmod{4}$, then $Ap(S, 4) = \{0, C, C + 2, C + 3\}$ by 2.2 Proposition. Thus $PF(S) = \{C - 4, C - 2, C - 1\}$ by Lemma 3.1. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 7 \\ 2C &\geq C + 7 \\ 2(C - 1) &\geq C + 5 \\ 2(C - 2) &\geq C + 3 \\ 2(C - 1), 2(C - 2) &\in S \\ C - 2, C - 1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C = 7$, then $C - 4 = 3$ and $2 \cdot 3 = 6 \notin S$ and $6 \notin SH(S)$. But if $C > 7$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 11 \\ 2C &\geq C+11 \\ 2(C-4) &\geq C+3 \\ 2(C-4) &\in S \\ C-4 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus

$$SH(S) = \begin{cases} \{5, 6\} & \text{for } C = 7 \\ \{C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C > 7. \end{cases}$$

3.6 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.2 Proposition

- i. If $S = \langle 4, 4k+2, C+1, C+3 \rangle$ and $C \equiv 0 \pmod{4}$ for some $1 \leq k \leq \frac{C}{4}$, then

$(4k-2) \cup S$ and $(C-1) \cup S$ are Arf numerical semigroups. So

$$(4k-2) \cup S = \begin{cases} \langle 2, C+1 \rangle & \text{for } k=1 \\ \langle 4, 4k-2, C+1, C+3 \rangle & \text{for } k > 1 \end{cases}$$

is an Arf numerical semigroups as with multiplicity 2 or as in 2.2 Proposition[i]

$$(C-1) \cup S = \begin{cases} \langle 4, 4k+2, C-1, C+1 \rangle & \text{for } k \neq \frac{C}{4} \\ \langle 4, C-1, C+1, C+2 \rangle & \text{for } k = \frac{C}{4} \end{cases}$$

is an Arf numerical semigroups as in 2.2 Proposition[ii] or in 2.2 Proposition[iii]. Specially, if $C = 4$, then

$(C-1) \cup S = \langle 4, 4k+2, C-1, C+1 \rangle = \langle 3, 4, 5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[i].

- ii. If $S = \langle 4, 4k+2, C+1, C+3 \rangle$ and $C \equiv 2 \pmod{4}$ for some $1 \leq k \leq \frac{C-2}{4}$, then

$(4k-2) \cup S$ and $(C-1) \cup S$ are Arf numerical semigroups. Thus,

$$(4k-2) \cup S = \begin{cases} \langle 2, C+1 \rangle & \text{for } k=1 \\ \langle 4, 4k-2, C+1, C+3 \rangle & \text{for } k \neq 1 \end{cases}$$

is an Arf numerical semigroups with multiplicity 2 or as in 2.2 Proposition[ii]. And $(C-1) \cup S = \langle 4, 4k+2, C-1, C+1 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.2 Proposition[i].

- iii. If $S = \langle 4, C, C+2, C+3 \rangle$ and $C \equiv 3 \pmod{4}$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 4, C-1, C, C+2 \rangle$ is an Arf numerical semigroups as in 2.2 Proposition[ii].

3.7 Theorem Let S be a numerical semigroup, as in 2.3 Proposition.

- i. If $C \equiv 0 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C-2, C+1, C+2, C+4 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{6, 7, 9\} & \text{for } C = 10 \\ \{C-7, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C > 10 \end{cases}$$

ii. If $C \equiv 0(\text{mod } 5)$ and $S = \langle 5, C+1, C+2, C+3, C+4 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{3, 4\} & \text{for } C = 5 \\ \{C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C > 5 \end{cases}$$

iii. If $C \equiv 2(\text{mod } 5)$ and $S = \langle 5, C, C+1, C+2, C+4 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{4, 6\} & \text{for } C = 7 \\ \{C-5, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C > 7 \end{cases}$$

iv. If $C \equiv 3(\text{mod } 5)$ and $S = \langle 5, C, C+1, C+3, C+4 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{4, 6, 7\} & \text{for } C = 8 \\ \{C-5, C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C > 8 \end{cases}$$

v. If $C \equiv 4(\text{mod } 5)$ and $S = \langle 5, C-2, C, C+2, C+4 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{6, 8\} & \text{for } C = 9 \\ \{C-7, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } C > 9 \end{cases}$$

vi. If $C \equiv 4(\text{mod } 5)$ and $S = \langle 5, C, C+2, C+3, C+4 \rangle$, then

$$SH(S) = SH(S) = \begin{cases} \{6, 7, 8\} & \text{for } C = 9 \\ \{C-5, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C > 9 \end{cases}$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.3 Proposition are Arf numerical semigroups.

i. If $S = \langle 5, C-2, C+1, C+2, C+4 \rangle$ when $C \equiv 0(\text{mod } 5)$, then $Ap(S, 5) = \{0, C-2, C+1, C+2, C+4\}$ by 2.3 Proposition. From 3.1 Lemma, $PF(S) = \{C-7, C-4, C-3, C-1\}$. We get

$$\begin{aligned} C &\geq 10 \\ 2C &\geq C+10 \\ 2(C-4) &\geq C+2 \\ 2(C-3) &\geq C+4 \\ 2(C-1) &\geq C+8 \\ 2(C-4), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-4, C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C = 10$, then $C-7 = 3$ and $2 \cdot 3 = 6 \notin S$ and $6 \notin SH(S)$. But if $C > 10$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 15 \\ 2C &\geq C+15 \\ 2(C-7) &\geq C+1 \\ 2(C-7) &\in S \\ C-7 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{6, 7, 9\} & \text{for } C = 10 \\ \{C-7, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C > 10 \end{cases}$$

ii. If $S = \langle 5, C+1, C+2, C+3, C+4 \rangle$ and $C \equiv 0(\text{mod } 5)$, then $Ap(S, 5) = \{0, C+1, C+2, C+3, C+4\}$ by 2.3 Proposition. Thus $PF(S) = \{C-4, C-3, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence

we get

$$\begin{aligned} C &\geq 5 \\ 2C &\geq C+5 \\ 2(C-2) &\geq C+1 \\ 2(C-1) &\geq C+3 \\ 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-2, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C=5$, then $C-4=1$ and $C-3=2$. We have $2 \cdot 1=2 \notin S$ and $2 \cdot 2=4 \notin S$. Hence $1, 2 \notin SH(S)$. But if $C > 5$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 10 \\ 2C &\geq C+10 \\ 2(C-4) &\geq C+2 \\ 2(C-3) &\geq C+4 \\ 2(C-4), 2(C-3) &\in S \\ C-4, C-3 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{3, 4\} & \text{for } C=5 \\ \{C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C>5. \end{cases}$$

- iii. If $C \equiv 2 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C, C+1, C+2, C+4 \rangle$, then $Ap(S, 5) = \{0, C, C+1, C+2, C+4\}$ by 2.3 Proposition. Hence $PF(S) = \{C-5, C-4, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 7 \\ 2C &\geq C+7 \\ 2(C-3) &\geq C+1 \\ 2(C-1) &\geq C+5 \\ 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C=7$, then $C-5=2$ and $C-4=3$. We have $2 \cdot 2=4 \notin S$ and $2 \cdot 3=6 \notin S$. Hence $2, 3 \notin SH(S)$. But if $C > 7$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 12 \\ 2C &\geq C+12 \\ 2(C-5) &\geq C+2 \\ 2(C-4) &\geq C+4 \\ 2(C-5), 2(C-4) &\in S \\ C-5, C-4 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{4, 6\} & \text{for } C=7 \\ \{C-5, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C>7. \end{cases}$$

- iv. If $C \equiv 3 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C, C+1, C+3, C+4 \rangle$, then $Ap(S, 5) = \{0, C, C+1, C+3, C+4\}$ by 2.3 Proposition. Thus $PF(S) = \{C-5, C-4, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 8 \\ 2C &\geq C+8 \\ 2(C-4) &\geq C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2(C-2) &\geq C+4 \\ 2(C-1) &\geq C+6 \\ 2(C-4), 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-4, C-2, C-1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

And if $C = 8$, then $C-5 = 3$ and $2 \cdot 3 = 6 \notin S$ and $3 \notin SH(S)$. But if $C > 8$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 13 \\ 2C &\geq C+13 \\ 2(C-5) &\geq C+3 \\ 2(C-5) &\in S \\ C-5 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{4, 6, 7\} & \text{for } C = 8 \\ \{C-5, C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C > 8 \end{cases}$$

- v. If $C \equiv 4 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C-2, C, C+2, C+4 \rangle$, then
 $Ap(S, 5) = \{0, C-2, C, C+2, C+4\}$ by 2.3 Proposition. Thus
 $PF(S) = \{C-7, C-5, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 9 \\ 2C &\geq C+9 \\ 2(C-3) &\geq C+3 \\ 2(C-1) &\geq C+7 \\ 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C = 9$, then $C-7 = 2$ and $C-5 = 4$. We have $2 \cdot 2 = 4 \notin S$ and $2 \cdot 4 = 8 \notin S$. Hence $2, 4 \notin SH(S)$. But if $C > 9$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 14 \\ 2C &\geq C+14 \\ 2(C-7) &\geq C \\ 2(C-5) &\geq C+4 \\ 2(C-7), 2(C-5) &\in S \\ C-7, C-5 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{6, 8\} & \text{for } C = 9 \\ \{C-7, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } C > 9 \end{cases}$$

- vi. If $C \equiv 4 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C, C+2, C+3, C+4 \rangle$, then
 $Ap(S, 5) = \{0, C, C+2, C+3, C+4\}$ by 2.3 Proposition. Thus
 $PF(S) = \{C-5, C-3, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 9 \\ 2C &\geq C+9 \\ 2(C-3) &\geq C+3 \\ 2(C-2) &\geq C+5 \\ 2(C-1) &\geq C+7 \\ 2(C-3), 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-3, C-2, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C = 9$, then $C - 5 = 4$ and $2 \cdot 4 = 8 \notin S$ and $4 \notin SH(S)$. But if $C > 9$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 14 \\ 2C &\geq C + 14 \\ 2(C - 5) &\geq C + 4 \\ 2(C - 5) &\in S \\ C - 5 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{6, 7, 8\} & \text{for } C = 9 \\ \{C - 5, C - 3, C - 2, C - 1\} & \text{for } C > 9 \end{cases}$$

3.8 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.3 Proposition.

- i. If $C \equiv 0 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C - 2, C + 1, C + 2, C + 4 \rangle$, then $\{C - 1\} \cup S = \langle 5, C - 2, C - 1, C + 1, C + 2 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.3 Proposition[iii].
- ii. If $C \equiv 0 \pmod{5}$ and $C > 5$ and $S = \langle 5, C + 1, C + 2, C + 3, C + 4 \rangle$, then $\{C - 2\} \cup S = \langle 5, C - 2, C + 1, C + 2, C + 4 \rangle$ and $\{C - 1\} \cup S = \langle 5, C - 1, C + 1, C + 2, C + 3 \rangle$ are Arf numerical semigroups. However, if $C = 5$, then $\{C - 2\} \cup S$ and $\{C - 1\} \cup S$ are as in 2.1 Proposition[ii] and 2.2 Proposition[i], respectively. If $C > 5$, then $\{C - 2\} \cup S$ and $\{C - 1\} \cup S$ are as in 2.3 Proposition[i-a] and 2.3 Proposition[iv-b], respectively.
- iii. If $C \equiv 2 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C, C + 1, C + 2, C + 4 \rangle$, then $\{C - 1\} \cup S = \langle 5, C - 1, C, C + 1, C + 2 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.3 Proposition [i-b].
- iv. If $C \equiv 3 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C, C + 1, C + 3, C + 4 \rangle$, then $\{C - 1\} \cup S = \langle 5, C - 1, C, C + 1, C + 3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.3 Proposition[ii].
- v. If $C \equiv 4 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C - 2, C, C + 2, C + 4 \rangle$, then $\{C - 1\} \cup S = \langle 5, C - 2, C - 1, C, C + 2 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.3 Proposition [ii].
- vi. If $C \equiv 4 \pmod{5}$ and $S = \langle 5, C, C + 2, C + 3, C + 4 \rangle$, then $\{C - 2\} \cup S = \langle 5, C - 2, C, C + 2, C + 3 \rangle$ and $\{C - 1\} \cup S = \langle 5, C - 1, C, C + 2, C + 3 \rangle$ are Arf numerical semigroups as in 2.3 Proposition [iv-a] and 2.3 Proposition[iii], respectively.

3.9 Theorem Let S be a numerical semigroup as in 2.4 Proposition[i]. For some $1 \leq t \leq \frac{C}{6} - 1$ and $C \equiv 0 \pmod{6}$.

- i. If $S = \langle 6, C + 1, C + 2, C + 3, C + 4, C + 5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{3, 4, 5\} & \text{for } C = 6 \\ \{C - 5, C - 4, C - 3, C - 2, C - 1\} & \text{for } C > 6 \end{cases}$$

- ii. If $S = \langle 6, 6t + 2, 6t + 4, C + 1, C + 3, C + 5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{4, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } t=1 \\ \{6t-4, 6t-2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } t > 1 \end{cases}$$

iii. If $S = \langle 6, 6t+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$, then
 $SH(S) = \{6t-3, C-5, C-4, C-2, C-1\}$

iv. If $S = \langle 6, 6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then
 $SH(S) = \begin{cases} \{8, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } t=1 \\ \{6t-2, 6t+2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } t > 1 \end{cases}$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.4 Proposition are Arf numerical semigroups.

i. If $C \equiv 0 \pmod{6}$ and $S = \langle 6, C+1, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$, then $Ap(S, 6) = \{0, C+1, C+2, C+3, C+4, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{C-5, C-4, C-3, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 6 \\ 2C &\geq C+6 \\ 2(C-3) &\geq C \\ 2(C-2) &\geq C+2 \\ 2(C-1) &\geq C+4 \\ 2(C-3), 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-3, C-2, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

And if $C = 6$, then $C-5 = 1$ and $C-4 = 2$. We have $2 \cdot 1 = 2 \notin S$ and $2 \cdot 2 = 4 \notin S$. Hence $1, 2 \notin SH(S)$. But if $C > 6$, then

$$\begin{aligned} C &\geq 12 \\ 2C &\geq C+12 \\ 2(C-5) &\geq C+2 \\ 2(C-4) &\geq C+4 \\ 2(C-5), 2(C-4) &\in S \\ C-5, C-4 &\in SH(S). \end{aligned}$$

Thus,

$$SH(S) = \begin{cases} \{3, 4, 5\} & \text{for } C = 6 \\ \{C-5, C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C > 6 \end{cases}$$

ii. If $C \equiv 0 \pmod{6}$ and $S = \langle 6, 6t+2, 6t+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $Ap(S, 6) = \{0, 6t+2, 6t+4, C+1, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{6t-4, 6t-2, C-5, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get if $C > 6$ and $t = 1$, then $6t-4 = 2$ and $2 \cdot 2 = 4 \notin S$ and $6t-4 = 2 \notin SH(S)$. If $C > 6$ and $t > 1$, then $6t-4 > 2$ and $2(6t-4) = 6(2t-2) + 4 = 6k + 4 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, k = 2t-2)$ and $6t-4 \in SH(S)$. Similarly $2(6t-2) = 6(2t-1) + 2 = 6m + 2 \in S (\exists m \in \mathbb{N}, m = 2t-1)$ and $6t-2 \in SH(S)$. Moreover,

$$\begin{aligned} C &\geq 12 \\ 2C &\geq C+12 \\ 2(C-5) &\geq C+2 \\ 2(C-3) &\geq C+6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2(C-1) &\geq C+10 \\ 2(C-5), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-5, C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

$$\text{Thus } SH(S) = \begin{cases} \{4, C-5, C-3, C-1\} & t=1 \\ \{6t-4, 6t-2, C-5, C-3, C-1\} & t>1 \end{cases}$$

- iii. If $S = \langle 6, 6t+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$ when $C \equiv 0 \pmod{6}$ and, then $Ap(S, 6) = \{0, 6t+3, C+1, C+2, C+4, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{6t-3, C-5, C-4, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get that if $t \geq 1$, then $6t-3 \geq 3$ and $2 \cdot (6t-3) = 6 \cdot (2t-1) = 6k \in S (\exists k \in \mathbb{N}, k = 2t-1)$ and $6t-3 \in SH(S)$. Also

$$\begin{aligned} C &\geq 12 \\ 2C &\geq C+12 \\ 2(C-5) &\geq C+2 \\ 2(C-4) &\geq C+4 \\ 2(C-2) &\geq C+8 \\ 2(C-1) &\geq C+10 \\ 2(C-5), 2(C-4), 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-5, C-4, C-2, C-1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

$$\text{Thus } SH(S) = \{6t-3, C-5, C-4, C-2, C-1\}.$$

- iv. If $C \equiv 0 \pmod{6}$ and $S = \langle 6, 6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $Ap(S, 6) = \{0, 6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5\}$. Since $6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5$ are also in minimal system of generators of S , $6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5 \in \text{Maximals}_{\leq} Ap(S, 6)$. Thus $PF(S) = \{6t-2, 6t+2, C-5, C-3, C-1\}$. Hence we get that if $t=1$, then $6t-2=4$ and $6t+2=8$. So $2 \cdot 4 = 8 \notin S$ and $2 \cdot 8 = 16 \in S$. We have that $4 \notin SH(S)$ and $8 \in SH(S)$. If $t > 1$, then $6t-2 > 4$ and $2(6t-2) = 6(2t-2) + 8 = 6k + 8 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, k = 2t-2)$ and $6t-2 \in SH(S)$. Similarly $2(6t+2) = 6(2t) + 4 = 6m + 4 \in S (\exists m \in \mathbb{N}, m = 2t)$ and $6t+2 \in SH(S)$. Also

$$\begin{aligned} C &\geq 12 \\ 2C &\geq C+12 \\ 2(C-5) &\geq C+2 \\ 2(C-3) &\geq C+6 \\ 2(C-1) &\geq C+10 \\ 2(C-5), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-5, C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

$$\text{Thus } SH(S) = \begin{cases} \{8 = 6t+2, C-5, C-3, C-1\} & t=1 \\ \{6t-2, 6t+2, C-5, C-3, C-1\} & t>1 \end{cases}$$

3.10 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[i]. For some $1 \leq t \leq \frac{C}{6} - 1$ and $C \equiv 0 \pmod{6}$.

- i. If $S = \langle 6, C+1, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$ and $C = 6$, then $\{3\} \cup S = \langle 3, 7, 8 \rangle$ and $\{4\} \cup S = \langle 4, 6, 7, 9 \rangle$ and $\{5\} \cup S = \langle 5, 6, 7, 8, 9 \rangle$ are Arf numerical semigroups as in 2.1 Proposition[i] and 2.2 Proposition[ii] and 2.3 Proposition[i-b].
 If $S = \langle 6, C+1, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$ and $C > 6$, then $\{C-3\} \cup S = \langle 6, C-3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$ and $\{C-2\} \cup S = \langle 6, C-2, C+1, C+2, C+3, C+5 \rangle$ and $\{C-1\} \cup S = \langle 6, C-1, C+1, C+2, C+3, C+4 \rangle$ are Arf numerical semigroups as in 2.4 Proposition[i-c] and 2.4 Proposition[i-d] and 2.4 Proposition[v-a], respectively.
- ii. If $S = \langle 6, 6t+2, 6t+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6t+2, 6t+4, C-1, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroups as in 2.4 Proposition[iv-a].
 If $t = 1$, then $\{4\} \cup S = \langle 4, 6, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroups as in 2.2 Proposition[i].
 If $t > 1$, then $\{6t-2\} \cup S = \langle 6, 6t-2, 6t+2, C+1, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroups as in 2.4 Proposition[i-d]
- iii. If $S = \langle 6, 6t+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$, then $\{6t-3\} \cup S = \begin{cases} \langle 3, C+1, C+2 \rangle & \text{for } t=1 \\ \langle 6, 6t-3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle & \text{for } t>1 \end{cases}$ is an Arf numerical semigroup. When $t = 1$, it is an Arf numerical semigroups as in Proposition 1[i]. When $t > 1$, it is an Arf numerical semigroups as in 2.4 Proposition[i-c]. $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6t+3, C-1, C+1, C+2, C+4 \rangle$ is an Arf numerical semigroups. 2.4 Proposition[v-b]
- iv. If $S = \langle 6, 6t+4, 6t+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6t+2\} \cup S = \langle 6, 6t+2, 6t+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$ and $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6t+4, 6t+8, C-1, C+1, C+3 \rangle$ are Arf numerical semigroups as in 2.4 Proposition[i-b] and Proposition1[iv-b], respectively.

3.11 Theorem Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[ii]. For some $1 \leq u \leq \frac{C-2}{6}$ and $1 \leq v \leq \frac{C-2}{6} - 1$ and $C \equiv 2 \pmod{6}$.

- i. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then
$$SH(S) = \begin{cases} \{6u-2=4, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u=1 \\ \{6u-4, 6u-2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u>1 \end{cases}$$
- ii. If $S = \langle 6, 6v+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$, then
$$SH(S) = \{6v-3, C-6, C-4, C-3, C-1\}$$
- iii. If $S = \langle 6, 6v+4, 6v+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then
$$SH(S) = \begin{cases} \{6v+2=8, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } v=1 \\ \{6v-2, 6v+2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } v>1 \end{cases}$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.4 Proposition are Arf numerical semigroups. For some $1 \leq u \leq \frac{C-2}{6}$ and $1 \leq v \leq \frac{C-2}{6} - 1$ and $C \equiv 2 \pmod{6}$.

- i. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$ when $C \equiv 2 \pmod{6}$ then $Ap(S, 6) = \{0, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{6u-4, 6u-2, C-5, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get that if $u=1$, then $2(6 \cdot 1 - 4) = 4 \notin S$ and $u \neq 1$, then $2(6u-4) = 6(2u-2) + 4 \in S$. Hence if $u \neq 1$, then $6u-4 \in SH(S)$. Similarly, $2(6u-2) = 6(2u-1) + 2 = 6k + 2 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, k = 2u-1)$ and $6u-2 \in SH(S)$. Moreover

$$\begin{aligned} C &\geq 8 \\ 2C &\geq C+8 \\ 2(C-5) &\geq C-2 \\ 2(C-3) &\geq C+2 \\ 2(C-1) &\geq C+6 \\ 2(C-5), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-5, C-3, C-1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

$$\text{Thus, } SH(S) = \begin{cases} \{6u-2=4, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u=1 \\ \{6u-4, 6u-2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u>1 \end{cases}$$

- ii. If $C \equiv 2 \pmod{6}$ and $S = \langle 6, 6v+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$, then $Ap(S, 6) = \{0, 6v+3, C, C+2, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{6v-3, C-6, C-4, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Since $2(6v-3) = 6(2v-1) = 6k \in S (\exists k \in \mathbb{N}, k = 2v-1)$, we get $6v-3 \in SH(S)$ and

$$\begin{aligned} C &\geq 14 \\ 2C &\geq C+14 \\ 2(C-6) &\geq C+2 \\ 2(C-4) &\geq C+6 \\ 2(C-3) &\geq C+8 \\ 2(C-1) &\geq C+12 \\ 2(C-6), 2(C-4), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-6, C-4, C-3, C-1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

$$\text{And } SH(S) = \{6v-3, C-6, C-4, C-3, C-1\}.$$

- iii. If $C \equiv 2 \pmod{6}$ and $S = \langle 6, 6v+4, 6v+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $Ap(S, 6) = \{0, 6v+4, 6v+8, C+1, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{6v-2, 6v+2, C-5, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get that if $v=1$, then $2(6 \cdot 1 - 2) = 8 \notin S$ and $v \neq 1$, then $2(6v-2) = 6(2v-1) + 2 = 6n + 2 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, n = 2v-1)$. Hence if $v \neq 1$, then $6v-2 \in SH(S)$. Similarly, $2(6v+2) = 6(2v) + 4 = 6m + 4 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, m = 2v)$ and $6v+2 \in SH(S)$. Moreover

$$\begin{aligned} C &\geq 14 \\ 2C &\geq C+14 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &2(C-5) \geq C+4 \\
 &2(C-3) \geq C+8 \\
 &2(C-1) \geq C+12 \\
 &2(C-5), 2(C-3), 2(C-1) \in S \\
 &C-5, C-3, C-1 \in SH(S)
 \end{aligned}$$

Thus $SH(S) = \begin{cases} \{6v+2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } v=1 \\ \{6v-2, 6v+2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } v>1 \end{cases}$

3.12 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[ii].

i. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6u-2\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf numerical semigroups and $\{C-5\} \cup S$ is an Arf numerical semigroup for $u = \frac{C-2}{6}$.

If $u=1$, then $\{6u-2\} \cup S = \{4\} \cup S = \langle 4, 6, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.2 Proposition[ii].

If $u \neq 1$, then $\{6u-2\} \cup S = \langle 6, 6u-2, 6u+2, C+1, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii-c].

If $u = \frac{C-2}{6}$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 6, C-1, C, C+1, C+2, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[i-a].

If $u \neq \frac{C-2}{6}$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C-1, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[i-b].

If $C=8$, then $\{C-5\} \cup S = \langle 3, 8, 10 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[ii].

If $C > 8$ and $u = \frac{C-2}{6}$, then

$\{C-5\} \cup S = \langle 6, 6u-3 = C-5, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii-b].

ii. If $S = \langle 6, 6v+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6v-3\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf numerical semigroups.

If $v=1$, then $\{6v-3\} \cup S = \{3\} \cup S = \langle 3, C, C+2 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[ii].

If $v \neq 1$, then $\{6v-3\} \cup S = \langle 6, 6v-3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii-b].

And $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6v+3, C-1, C, C+2, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[i-b].

iii. If $S = \langle 6, 6v+4, 6v+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6v+2\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf numerical semigroups. And

$\{6v+2\} \cup S = \langle 6, 6v+2, 6v+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii-a].

$\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6v+4, 6v+8, C-1, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[i- d]

3.13 Theorem Let S be a numerical semigroup as in 2.4 Proposition[iii]. For some $1 \leq u \leq \frac{C-3}{6}$ and $C \equiv 3(\text{mod } 6)$,

If $S = \langle 6, 6u+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{6u-3, C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C=9 \\ \{6u-3, C-5, C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C>9 \end{cases}$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.4 Proposition are Arf numerical semigroups.

If $S = \langle 6, 6u+3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$ when $C \equiv 3(\text{mod } 6)$ then $Ap(S, 6) = \{0, 6u+3, C+1, C+2, C+4, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus $PF(S) = \{6u-3, C-5, C-4, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Since $2(6u-3) = 6(2u-1) = 6t \in S (\exists k \in \mathbb{N}, t = 2u-1)$ we get $6u-3 \in SH(S)$. Moreover, if $C=9$, then $C-5=4$ and $2 \cdot 4=8 \notin S$ and $C-5=4 \notin SH(S)$. But if $C>9$, then

$$\begin{aligned} C &> 9 \\ 2C &> C+9 \\ 2(C-5) &> C-1 \\ 2(C-4) &> C+1 \\ 2(C-2) &> C+5 \\ 2(C-1) &> C+7 \\ 2(C-5), 2(C-4), 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-5, C-4, C-2, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

$$\text{Hence } SH(S) = \begin{cases} \{3, 5, 7, 8\} & \text{for } C=9 \\ \{6u-3, C-5, C-4, C-2, C-1\} & \text{for } C \neq 9 \end{cases}$$

3.14 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[iii]. Then $\{6u-3\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf numerical semigroups.

If $u=1$, then $\{6u-3=3\} \cup S = \langle 3, C+1, C+2 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[i]. If $u \neq 1$, then $\{6u-3\} \cup S = \langle 6, 6u-3, C+1, C+2, C+4, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[iii].

If $u = \frac{C-3}{6}$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 6, C-1, C, C+1, C+2, C+4 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii- a].

If $u \neq \frac{C-3}{6}$, then $\{C-1\} \cup S = S = \langle 6, 6u+3, C-1, C+1, C+2, C+4 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii- b].

3.15 Theorem Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[iv]. For some $1 \leq u \leq \frac{C-4}{6}$ and $C \equiv 4 \pmod{6}$.

i. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{6u-2=4, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u=1 \\ \{6u-4, 6u-2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u>1 \end{cases}$$

ii. If $S = \langle 6, 6u+4, 6u+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{6u+2=8, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u=1 \\ \{6u-2, 6u+2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u>1 \end{cases}.$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.4 Proposition are Arf numerical semigroups.

i. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then
 $Ap(S, 6) = \{0, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus
 $PF(S) = \{6u-4, 6u-2, C-5, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. If $u=1$, then
 $2(6u-4) = 2(6 \cdot 1 - 4) = 2 \cdot 2 = 4 \notin S$ and we get $2 \notin SH(S)$,
 $2(6u-2) = 2(6 \cdot 1 - 2) = 2 \cdot 4 = 8 \in S$ and $4 \in SH(S)$. If $u \neq 1$, then
 $2(6u-4) = 12u-8 = 6(2u-2) + 4 = 6s+4 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, s = 2u-2)$ and
 $2(6u-2) = 6(2u-1) + 2 = 6t+2 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, t = 2u-1)$ and
 $6u-4, 6u-2 \in SH(S)$. Moreover

$$\begin{aligned} C &\geq 10 \\ 2C &\geq C+10 \\ 2(C-5) &\geq C \\ 2(C-3) &\geq C+4 \\ 2(C-1) &\geq C+8 \\ 2(C-5), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-5, C-3, C-1 &\in SH(S). \end{aligned}$$

$$\text{Thus } SH(S) = \begin{cases} \{6u-2=4, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u=1 \\ \{6u-4, 6u-2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u>1 \end{cases}.$$

ii. If $S = \langle 6, 6u+4, 6u+8, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then
 $Ap(S, 6) = \{0, 6u+4, 6u+8, C+1, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus
 $PF(S) = \{6u-2, 6u+2, C-5, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. If $u=1$, then
 $2(6u-2) = 2(6 \cdot 1 - 2) = 2 \cdot 4 = 8 \notin S$ and $2(6u+2) = 2(6 \cdot 1 + 2) = 2 \cdot 8 = 16 \in S$.
 So $4 \notin SH(S)$ and $6u+2=8 \in SH(S)$. If $u \neq 1$, then
 $2(6u-2) = 12u-4 = 6(2u-1) + 2 = 6t-1 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, t = 2u-1)$ and
 $6u-2 \in SH(S)$, $2(6u+2) = 6(2u) + 4 = 6m+4 \in S (\exists k \in \mathbb{N}, m = 2u)$ and
 $6u+2 \in SH(S)$. Moreover

$$\begin{aligned} C &\geq 10 \\ 2C &\geq C+10 \\ 2(C-5) &\geq C \\ 2(C-3) &\geq C+4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 2(C-1) \geq C+8 \\
 & 2(C-5), 2(C-3), 2(C-1) \in S \\
 & C-5, C-3, C-1 \in SH(S) \\
 \text{Thus } SH(S) = & \begin{cases} \{6u+2=8, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u=1 \\ \{6u-2, 6u+2, C-5, C-3, C-1\} & \text{for } u>1 \end{cases}
 \end{aligned}$$

3.16 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[iv].

- i. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6u-2\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf numerical semigroups.

If $u=1$, then $\{6u-2\} \cup S = \{4\} \cup S = \langle 4, 6, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.2 Proposition[ii]. If $u \neq 1$, then $\{6u-2\} \cup S = \langle 6, 6u-2, 6u+2, C+1, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[iv- b].

And $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C-1, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii- a].

- ii. If $S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6u+2\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf numerical semigroups.

$\{6u+2\} \cup S = \langle 6, 6u+2, 6u+4, C+1, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[iv- a].

If $u = \frac{C-4}{6}$, then

$\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6u+3, 6u+4, 6u+8, C+1, C+3 \rangle = \langle 6, C-1, C, C+1, C+3, C+4 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[iii].

If $u \neq \frac{C-4}{6}$, then $\{C-1\} \cup S = \langle 6, 6u+4, 6u+8, C-1, C+1, C+3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[ii- c].

3.17 Theorem Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[v]. For some $1 \leq u \leq \frac{C-5}{6}$ and $C \equiv 5 \pmod{6}$.

- i. If $S = \langle 6, C, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C=11 \\ \{C-6, C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C>11 \end{cases}$$

- ii. If $S = \langle 6, 6u+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$, then

$$SH(S) = \begin{cases} \{6u-3, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C=11 \\ \{6u-3, C-6, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C>11 \end{cases}$$

Proof. We first note that all the semigroups in the 2.4 Proposition are Arf numerical semigroups.

- i. If $S = \langle 6, C, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$, then
 $Ap(S, 6) = \{0, C, C+2, C+3, C+4, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus
 $PF(S) = \{C-6, C-4, C-3, C-2, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get

$$\begin{aligned} C &\geq 11 \\ 2C &\geq C+11 \\ 2(C-4) &\geq C+3 \\ 2(C-3) &\geq C+5 \\ 2(C-2) &\geq C+7 \\ 2(C-1) &\geq C+9 \\ 2(C-4), 2(C-3), 2(C-2), 2(C-1) &\in S \\ C-4, C-3, C-2, C-1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

If $C = 11$, then $2 \cdot (C-6) = 2 \cdot 5 = 10 \notin S$ and $5 \notin SH(S)$. But, If $C > 11$, then
and $2C > C+11$ and $2(C-6) > C-1$. So $2(C-6) \in S$ and $(C-6) \in SH(S)$.

$$\text{So } SH(S) = \begin{cases} \{C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C = 11 \\ \{C-6, C-4, C-3, C-2, C-1\} & \text{for } C > 11 \end{cases}$$

- ii. If $C \equiv 5 \pmod{6}$ and $S = \langle 6, 6u+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$, then
 $Ap(S, 6) = \{0, 6u+3, C, C+2, C+3, C+5\}$ by 2.4 Proposition. Thus
 $PF(S) = \{6u-3, C-6, C-4, C-3, C-1\}$ by 3.1 Lemma. Hence we get, then
 $2 \cdot (6u-3) = 6(u-1) = 6n \in S (\exists k \in \mathbb{N}, n = u-1)$ and $6u-3 \in SH(S)$. Moreover

$$\begin{aligned} C &\geq 11 \\ 2C &\geq C+11 \\ 2(C-4) &\geq C+3 \\ 2(C-3) &\geq C+5 \\ 2(C-1) &\geq C+9 \\ 2(C-4), 2(C-3), 2(C-1) &\in S \\ C-4, C-3, C-1 &\in SH(S) \end{aligned}$$

If $C = 11$, then $2(C-6) = 2 \cdot 5 = 10 \notin S$ and $5 \notin SH(S)$. But, If $C > 11$, then
and $2C > C+11$ and $2(C-6) > C-1$. So $2(C-6) \in S$ and $(C-6) \in SH(S)$.

$$\text{So } SH(S) = \begin{cases} \{6u-3, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C = 11 \\ \{6u-3, C-6, C-4, C-3, C-1\} & \text{for } C > 11 \end{cases}$$

3.18 Corollary Let S be a numerical semigroup, as in 2.4 Proposition[v].

- i. If $S = \langle 6, C, C+2, C+3, C+4, C+5 \rangle$, then $\{C-2\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf
numerical semigroups.
 $\{C-2\} \cup S = \langle 6, C-2, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as
in 2.4 Proposition[v-b].
 $\{C-1\} \cup S = \langle 6, C-1, C, C+2, C+3, C+4 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as
in 2.4 Proposition[iv-b].
- ii. If $S = \langle 6, 6u+3, C, C+2, C+3, C+5 \rangle$, then $\{6u-3\} \cup S$ and $\{C-1\} \cup S$ are Arf
numerical semigroups.

If $u = 1$, then $\{6u - 3\} \cup S = \langle 3, C, C + 2 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.1 Proposition[ii].

If $u > 1$, then $\{6u - 3\} \cup S = \langle 6, 6u - 3, C, C + 2, C + 3, C + 5 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[v- b].

And $\{C - 1\} \cup S = \langle 6, 6u + 3, C - 1, C, C + 2, C + 3 \rangle$ is an Arf numerical semigroup as in 2.4 Proposition[iii].

3.19 Example 1. Let $S = \langle 5, 8, 9, 11, 12 \rangle$. S is an Arf numerical semigroup as in 2.3 Proposition(iii). For $\{7\} \cup S = \langle 5, 7, 8, 9, 11 \rangle$ is an Arf numerical semigroup containing S (the only one that differs in just one element). From $\{7\} \cup S = \langle 5, 7, 8, 9, 11 \rangle$ we obtain a new Arf semigroup which $\{6\} \cup (\{7\} \cup S) = \langle 5, 7, 8, 9, 11 \rangle$. By repeating this process we obtain all Arf semigroup containing $\langle 5, 8, 9, 11, 12 \rangle$, which we draw bellow as a graph in Fig. 1

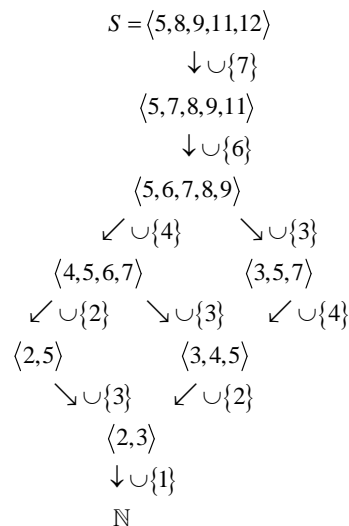


Figure1. Arf semigroup containing $\langle 5, 8, 9, 11, 12 \rangle$.

References

- [1] Arf, C., Une interpretation algebrique de la suite des orderes de multiplicité d'une branche algebrique, **Proc. London Math. Soc.**, 50(2), 256-287, (1949).
- [2] Barucci, V., Dobbs, D.E., Fontana, M., Maximality properties in numerical semigroups and applications to one-dimensional analytically irreducible local domain, **Memoirs of the Amer. Math. Soc.**, 598, 13-25, (1997).
- [3] Froberg, R., Gottlieb, C., Haggkvist, R., On numerical semigroups, **Semigroups Forum**, 35, 63-83, (1987).
- [4] Garcia-Sanchez, P.A., Heredia, B.A., Karakaş, H.İ., Rosales, J.C., Parametrizing Arf numerical semigroups, **J. Algebra Appl.**, 16(11), 31 pages, (2017).
- [5] Rosales, J.C., Branco, M.B., Numerical semigroups that can be expressed as an intersection of symmetric numerical semigroups, **J. Pure Appl. Algebra**, 171(2-3), 303-314, (2002).

- [6] Rosales, J.C., Garcia-Sanchez, P.A., Garcia-Garcia, J.I., Jimenez-Madrid. J. A., The over semigroups of a numerical semigroup, **Semigroup Forum**, 67, 145-158, (2003).
- [7] Rosales J.C., Garcia-Sanchez P.A., **Numerical semigroups**. Springer. New York, 181, (2009).

Genişletilmiş modüler grubun $\bar{H}_{3,3}$ alt grubu ve Fibonacci sayıları

Furkan BİROL^{1,*}, Özden KORUOĞLU², Bilal DEMİR²

¹Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Matematik Anabilim Dalı., Çağış kampüsü, Balıkesir.

²Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Matematik Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 23.05.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.09.2018

Özet

Bu çalışmada tam katsayılı otomorfizma ve anti-otomorfizmaların grubu olan genişletilmiş modüler grubun $\bar{H}_{3,3}$ alt grubunun elemanları ve Fibonacci sayıları arasındaki ilişki incelenecektir. $\bar{H}_{3,3}$ grubu, altı mertebeli iki dihedral grubun iki mertebeli devirli grup altında, birleştirilmiş serbest çarpımıdır. Başka bir ifadeyle bu grup üç mertebeli $X(z) = -1/(z-1)$, $Y(z) = -1/(z+1)$ şeklinde iki eleman ve iki mertebeli $R(z) = 1/\bar{z}$ bir yansıma dönüşümü tarafından üretilir. Böylece grubun her bir elemanı X , Y ve R nin kuvvetlerinin bir kombinasyonu olarak yazılabilir. Burada bu kombinasyonun içinde katsayıları Fibonacci sayıları olan bloklar elde edilecektir.

Anahtar kelimeler: Fibonacci sayıları, modüler grup, genişletilmiş genel Hecke grupları.

The subgroup $\bar{H}_{3,3}$ of extended modular group and Fibonacci numbers

Abstract

In this study, relationships between the elements of the group $\bar{H}_{3,3}$, subgroup of extended modular group that consists of automorphisms and anti-automorphisms with integer coefficients, and Fibonacci numbers are studied. The group $\bar{H}_{3,3}$ is isomorphic to amalgamated free product of two dihedral groups of order six with cyclic group of order two. In other words this group is generated by two elements $X(z) = -1/(z-1)$, $Y(z) = -1/(z+1)$ of order three and a two ordered reflection $R = 1/\bar{z}$. Hence every

* Furkan BİROL, furkanbirol1010@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3946-6185>

Özden KORUOĞLU, ozdenk@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9622-4847>

Bilal DEMİR, bdemir@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-6638-6909>

element of $\bar{H}_{3,3}$ can be written as a combination of powers of X, Y and R . Here, it is investigated the blocks in this combination whose coefficients are Fibonacci numbers.

Keywords: Fibonacci numbers, modular group, extended generalized Hecke groups.

1. Giriş

Fibonacci sayıları $F_0 = 0, F_1 = 1$ başlangıç koşulları ile birlikte $\forall n \geq 2$ için

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \quad (1)$$

indirgeme bağıntısı ile tanımlıdır. (1) bağıntısı çözülerek n . sıradaki Fibonacci sayısı;

$$F_n = \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)^n - \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2} \right)^n \right] \quad (2)$$

elde edilir. Buradaki $\frac{1+\sqrt{5}}{2}$ sayısı altın oran olarak adlandırılır. Ardışık iki Fibonacci sayısının oranından elde edilen dizinin limiti altın orandır. Fibonacci sayıları; doğada bir çok yerde karşılaşılması ve sayılar teorisinde ilginç özelliklere sahip olması sebebiyle çokça çalışılan bir konudur.

Fibonacci sayılarının tanımına benzer olarak Lucas ve Pell sayı dizileri de tanımlanmıştır Fibonacci dizisinin başlangıç koşulları $L_0 = 2$ ve $L_1 = 1$ şeklinde seçilerek yine aynı indirgeme bağıntısıyla Lucas sayıları oluşturulmuştur.. P_n ; n . Pell sayısını temsil etmek üzere $P_0 = 0$ ve $P_1 = 1$ başlangıç koşulları altında $P_n = 2P_{n-1} + P_{n-2}$ şeklindedir. Pell ve Lucas sayılarının tanımından Fibonacci sayıları ile ilişkili çeşitli eşitliklere ulaşılabilir.

Fibonacci sayılarının modüler grup elemanları ile de ilgisi vardır. Modüler grup karmaşık düzlemde a, b, c ve d birer tamsayı ve $ad - bc = 1$ olmak üzere $z \rightarrow \frac{az+b}{cz+d}$ eşleyen Möbius dönüşümlerinin grubudur. $\frac{az+b}{cz+d}$ şeklindeki bir dönüşümü $\pm \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ şeklinde bir matris ile temsil etmek mümkündür. Bu çalışmada, $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ matris temsilini göz önünde bulundurulacaktır. $T(z) = -\frac{1}{z}$ ve $U(z) = z + 1$ dönüşümleri modüler grubun üreteçleridir. Bu üreteçlerin matris temsilleri ise $T = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ve $U = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ şeklindedir. Burada $S = TU = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ alınarak; $S(z) = -\frac{1}{z+1}$ elde edilir. Böylelikle modüler grubun iki ve üç mertebeli devirli iki devirli grubun serbest çarpımı şeklinde;

$$\Gamma = \langle T, S: T^2, S^3 \rangle \cong \mathbb{Z}_2 * \mathbb{Z}_3 \quad (3)$$

grup sunuşu elde edilir. Modüler gruba yansıma dönüşümü olan $R(z) = \frac{1}{z}$ dönüşümünün eklenmesiyle;

$$\bar{\Gamma} = \langle T, S, R: T^2, S^3, R^2, (TR)^2, (SR)^2 \rangle \cong D_2 *_{\mathbb{Z}_2} D_3 \quad (4)$$

genişletilmiş modüler grup elde edilir. Modüler grup ve genişletilmiş modüler grubun alt gruplarının cebirsel yapısı ve çeşitli özellikleri [1,2,3,4,5,6] çalışmalarda incelenmiştir.

Lehner [7] nolu çalışmasında $X(z) = -\frac{1}{z-\lambda_p}$ ve $Y(z) = -\frac{1}{z+\lambda_q}$ olmak üzere;

$$H_{p,q} = \langle X, Y: X^p, Y^q \rangle \cong \mathbb{Z}_p * \mathbb{Z}_q \quad (5)$$

genel Hecke gruplarını tanıtmıştır. Burada $2 \leq p \leq q \leq \infty$, $p + q > 4$ olmak üzere $\lambda_p = 2 \cos\left(\frac{\pi}{p}\right)$, $\lambda_q = 2 \cos\left(\frac{\pi}{q}\right)$ şeklindedir. Genel Hecke gruplarında $p = 2$ ve $q = 3$ alınarak modüler grup elde edileceği görülebilir. Ayrıca [8] çalışmada genel Hecke gruplarına yansıma dönüşümü eklenerek;

$$\bar{H}_{p,q} = \langle X, Y, R: X^p, Y^q, R^2, (XR)^2, (YR)^2 \rangle \cong D_p *_{\mathbb{Z}_2} D_q \quad (6)$$

genişletilmiş genel Hecke grupları çalışılmıştır. Yine (6) ifadesinde $p = 2$ ve $q = 3$ alınarak genişletilmiş modüler grup elde edilir.

Bu çalışmada $p = q = 3$ halinde elde edilecek olan $\bar{H}_{3,3}$ grubunun elemanları ile Fibonacci sayıları arasındaki ilişki incelenecektir.

2. Yapılan çalışmalar

Literatürde Fibonacci sayıları ve bazı genellemeleri hakkında çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür. Örneğin; Horadam Fibonacci sayılarının başlangıç koşullarını p ve q keyfi tamsayılar olmak üzere $H_1 = p$, $H_2 = p + q$ şeklinde alarak bir genelleme elde etmiş ve çeşitli özelliklerini incelemiştir [9].

Miles [10] nolu çalışmasında girdileri ardışık Fibonacci sayıları olan 2×2 matrislerin bir dizisini oluşturmuş ve bu dizinin yeterince büyük terimlerinin kötü koşullandırılmış (ill-conditioned) olacağını öne sürmüştür. Ardından k -genelleştirilmiş Fibonacci sayıları için benzer sonuçları $k \times k$ matrisleri yardımıyla elde etmiştir.

Matris metodlarının kullanıldığı başka bir çalışma olan [11] de, girdileri Fibonacci sayıları olan alt üçgen matrisler oluşturulmuş ve bu matrislerin çarpımları ile ilgili özellikler elde edilmiştir.

Yılmaz Özgür [12] çalışmasında, $d_{2n} = L_{2n+1}$ ve $d_{2n+1} = \sqrt{5}F_{2n+2}$ olmak üzere $d_n = \sqrt{5}d_{n-1} - d_{n-2}$ şeklinde genelleştirilmiş bir sayı dizisi oluşturmuş ve $H(\sqrt{5})$ Hecke grubu ile ilişkilerini incelemiştir.

Koruoğlu ve Şahin, $a_0 = 1$ ve $a_1 = \lambda_q$ ile $a_k = \lambda_q a_{k-1} + a_{k-2}$ genelleştirilmiş Fibonacci dizini tanımlamışlardır. Ayrıca $\bar{H}_{2,q}$ genişletilmiş Hecke grubunda $h = TSR = \begin{pmatrix} \lambda_q & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ve $f = RTS = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & \lambda_q \end{pmatrix}$ elemanlarının kuvvetlerinin bu dizinin terimleri olacağını belirtmişlerdir. Ayrıca $q = 3$ halinde genişletilmiş modüler gruptaki her bir elemanın blok formunda h ve f dönüşümlerinin kuvvetleri bulunacağından

hareketle gruptaki her bir elemanı girdileri Fibonacci sayıları olan matrislerle temsil etmişlerdir[4].

3. $\bar{H}_{3,3}$ grubu ve Fibonacci sayıları

$\bar{H}_{3,3}$ grubunun sunuşu (6) eşitliğinde, $p = q = 3$ alınarak;

$$\bar{H}_{3,3} = \langle X, Y, R: X^3, Y^3, R^2, (XR)^2, (YR)^2 \rangle \cong D_3 *_{\mathbb{Z}_2} D_3 \quad (7)$$

şeklinde elde edilir. $\bar{H}_{3,3}$ grubunun tüm elemanları tam katsayılı otomorfizma ve anti-otomorfizmalardır. Tam katsayılı tüm dönüşümlerin grubu genişletilmiş modüler grup olduğundan, $\bar{H}_{3,3}$ genişletilmiş modüler grubunun alt grubudur. (7) eşitliğindeki üreteçler; $X = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$, $Y = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ ve $R = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ şeklinde matris temsillerine sahiptir. Aşağıdaki lemmada $\bar{H}_{3,3}$ grubundaki üreteçlerin birbirleriyle ilişkileri incelenecektir.

Lemma 1 : $\bar{H}_{3,3}$ grubunda;

$$\begin{aligned} RXY &= X^2Y^2R, \\ RX^2Y &= XY^2R, \\ RXY^2 &= X^2YR, \\ RX^2Y^2 &= XYR \end{aligned} \quad (8)$$

eşitlikleri sağlanır.

İspat: (7) de verilen grup temsilindeki $X^3 = Y^3 = R^2 = (XR)^2 = (YR)^2 = I$ bağıntılardan kolaylıkla görülebilir.

Böylelikle $\bar{H}_{3,3}$ grubundaki herhangi bir eleman $a, b, i_k, j_k = 1, 0 \leq k \leq n$ ve m_k pozitif tamsayı olmak üzere;

$$Y^a (X^{i_0} Y^{j_0})^{m_0} (X^{i_1} Y^{j_1})^{m_1} \dots (X^{i_n} Y^{j_n})^{m_n} X^b \quad (9)$$

veya

$$Y^a (X^{i_0} Y^{j_0})^{m_0} (X^{i_1} Y^{j_1})^{m_1} \dots (X^{i_n} Y^{j_n})^{m_n} X^b R \quad (10)$$

şeklinde bir temsile sahiptir. Bu temsiller, indirgenmiş kelime olarak adlandırılır. (9) ve (10) şeklinde indirgenmiş forma sahip olan herhangi bir eleman Lemma 1 de verilen bloklar yardımıyla yazılabilir. Aşağıda Pell sayılarını üreten bloklara yer verilmiştir.

Lemma 2: [13] a) $m = RXY^2 = X^2YR = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ için; $m^k = \begin{pmatrix} P_{k+1} & P_k \\ P_k & P_{k-1} \end{pmatrix}$
 b) $n = RX^2Y = XY^2R = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ için; $n^k = \begin{pmatrix} P_{k-1} & P_k \\ P_k & P_{k+1} \end{pmatrix}$
 c) $t = RX^2Y^2 = XYR = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ için; $t^k = \begin{pmatrix} P_{k-1} + P_k & P_k \\ 2P_k & P_{k-1} + P_k \end{pmatrix}$

$$d) l = RXY = X^2Y^2R = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ için; } l^k = \begin{pmatrix} P_{k-1} + P_k & 2P_k \\ P_k & P_{k-1} + P_k \end{pmatrix}$$

Böylece $\bar{H}_{3,3}$ grubundaki bir eleman, Lemma 2 de verilen bloklar yardımıyla yazarak girdileri Pell sayıları olan matrislerin bir kombinasyonu olarak yazılabilir[13]. Şimdi girdileri Fibonacci sayıları olan bloklar incelenecektir.

Teorem 1: a) $a = XY = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ için $a^k = \begin{pmatrix} F_{2k-1} & F_{2k} \\ F_{2k} & F_{2k+1} \end{pmatrix}$

b) $b = X^2Y^2 = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ için $b^k = \begin{pmatrix} F_{2k+1} & F_{2k} \\ F_{2k} & F_{2k-1} \end{pmatrix}$

c) $c = YX = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix}$ için $c^k = \begin{pmatrix} F_{2k-1} & -F_{2k} \\ -F_{2k} & F_{2k+1} \end{pmatrix}$

d) $d = Y^2X^2 = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ için $a^k = \begin{pmatrix} F_{2k+1} & -F_{2k} \\ -F_{2k} & F_{2k-1} \end{pmatrix}$

İspat: a) Teorem k üzerinden tümevarım ile ispatlanabilir.

$k = 1$ için; $a^1 = XY = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 & F_2 \\ F_2 & F_3 \end{pmatrix}$ olduğu açıktır.

İdianın $k - 1$ e kadar tüm tamsayılar için geçerli olduğu varsayımıyla;

$$\begin{aligned} a^k &= a^{k-1} \cdot a = \begin{pmatrix} F_{2k-3} & F_{2k-2} \\ F_{2k-2} & F_{2k-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} F_{2k-3} + F_{2k-2} & F_{2k-3} + 2F_{2k-2} \\ F_{2k-2} + F_{2k-1} & F_{2k-2} + 2F_{2k-1} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} F_{2k-1} & F_{2k-1} + F_{2k-2} \\ F_{2k} & F_{2k} + F_{2k-1} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} F_{2k-1} & F_{2k} \\ F_{2k} & F_{2k+1} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

b) $k = 1$ için;

$$b^1 = X^2Y^2 = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_3 & F_2 \\ F_2 & F_1 \end{pmatrix}$$

olduğu görülür. İdianın $k - 1$ e kadar tüm tamsayılar için geçerli olduğu varsayımıyla;

$$\begin{aligned} b^k &= b^{k-1} \cdot b = \begin{pmatrix} F_{2k-1} & F_{2k-2} \\ F_{2k-2} & F_{2k-3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 2F_{2k-1} + F_{2k-2} & F_{2k-1} + F_{2k-2} \\ 2F_{2k-2} + F_{2k-3} & F_{2k-2} + F_{2k-3} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \begin{pmatrix} F_{2k} + F_{2k-1} & F_{2k} \\ F_{2k-1} + F_{2k-2} & F_{2k-1} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} F_{2k+1} & F_{2k} \\ F_{2k} & F_{2k-1} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Teoremdeki c ve d önermeleri de benzer metodla ispatlanabilir.

Yukarıda verilen Lemma 2 ve Teorem 1 ile aşağıdaki sonuç kolaylıkla elde edilebilir.

Sonuç 1: $\bar{H}_{3,3}$ grubundaki herhangi bir eleman girdileri Pell ve Fibonacci sayılarından oluşan blokların bir kombinasyonu olarak yazılabilir.

Örnek: $\bar{H}_{3,3}$ grubunda $(X^2Y^2)^3(YX)^2(XY)^4(Y^2X^2)^2$ elemanı için Teorem 1 deki bloklar göz önüne alınırsa;

$$\begin{aligned}
 (X^2Y^2)^3(YX)^2(XY)^4(Y^2X^2)^2 &= b^3c^2a^4d^2 \\
 &= \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^3 \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}^4 \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}^2 \\
 &= \begin{pmatrix} F_7 & F_6 \\ F_6 & F_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_3 & -F_4 \\ -F_4 & F_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_7 & F_8 \\ F_8 & F_9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_5 & -F_4 \\ -F_4 & F_3 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Örnek: $\bar{H}_{3,3}$ grubunda;

$$X^2YRRXY^2RX^2YXY^2RRX^2Y(XY)^3(Y^2X^2)^5XYRRX^2Y^2X^2Y^2RRXY(X^2Y^2)^4(YX)^3$$

elemanını Lemma 1 de verilen özellikler yardımıyla;

$$(X^2YR)^2(XY^2R)^3(XY)^3(Y^2X^2)^5(XYR)^2(X^2Y^2R)^2(X^2Y^2)^4(YX)^3$$

indirgenmiş blok formunu yazmak mümkündür. Buradan, Lemma 2 ve Teorem 1 den $m^2n^4a^3d^5k^2l^2b^4c^3$ olduğu görülür.

$$m^2n^3a^3d^5t^2l^2b^4c^3 =$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}^3 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}^3 \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}^5 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^4 \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix}^3$$

=

$$\begin{pmatrix} P_3 & P_2 \\ P_2 & P_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_2 & P_3 \\ P_3 & P_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_5 & F_6 \\ F_6 & F_7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & -F_{10} \\ -F_{10} & F_9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 + P_2 & P_2 \\ 2P_2 & P_1 + P_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 + P_2 & 2P_2 \\ P_2 & P_1 + P_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_9 & F_8 \\ F_8 & F_7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_5 & -F_6 \\ -F_6 & F_7 \end{pmatrix}$$

yazılabilir.

Kaynaklar

- [1] Jones, G.A. ve Thornton, J.S., Automorphisms and congruence Subgroups of the extended modular group, **Jornal of the London Mathematical Society**, 2, 34, 26-40, (1986).
- [2] Şahin, R., İkikardeş, S. ve Koruoğlu, Ö., On the power Subgroups of the extended modular group, **Turkish Journal of Mathematics**, 28, 143-151, (2004).
- [3] Koruoğlu, Ö., Şahin, R. ve İkikardeş, S., Trace classes and fixed points fort he extended modular group, **Turkish Journal of Mathematics**, 32, 11-19, (2008).
- [4] Koruoğlu, Ö. ve Şahin, R., Generalized Fibonacci sequences related to the extended Hecke groups and an application to the extended modular group, **Turkish Journal of Mathematics**, 34, 325-332, (2010).
- [5] Mushtaq, Q. ve Hayat, U., Horadam generalized Fibonacci numbers and the modular group, **Indian Journal of Pure and Applied Mathematics**, 38(5), 343-352, (2007).
- [6] Mushtaq, Q. ve Hayat, U., Pell numbers, Pell-Lucas numbers and modular group, **Algebra Colloquium**, 14(1), 97-102, (2007).
- [7] Lehner, J., Uniqueness of a class of Fuchsian groups, **Illinois Journal of Mathematics**, 19, 308-315, (1975).
- [8] Demir, B., Koruoğlu, Ö. ve Şahin, R., Conjugacy classes of extended generalized Hecke groups, **Revista De La Union Mathematica Argentina**, 57(1), 49-56, (2016).
- [9] Horadam, A.F., A generalized Fibonacci sequence, **The American Mathematical Monthly**, 48(5), 455-459, (1961).
- [10] Miles, E.P.Jr., Generalized Fibonacci numbers and associated Matrices, **The American Mathematical Monthly**, 67, 8, 745-752, (1960).
- [11] Lee, G.Y., Kim, J.S. ve Lee, S.G., Factorizations and eigenvalues of Fibonacci and symmetric Fibonacci Matrices, **The Fibonacci Quaterly**, 40(3), 203-211, (2002).
- [12] Yılmaz Özgür, N., Generalizations of Fibonacci and Lucas sequences, **Note Di Matematica**, 21(1), 113-125, (2002).
- [13] Birol, F., Koruoğlu, Ö., Şahin, R. ve Demir, B., Generalized Pell sequences related to the extended generalized Hecke groups $\bar{H}_{3,q}$ and an application to the group $\bar{H}_{3,3}$, Yayına sunuldu.

Conchoid curves and surfaces in Euclidean 3-Space

Betül BULCA^{1,*}, S. Neslihan ORUÇ², Kadri ARSLAN¹

¹Uludağ University, Arts and Science Faculty, Department of Mathematics, Bursa.

²Uludağ University, Institute of Natural and Applied Science, Department of Mathematics, Bursa.

Geliş Tarihi (Received Date): 29.05.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.06.2018

Abstract

In this study firstly, we study with conchoid curves in Euclidean plane E^2 . We calculate the curvature of the conchoid curve and give some results. Furthermore, we consider the surface of revolution given with the conchoid curve in Euclidean 3-space E^3 . The Gaussian and mean curvature is calculated of these surfaces. Also we give some examples and plot their graphics. Finally we study conchoidal surface in Euclidean 3-space. We give some results for the conchoidal surface to become flat and minimal. We give an example and plot the graphics of the conchoidal surfaces.

Keywords: Conchoid, Limaçons Pascal, Gaussian curvature, mean curvature.

3-boyutlu Öklid uzayında Conchoid eğri ve yüzeyleri

Özet

Bu çalışmada ilk olarak düzlemde conchoid eğrileri çalışılmıştır. Conchoid eğrisinin eğriliği hesaplanıp bazı sonuçlar verilmiştir. Ayrıca 3-boyutlu Öklid uzayında conchoid eğrisiyle elde edilen dönel yüzeyler ele alınmıştır. Bu yüzeylerin Gauss ve ortalama eğrilikleri hesaplanmış, bunlarla ilgili örnekler verilip grafikleri çizdirilmiştir. Son olarak 3-boyutlu Öklid uzayında conchoidal yüzeyler üzerinde durulmuş ve conchoidal yüzeylerin flat ve minimal olma şartlarına bakılmıştır. Conchoidal yüzey örnekleri de verilip grafikleri çizdirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Conchoid, Pascal Limaçonu, Gauss eğrilik, ortalama eğrilik

* Betül BULCA, bbulca@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-5861-0184>

S. Neslihan ORUÇ, s.neslhn.oruc@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4052-2239>

Kadri ARSLAN, arslan@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1440-7050>

1. Introduction

The invention of the plane curve conchoid ('mussel-shell shaped') by the Greek mathematician Nicomedes, who applied it to the problem of the duplication of the cube and of trisecting an angle. It was a favorite with the mathematicians of the seventeenth century [10].

The well-known construction of conchoids is usually applied to curves in the Euclidean plane E^2 [1]. The conchoid transformation has been applied to surfaces in Euclidean three-space E^3 in ([6], [11], [13], [14], [15]) in order to construct new classes of surfaces admitting rational parametrizations, and thus, making them accessible to the algorithms implemented in CAD systems. Algebraic attributes of conchoid curves and surfaces have been studied in [16], [17]. Also the spacelike conchoid curves in the Minkowski plane was studied in [3].

In this paper in the Section 2 we give some preliminaries of the curves and surfaces in E^3 . Section 3 tells about the planar conchoid curves and their curvatures. In Section 4 we consider surface of revolution whose rotating curve is a conchoid and we obtain Gaussian and mean curvature. In the final section we consider conchoidal surface in Euclidean 3-space. We give some results for the conchoidal surfaces to become a flat and minimal. Finally we give some examples and plot their graphics.

2. Basic concepts

We now recall some basic concepts of the curves and surfaces in E^3 .

2.1. Curves in E^3

Let $\alpha : I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^3$ be a regular curve. For the Frenet frame $\{T, N, B\}$ of α the Frenet-Serret formulas hold;

$$\begin{aligned} T'(s) &= v(s)\kappa(s)N(s), \\ N'(s) &= v(s)(-\kappa(s)T(s) + \tau(s)B(s)), \\ B'(s) &= -v(s)\tau(s)N(s) \end{aligned}$$

where $v(s) = \|\alpha'(s)\|$ is the speed function of α and $\kappa(s)$ and $\tau(s)$ are Frenet curvatures defined by:

$$\kappa(s) = \frac{\|\alpha'(s) \times \alpha''(s)\|}{\|\alpha'(s)\|^3}, \tag{2.1}$$

and

$$\tau(s) = \frac{\langle \alpha'(s) \times \alpha''(s), \alpha'''(s) \rangle}{\|\alpha'(s) \times \alpha''(s)\|^2} \tag{2.2}$$

respectively (see, [5], [12]).

2.1. Surfaces in E^3

Let M be a smooth surface in E^3 given with the patch $X(u, v) : (u, v) \in D \subset E^2$. The tangent space to M at an arbitrary point $p = X(u, v)$ of M $span\{X_u, X_v\}$. Let N be the unit normal vector field defined by $N = \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|}$.

Then the coefficients of the first and second fundamental forms of the surface M are defined respectively as

$$\begin{aligned} E &= \langle X_u, X_u \rangle, \\ F &= \langle X_u, X_v \rangle, \\ G &= \langle X_v, X_v \rangle \end{aligned} \tag{2.3}$$

and

$$\begin{aligned} e &= \langle X_{uu}, N \rangle, \\ f &= \langle X_{uv}, N \rangle, \\ g &= \langle X_{vv}, N \rangle \end{aligned} \tag{2.4}$$

where \langle, \rangle is the Euclidean inner product. The surface patch is regular, i.e., $W^2 = EG - F^2 \neq 0$. Further, the Gaussian curvature and mean curvature of the surface are given by

$$K = \frac{eg - f^2}{EG - F^2} \tag{2.5}$$

and

$$H = \frac{eG + gE - 2fF}{2(EG - F^2)} \tag{2.6}$$

respectively.

The surface is called flat and minimal if its Gaussian curvature and mean curvature vanishes respectively ([5], [12]).

3. Conchoid curves in E^2

Given a planar curve c , a fixed point A in the plane, and constant distance d . The conchoid to c from the focus A at distance d is the set of points Q in the line AP at distance d of a point P varying in the curve c . The well known two classical conchoids are the conchoids of Nicomedes (planar curve is a line) and Limaçons of Pascal (planar curve is a circle) [16]. Conchoids are useful in many applications as conic reflection and

refraction in physics and optics, electrode of static field, fluid processing in mechanics, etc. (see, [2], [7], [8], [9], [18], [19]).

In this section we consider conchoid curves in Euclidean plane E^2 . We calculate the curvature of the curve c and its conchoid curve d . We give some examples and plot their graphics.

Definition 1. [14] Let $c: I \subset R \rightarrow E^2$ be Euclidean plane curve and its polar representation is $c(t) = r(t)(\cos t, \sin t)$. Its conchoid curve D with respect O and distance d is defined by $d(t) = (r(t) \pm d)(\cos t, \sin t)$. We can consider any parametrization $k(t)$ of the unit circle S^1 . The curve C and its conchoid curves D are represented by

$$c(t) = r(t)k(t) \tag{3.1}$$

and

$$c(t) = (r(t) \pm d)k(t) \tag{3.2}$$

where $\|k(t)\| = 1$.

In the following results we give the curvature of the planar curve C and its conchoid curve D .

Proposition 1. Let $c: I \subset R \rightarrow E^2$ be planar curve given with the polar representation (3.1). Then the curvature $\kappa(t)$ of $c(t)$ becomes

$$\kappa(t) = \frac{2(r')^2 - rr'' + r^2}{(r^2 + (r')^2)^{3/2}}.$$

Proof. Using the equation (3.1) we obtain the first and second derivatives of the curve c

$$c'(t) = (r' \cos t - r \sin t, r' \sin t + r \cos t),$$

$$c''(t) = (r'' \cos t - 2r' \sin t - r \cos t, r'' \sin t + 2r' \cos t - r \sin t).$$

Substituting this derivatives into (2.1) we get the result.

Proposition 2. Let $d: I \subset R \rightarrow E^2$ be conchoid curve of c given with the polar representation (3.2). Then the curvature $\kappa_d(t)$ of $d(t)$ becomes

$$\kappa_d(t) = \frac{2(r')^2 - (r \pm d)r'' + (r \pm d)^2}{((r \pm d)^2 + (r')^2)^{3/2}}.$$

Corollary 1. Let $c: I \subset R \rightarrow E^2$ be planar curve given with the polar representation

$$(3.1). \text{ If } c \text{ is a straight line then } r(t) = \frac{1}{c_1 \sin t - c_2 \cos t}.$$

Proof. Let $c : I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^2$ be planar curve given with the polar representation (3.1). Assume that c is a straight line then $\kappa(t) = 0$. So we get $2(r')^2 - rr'' + r^2 = 0$ and solving this differential equation we obtain the result.

Corollary 2. Let $c : I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^2$ be planar curve given with the polar representation (3.1). If c is a unit speed curve then c is a circle with center $\left(\frac{c_1}{2}, \frac{c_2}{2}\right)$ where c_1, c_2 are real constant satisfying the condition $c_1^2 + c_2^2 = 1$.

Proof. Let $c : I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^2$ be planar curve given with the polar representation (3.1). Assume that c is a unit speed curve then the norm of the derivative of the curve $\|c'(t)\| = r^2 + (r')^2 = 1$. So, solving this differential equation we get $r(t) = c_1 \cos t + c_2 \sin t$ where c_1, c_2 are real constant satisfying the condition $c_1^2 + c_2^2 = 1$. Furthermore the polar representation of the curve is a circle with the center $\left(\frac{c_1}{2}, \frac{c_2}{2}\right)$.

We give a result of [4];

Theorem 1. Pascal's limaçon is a conchoid of a circle.

We give the following examples;

Example 1. 1) Let c be a straight line then $c(t) = \frac{1}{\sin t}(\cos t, \sin t)$ and its conchoid

curve $c_d(t) = \left(\frac{1}{\sin t} \pm d\right)(\cos t, \sin t)$. (the curve c is blue and the curve c_d is red) (conchoid of Nicomedes), (Figure 1a).

2) Let c be a circle then $c(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos t + \sin t)(\cos t, \sin t)$ and its conchoid curve

$c_d(t) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\cos t + \sin t) \pm d\right)(\cos t, \sin t)$ (Pascal Limaçon), (Figure 1b)

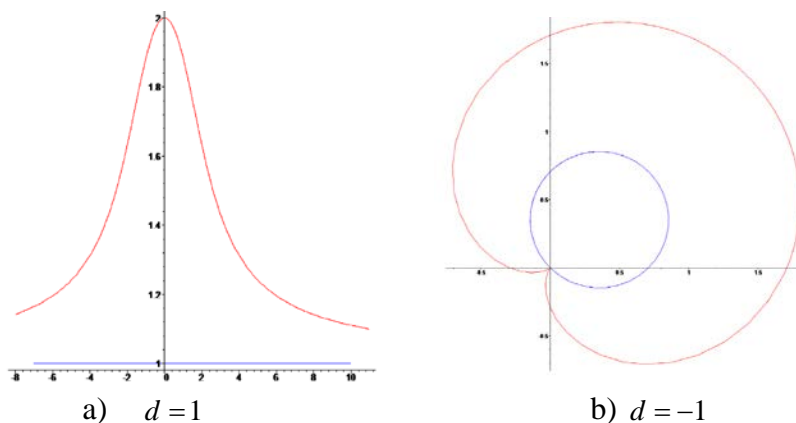


Figure 1. Line and circle and its conchoids.

3) Let the function $r(t) = \sin at$, $a \in R$ then $c(t) = \sin at(\cos t, \sin t)$ and its conchoid curve $c_d(t) = (\sin at \pm d)(\cos t, \sin t)$ (the curve c is blue and the curve c_d is red) (rose curve and botanical curve), (Figure 2a,b)

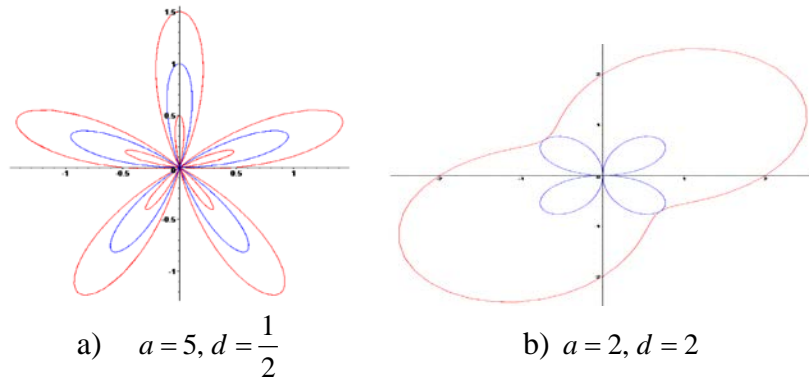


Figure 2. Botanical curves and conchoid curves.

4. Surface of revolution given with Conchoid curves in E^3

In this section we consider surface of revolution with the rotating curve $c(t)$ and its conchoid curve $c_d(t)$. We obtain the Gaussian and mean curvature of the surfaces and give some examples.

Let M be a surface of revolution generated by curve $c(t)$ given with (3.1). Consequently, the surface given with the surface patch

$$X(t, s) = (r(t) \cos t, r(t) \sin t \cos s, r(t) \sin t \sin s) \quad (4.1)$$

Let M_d be a surface of revolution generated by conchoid curve $c_d(t)$ given with (3.2). Consequently, the surface parametrized by

$$\tilde{X}(t, s) = ((r(t) \pm d) \cos t, (r(t) \pm d) \sin t \cos s, (r(t) \pm d) \sin t \sin s) \quad (4.2)$$

Theorem 2. Let M be a surface of revolution given with the patch (4.1). Then the Gaussian curvature K of M becomes

$$K = \frac{(r' \cos t - r \sin t)(rr'' - 2(r')^2 - r^2)}{r \sin t (r^2 + (r')^2)^2} \quad (4.3)$$

Proof. The surface M is spanned by the vector fields

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= (r' \cos t - r \sin t, (r' \sin t + r \cos t) \cos s, (r' \sin t + r \cos t) \sin s), \\ \frac{\partial X}{\partial s} &= (0, -r \sin t \sin s, r \sin t \cos s) \end{aligned}$$

Hence the coefficients of the first fundamental form are

$$\begin{aligned} E &= \langle X_t, X_t \rangle = r^2 + (r')^2, \\ F &= \langle X_t, X_s \rangle = 0, \\ G &= \langle X_s, X_s \rangle = r^2 \sin^2 t \end{aligned} \tag{4.4}$$

The second partial derivatives of $X(t, s)$ are expressed as follows

$$\begin{aligned} X_{tt} &= ((r'' - r)\cos t - 2r'\sin t, ((r'' - r)\sin t + 2r'\cos t)\cos s, ((r'' - r)\sin t + 2r'\cos t)\sin s), \\ X_{ts} &= (0, -(r'\sin t + r\cos t)\sin s, (r'\sin t + r\cos t)\cos s), \\ X_{ss} &= (0, -r\sin t\cos s, -r\sin t\sin s), \end{aligned} \tag{4.5}$$

Further, the unit normal vector of M is

$$N = \frac{1}{\sqrt{r^2 + (r')^2}}(r'\sin t + r\cos t, (r\sin t - r'\cos t)\cos s, (r\sin t - r'\cos t)\sin s) \tag{4.6}$$

Using (2.4), (4.5) and (4.6) we obtain the coefficients of the second fundamental form,

$$\begin{aligned} e &= \frac{rr'' - 2(r')^2 - r^2}{\sqrt{r^2 + (r')^2}}, \\ f &= 0, \\ g &= \frac{r\sin t(r'\cos t - r\sin t)}{\sqrt{r^2 + (r')^2}} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Further, substituting (4.4) and (4.7) into (2.5) we get (4.3).

Theorem 3. Let M be a surface of revolution given with the patch (4.1). Then the mean curvature of M becomes

$$H = \frac{r\sin t(rr'' - 2(r')^2 - r^2) + (r^2 + (r')^2)(r'\cos t - r\sin t)}{2r\sin t(r^2 + (r')^2)^{3/2}} \tag{4.8}$$

Proof. Using the equations (2.6), (4.4) and (4.7) we get the result.

As a result of Theorem 2 we obtain the following corollaries.

Corollary 3. Let M be a surface of revolution given with the patch (4.1). If

$$r(t) = \frac{c_1}{\cos t} \quad \text{or} \quad r(t) = \frac{c_1}{c_2 \sin t - c_3 \cos t}$$

then M is a flat surface which is a part of plane, cylinder or cone, where c_1, c_2, c_3 are real constants.

Corollary 4. Let M be a surface of revolution given with the patch (4.1). If $r(t) = \frac{c_1}{\cos t}$ then M is a minimal surface which is a part of a plane, where c_1 is real constant.

Using the similar way one can give these results for surface of revolution given with the conchoid curves.

Theorem 4. Let M_d be a surface of revolution given with the patch (4.2). Then the Gaussian curvature K_d of M_d becomes

$$K_d = \frac{(r' \cos t - (r(t) \pm d) \sin t)((r(t) \pm d)r'' - 2(r')^2 - (r(t) \pm d)^2)}{(r(t) \pm d) \sin t((r(t) \pm d)^2 + (r')^2)^2} \quad (4.9)$$

Theorem 5. Let M_d be a surface of revolution given with the patch (4.2). Then the mean curvature of M_d becomes

$$H_d = \frac{(r \pm d) \sin t((r \pm d)r'' - 2(r')^2 - (r \pm d)^2) + ((r \pm d)^2 + (r')^2)(r' \cos t - (r \pm d) \sin t)}{2(r \pm d) \sin t((r \pm d)^2 + (r')^2)^{3/2}} \quad (4.10)$$

As a consequence of Theorem 4 we obtain the following results.

Corollary 5. Let M_d be a surface of revolution given with the patch (4.2). If

$$r(t) = \pm d + \frac{c_1}{\cos t} \quad \text{or} \quad r(t) = \pm d + \frac{c_1}{c_2 \sin t - c_3 \cos t}$$

then M_d is a flat surface, where c_1, c_2, c_3 are real constants.

Corollary 6. Let M_d be a surface of revolution given with the patch (4.2). If

$$r(t) = \pm d + \frac{c_1}{\cos t} \quad \text{then } M_d \text{ is a minimal surface, where } c_1 \text{ is real constant.}$$

We give some examples;

Example 2. 1) Let the rotating curve c be a straight line then the surface of revolution M becomes a flat surface given with the parametrization

$$X(t, s) = \frac{1}{\sin t}(\cos t, \sin t \cos s, \sin t \sin s), \quad (\text{Figure 3a}).$$

Further for $d = -2$ the surface of revolution M_d has the form $\tilde{X}(t, s) = (\frac{1}{\sin t} - 2)(\cos t, \sin t \cos s, \sin t \sin s)$, (Figure

3b).

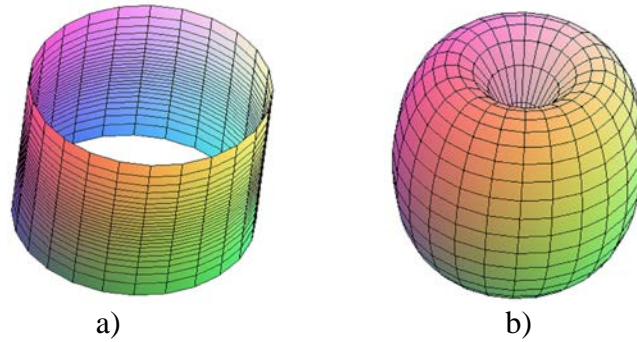


Figure 3. Flat rotational surface and its conchoid.

2) Let the rotating curve $c(t) = (\sin 2t \cos t, \sin 2t \sin t)$ so the the surface of revolution parametrized by $X(t, s) = (\sin 2t \cos t, \sin 2t \sin t \cos s, \sin 2t \sin t \sin s)$, (Figure 4a). Further for $d = 2$ the surface of revolution M_d has the form $\tilde{X}(t, s) = (\sin 2t + 2)(\cos t, \sin t \cos s, \sin t \sin s)$, (Figure 4b).

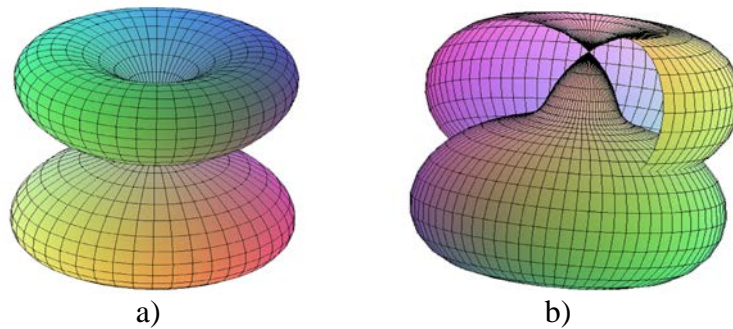


Figure 4. Surface of revolution and its conchoid with $r(t) = \sin 2t$.

5. Conchoidal surfaces in E^3

The conchoidal surface F_d of a given surface F is obtained by increasing the radius function by d with respect to a given reference point O . Consider $F \subset R^3$ be a regular surface, distance $d \in R$, with respect to a given fixed point $O = (0,0,0) \in R^3$. Let F be represented by polar representation

$$f(u, v) = r(u, v)\rho(u, v) \tag{5.1}$$

with $\|\rho(u, v)\| = 1$.

Taking into account the parametrization $\rho(u, v) = (\cos u \cos v, \sin u \cos v, \sin v)$ of the unit sphere S^2 , so $\rho(u, v)$ is called spherical part of $f(u, v)$ and $r(u, v)$ its radius function. The conchoidal surface F_d of F at distance d parameterized by

$$f_d(u, v) = (r(u, v) \pm d)\rho(u, v) \tag{5.2}$$

(see,[14]).

Theorem 6. Let F be a regular surface given with the parametrization (5.1). Then the Gaussian curvature F becomes

$$K = -\frac{1}{r^2((r^2 + r_v^2)\cos^2 v + r_u^2)^2}((rr_{uv}\cos v - 2r_u r_v \cos v + rr_u \sin v)^2 - \cos^2 v(2r_u^2 + rr_v \sin v \cos v + r^2 \cos^2 v - rr_{uu})(2r_v^2 + r^2 - rr_{vv})) \quad (5.3)$$

Proof. The tangent space of F is spanned by the vector fields

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial u} &= (r_u \cos u \cos v - r \sin u \cos v, r_u \sin u \cos v + r \cos u \cos v, r_u \sin v), \\ \frac{\partial f}{\partial v} &= (r_v \cos u \cos v - r \cos u \sin v, r_v \sin u \cos v - r \sin u \sin v, r_v \sin v + r \cos v). \end{aligned}$$

Hence the coefficients of the first fundamental form of the surface are

$$\begin{aligned} E &= \langle f_u, f_u \rangle = r^2 \cos^2 v + r_u^2, \\ F &= \langle f_u, f_v \rangle = r_u r_v, \\ G &= \langle f_v, f_v \rangle = r^2 + r_v^2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

The second partial derivatives of $f(u, v)$ are expressed as follows

$$\begin{aligned} f_{uu} &= ((r_{uu} - r)\cos u \cos v - 2r_u \sin u \cos v, (r_{uu} - r)\sin u \cos v + 2r_u \cos u \cos v, r_{uu} \sin v), \\ f_{uv} &= (r_{uv} \cos u \cos v - r_u \cos u \sin v - r_v \sin u \cos v + r \sin u \sin v, \\ &\quad r_{uv} \sin u \cos v - r_u \sin u \sin v + r_v \cos u \cos v - r \cos u \sin v, r_{uv} \sin v + r_u \cos v), \\ f_{vv} &= ((r_{vv} - r)\cos u \cos v - 2r_v \cos u \sin v, (r_{vv} - r)\sin u \cos v - 2r_v \sin u \sin v, \\ &\quad r_{vv} \sin v + 2r_v \cos v - r \sin v). \end{aligned} \quad (5.5)$$

The unit normal vector of $f(u, v)$ is

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{\sqrt{(r^2 + r_v^2)\cos^2 v + r_u^2}} (r_v \cos u \cos v \sin v + r \cos u \cos^2 v + r_u \sin u, \\ &\quad r_v \sin u \cos v \sin v + r \sin u \cos^2 v - r_u \cos u, \\ &\quad -r_v \cos^2 v + r \cos v \sin v). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Using (2.4), (5.5) and (5.6) we obtain the coefficients of the second fundamental form as follows:

$$\begin{aligned}
 e &= -\frac{\cos v(2r_u^2 + rr_v \sin v \cos v + r^2 \cos^2 v - rr_{uu})}{\sqrt{(r^2 + r_v^2) \cos^2 v + r_u^2}}, \\
 f &= -\frac{rr_{uv} \cos v - 2r_u r_v \cos v + rr_u \sin v}{\sqrt{(r^2 + r_v^2) \cos^2 v + r_u^2}}, \\
 g &= -\frac{\cos v(2r_v^2 + r^2 - rr_{vv})}{\sqrt{(r^2 + r_v^2) \cos^2 v + r_u^2}}.
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Further, substituting (5.4) and (5.7) into (2.5) we get (5.3).

Theorem 7. Let F be a regular surface given with the parametrization (5.1). Then the mean curvature of F becomes

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{1}{2r^2((r^2 + r_v^2) \cos^2 v + r_u^2)^{3/2}} (\cos v(2r_u^2 + rr_v \sin v \cos v + r^2 \cos^2 v - rr_{uu})(r^2 + r_v^2) \\
 &\quad + \cos v(2r_v^2 + r^2 - rr_{vv})(r^2 \cos^2 v + r_u^2) \\
 &\quad + 2r_u r_v (rr_{uv} \cos v - 2r_u r_v \cos v + rr_u \sin v)).
 \end{aligned}$$

Proof. Using the equations (2.6), (5.4) and (5.7) we get the result.

Corollary 7. Let F be a regular surface given with the parametrization (5.1).

i) If the radius function $r(u, v)$ be a u-parameter function then the Gaussian and mean curvature of F

$$K = \frac{\cos^2 v(2r_u^2 + r^2 \cos^2 v - rr_{uu}) - r_u^2 \sin^2 v}{(r^2 \cos^2 v + r_u^2)^2}$$

and

$$H = -\frac{\cos v(3r_u^2 + 2r^2 \cos^2 v - rr_{uu})}{2(r^2 \cos^2 v + r_u^2)^{3/2}}$$

ii) If the radius function $r(u, v)$ be a v-parameter function then the Gaussian and mean curvature of F

$$K = \frac{(r_v \sin v + r \cos v)(2r_v^2 + r^2 - rr_{vv})}{r \cos v(r^2 + r_v^2)^2}$$

and

$$H = -\frac{(r_v \sin v + r \cos v)(r^2 + r_v^2) + r \cos v(2r_v^2 + r^2 - rr_{vv})}{2r \cos v(r^2 + r_v^2)^{3/2}}$$

Corollary 8. Let F be a regular surface given with the parametrization (5.1). If u-parameter radius function

$$r(u) = \left(\frac{(2c^2 - 1)(-c_1 c_2 \sin(2\sqrt{2c^2 - 1}u) + \sin^2(\sqrt{2c^2 - 1}u)(c_1^2 - c_2^2) + c_2^2)}{c^4} \right)^{\frac{-c^2}{2(2c^2 - 1)}}$$

then F is flat and if

$$r(u) = \pm \frac{\sqrt{c}}{\sqrt{c_3 \sin(2cu) - c_4 \cos(2cu)}}$$

then F is minimal where $c = \cos v$ and c_1, c_2, c_3, c_4 are real constants.

Corollary 9. Let F be a regular surface given with the parametrization (5.1).

If v-parameter radius function $r(v) = \frac{1}{c_1 \sin v - c_2 \cos v}$ then F is flat and also if $c_2 = 0$

then F is minimal.

Using the similar way we obtain the Gaussian and mean curvature of the conchoidal surface F_d with respect to the distance d.

Theorem 8. Let F_d be a conchoidal surface of F given with the parametrization (5.2).

Then the Gaussian curvature F_d becomes

$$\tilde{K} = -\frac{1}{(r \pm d)^2 ((r \pm d)^2 + r_v^2) \cos^2 v + r_u^2)^2} (((r \pm d)r_{uv} \cos v - 2r_u r_v \cos v + (r \pm d)r_u \sin v)^2 - \cos^2 v (2r_u^2 + (r \pm d)r_v \sin v \cos v + (r \pm d)^2 \cos^2 v - (r \pm d)r_{uu}) (2r_v^2 + (r \pm d)^2 - (r \pm d)r_{vv}))$$

Theorem 9. Let F_d be a conchoidal surface of F given with the parametrization (5.2).

Then the mean curvature of F_d becomes

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2(r \pm d)^2 ((r \pm d)^2 + r_v^2) \cos^2 v + r_u^2)^{3/2}} (\cos v (2r_u^2 + (r \pm d)r_v \sin v \cos v + (r \pm d)^2 \cos^2 v - (r \pm d)r_{uu}) ((r \pm d)^2 + r_v^2) + \cos v (2r_v^2 + (r \pm d)^2 - (r \pm d)r_{vv}) ((r \pm d)^2 \cos^2 v + r_u^2) + 2r_u r_v ((r \pm d)r_{uv} \cos v - 2r_u r_v \cos v + (r \pm d)r_u \sin v))$$

Corollary 10. Let F_d be a conchoidal surface of F given with the parametrization (5.2).

i) If the radius function $r(u, v)$ be a u-parameter function then the Gaussian and mean curvature of F_d

$$\tilde{K} = \frac{\cos^2 v (2r_u^2 + (r \pm d)^2 \cos^2 v - (r \pm d)r_{uu}) - r_u^2 \sin^2 v}{((r \pm d)^2 \cos^2 v + r_u^2)^2}$$

and

$$\tilde{H} = -\frac{\cos v(3r_u^2 + 2(r \pm d)^2 \cos^2 v - (r \pm d)r_{uu})}{2((r \pm d)^2 \cos^2 v + r_u^2)^{3/2}}$$

ii) If the radius function $r(u, v)$ be a v -parameter function then the Gaussian and mean curvature of F_d

$$\tilde{K} = \frac{(r_v \sin v + (r \pm d) \cos v)(2r_v^2 + (r \pm d)^2 - (r \pm d)r_{vv})}{(r \pm d) \cos v((r \pm d)^2 + r_v^2)^2}$$

and

$$\tilde{H} = -\frac{(r_v \sin v + (r \pm d) \cos v)((r \pm d)^2 + r_v^2) + (r \pm d) \cos v(2r_v^2 + (r \pm d)^2 - (r \pm d)r_{vv})}{2(r \pm d) \cos v((r \pm d)^2 + r_v^2)^{3/2}}$$

Corollary 11. Let F_d be a conchoidal surface of F given with the parametrization (5.2). If u -parameter radius function

$$r(u) = \pm d + \left(\frac{(2c^2 - 1)(-c_1 c_2 \sin(2\sqrt{2c^2 - 1}u) + \sin^2(\sqrt{2c^2 - 1}u)(c_1^2 - c_2^2) + c_2^2)}{c^4} \right)^{\frac{-c^2}{2(2c^2 - 1)}}$$

then F_d is flat and if

$$r(u) = \pm \frac{\sqrt{c}}{\sqrt{c_3 \sin(2cu) - c_4 \cos(2cu)}} \pm d$$

then F_d is minimal where $c = \cos v$ and c_1, c_2, c_3, c_4 are real constants.

Corollary 12. Let F_d be a conchoidal surface of F given with the parametrization (5.2). If v -parameter radius function $r(v) = \mp d + \frac{1}{c_1 \sin v - c_2 \cos v}$ then F_d is flat and also if $c_2 = 0$ then F_d is minimal.

Example 3. 1) Let F be a plane then $f(u, v) = \frac{1}{\sin v}(\cos u \cos v, \sin u \cos v, \sin v)$ and its conchoidal surface $f_d(u, v) = (\frac{1}{\sin v} \pm d)(\cos u \cos v, \sin u \cos v, \sin v)$, (Figure 5a,b).

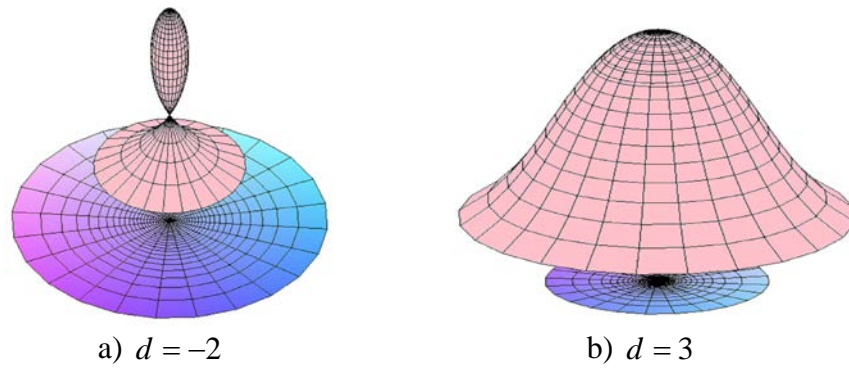


Figure 5. Plane and its conchoidal surface.

2) Let the radius function $r(u, v) = \sin u \cos v$ then

$f(u, v) = (\sin u \cos u \cos^2 v, \sin^2 u \cos^2 v, \sin u \cos v \sin v)$ which is a surface like a seashell (Figure 6a) and its conchoidal surface

$f_d(u, v) = (\sin u \cos v \pm d)(\cos u \cos v, \sin u \cos v, \sin v)$, (Figure 6b).

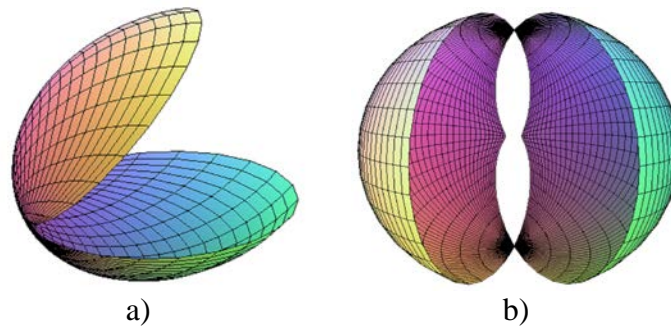


Figure 6. Seashell and its conchoidal.

References

- [1] Albano, A. and Roggero, M., Conchoidal transform of two plane curves, **AAECC**, 21, 309-328, (2010).
- [2] Azzam, R.M.A., Limacon of Pascal locus of the complex refractive indices of interfaces with maximally flat reflectance-versus-angle curves for incident unpolarized light, **J. Opt. Soc. Am. Opt. Imagen Sci. Vis.**, 9, 957-963, (1992).
- [3] Dede, M., Spacelike Conchoid curves in the Minkowski plane, **Balkan Journal of Mathematics**, 1, 28-34, (2013).
- [4] Glaeser, G., Stachel, H. and Odehnal, B., **The Universe of Conics**, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, (2016).
- [5] Gray, A., **Modern Differential Geometry of Curves and Surfaces with Mathematica**, Second Edition, CCR Press, (1997).
- [6] Gruber, D. and Peternell, M., Conchoid surfaces of quadrics, **Journal of Symbolic Computation**, 59, 36-53, (2013).
- [7] Kang, M., Hip joint center location by fitting conchoid shape to the acetabular rim images, **Conference Proceedings Engineering in Medicine and Biology Society**, 6, 4477--4480, (2004).

- [8] Kerrick, A.H., The limaçon of Pascal as a basis for computed and graphic methods of determining astronomic positions, **J. Inst. Navigat.** 6, 5, 310-316, (1959).
- [9] Lin., W., Yu, Z., Yuang, E.K.N., and Luk, K.M., Conchoid of Nicomedes and Limaçon of Pascal as electrode of static field and a waveguide of high frequency wave, **Prog. Electromagnet. Res. Symp. PIER**, 30, 273-284, (2001).
- [10] Lockwood, E.H., **A Book of Curves**, Cambridge University Press, (1961).
- [11] Odehnal, B., Generalized Conchoids, **KoG**, 21, 35-46, (2017).
- [12] O'Neill, B., **Elementary Differential Geometry**, Academic Press, USA, (1997).
- [13] Peternell, M., Gotthart, L., Sendra, J. and Sendra, J. R., Offsets, conchoids and pedal surfaces, **Journal of Geometry**, 106, 321-339, (2015).
- [14] Peternell, M., Gruber, D. and Sendra, J., Conchoid surfaces of rational ruled surfaces, **Computer Aided Geometric Design**, 28, 427-435, (2011).
- [15] Peternell, M., Gruber, D. and Sendra, J., Conchoid surfaces of spheres, **Computer Aided Geometric Design**, 30, 35-44, (2013).
- [16] Sendra, J. R. and Sendra, J., An algebraic analysis of conchoids to algebraic curves, **AAECC**, 19, 413-428, (2008).
- [17] Sendra, J. and Sendra, J.R., Rational parametrization of conchoids to algebraic curves, **AAECC**, 21, 285-308, (2010).
- [18] Sultan, A., The Limaçon of Pascal: Mechanical Generating Fluid Processing, **J. of Mechanical Engineering Science**, 219, 8, 813-822, (2005).
- [19] Szmulowicz, F., Conchoid of Nicomedes from reflections and refractions in a cone, **Am. J. Phys.**, 64, 467-471, (1996).

Bir rüzgar enerji santralindeki rüzgar türbinlerinin yerleşimlerinden kaynaklanan güç kayıplarının hesaplanması

Melike Sultan KARASU AŞNAZ^{1,*}, Bedri YÜKSEL²

¹Balikesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Endüstri Müh. Böl., Çağış Kampüsü, Balikesir.

²İstanbul Gelişim Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Mekatronik Müh. Böl., İstanbul.

Geliş Tarihi (Recived Date): 13.08.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 06.10.2018

Özet

Bu çalışmanın amacı; Türkiye’de bulunan bir rüzgar enerji santralindeki mevcut rüzgar türbinlerinin birbirleriyle olan etkileşimlerinden kaynaklanan güç kayıplarının hesaplanmasıdır. Çalışmada ele alınan 29 adet 3MW’lık rüzgar türbinleri ile toplamda 87MW’lık kurulu güce sahip bir rüzgar santralinin öncelikle saha şartlarının ve rüzgar koşullarının analizi yapılmıştır. Ardından mevcut yerleşim düzenine göre her bir türbinin ve rüzgar santralinin iz etkisinden kaynaklanan kayıpları hesaplanmıştır. Sonuç olarak, bir rüzgar türbinin mekanik dayanımını korumak için kanatlardaki yükleri azaltmak gerekliliği ve iz etkisinden kaynaklı güç kayıplarının önemli bir olgu olduğu vurgusu yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Rüzgar santralleri, rüzgar türbini yerleşimi, iz etkisi, mikro-konumlandırma.

Calculation of wake losses due to placements of wind turbines in a windfarm

Abstract

The purpose of this study is the calculation of power losses due to the interactions of wind turbines in a wind farm located in Turkey. To begin with, the wind farm terrain and wind conditions are analyzed in the windfarm that has 29 wind turbines of 3MW and a total installed capacity of 87MW. Then, the wake losses of each wind turbine and whole wind farm are calculated based on the existing layout. As a result, it is

* Melike Sutan KARASU AŞNAZ, karasu@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4145-2524>
Bedri YÜKSEL, byuksel@gelisim.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-8233-3129>

emphasized that power losses due to wake effects are an important fact, also it is necessary to reduce the loads on rotor in order to maintain the mechanical strength of wind turbines.

Keywords: Windfarm, wind turbine placement, wake effect, micro-siting.

1. Giriş

Rüzgar enerji santralleri (RES) projeleri hem inşaat hem de bakım açısından yüksek miktarda yatırım gerektiren projelerdir. Yatırımcıların, yüksek maliyetler karşısında risklerini düşürmek ve rüzgar gücü kullanımını artırmaya yönelmeleri adına, rüzgarla ilgili mekanik, aerodinamik, elektronik, yöneylem ve çevresel etmenler gibi konularda araştırma yapımları teşvik edilmektedir.

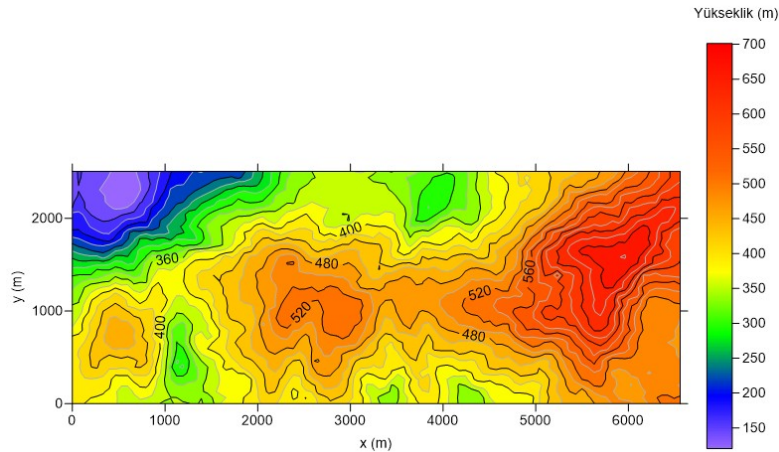
Genel olarak yatay eksenli üç kanatlı rüzgar türbinlerinin verimi %38-45 arasında değişmektedir, yani %55-62 arasında bir güç kaybı yaşanır. Türbin verimini düşüren bu kayıplar; aerodinamik kayıplar, mekanik kayıplar ve elektriksel kayıplardır [1]. Söz konusu kayıplar hakkında akademik camiadan özellikle ilgi gören konu, türbinler arasındaki aerodinamik etkileşim sonucu türbine çarpan rüzgar hız kayıplarını en aza indirerek toplam güç üretimini en üst düzeye çıkarma çalışmalarıdır [2]. Bu önemi vurgulamak için gerçek bir RES'teki türbinlerin etkileşimleri sonucu yaşanan güç kayıplarının boyutu bu çalışma ile vurgulanmak istenmiştir.

2. Yöntem

2.1. Rüzgar enerji santrali sahası

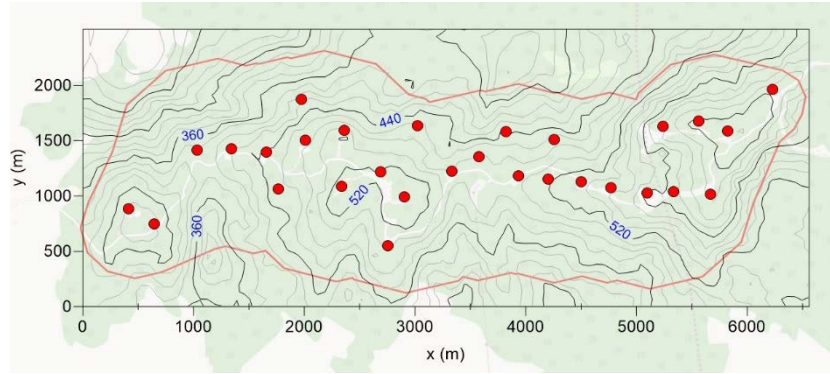
Bu çalışmada incelenen RES'in kurulu gücü 87 MW'tır. Sahada yirmidokuz adet 3MW'lık Danimarka menşeli Vestas V90-3.0 model rüzgar türbini kullanılmıştır.

İşletmeden temin edilen veriler çerçevesinde, bölgenin topografik özellikleri sayısal olarak modellenmiştir. Bu model hem yeryüzü şekillerinin hem de yükselti farklarının rüzgar akışına etkisini inceleme fırsatı sunmaktadır. RES sahasının eşyüksekti haritası Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. RES sahasını kaplayan bölgenin eşyüksekti haritası.

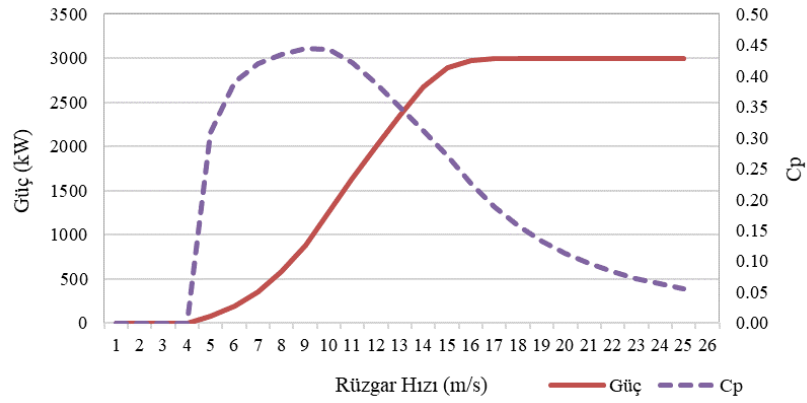
Şekil 2’de ise kırmızı çizgi saha sınırlarını, kırmızı noktalar sahadaki mevcut 29 adet rüzgar türbininin yerleşim düzenini eşyükseleti haritası ile birlikte göstermektedir.



Şekil 2. Mevcut santral düzeni ve saha sınırları.

2.3 Sahada kullanılan rüzgar türbininin özellikleri

İncelenen RES’te kullanılan tek tip rüzgar türbini vardır; 29 adet Vestas marka 3MW’lık V90-3.0. Kullanılan türbinin rotor çapı 90m, süpürme alanı 6362m^2 ve hub yüksekliği 80m’dir. Devreye girme hızı 4m/s iken türbin nominal çalışmaya 15m/s ile başlamaktadır, 25m/s’de ise türbin devreden çıkmaktadır. Rüzgar hızlarına karşılık gelen türbine ait güç üretim eğrisi ve kapasite faktörleri grafiği Şekil 3’te gösterilmektedir.



Şekil 3. Vestas V90-3.0 model türbinin güç ve kapasite faktörü eğrisi.

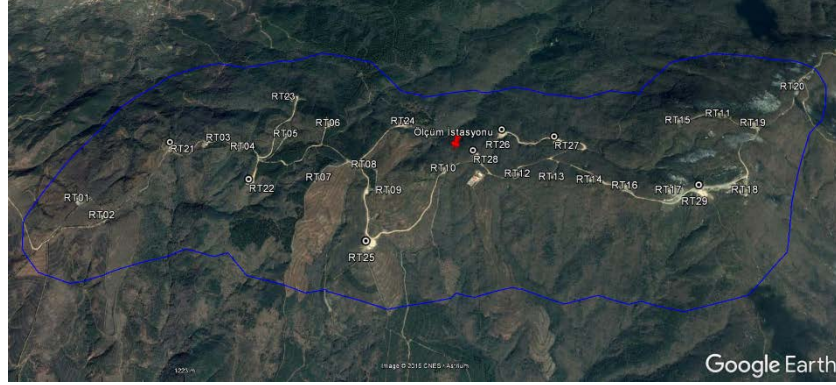
3. Materyal ve yöntem

3.1 Rüzgar veri analizi

Saha içerisinde yer alan ölçüm direğinden 80m, 65m, 50m olmak üzere toplam üç yükseklik seviyesinden rüzgar hız ve yön ölçümleri alınmıştır. Bir yıllık süre içerisinde, onar dakikalık aralıklarla kayıt yapılan rüzgar hızları ve yönlerine ait verilerden oluşturulan özet veriler [3] Tablo 1’de görülmektedir.

80m yükseklik ölçümlerine göre sahanın ortalama rüzgar hızı 7,54 m/s’dir. Ölçüm yapılan zaman diliminde en yüksek hız 28,25 m/s olarak ölçülmüştür. 2,5 m/s ve

altındaki rüzgar hızları sakin rüzgar olarak tanımlanmış ve zamanın %6,45'inde bu değerlerde esmiştir.



Şekil 4. Santral saha sınırları içindeki türbinler ve ölçüm istasyonu.

Santralin hakim rüzgar yönü %40,4 esme sıklığı ile $22,5^\circ$ 'den gelen kuzey- kuzeydoğu ve %18,37 esme sıklığı ile $157,5^\circ$ 'den gelen güney-güneydoğu rüzgarlarıdır. Ölçümlerden rüzgar hızının dağılımı da incelenmiş ve weibull parametreleri bulunmuştur. 80m yükseklik verilerine göre weibull şekil parametresi 1,17 iken; ölçek parametresi ise 8,68 m/s olarak hesaplanmıştır. Sahanın ortalama enerji yoğunluğu ise birim metrekare başına 612W olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Ölçüm istasyonundan alınan rüzgar verileri.

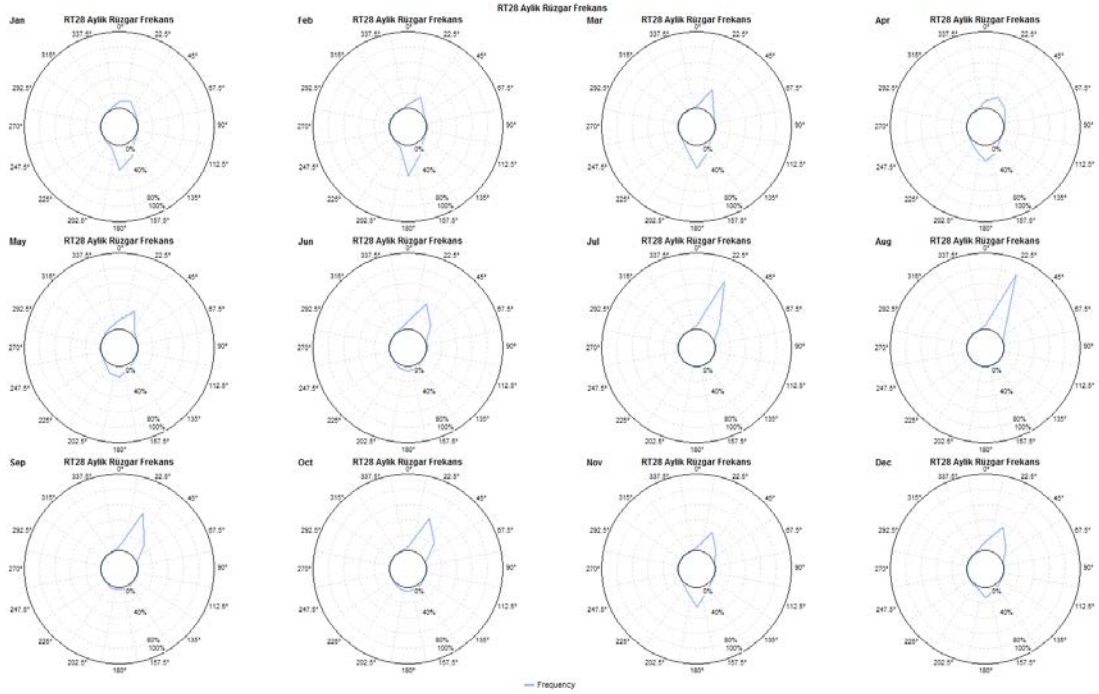
	80m. sensörü	65m. sensörü	50m. sensörü
Ortalama Rüzgar Hızı (m/s)	7,54	7,33	7,07
Medyan Rüzgar Hızı (m/s)	7,02	6,81	6,58
Maks. Rüzgar Hızı (m/s)	28,25	27,50	25,91
Rüzgar Esme Yönü ($^\circ$)	%40,4 - $22,5^\circ$ %18,37 - $157,5^\circ$	%39,04 - $22,5^\circ$ %18,49 - $157,5^\circ$	%39,54 - $22,5^\circ$ %18,60 - $157,5^\circ$
Weibull k	1,17	1,17	1,18
Weibull c (m/s)	8,68	8,59	8,34
Ort. Enerji Yoğunluğu (W/m^2)	612	563	503
Sakin Rüzgar Sıklığı (%)	6,45	6,45	6,39

$22,5^\circ$ aralıklarla oluşturulan 16 sektöre göre rüzgar esme frekansları hesaplanmıştır. Şekil 5'te saha sınırları içerisindeki mevcut türbin yerleşim düzeni ile birlikte ölçüm istasyonu noktasındaki rüzgar gülü de görülmektedir.



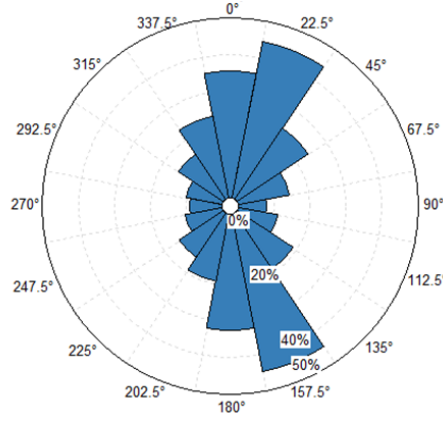
Şekil 5. Rüzgar güllü ve saha sınırları içindeki mevcut yerleşim düzeni.

Her bir sektörü 22,5°'lik 16 eş bölgeye ayrılan ve rüzgarın esme yönlerini gösteren rüzgar gülleri Şekil 6'da verilmiştir. Bu şekil, RES sahasında aylara göre rüzgarın esme yönünün değişimini göstermektedir. Ocak, Şubat ve Mart aylarında güneyden esen rüzgarlar ve Mayıs ayından itibaren kuzey yönünden esme sıklığı artan rüzgarlar dikkat çekmektedir.



Şekil 6. Aylara göre rüzgar esme sıklığı ve yön değişimi.

Kullanılmakta olan V90-3.0 model türbinlerin bu saha koşullarındaki kapasite faktörleri, yönlere göre hesaplanmış ve 16 farklı kapasite faktör (C_p) değerleri bulunmuştur, grafiği Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7. Yönlere göre V90-3.0 model türbininin C_p değerleri.

Rüzgar türbinin performans katsayısı olarak da ifade edilen kapasite faktörü oranları; rüzgardan elde edilen gücün, rüzgar gücüne oranı ile bulunmuştur. Sistemin verimlilik ölçütü olan bu hesaplama yapılırken sahada hiçbir kayıp olmadığı varsayılmıştır [4].

3.2 Güç hesaplaması

Güç hesaplamaları eşitlik (1) ve (2)'de verilmiştir. Sahada kullanılan V90-3.0 türbin modeli; 4m/s'den az ve 25 m/s'den fazla olan rüzgar hızlarında güç üretmezken, 15 m/s ile 25 m/s arasında türbinler nominal güç üretmektedirler. 4m/s ile 15 m/s arasında kalan rüzgar hızlarında ise her bir türbinin 16 farklı yöne göre ortalama hızları ve kapasite faktörleri dikkate alınmaktadır. $U_{o,i}$; türbinin konumlandırıldığı yüksekliğe göre düzeltilmiş ve θ açısından esen iz etkisi kayıpları hesaplanmış, türbine çarpan rüzgarın yıllık ortalama hızını ifade etmektedir. $C_{p,i}$ ise, θ açısından esen rüzgarın ortalama hızına göre hesaplanmış kapasite faktörüdür. ρ , havanın yoğunluğu; A türbinin süpürme alanını, f_i , θ açısından esen rüzgarın esme sıklığını ifade etmektedir.

$$P(u_{o,i}) = \begin{cases} 0 \text{ kW}, & u_{o,i} < 4 \\ \frac{1}{2} \rho A u_{o,i}^3 C_{p,i} \text{ kW}, & 4 \leq u_{o,i} < 15 \\ 3000 \text{ kW}, & 15 \leq u_{o,i} < 25 \\ 0 \text{ kW}, & u_{o,i} \geq 25 \end{cases} \quad (1)$$

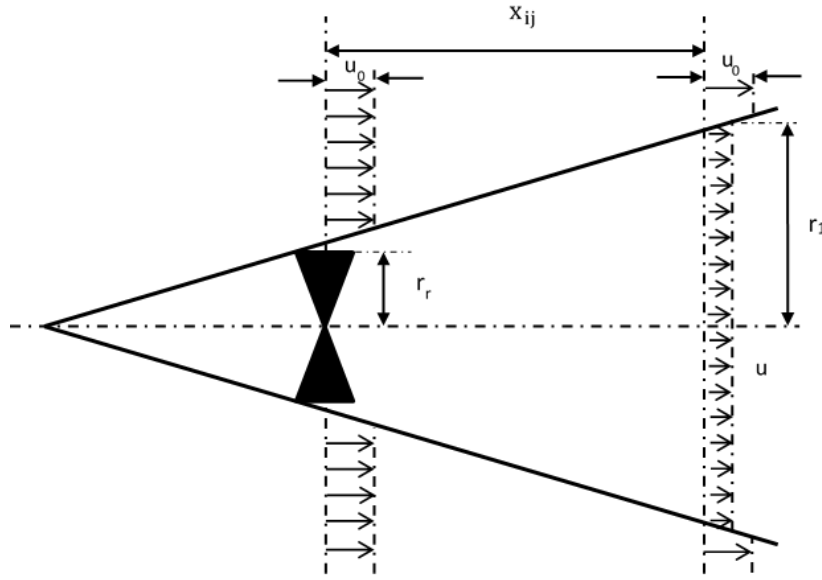
$$P_{tot} = \sum_{i=1}^{\theta} \sum_{j=1}^{29} P_j(u_{o,i}) f_i \quad (2)$$

3.3 İz etkisi (Wake) analizi

Rüzgar santralleri yerleşim problemlerinin çözülmesinde türbinler arası aerodinamik etkileşimden kaynaklanan iz etkisi en önemli kısıttır. İz etkisi, rüzgar santrallerindeki türbinlerin konumlarından dolayı birbirini etkilemesi sonucu rüzgar hızının azalmasını ve enerji üretimindeki azalmayı ifade eder. Rüzgar santrallerinde enerji kayıplarının en büyük nedeni iz etkisinden kaynaklanmaktadır [5].

Santral içindeki her türbin hakim rüzgar yönüne göre konumlandırılmalarına ve birbirlerine göre belirli bir mesafe ile yerleştirilmelerine rağmen, türbinler birbirlerini etkilerler. Öndeki türbine çarpan rüzgar hızı, arkada kalan türbin(ler)e çarpan rüzgar hızına göre daha fazladır. Bu yüzden enerji hesaplamalarında tek bir ortalama rüzgar hızı değeri yerine, her bir türbin için iz etkisinden kaynaklanan yeni rüzgar hızları dikkate alınmalı ve güç hesaplamaları buna göre yapılmalıdır [6].

Şekil 8’de kullanılan momentum korunumu tabanlı iz etkisi modelinin gösterimi verilmiştir [7]. Katic ve arkadaşları [8] tarafından geliştirilen model, uygulama kolaylığı ve düşük hesaplama gereklilikleri nedeniyle rüzgar santrali modellemesinde yaygın bir şekilde benimsenmiştir [9]. u_0 hızı kesintiye uğramadan türbine çarpan hız olup, u hızı $x_{i,j}$ metre uzaklığındaki hızdır. Bu iz etkisi modeline göre türbine çarpan rüzgarın konik olarak yayılım yaptığı varsayılır ve momentumun korunumu yasası ilkesine göre basınç arttıkça rüzgar hızında düşüş görülür [10]. Oluşan bu konikliğin içine iz bölgesi denmektedir. İz bölgesi rotorun hemen arkasından rotor çapı büyüklüğünde başlar ve genişleyerek büyür. Türbine u_0 hızı ile çarpan rüzgarın, türbinden $x_{i,j}$ metre sonra ulaştığı u hızının hesaplaması eşitlik (3)’te görülmektedir.



Şekil 8. İz etkisi modelinin şematik gösterimi.

$$u = u_0 \left[1 - \frac{2a}{1 + \alpha \left(\frac{x_{i,j}}{r_r} \right)} \right] \quad (3)$$

Burada; u_0 ortalama rüzgar hızı, a aksenal indüksiyon faktörü, $x_{i,j}$ türbinin arkasında kalan mesafe, r_r türbin arkasında kalan bölgenin yarıçapı, α iz etkisi yayılımını ifade eder ve sürüklenme katsayısıdır. (3) eşitliğindeki a aksenal indüksiyon faktörü, serbest akış ile rüzgar türbini arasındaki rüzgar hızının oransal azalmasını ifade eder.

Eşitlik (4) ile (5)’te, türbinin thrust katsayısı C_T ile kapasite faktörü C_p ’nin aksenal indüksiyon olan a ile olan ilişkisi verilmiştir. Betz teorisine göre maksimum C_p değeri 0,59 iken aksenal indüksiyon değeri 1/3 olmaktadır [11].

$$C_T = 4a(1 - a) \quad (4)$$

$$C_p = 4a(1 - a)^2 \quad (5)$$

Türbinin arkasında kalan iz bölgesinin yarıçap hesaplaması rotor yarıçapına bağlı olup, (6)’daki gibi ifade edilir.

$$r_1 = r_r \sqrt{\frac{1-a}{1-2a}} \quad (6)$$

C_T 'nin hub yüksekliğindeki hıza (u_{hub}) bağlı değişimi eşitlik (7)'de ifade edilmiştir [12].

$$C_T = 3,5 \times \left(\frac{2u_{hub}^{-3,5}}{u_{hub}^2} \right) \quad (7)$$

Sürüklenme katsayısı olarak belirtilen α sayısı ampirik olarak şöyle hesaplanır;

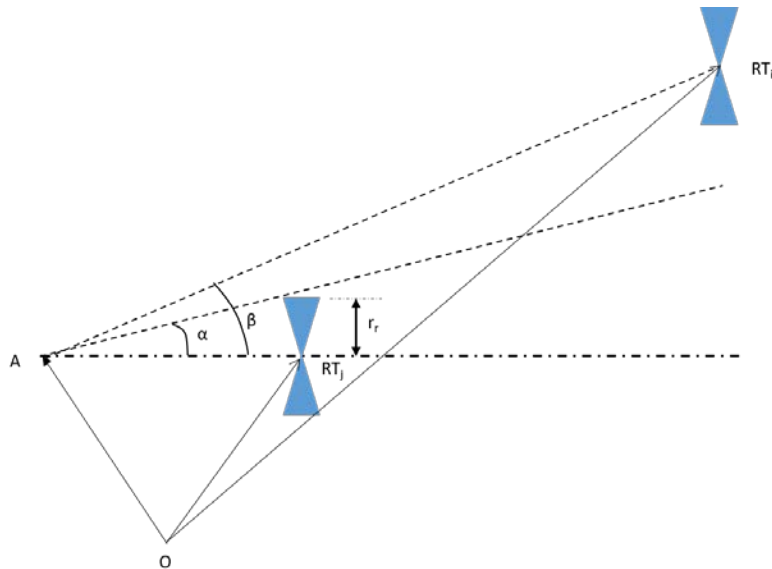
$$\alpha = \frac{0,5}{\ln\left(\frac{z}{z_0}\right)} \quad (8)$$

Eşitlik (8)'de z , türbinin hub yüksekliği iken z_0 ise yüzey pürüzlülüğünü ifade etmektedir. İz etkisinden dolayı azalan hız, türbin sonrasında serbest akış rüzgar hızının kesirli azalması olarak ifade edilir;

$$vel_def_{ij} = 1 - \frac{u}{u_0} = \frac{2a}{\left(1 + \alpha \frac{x_{ij}}{r_r}\right)^2} \quad (9)$$

Eşitlik (9)'da vel_def_{ij} , türbin j 'nin (RT_j), iz etkisi altında kalan türbin i 'nin (RT_i) hızındaki düşüşü tanımlar. x_{ij} ise, RT_i ile RT_j arasındaki uzaklıktır ve verilen rüzgar yönü θ (derece) esas alınarak hesaplanır.

$$x_{i,j} = |(x_i - x_j) \cos \theta + (y_i - y_j) \sin \theta| \quad (10)$$



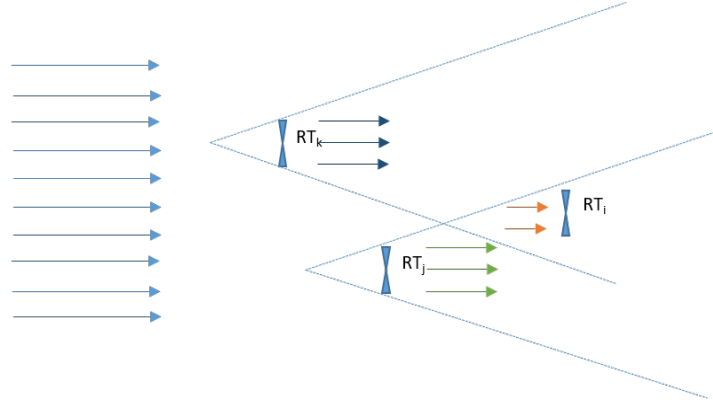
Şekil 9. İz etkisi altında olmayan türbinin belirlenmesi.

Saha içindeki rüzgar türbinlerinin birbirlerini etkilemesi rüzgarın hangi yönden estiğine göre değişir [4]. İz etkisi modeline göre, iz etki alanı konik şeklinde gelişir. Şekil 9, sanal tepe noktası A olan ve RT_i ile RT_j rüzgar türbinleriyle birlikte oluşturduğu yarım koniyi ifade etmektedir. Konikin tepe noktası A ile RT_j türbininin merkez noktası

arasındaki mesafe, yani koninin yüksekliği r_r/α olarak hesaplanır. A noktası ile RT_j 'nin kanat ucu arasındaki açı olan α açısı ise $arctan(\alpha)$ olarak hesaplanır ve bu açı 0 ile $\pi/2$ arasında değerler almaktadır. (8)'de eşitliği verilen α değeri, iz etki yayılımını ifade etmektedir ve hub yüksekliği ile yeryüzü pürüzlülüğüne bağlı olarak değişmektedir. RT_i ve RT_j rüzgar türbinlerinin birbirini etkileyip etkilemediği ise β açısı hesaplanarak anlaşılabilir ve bu açının değerleri 0 ile π arasında değişmektedir. Rüzgarın batı yönünden estiği varsayılan Şekil 9'a göre; β açısı α 'dan büyük olduğu için RT_i , RT_j 'yi etkilememektedir. β açısının α 'dan küçük olması durumunda ise RT_i , RT_j 'nin iz etkisi altında kalacaktır. Aşağıda verilen (11) denkleminde β açısının hesaplaması verilmiştir.

$$\beta_{ij} = \cos^{-1} \left\{ \frac{(x_i - x_j)\cos\theta + (y_i - y_j)\sin\theta + \frac{r_r}{\alpha}}{\sqrt{\left(x_i - x_j + \frac{r_r}{\alpha}\cos\theta\right)^2 + \left(y_i - y_j + \frac{r_r}{\alpha}\sin\theta\right)^2}} \right\} \quad (11)$$

Büyük çaplı rüzgar santrallerinde bir türbin birden fazla türbinin iz etkisinde kalır. Bu durumda RT_j ve RT_k etkisinde kalan RT_i için kümülatif iz etkisi hesaplanır. Birden fazla türbinin gölgelenmesine maruz kalan arkadaki türbinin iz etkisinin gösterimi Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Çoklu iz etkisi gösterimi.

Bu durumda i. türbinin hızı yani u_i ;

$$u_i = u_0(1 - vel_def_{ij}) \quad (12)$$

şeklinde hesaplanırken, birden fazla türbinin iz etkisinde kalan bir türbinin toplam hız kaybı formülü;

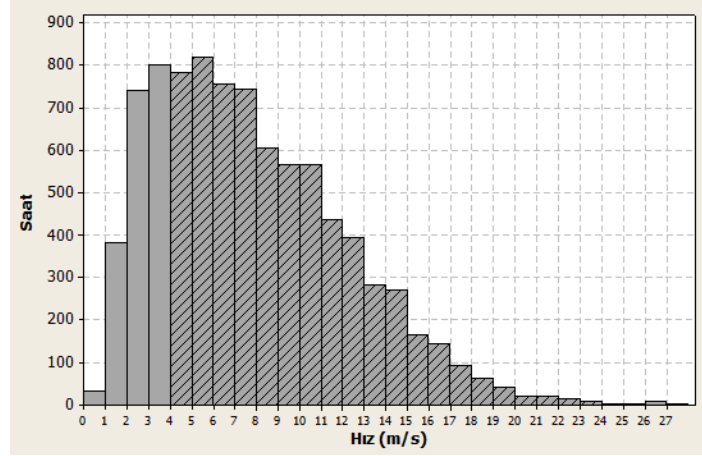
$$vel_def_i = \sqrt{\sum_{j=1, j \neq i, \beta_{ij} < \alpha}^N vel_def_{i,j}^2} \quad (13)$$

şeklindedir.

4. Bulgular

Elektrik satış fiyatının düşük olduğu zamanlar türbinlerin durdurulması, yıllık rutin bakım ve arızalardan kaynaklı durmalar gibi durumlar dışında türbinlerin aktif olmadığı zamanlar; rüzgar hızının 4 m/s'den az ve 25 m/s'den fazla olduğu zamanlardır. Şekil

11, sahaya ait rüzgar verilerine dayanarak hazırlanmış rüzgar hızları ile toplam esme süresi arasında oluşturulan histogramı göstermektedir. Taralı olan kısımlar, türbinlerin aktif olarak çalıştığı rüzgar hız aralığını ve bu hızlara karşılık toplam esme saatlerini yani frekansı göstermektedir.



Şekil 11. Türbinlerin aktif çalıştığı süreler ve rüzgar hızı aralığı.

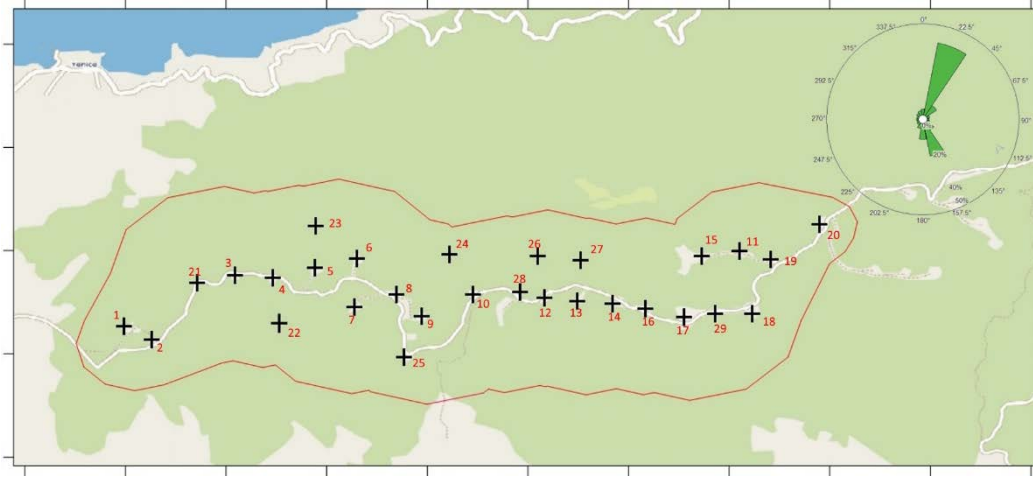
5. Değerlendirme ve sonuç

Literatürde yer alan [9,13–15] çalışmalarda olduğu gibi, bu çalışmada da enerji hesaplamalarında 8760 saat esas alınmıştır. Fakat, işletmeden alınan bilgiler doğrultusunda, sahadaki bir türbinin yılda 2-3 gün (48-72 saat) süren bakım süreleri toplam süreden çıkarılmış, bu yüzden yıllık enerji hesaplamaları 8700 saat kabul edilmiştir.

Varsayımlar doğrultusunda mevcut yerleşim düzeni ile bu çalışmada hesaplanan yıllık enerji üretim değeri karşılaştırıldığında, yapılan hesaplamaların gerçek üretim değerinden %1,12 kadar daha fazla olduğu görülmektedir. Çalışmada, elektriksel ve mekanik kayıplar dikkate alınmadığından Tablo 2’de RES’ten alınan gerçek veriler ile bu çalışmada hesaplanan enerji üretimlerinin karşılaştırmasını göstermektedir.

Tablo 2. Gerçek veriler ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

	\sum Güç Üretimi (kW)	\sum Yıllık Enerji Üretimi (kWh)
Gerçek Veriler	31.689,28	275.696.736,00
Hesaplanan Değerler	32.047,37	278.812.109,12
Fark	1,12%	1,12%



Şekil 12. 29 RT'nin RES sınırları içindeki yerleşimi.

Mevcut durumda en fazla güç üreten türbin ile en az güç üreten türbinlere ait rüzgar hız kayıpları aşağıdaki Tablo 3'te özetlenmiştir. Yapılan hesaplamalara göre; en fazla güç üreten türbin 1 266,316 kW ile RT11'dir. RT11, hız kayıplarını %1,69 olasılıkla 67,5°'den esen rüzgar sonucunda RT20'den ve %1,12 ihtimalle 270°'den esen rüzgar sonucunda RT15, RT27 ve RT26'dan dolayı yaşamaktadır. Fakat, rüzgarın belirtilen yönlerden esme sıklığı düşük olduğu için RT11; 751,35W'lık kayıpla en fazla güç üreten türbin durumundadır.

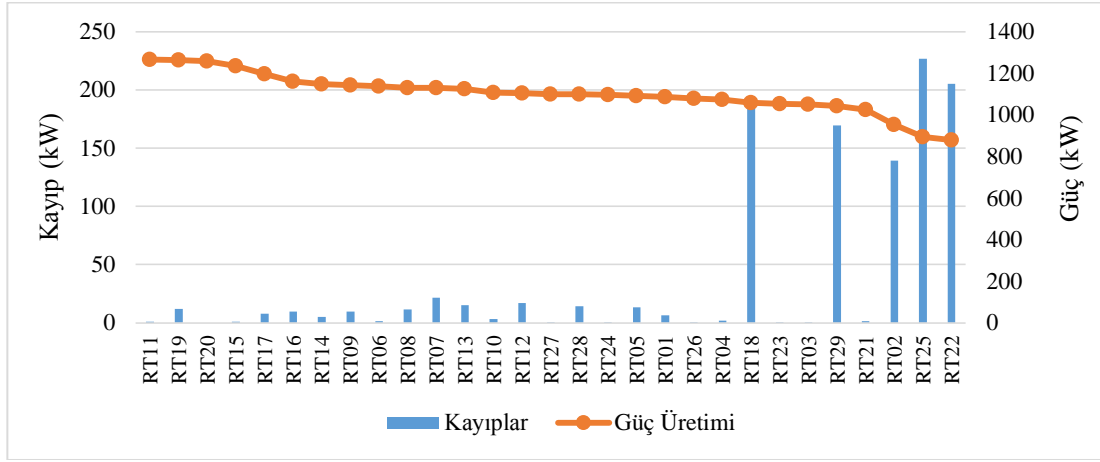
En az güç üreten türbin ise 894,517 kW ile RT25'tir. Altı farklı yönden toplamda on altı rüzgar türbininden etkilenmektedir. En fazla hız kaybını %40,4 olasılıkla 22,5° yönünden esen rüzgar sonucunda RT09'dan kaybetmektedir.

Tablo 3. En fazla ve en az güç üreten türbinler.

			RT11	RT25
	Rüzgar Yönü	Rüzgar Esme Sıklığı		
Rüzgar Hız Kayıpları	0°	%3,42	--	RT8, RT9
	22,5°	%40,40	--	RT9
	45°	%6,78	--	RT10, RT26, RT28
	67,5°	%1,69	RT20	RT12, RT13, RT14, RT15, RT19, RT20
	270°	%1,12	RT15, RT27, RT26	--
	292,5°	%1,23	--	RT21, RT22
	337,5°	%2,66	--	RT6, RT8
Ortalama Güç Değeri			1.266,316 kW	894,517 kW

Şekil 13'te ise yapılan hesaplamalardan sonra elde edilen her türbinin, güç kaybı ve ürettikleri güç gösterilmiştir. En fazla güç üreten türbinden en az güç üreten türbine göre sıralanan bu grafikte, en fazla güç kaybı yaşayan RT25 ve RT22, santralde en az güç üreten iki türbindir. En fazla güç üretimi RT11'de görülürken, iz etkisinden

kaynaklanan hız kaybı yaşamayan RT20 ise en fazla güç üreten üçüncü türbin durumundadır.



Şekil 13. Rüzgar türbinlerin güç kayıpları ve ürettikleri güç.

Bu tabloya göre en fazla iz etkisi kaybının yaşandığı rüzgar sektörü 22,5° olup; RT02, RT18, RT22, RT25 ve RT29 türbinlerden toplam 881525,5 W'lık kayıp yaşanmaktadır. Hiç iz etkisi altında kalmayıp güç kaybının yaşanmadığı rüzgar sektörleri 157,5°, 180° ve 202,5°'dir. Tüm rüzgar sektörleri dikkate alındığında ise RT20'de hiçbir iz etkisi kaybının olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak, mevcut düzendeki türbin yerleşimine göre santralde toplam güç üretimi 31.973.903 W ve toplam iz etkisi kaynaklı güç kaybı 1.080.583,54 W bulunmuştur. Tablo 4, santralin mevcut yerleşim düzenine göre yapılan hesaplamaların bir özeti olarak aşağıda verilmiştir.

Tablo 4. Mevcut yerleşim düzenine göre yapılan hesaplamalar özeti.

Toplam güç üretimi	31.973,9 kW
İz etkisi kaynaklı güç kaybı	1.080,584 kW
Max. güç üreten RT	RT11 – 1.266,316 kW
Min. güç üreten RT	RT25 - 894,517 kW
En fazla iz etkisi kaybı yaşanan yön	22,5° - 881,525 kW
En az iz etkisi kaybı yaşanan yön	157,5°, 180° ve 202,5° - 0 kW
İz etkisinde kalmayan türbin	RT20
En fazla iz etkisi kaybı yaşayan RT	RT25 – 226,479 kW
En az iz etkisi kaybı yaşayan RT	RT20 – 0 kW

Sonuç olarak, kurulum ve bakım nedeniyle yüksek giderlere sebep olan rüzgar santrallerinde türbin yerleşim optimizasyonu büyük önem taşımaktadır. Türbinlerin iz etkisi altında olmayışı malzeme yorgunluğunu azaltacak ve beklenen ömürleri içinde çalışmalarını sağlayacaktır [9]. RES'lerdeki türbinlerin birbiri ile etkileşimini yani iz etkisini en aza indirerek, türbinlerin maksimum gücü üretmelerini sağlayan optimal bir yerleşim düzeni, üzerinde çalışma yapılması gereken önemli konulardan birisidir. Çünkü, bir RES'in yerleşim düzeninin toplam gücü artırma ve türbinler üzerinde yapısal yükleri azaltma potansiyeli vardır.

Kaynaklar

- [1] Şenel M., Yatay Eksenli Rüzgar Türbinlerindeki Aerodinamik, Mekanik ve Elektriksel Kayıpların Değerlendirilmesi, **Rüzgar Enerjisi Dergisi**, 56–62, (2015).
- [2] Torres P, Van Wingerden JW, Verhaegen M., Modeling of the flow in wind farms for total power optimization, **IEEE International Conference on Control and Automation, ICCA**, 963–968, (2011).
- [3] Karasu Asnaz M.S., Popülasyon temelli sezgisel algoritmaya dayanan genetik algoritma ile rüzgar santrali türbin yerleşimi optimizasyonu ve bir uygulama. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2017).
- [4] Kusiak A, Song Z., Design of wind farm layout for maximum wind energy capture, **Renewable Energy**, 35, 685–694, (2010).
- [5] Diamond, Kimberly; Crivella E., Wind Turbine Wakes, Wake Effect Impacts, And Wind Leases: Using Solar Access Laws As The Model For Capitalizing On Wind Rights During The Evolution Of Wind Policy Standards, 195–244, (2011).
- [6] Tesauro P., State of the Art of Wind Farm Optimization, **Proceedings of EWEA 2012 - European Wind Energy Conference & Exhibition**, 1–11,(2012).
- [7] Grady S., Hussaini M.Y, Abdullah M.M., Placement of wind turbines using genetic algorithms. **Renewable Energy**, 30, 259–270, (2005).
- [8] Katic, I., Hojstrup, J., Jensen N.O., A simple model for cluster efficiency i.katic. j.højstrup. n.o.jensen, **Ewea 1986**, 407–410, (1986).
- [9] Serrano González J, Burgos Payán M, Santos JMR, González-Longatt F., A review and recent developments in the optimal wind-turbine micro-siting problem. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,30, 133–144, (2014).
- [10] Eroğlu Y. Wind Farm Layout Optimization using Ant Colony and Particle Filtering Approaches, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, (2011).
- [11] Manwell, J.F.; McGowan J.G.; Rogers A.L., **Wind Energy Explained – Theory, Design, and Application**, Wiley, (2002).
- [12] Frohboese P., Schmuck C., Hassan G.L.G., Thrust Coefficients Used for Estimation of Wake Effects for Fatigue Load Calculation, **European Wind Energy Conference 2010**, 1–10, (2010).
- [13] Mustakerov I., Borissova D. Wind turbines type and number choice using combinatorial optimization, **Renewable Energy**, 35, 1887–1894, (2010).
- [14] Elkinton C.N., Offshore Wind Farm Layout Optimization. Yüksek Lisans Tezi, University of Massachusetts, Amherst, (2007).
- [15] Rašuo B., Bengin A., Optimization of wind farm layout, **FME Transactions**, 38, 107–114, (2010).

Agrega olarak mermer atığı kullanımının bitümlü sıcak karışımların nem hasarı üzerindeki etkisi

**Murat OKUBAY¹, Baha Vural KÖK^{2*}, Mustafa Sinan YARDIM³,
Mehmet YILMAZ²**

¹Elazığ İl Özel İdaresi

²Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Elazığ

³Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Geliş Tarihi (Recived Date): 15.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.10.2018

Özet

Bu çalışmada çevresel zararları ve depolanması ciddi bir problem haline gelen mermer atıklarının, bitümlü sıcak karışım (BSK)'lardaki kullanılabilirliği ve nem hassasiyeti üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla beyaz mermer, Elazığ vişne mermer atığı ve kalkerden oluşan agregalar, karışımda kaba, ince ve filler agrega olarak 9 farklı kombinasyonda kullanılmıştır. Gradasyonun tamamında mermer kullanılması durumunda optimum bitüm içeriğinde bir değişiklik olmamıştır. Bütün karışım tipleri Marshall stabilitesi bakımından standardın gerektirdiği minimum değeri fazlasıyla karşılamıştır. Filler olarak beyaz mermerin kullanılması koşullandırma sonrasında daha iyi stabilite değeri vermiştir. İndirek çekme mukavemeti değerleri kuru ve yaş numunelerde önemli farklılıklar göstermiştir. İndirek çekme mukavemeti oranlarına göre agregasının tamamı beyaz mermer ve kaba agrega olarak beyaz mermer dışındaki bütün mermerli karışımlar %70 değerinin üzerinde ve aynı zamanda kontrol karışımından daha iyi sonuçlar vermiştir.

Anahtar kelimeler: Bitümlü karışım, mermer atığı, gradasyon, stabilite, nem hasarı.

Murat OKUBAY, muratokubay@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3781-824X>

* Baha Vural KÖK, bvural@firat.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-7496-6006>

Mustafa Sinan YARDIM, sinan.yardim@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0799-9294>

Mehmet YILMAZ, mehmetyilmaz@firat.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-2761-2598>

The effect of using waste marble as aggregate on moisture damage of hot mix asphalt

Abstract

In this study the effects of waste marble the storage and environmental damage of which is being a serious problem on moisture sensitivity and the usability in hot mixture asphalt (HMA) was investigated. For this purpose the aggregates including white marble, Elazığ cherry and limestone were used as coarse, fine and filler in the mixture providing 9 different combination. The optimum bitumen content did not change in the case of using waste marble in the whole gradation. All the mixture types ensured exceedingly the minimum specification requirement. The use of white marble as filler gave more stability value than the others after conditioning. The indirect tensile strength values showed significant differences between the dry and wet specimens. All the mixtures except the mixtures containing white marble as whole gradation and as in only coarse aggregate, represented more than 70% retained tensile strength and also performed better results than the control mixture according to indirect tensile strength ratio.

Keywords: Bituminous mixtures, waste marble, gradation, stability, moisture sensitivity.

1.Giriş

1970'li yıllardan itibaren taşımacılık imkânlarının gelişmesi ve teknolojik gelişmeler ile dünyadaki doğal taş üretimi 300 milyon tonu aşmıştır. Doğal taş üretiminin dünya genelindeki dağılımında özellikle mermer gibi karbonat içerikli kayaların (oniks, traverten), Türkiye'nin de içerisinde bulunduğu Alp - Himalaya kuşağı ülkelerinde (İtalya, Yunanistan, İspanya, İran vb) rezervlerin yüksek olduğu tespit edilmiştir [1]. Ülkemizde neredeyse şehirlerin üçte birinde mermer yatakları ve mermer ocakları bulunmakta ve bu ocaklardan yaklaşık 50 farklı çeşit mermer elde edilmektedir. Mermer sektöründe ocak işletmecisi ve mermer imalatçısı olan, büyük ölçekli işletmecilik yapan 500'ü aşkın firmanın yanı sıra, atölye olarak faaliyet gösteren kuruluşlar ile birlikte bu sayının her geçen gün arttığı açıktır [2]. Mermerlerin kesim işlemi sırasında su ile karışan mermer tozundan, mermer çamuru oluşmaktadır. Çevresel anlamda büyük bir sorun olan mermer çamurunun yanı sıra bir de kullanılmayacak büyüklükte olan mermer parçaları da atık malzeme sınıfına girmekte ve bu atık malzemeler de moloz depolama alanlarında doğaya bırakılmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi amacıyla bitümlü karışımlarda kullanılabilirliği üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda, aynı granülometri eğrisine sahip taş tozu ve mermer tozu filler içeren numunelerin dinamik sünme değerleri tespit edilmiş ve sonuçta mermer atıkları kullanılarak hazırlanan karışımların plastik deformasyonlarının şartname değerlerini sağladığı görülmüştür. Özellikle mermer tozunun yaygın olarak bulunduğu bölgelerde, taşıma ve kurutma maliyetlerinin taş tozu filler maliyetini geçmediği kesimlerde, BSK'larda taş tozu yerine mermer tozunun filler malzemesi olarak kullanılabilceği belirtilmiştir [3,4]. Farklı kalsiyum oksit (CaO) içeriğinde mermer, kireç taşı ve hiç CaO içermeyen andezit agregasının bitümlü karışımlardaki etkilerinin incelendiği çalışmada, CaO içeriği yüksek olan mermerin aşınma değerlerinin diğer agregalara göre

yüksek çıktığı; ancak yine de şartname limitleri içinde kaldığı, andezit içeren karışımların en yüksek stabilite ve düşük akma değerine sahip olduğu, mermer içeren karışımların ise kireç taşı karışımlarından daha yüksek stabilite değeri verdiği belirtilmiştir [5]. Kireç, taş tozu ve mermerin filler olarak kullanıldığı bir çalışmada, en yüksek Marshall stabilite değeri %7,6 oranında kirecin kullanıldığı karışım, en yüksek basınç mukavemetinin %5 mermer tozu içeren karışım, en yüksek elastisite modülü ve indirek çekme mukavemeti ise %7 mermer tozu içeren karışım ile elde edilmiştir [6]. Singh vd (2013), farklı CaCO₃ ve SiO₂ içerikli mermer, granit ve kuvars agregaların styrene-butadiene-styrene (SBS) modifiyeli bitüm ile kullanılmasının bitümlü karışıma olan etkilerini incelemiştir. Mermer içeren karışımların optimum bitüm içeriğinin düşük olduğu, bunun da yüksek oranda kalsiyum içeriğinden kaynaklandığı, kalsiyumun yüksek viskoziteye neden olan karboksilik asit ve diğer yüksek oranda polar fonksiyonel grupları ortadan kaldırarak viskoziteyi düşürdüğü ve dolayısıyla düşük optimum bitüm içeriği sunduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak modifiye edilmeyen saf bağlayıcı ile üretilen karışımlarda, bazik agrega içeren karışımların, asidik agrega içeren karışımlara göre daha yüksek mukavemet ve nem direnci verdiği, ancak SBS modifiyeli bitüm kullanılması durumunda ise bu durumun tam tersi olduğu tespit edilmiştir [7].

Cui vd (2014), granit, kireç taşı ve mermer agregalar ile bitüm arasındaki yapışma direncini değerlendirmek amacıyla agregalara bitüm ile yapıştırılan alüminyum bir plağın çekilerek agregadan sıyrılma kuvveti tespit edilmiştir. Suyun agrega ve bitüm arasındaki etkisini belirlemek için deney ayrıca üç gün 20°C suda bekletilen numunelere de uygulanmıştır. Suyun etkisi altında granit ile bitüm arasındaki yapışma kuvveti düşük, ayrıca hemen hemen aynı kimyasal özelliklere sahip olsalar bile, kireç taşı ile mermerin sıyırma kuvvetleri arasında önemli bir fark olduğu tespit edilmiştir [8]. Bitüm ile yüzey arasındaki kontak açısının ölçülerek ıslanma özelliklerinin incelendiği çalışmada, cilalanmış mermer yüzeyinin boşluk içermesine rağmen iyi bir ıslatma özelliği sergilediği belirtilmiştir [9]. Ali vd (2012), bitümlü sıcak karışımlarda fillerin tamamı ve yarısı yerine mermer tozunun kullanılmasının karışımın nem hassasiyeti üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada koşullandırılmış numuneleri, 60 °C'lik su banyosunda 4, 7 ve 21 gün bekletmişlerdir. Karışımın fillerinin tamamında mermer tozu kullanılmasının kalıcı Marshall stabilite indeksine göre üstün bir performans sergilediği; ancak birinci ve ikinci durabilite indekslerine göre en fazla stabilite kaybına neden olduğu; ancak yine de kabul edilebilir limitler içerisinde kaldığı ve numunelerin ilk 7 günde maksimum durabilite kaybını yaşadıklarını belirtmişlerdir [10]. Choudhary ve Chandra, kalker, mermer ve granit tozunun filler olarak kullanımının performans etkilerini incelemiştir. Marshall stabilitesi, nem hassasiyeti ve dinamik sünme deneyi sonuçlarına göre, filler olarak mermer tozunun BSK'larda %7 oranında kullanılabileceği belirtilmiştir [11]. Gradasyonun tamamı kalker, tamamı mermer ve ince agregasının yarısı mermer olan üç farklı tipte hazırlanan bitümlü sıcak karışımların stabilitelerinin incelendiği çalışmada, en yüksek stabilite değerinin ince agregasının yarısı mermer olan karışımın, en kötü değeri ise gradasyonun tamamı mermer olan karışımın verdiği tespit edilmiştir [12].

Mermer atıklarının bitümlü karışımlarda kullanılması ile ilgili yapılan çalışmalarda deneysel analizler ve gradasyon kombinasyonları sınırlı düzeyde kalmıştır. Bu çalışmada Elazığ vişne olarak bilinen mermer ile ülkenin büyük kısmında çıkarılan beyaz mermerin atıklarının, bitümlü sıcak karışımlarda agrega olarak karışımın gradasyonunun farklı yerlerinde değerlendirilmesinin, yoğun şekilde kullanılan kalker yerine kullanılabilirliği nem hasarı bakımından incelenmiştir.

2. Materyal ve metot

Çalışmada iki farklı mermer tipinin bitümlü sıcak karışımda filler, ince agrega ve kaba agrega olarak kullanılmasının karışımın stabilite ve nem hasarı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Filler, ince ve kaba agrega olarak mermerin kullanıldığı karışımların performansı agregasının tamamı kalker olan kontrol karışımlarının performansı ile karşılaştırılmıştır. İki farklı mermer, karışımlarda sadece filler, sadece ince agrega, sadece kaba agrega olarak ve gradasyonun tamamında kullanılmıştır. Bu sayede mermerin hangi tipinin gradasyonun neresinde iyi ya da kötü sonuç verdiği belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada bağlayıcı olarak kullanılan B160/220 sınıfı bitüm, TÜPRAŞ rafinerisinden temin edilmiştir. Orijinal ve yaşlandırılmış bağlayıcıya uygulanan deney sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları sırasıyla 280 ± 30 cP ve 170 ± 20 cP viskozite değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri olarak tespit edilmiştir.

Tablo 1. Bitüm özellikleri.

Özellik	Standart	Standart limiti	Sonuç
Penetrasyon (0,1 mm), 100 g, 5 s	TS EN 1426	160-220	190
Yumuşama noktası (°C)	TS EN 1427	35 – 43	40,9
Penetrasyon indeksi (PI)	-	-	0,123
Viskozite (cP, 135°C)	AASHTO TP48	Maks. 3000	237,5
Viskozite (cP, 165°C)	AASHTO TP48	-	87,5
Karıştırma sıcaklığı (°C)	-	-	142-149
Sıkıştırma sıcaklığı (°C)	-	-	127-133
RTFOT sonrası			
Kütle kaybı (%)	EN 12607-1	Maks. 1,0	0,935
Penetrasyon (0,1 mm), 100 g, 5 s	TS EN 1426	-	97
Kalıcı penetrasyon (%)	TS EN 1426	Min. 37	51
Yumuşama noktası (°C)	TS EN 1427	Min. 37	50,3
Yumuşama nok. artış (°C)	TS EN 1427	Maks. 11	9,4

Çalışmada agrega olarak, Elazığ Karayazı Bölgesi’nden temin edilen kalker ve Elazığ Organize Sanayi Bölgesi atık depolama sahasından temin edilen Elazığ vişne ve beyaz mermer atıkları kullanılmıştır. Agregaya ait özellikler ve gradasyon Tablo 2 ve Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 4’te, çalışmada kullanılan karışım tiplerinin gradasyonda kullanılan agrega tipine göre isimlendirilmesi verilmiştir. İsimlendirmedeki “K” harfi kalker, “B” harfi beyaz mermer ve “V” harfi vişne mermerini temsil etmektedir. İsimlendirmedeki ilk harf karışımdaki kaba agrega, ikinci harf karışımdaki ince agrega ve üçüncü harf filler tipini belirtmektedir.

Tablo 2. Agreganın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Standart	Kalker	Beyaz mermer	Vişne mermer
Özgül ağırlık	ASTM C127			
Kaba (Gsb)		2,544	2,539	2,541
İnce (Gsb)		2,561	2,552	2,556
Filler (Gsa)		2,613	2,601	2,607
Aşınma kaybı (%) (Los Angeles)	ASTM D 131	26,40	2,54	29,50
Aşınma kaybı (%) (Micro Deval)	ASTM D 131	14,10	9,82	8,50
SiO ₂ (%)			0,94	28,35
Fe ₂ O ₃ (%)			0,46	9,70
CaCO ₃ (%)			97,35	60,48

Tablo 3. Karışım gradasyonu.

Elek boyutu (mm)	19	12,5	9,5	4,75	2	0,425	0,18	0,075
Geçen (%)	100	90	75	47	35	16	11	7

Tablo 4. Karışım kombinasyonları.

Agrega	Karışım								
	KKK	KKB	KBK	BKK	KKV	KVK	VKK	BBB	VVV
Kaba	Kalker	Kalker	Kalker	Beyaz	Kalker	Kalker	Vişne	Beyaz	Vişne
İnce	Kalker	Kalker	Beyaz	Kalker	Kalker	Vişne	Kalker	Beyaz	Vişne
Filler	Kalker	Beyaz	Kalker	Kalker	Vişne	Kalker	Kalker	Beyaz	Vişne

Agregasının tamamı kalker, beyaz mermer ve Elazığ vişneden oluşan karışımların optimum bitüm içerikleri, Marshall tasarımına göre sırasıyla, %5,13, %5,13 ve %5,22 olarak bulunmuştur. Optimum bitüm içeriklerinin birbirlerine yakın sonuçlar verdiği tespit edilmiş olup, bu nedenle çalışmada kullanılan bütün karışım tiplerinde optimum bitüm içeriği, kalker ve vişne mermer karışımlara ait optimum bitüm içeriğinin ortalaması olan %5,17 değeri esas alınmıştır. Böylelikle bitüm içeriği numunelerde bir farklılık meydana getirmeyip, numuneler arası kıyaslamada etkili bir faktör olmamıştır.

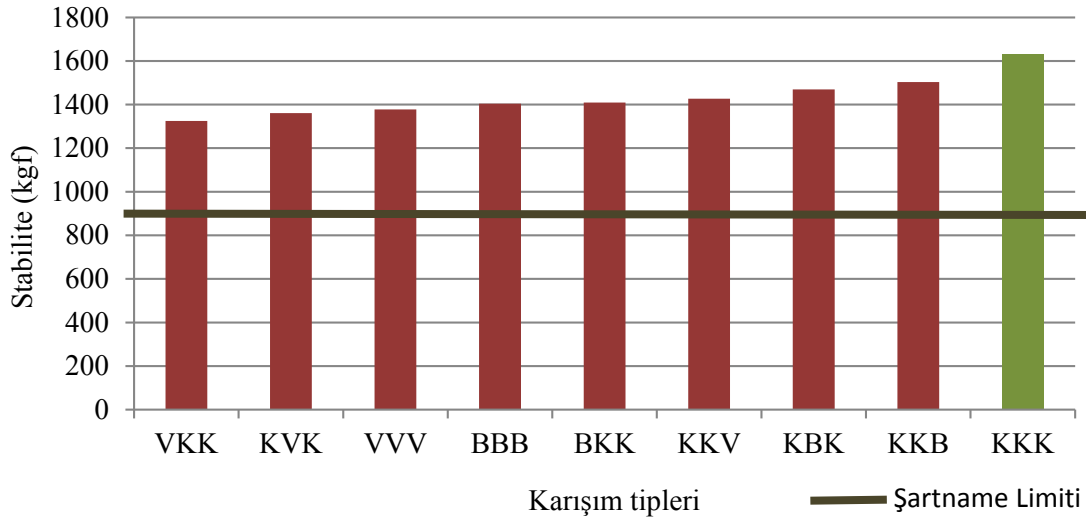
Çalışmada 9 farklı kombinasyonda hazırlanan numunelere koşullandırılmış ve koşullandırılmamış olarak Marshall stabilitesi, akma ve indirek çekme mukavemeti deneyleri uygulanmıştır.

2.1 Marshall stabilitesi ve akma deneyi sonuçları

Deneyde numuneler koşullandırılmamış ve koşullandırılmış olmak üzere iki grupta teste tabi tutulmuşlardır. Tablo 5’de koşullandırılmamış yani 60 °C’lik su banyosunda 40 dakika bekletilmiş numunelerin stabilite ve akma değerleri verilmiştir. Şekil 1’de koşullandırılmamış numunelerin stabilite değerleri küçükten büyüğe doğru sıralı olarak verilmiştir.

Tablo 5. Koşullandırılmamış numunelerin stabilite ve akma değerleri.

	Stabilite (kgf)				Akma (mm)				Marshall Oranı-MQ (kN/mm)
	1	2	3	Ort.	1	2	3	Ort.	
KKK	1606	1608	1680	1631	3,61	3,33	3,56	3,50	4,66
KKV	1461	1446	1373	1427	3,96	3,47	3,58	3,67	3,89
KVK	1387	1368	1328	1361	3,59	3,42	3,79	3,60	3,78
VKK	1351	1318	1305	1325	3,82	3,55	4,01	3,79	3,49
VVV	1332	1362	1439	1378	4,45	4,02	4,48	4,32	3,19
KKB	1526	1449	1534	1503	2,89	2,79	2,94	2,87	5,23
KBK	1492	1453	1464	1470	2,84	3,26	3,41	3,17	4,64
BKK	1340	1403	1485	1409	4,05	3,94	4,54	4,18	3,37
BBB	1419	1383	1411	1404	3,81	3,74	3,95	3,83	3,66



Şekil 1. Koşullandırılmamış numunelerin stabiliteledeki değişim.

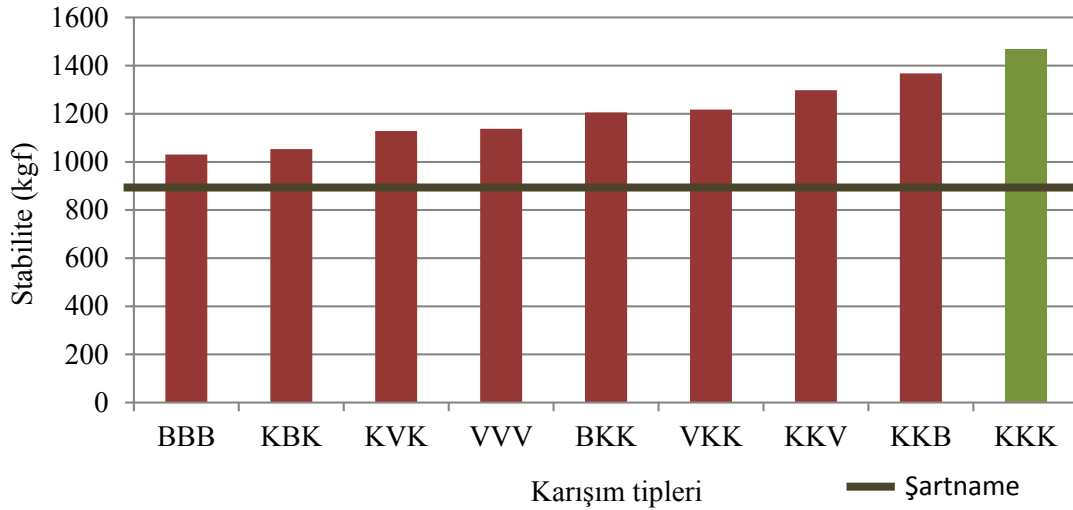
Şekilden görüldüğü üzere bütün karışım tipleri standardın [13] belirtmiş olduğu minimum 900 kg alt sınır değerinden daha yüksek stabilite değerleri vermiştir. En yüksek stabilite değerini agregasının tamamı kalkerden oluşan kontrol karışımı (KKK) vermiştir. İçinde mermer bulunan karışımların stabilite değerleri ise birbirinden çok farklı sonuçlar vermemiştir. Bu deney sonuçlarına göre, beyaz ve vişne mermerin filler olarak kullanılması, ince agrega ve kaba agrega olarak kullanılmasından daha iyi sonuçlar vermektedir. Mermer tipleri arasında ise, beyaz mermer vişne mermere göre bir derece daha yüksek stabilite değerleri vermiştir. En kötü performansı kaba agrega olarak sadece vişne mermerin kullanıldığı karışım (VKK) vermiştir.

Tablo 6'da koşullandırılmış yani 60 °C'lik su banyosunda 24 saat bekletilmiş numunelerin stabilite ve akma değerleri, Şekil 2'de ise bu değerler küçükten büyüğe doğru sıralı olarak verilmiştir. Burada sıralamanın koşullandırılmamış numunelerdekine göre değiştiği tespit edilmiştir. Ancak burada da yine hiçbir mermer içeren karışımın kontrol karışımından (KKK) daha yüksek stabilite vermediği görülmektedir. Kontrol karışımından sonra en yüksek stabilite değeri yine beyaz mermerin sadece filler olarak kullanıldığı karışımında (KKB) çıkmıştır. En düşük stabilite değerini ise, agregasının

tamamı beyaz mermerden oluşan karışım (BBB) vermiştir. Koşullu ve koşulsuz numuneler birlikte değerlendirildiğinde, her iki mermerin de filler olarak kullanıldığı karışımların kontrol karışımına yakın değerler verdiği görülmektedir.

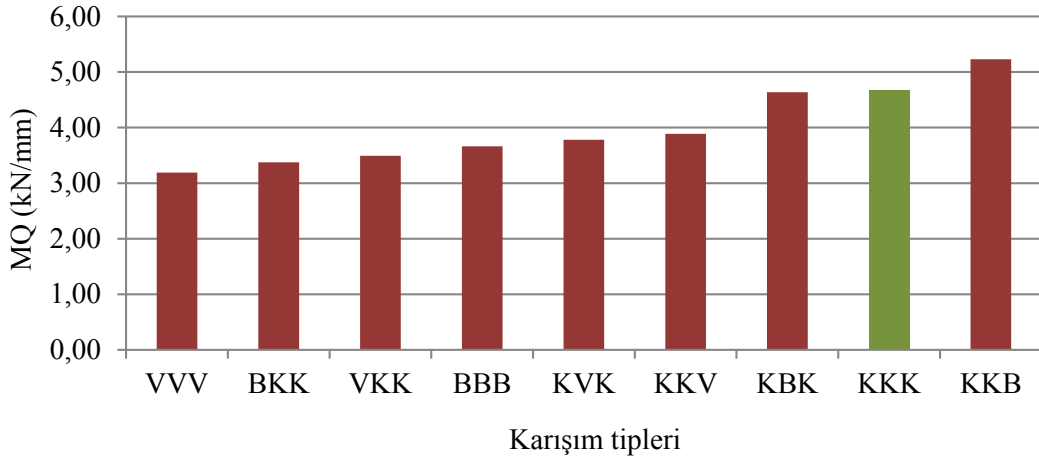
Tablo 6. Koşullandırılmış numunelerin stabilite ve akma değerleri.

	Stabilite (kgf)				Akma (mm)				Marshall Oranı-MQ (kN/mm)
	1	2	3	Ort.	1	2	3	Ort.	
KKK	1510	1428	1468	1469	4,48	4,68	4,59	4,58	3,20
KKV	1316	1249	1328	1298	3,78	3,94	3,71	3,81	3,41
KVK	1165	1080	1140	1128	3,47	3,56	3,86	3,63	3,11
VKK	1201	1230	1221	1217	4,25	3,79	4,06	3,98	3,06
VVV	1106	1111	1196	1138	4,75	4,94	4,81	4,83	2,35
KKB	1324	1431	1349	1368	4,20	4,40	4,52	4,37	3,36
KBK	1078	1027	1054	1053	4,37	4,26	4,12	4,25	3,05
BKK	1252	1088	1277	1206	5,12	5,26	4,93	5,10	2,36
BBB	1019	1044	1028	1030	4,68	4,35	4,20	4,53	2,27

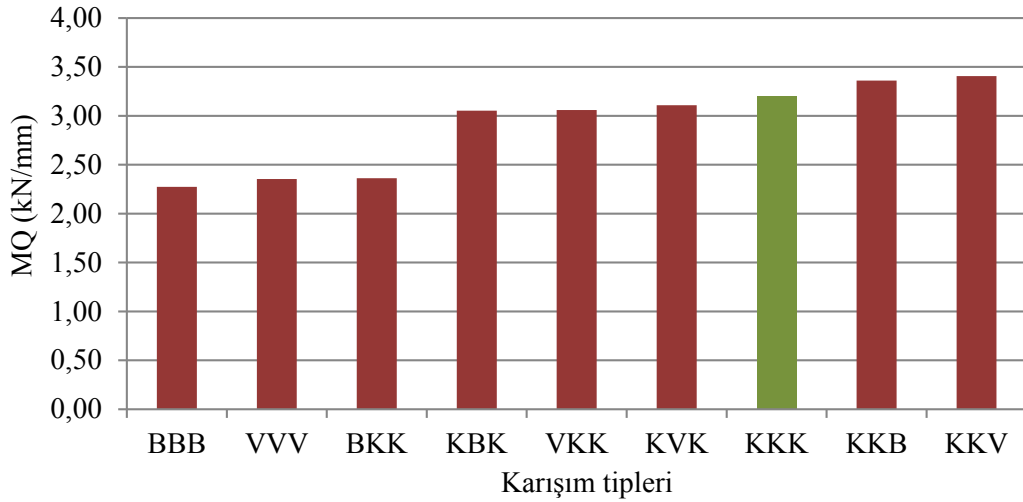


Şekil 2. Koşullandırılmış numunelerin stabilite değerleri.

Şekil 3 ve Şekil 4'te sırasıyla koşullandırılmamış ve koşullandırılmış numunelerin stabilite/akma değerleri küçükten büyüğe doğru sıralı olarak verilmiştir. Rijitliğin bir göstergesi olan Marshall Oranı (MQ) değerlerine [14] bakıldığında stabilitedeki sıralamanın değiştiği görülmektedir. Hem koşullu hem de koşulsuz durumda beyaz mermerin sadece filler olarak kullanıldığı karışımlar (KKB), kontrol karışımından daha yüksek MQ değerleri vermektedir. MQ açısından en kötü sonucun koşullandırılmamış durumda tümü vişne mermerden oluşan agrega karışımında (VVV); koşullandırılmış durumda ise tümü beyaz mermerden oluşan karışımında (BBB) ortaya çıktığı görülmüştür. Koşullandırılmış durumda MQ bakımından en kötü ikinci karışım da ilkinde yakın düzeydeki VVV'dir. Stabilitede olduğu gibi burada da mermerlerin fillerden kaba agregaya doğru kullanım sıralamasında MQ değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

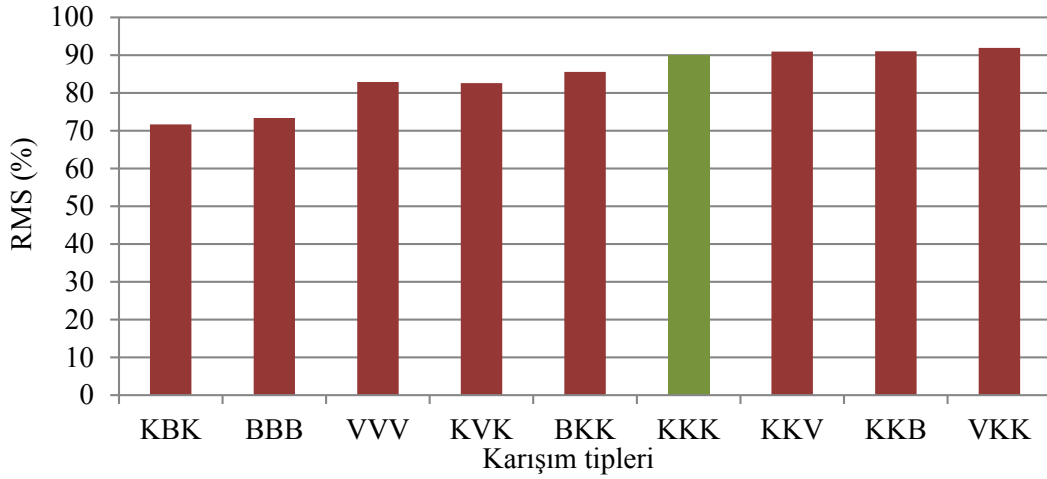


Şekil 3. Koşullandırılmamış numunelerin MQ değerleri.



Şekil 4. Koşullandırılmış numunelerin MQ değerleri.

Şekil 5'te koşullandırılmış numunelerin stabilite değerlerinin, koşullandırılmamış numunelerin stabilitelere oranı olan RMS değerleri küçükten büyüğe doğru sıralı olarak verilmiştir. Beyaz mermerin ince agrega olarak kullanıldığı numuneler (KBK, BBB) dışındaki numuneler %80 değerinin üstünde sonuçlar vermiştir. RMS sonuçlarına göre, özellikle kaba ve ince agregaların kalker olduğu karışımlara (KKK, KKV, KKB) ait değerler birbirine çok yakındır. Mermerin gradasyondaki kullanım sıralamasının fillerden kaba agregaya doğru olması durumunda, RMS değerlerinde düzenli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5. Numunelerin RMS değerleri.

Marshall stabilitesi ve akma deneyi sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, gradasyonun tamamında ve ince agrega olarak beyaz mermerin kullanıldığı numuneler (BBB, KBK) hariç, bütün mermer içeren karışımların minimum stabilite ve nem hasarı gereksinimlerini karşıladığı, mermerin en iyi sonuçları filler olarak kullanılması durumunda verdiği, stabilite ve MQ sonuçlarına göre beyaz mermerin vişne mermere göre bir derece daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

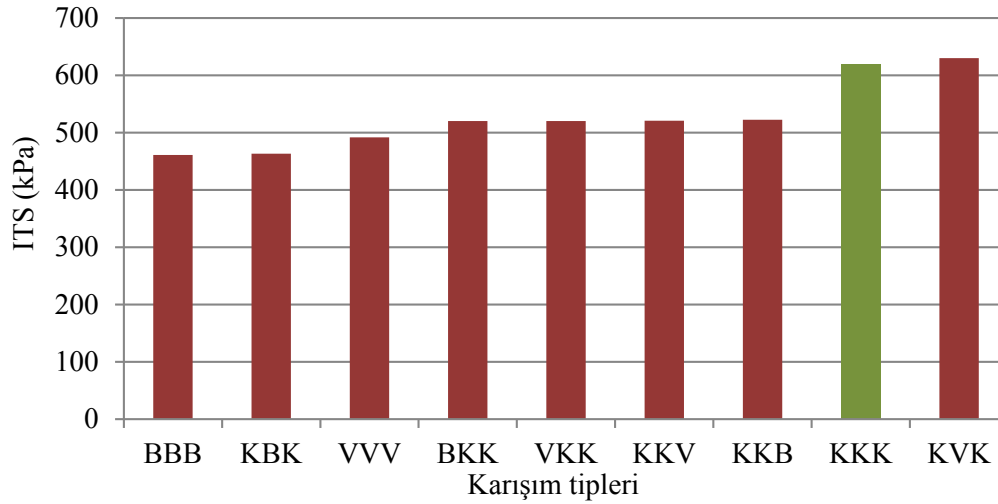
2.2 İndirek Çekme Mukavemeti Deney Sonuçları

İndirek çekme mukavemeti deneyinde her bir karışım tipi için üçer adet olacak şekilde üretilen numuneler iki gruba ayrılmıştır. Birinci grup numuneler 1 saat 25 °C'lik su banyosunda bekletildikten sonra, ikinci grup numuneler ise 24 saat 60 °C'deki su banyosunda ve ardından 1 saat 25 °C'deki su banyosunda bekletilerek kırılmıştır. Birinci grup numuneler kuru, ikinci grup numuneler yaş numuneler olarak tanımlanmıştır. Yaş numunelerin indirek çekme mukavemetleri (ITS) kuru numunenin çekme mukavemeti değerlerine bölünerek karışımların nem hassasiyetleri (TSR) tespit edilmiştir. Bu amaçla numuneler standardın (AASHTO-T283) belirttiği üzere %7±1 hava boşluğunda üretilmişlerdir [15]. Tablo 7'de deneye tabi tutulan numunelerin ITS değerleri verilmiştir.

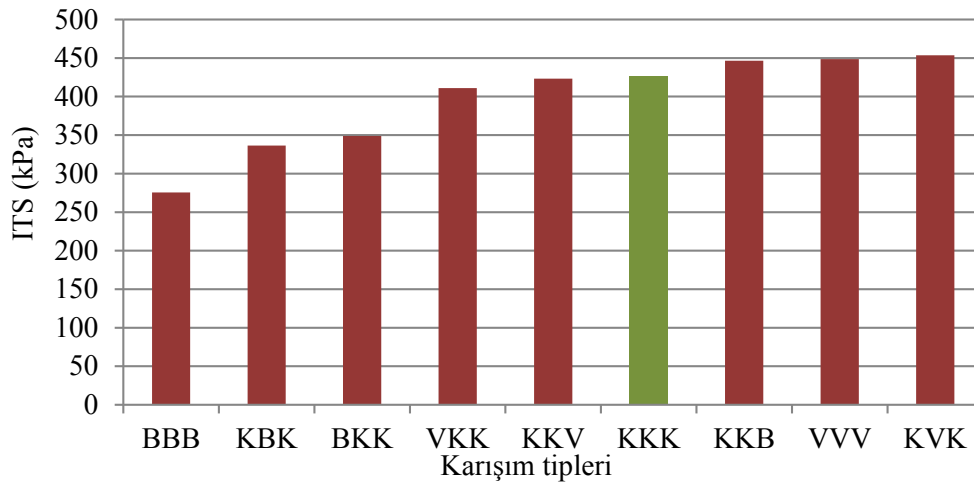
Tablo 7. Koşullu (yaş) ve koşulsuz (kuru) numunelerin ITS değerleri.

Kuru		Yaş	
Numune	ITS (kPa)	Numune	ITS (kPa)
BBB	461,1	BBB	275,5
KBK	463,1	KBK	336,5
VVV	491,8	VVV	448,6
BKK	520,1	BKK	348,9
VKK	520,2	VKK	411,0
KKV	520,7	KKV	423,3
KKB	522,4	KKB	446,5
KKK	619,9	KKK	426,3
KVK	629,9	KVK	453,6

Şekil 6'da kuru numunelerin indirek çekme mukavemeti değerleri küçükten büyüğe doğru sıralı olarak verilmiştir. En düşük indirek çekme mukavemeti değerini gradasyonunun tamamı beyaz mermerden oluşan karışım (BBB) verirken, en yüksek mukavemet değerini kontrol karışımı (KKK) ile benzer mukavemet değeri veren, sadece ince agregası vişne mermeri olan karışım (KVK) vermiştir. Vişne mermerin ince agregası olarak kullanılmasının, beyaz mermerin ince agregası olarak kullanılmasından daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Beyaz ve vişne mermerin sadece filler (KKV, KKB) ve sadece kaba agregası (BKK, VKK) olarak kullanıldığı karışımların indirek çekme mukavemeti değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Şekil 7'de yaş numunelerin indirek çekme mukavemeti değerleri sıralı olarak verilmiştir.



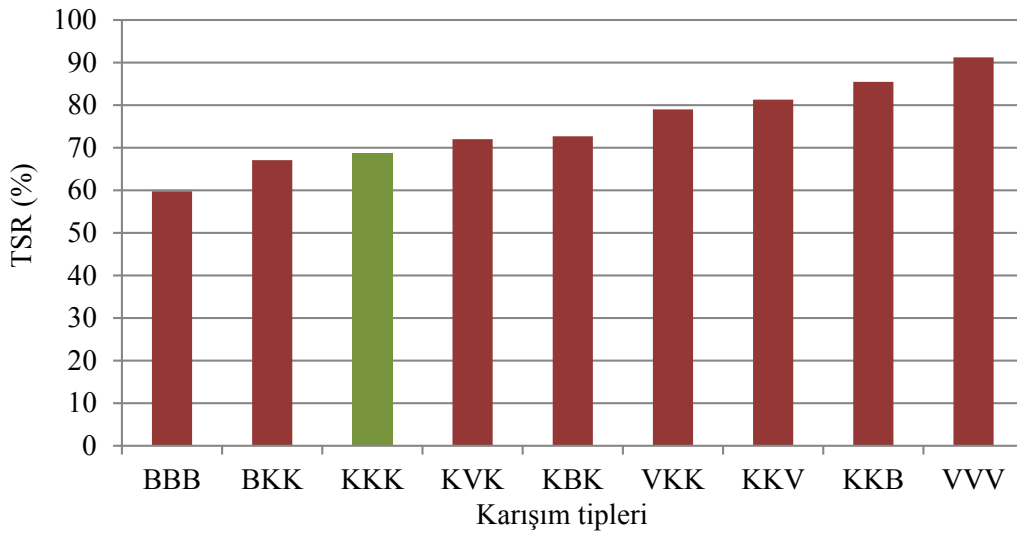
Şekil 6. Kuru numunelerin indirek çekme mukavemeti değerleri.



Şekil 7. Yaş numunelerin indirek çekme mukavemeti değerleri.

Koşullandırılmış numunelerde, kuru numunelerde olduğu gibi yine en düşük iki değere, gradasyonunun tamamı beyaz mermerden meydana gelen (BBB) ve sadece beyaz mermerin ince agregası olarak kullanıldığı (KBK) karışımlar; en yüksek değere ise ince agregası vişne mermerin kullanıldığı karışımlar (VVV, KVK) sahiptir. Sadece beyaz mermerin filler olarak kullanıldığı karışım da (KKB), bunlara yakın sonuç vermiştir.

Gradasyonunun tamamı vişne mermer olan karışım (VVV) ise koşullandırma işleminden sonra, koşullandırılmamış durumuna göre sıralamada hemen hemen en üst seviyeye yerleşmiştir. Kuru ve yaş numunelerin sıralamasında en bariz değişiklik bu numunede olmuştur. Gradasyonun tamamında vişne mermerin kullanılması (VVV), vişne mermerin sadece ince agrega olarak kullanılması (KVK) ve beyaz mermerin sadece filler olarak kullanılması (KKB), kontrol karışımından bir derece daha yüksek indirek çekme mukavemeti değerleri vermiştir. Karışımların nem hassasiyetlerini değerlendirebilmek için yaş numunelerin indirek çekme mukavemetlerinin kuru numunelerin indirek çekme mukavemetine oranı olan TSR değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin değişimi Şekil 8’de sıralı olarak verilmiştir. Nem hassasiyeti açısından da en düşük değeri gradasyonunun tamamı beyaz mermerden oluşan karışım (BBB) vermiştir. Kontrol karışımı (KKK), birçok mermer içeren karışımından daha kötü sonuç vermiştir. Bunun nedeninin kontrol karışımının kuru indirek çekme mukavemeti değerlerinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gradasyonunun tamamı vişne mermer olan karışım (VVV) en üstün performansı sergilemiştir. Bu karışımından sonra en yüksek nem hassasiyeti değerlerine beyaz ve vişne mermerin sadece filler olarak kullanıldığı karışımlar (KKB, KKV) sahip olmuştur. Söz konusu bu VVV, KKB ve KKV karışımları, kontrol karışımından sırası ile %32, %24 ve %18 daha yüksek TSR değeri vermiştir.



Şekil 8. Numunelerin indirek çekme mukavemeti değerleri.

3. Sonuç

Bu çalışmada mermer atıklarının, bitümlü sıcak karışımlardaki kullanılabilirliği ve karışımın nem hassasiyeti üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çerçevede iki farklı mermer atığı ve kalker kaynaklı malzeme, karışım içinde kaba, ince ve filler agrega olmak üzere 9 farklı kombinasyon halinde kullanılmıştır.

Mermer atığı içeren karışımlar için yapılan optimum bitüm içeriği araştırmasında, gradasyonun tamamında kimyasal olarak diğer agregalardan farklı olan vişne mermer kullanılması durumunda bile, optimum bitüm oranında önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Marshall stabilitesi ve akma deneyi sonuçlarına göre, bütün karışım tiplerinin standardın gerektirdiği minimum stabiliteyi fazlasıyla karşıladığı ve en iyi

sonucun tamamı kalkerden oluşan karışımların verdiği, içinde mermer atığı bulunan karışımların ise birbirinden çok farklı sonuçlar vermediği tespit edilmiştir. Koşullandırılmış numunelerin stabilite değerlerine göre, beyaz mermerin sadece filler olarak kullanıldığı karışım (KKB), mermer içeren karışımlar içinde en iyi sonucu vermiştir. İndirek çekme mukavemeti deney sonuçlarına göre en düşük değeri gradasyonun tamamı beyaz mermerden oluşan karışım (BBB) verirken, en yüksek değeri agregasının tamamı kalker olan kontrol karışımının (KKK) verdiği görülmüştür. Vişne mermerin ince agrega olarak kullanılması, beyaz mermerin ince agrega olarak kullanılmasından daha iyi sonuç vermiştir. Koşullandırılmış numunelerde ise en yüksek değeri, agregasının tamamı vişne olan (VVV) ve vişne mermerin sadece ince agrega olarak kullanıldığı karışımlar (KVK) vermiştir. İndirek çekme mukavemeti oranlarına göre, agregasının tamamı beyaz mermer (BBB) ve kaba agrega olarak sadece beyaz mermer (BKK) dışındaki bütün mermerli karışımlar, %70 değerinin üzerinde ve aynı zamanda kontrol karışımında (KKK) daha iyi sonuçlar vermiştir.

Bu çalışmada atık mermerlerin karışım gradasyonunun farklı yerlerinde kullanılması durumunda, nem hassasiyeti üzerindeki etkisi incelenmiş olup, burada iyi çıkan sonuçların başka deney yöntemlerinde kötü çıkabileceği gerçeği ile dinamik yüklemeli deneylerin de yapılması malzemenin kullanılabilirliğini anlamak adına faydalı olacaktır.

Kaynaklar

- [1] İstanbul Maden ve Metaller İhracatçı Birlikleri, İMMİB pazara giriş doğal taş sektörü strateji çalışması, Ekim 2010, İstanbul.
- [2] T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Mermer ve granit sektör Araştırması, Ankara, (1995).
- [3] Terzi, S. ve Karşahin, M., Mermer toz atıklarının asfalt betonu karışımında filler malzemesi olarak kullanımı, **İMO Teknik Dergi**, 193, 2903-2922, 2003.
- [4] Karşahin, M. ve Terzi S., Evaluation of marble waste dust in the mixture of asphaltic concrete, **Construction and Building Materials**, 21, 1616-620, 2007.
- [5] Akbulut, H. ve Gürer C., Use of aggregates produced from marble quarry waste in asphalt pavements, **Building and Environment**, 42, 1921–1930, 2007.
- [6] Chandra, S., Kumar, P., Feyissa, B.A., Use of marble dust in road construction, **Road Materials and Pavement Design**, 3, 317-330, 2002.
- [7] Singh, M., Kumar, P. ve Maurya, M.R., Strength characteristics of SBS modified asphalt mixes with various aggregates, **Construction and Building Materials**, 41, 815–823, 2013.
- [8] Cui, S., Bamber, R.K., Kinloch, A.J. ve Taylor, A.C., Durability of asphalt mixtures: Effect of aggregate type and adhesion promoters, **International Journal of Adhesion&Adhesives**, 54, 100–111, 2014.
- [9] Fischer, H.R., Dillingh, E.C. ve Hermse, C.G.M., On the Interfacial interaction between bituminous binders and mineral surfaces as present in asphalt mixtures, **Applied Surface Science**, 265, 495– 499, 2013.
- [10] Ali, N., Raml, M.I. ve Hustim, M., Influences of flood puddle on durability of the asphalt concrete using marble waste, **International Journal of Civil & Environmental Engineering**, 12, 4, 6-11, 2012.
- [11] Choudhary, R. ve Chandra, S., Granite and marble dusts as filler in asphalt Concrete, <http://www.civil.uminho.pt/ismarti/08icti/abstracts/160-abstract.pdf>, 22 Mayıs 2014.

- [12] Köfteci, S. ve Koçkal, N.U., Using marble wastes as fine aggregate in hot mix asphalt prduction, **International Journal of Civil and Structural Engineering**, 1, 130-134, 2014.
- [13] Karayolları Genel Müdürlüğü, **Karayolları Teknik Şartnamesi**, Ankara, (2006).
- [14] Zoorob, S.E., Suparma, L.B., Laboratory design and investigation of the properties of continuously graded asphaltic concrete containing recycled plastics aggregate replacement (Plastiphalt), **Cement Concrete Composition**, 22, 233–242, 2000.
- [15] AASHTO-T283, Standard Method of Test for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage.

Silisyum alaşımlı çeliklerde indüklenen anizotropinin manyetik domain yapısına göre incelenmesi

Taylan GÜNEŞ*

Yalova Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 77100 Yalova/Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 02.02.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 18.10.2018

Özet

Bu çalışmada grainleri yönlendirilmiş Fe-%3-Si transformatör çeliklerinde, dışarıdan uygulanan manyetik alan yoluyla malzemenin içinde uyarılan anizotropi enerjisi, yüzey domainleri vasıtasıyla incelenmiştir. Malzemenin yüzeyindeki bar tipi ve çivi-benzeri manyetik domainler, manyeto-optik Kerr mikroskopuyla görüntülenmiştir. Ayrıca, standart Epstein geometrisine sahip numunelerde, seçili bölgedeki grainlerin kristal yönelimleri, EBSD analiziyle araştırılmış ve Kerr görüntüleriyle karşılaştırılmıştır. Öte yandan, ANSYS benzeşim programıyla kare tipi bir transformatör çekirdeğinin eklem bölgelerinde, indüklenmiş anizotropiye bağlı akı dağılımındaki bozulmalar simüle edilmiştir. Böylelikle, enine manyetik alan etkisi altında, yüzey domainlerin vereceği tepkiler ile çeliklerdeki güç kayıpları arasında orantısal bir bağ bulunmuştur. Bir elektrik çeliği ve bu çelikten oluşturulmuş bir transformatör çekirdeğinde oluşan güç kayıplarının bileşenleri, bu orantısal bağ ile hem teorik hem de deneysel olarak karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Manyetik domain, indüklenmiş anizotropi, elektrik çelikleri, güç kayıpları.

Investigation of induced anisotropy in silicon alloy cores based on magnetic domain structure

Abstract

In this study induced anisotropy inside the specimen applying external magnetic field was investigated by means of surface domains in grain-oriented Fe-3%-Si transformer

* Taylan GÜNEŞ, taylan.gunes@yalova.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9543-5482>

sheets. Bar (closure)-type domains and lancets on the sheet surface were observed by magneto-optical Kerr microscopy. Moreover, in specimens with standard Epstein geometry, crystal orientations of grains in a chosen spot were examined via EBSD analyses and compared with Kerr images. On the other hand, deterioration in flux density distribution depending on induced anisotropy in the core joints of square-shape transformer was simulated using ANSYS simulation software. Therefore, it is found a proportional connection between the reactions of surface domains under influence of transverse magnetic field and power losses of certain steels. Components of power losses of single steel sheet and of a transformer core made of actual steel sheet have been theoretically and empirically compared with this proportional connection.

Keywords: *Magnetic domains, induced anisotropy, electrical steels, power losses.*

1. Giriş

Genellikle, transformatör, motor ve jeneratörlerdeki çekirdeklerin eklem kısımlarında, akı dağılımı 90° kadar saptırıldığından dolayı, böyle elektrik makinelerinde, anizotropi enerjisine bağlı ciddi güç kayıpları ve lokal ısınmalar gözlemlenebilmektedir [1]. Genellikle, (1) ile verilen *histerezis kayıplarının* (P_h) ve (2) ile verilen *klasik girdap akımı kayıplarının* (P_g) bağıntıları ile açıklanamayan kayıplar “Anormal Kayıplar” (AK) olarak isimlendirilir [2].

$$P_h = a \cdot f \cdot B_{max}^n \quad (W/kg) \quad (1)$$

$$P_g = \frac{\pi \cdot t^2 \cdot f^2 B_{max}^2}{6 \cdot \rho \cdot d} \quad (W/kg) \quad (2)$$

Burada, a ve n maddeye bağlı sabitlerdir ve n , demir için 1,6 olarak kabul edilen Steinmetz sabitidir. f (Hz) frekans ve B_{max} (T) manyetik indüksiyonun en üst değeridir. Ayrıca, t (m), kullanılan çeliğin kalınlığını, ρ (ohm-m), elektriksel direnci ve d (kg/m^3) yoğunluğu ifade eder. Malzeme yüzeyinde ve içinde, mıknatıslanma momentlerinin kontrol edildiği, manyetik domainlerin evrilme süreçleri ve domain duvarlarının hareketi, AK’ların bileşenleri hakkında bazı bilgiler sağlayabilir. Ferromanyetik alaşımlı çeliklerin kullanıldığı tüm elektrik makinelerinde, güç kayıpları bileşenlerinden olan, AK görülmesi mümkündür [3]. Ancak, AK’ların, nicel olarak elde edilmesi ve alt gruplarına ayrılması, malzemenin domain yapısının, ayrıntılı olarak görüntülü analiziyle mümkün olabilmektedir [4]. Bu görüntülü analize alternatif olarak histerezis eğrilerindeki diz bölgesi (II. Bölge) de, malzemedeki manyetik moment yönelimini ve dolayısıyla anizotropi kuvvetlerinden kaynaklanacak zorlanmayı nitel olarak belli etse de, nicel bir tanımlama için gerekli olan argümanlar elde edilemez [5]. Bu argümanlardan bazıları, pozitif ya da negatif gerilme etkileri [6], kesme sonucu oluşan saçaklanma ve gerilme etkisi [7], manyetik momentlerden kaynaklanan içyapıda ve yüzeydeki sapmalar [4] ve grain boyutlarındaki farklılaşmalardır [8].

Manyetik domainlerin görüntülü analizi için ise Manyeto-optik Kerr Mikroskobu (MOKE) [4], Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) [9], Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) [10] gibi birçok alternatif bulunmaktadır. Manyetik domainlerin görüntülenmesi, grain boyutlarıyla yakından ilgilidir. Bununla birlikte, malzemenin yüzey ve iç kısımlarında bulunan grainlerin yönelim farklılıkları da görüntülemenin

niteliğini doğrudan etkilemektedir. Bu yönelim farklılıkları, kübik kristal yapısına sahip bir graini-yönlendirilmiş elektrik çeliğinin, grainleri arasında $2^\circ - 8^\circ$ arasında kolay mıknatıslanma ekseninden (KME) sapma şeklinde ortaya çıkar [4]. Ancak, grainleri yönlendirilmemiş silisyum alaşımlı bir çelikte, bu sapma açıları $0^\circ - 90^\circ$ aralığında değişir. Yani bölgesel olarak rastgele bir dağılım söz konusudur. Doğal olarak böyle numunelerde, domain yapısından ziyade grain yöneliminin ve sınırlarının araştırılması daha uygun ve verimli olmaktadır. Yönlendirilmiş çeliklerde ise kübik kristal yapıdaki yönelim dışı sapsmalar, bar domainler içine gömülmüş çivi-benzeri domain yoğunluğundan da, aşağı yukarı anlaşılabilir [11]. Çünkü sapma açıları grainler arasında bile farklılık gösterebilir. Bu durum yerel olarak, depolanan anizotropi enerjisinde farklılıklar oluşmasına sebep olsa da, malzemenin genelinde ortalama bir enerji değerine karşılık gelir.

Genellikle, histerezis eğrilerindeki koersivitenin büyüklüğü, malzemedeki kristal anizotropinin büyüklüğüne yorumlanır [12]. Ancak koersivitenin değerine göre nicel olarak doğrudan bir hesap yapmak da mümkün değildir. Bunun yerine, manyeto-optik Kerr görüntüleri yoluyla, yüzey domainlerin manyetik alan etkisi altında, statik görüntüleri üzerinden bir modelleme gerçekleştirilebilir. Bunun için uygulanan MA, KME, bu ikisi arasında oluşan açı değeri, malzemenin anizotropi sabiti ve doyum indüksiyonunun bilinmesi gereklidir. Böylece malzemede depolanan kübik ve birleştirilmiş tek-eksenli anizotropi enerji yoğunluğu,

$$E_a = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada α_1, α_2 ve α_3 , işlem kolaylığı açısından, doyum mıknatıslanması (M_s) doğrultusu ile [100], [010] ve [110] eksenleri arasında kalan açının *kosinüs* değerlerini ifade eder. K_0, K_1 ve K_2 ise belirli sıcaklıklarda ve belirli malzemeler için tanımlanan, anizotropi sabitleridir. K_0 , açısal bağımsızlığından dolayı, K_2 ise önemsenmeyecek kadar küçük bir terim olduğundan, genellikle ihmal edilir. Bu bağlamda, KME'ye, K_1 sabitinin işareti ile karar verilebilir. Doğal olarak, bir malzemede doyum mıknatıslanma eksenini ile haddeleme doğrultusu (HD) arasındaki açı ile depolanan anizotropi enerjisi, teorik olarak hesaplanabilir. [010] doğrultusunda, bir demir kristaline MA uygulandığında, 2-boyutta, [100] ve [110] doğrultularında domain yönelimi kalana dek duvar hareketi devam eder. Böylelikle, malzemedeki M_s , [100] ve [110] doğrultularındaki iki KME arasında, bileşke vektör gibi davranır. Yani her iki doğrultuya da 45° lik açı yapar. MA'nın daha da artırılması durumunda, KME'den, θ açısı kadar uzakta olan M_s vektörü, uygulanan MA doğrultusuna gelmeye başlar. Bu durumda [100] domainleri için, (3) eşitliğindeki α_1, α_2 ve α_3 doğrultu kosinüsleri, $\alpha_1 = \cos \theta, \alpha_2 = \cos (90 - \theta)$ ve $\alpha_3 = 0$ olacaktır. Bu durumda, E_a 'nın yeni formu,

$$E_a = K_0 + \frac{K_1}{4} \sin^2 2\theta \quad (4)$$

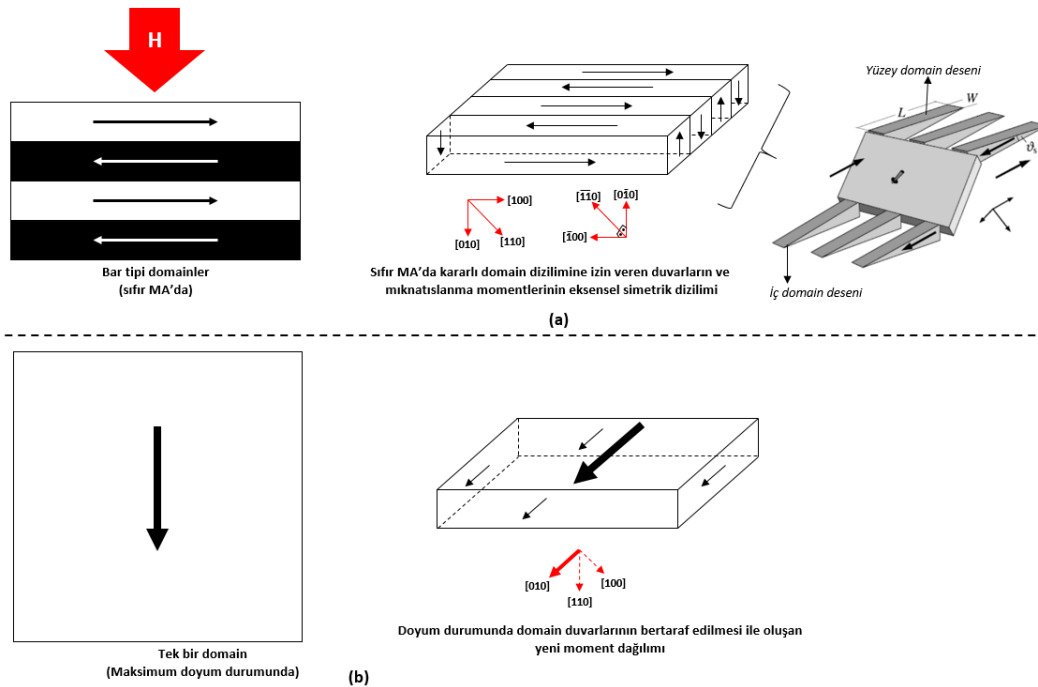
şeklinde ifade edilir. Doyum mıknatıslanması için gerekli olan MA, K_1 'e bağlı olarak,

$$M_s = \frac{2K_1}{H} \quad (5)$$

ile hesaplanabilir. Bu durumda, malzemenin KME'sine bağlı olarak, M_s değeri de teorik olarak hesaplanabilir. Örneğin, K_1 sabiti $4,5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ve doyum indüksiyonu 2,14 T olan bir demir parçasının mıknatıslanma eğrisinden, uygulanan MA'nın değeri yaklaşık

olarak 40 kA/m olarak bulunabilir. Ancak malzeme, %3 oranında silisyum eklenmesi ile alaşımlı çelik haline getirilirse, bu değerler, K_1 sabitindeki değişime bağlı olarak düşecek ve manyetik geçirgenlikte bir artış olacaktır.

Şekil – 1’de, herhangi bir yüzey içi (in-plane) ve yüzey dışı (out-of-plane) sapma göstermeyen, HD’de uzanmış, bar tipi domainlerden oluşan bir graine uygulanan, enine MA’nın, doyum durumundaki yüzey ve iç mıknatıslanma doğrultuları şematize edilmiştir. Özellikle, kübik kristal yapıya sahip ferromanyetik alaşımlı çeliklerde, domain yapısı, kristalografik yapının temellerine uygun bir biçimde düşünülmelidir. Öyle ki, Şekil – 1a’da yüzeyde gözlemlenen, ters paralel biçimde dizili manyetik domainlerin, MA şiddetine bağlı olarak, MA doğrultusunda dönmesi oldukça doğal olarak görülebilir. Ancak yüzeyde, [100] doğrultularında, gözlemlenen manyetik moment dağılımları, kübik kristalin diğer eksenleri olan, [010] ve [110] doğrultularıyla da birbirine bağlıdır. Kısacası, uygulanan MA, HD’de 3-boyutlu olarak (birbirlerine dik) dağılmış eksenlerin tümünü, kendi doğrultusuna döndürmek için bir enerji harcayacaktır. Bu sebeple, uygulanan MA’ya karşı koyan anizotropi kuvvetleri, malzemenin içindeki momentlerin de ciddi manada gerilmelerine sebep olacak ve manyetik gerilme enerjisine (E_{ms}) bir kaynak oluşturacaktır [13]. Böylelikle, (3)’de verilen açıya bağımlı enerji eşitliği, bu anizotropi kuvvetlerinin, malzemenin yüzeyinde ve içinde depoladığı anizotropi enerjisini ifade eder. Ayrıca bu süreç, alaşımlı bir çeliğin kullanıldığı elektrik makinesinde, AK’nın da nicel hesaplamasına imkân tanır.



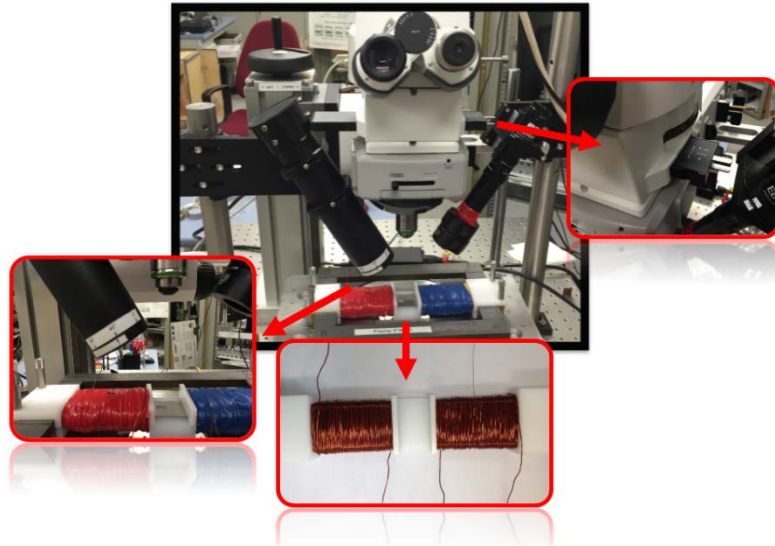
Şekil 1. Sıfır MA’da (a) ve enine MA (b) uygulamasının, yüzey ve iç domainlerde kübik kristal yapısından dolayı meydana getirdiği değişimler. Sıfır MA’da, yüzey ve iç domain desenlerinin birbirine olan bağımlılığı (a)’da üç-boyutlu olarak gösterilmiştir [4].

Manyeto-optik Kerr Etkisi (MOKE) ile yüzey domainlerin, 2-boyuttaki fiziki koşulları statik ve dinamik olarak elde edilebilir [14, 15]. Bu durumda, iç domainlerin, dahası, domain duvarlarının yönelim ve doğrultularının bulunması, evrilme sürecinin daha yakından takip edilmesine imkân verebilir. Böyle çalışmalar için nötron tarama

interferometresi adı verilen bir sistem de kullanılmaktadır [16]. Bu çalışma kapsamında, yüzey domainlerin, uygulanan MA etkisi altında yaptığı dönme hareketi, manyetik doyum sağlanana dek aşama aşama incelenmiş ve nicel olarak deneysel verileri ile simülasyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Hem grain yapıları hem de domainlerin, kristalografik sapma açıları ile anizotropi enerjileri arasında bir bağıntı kurulmuştur. Ayrıca MOKE gözlemleri ile EBSD analizleri arasında yapılan karşılaştırmalı incelemeler sonucunda, kristalografik yönelimler, MA yoğunluğuna bağlı olarak araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda, yönelim dışı sapma açılarının yoğunluğuna göre malzemelerde oluşan güç kayıplarındaki dağılım gözlemlenebilmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada, $0.3 \times 30 \times 280 \text{ mm}^3$ boyutlarında standart Epstein geometrisine sahip %3-SiFe alaşımında, grainleri yönlendirilmiş elektrik çelikleri kullanılmıştır. Numuneler, HD'ye dik kesilmiş yani enine KME'ye sahip çeliklerdir. Kesme işlemleri standart CNC torna tezgâhında gerçekleştirilmiştir. Malzemeler, Kerr mikroskopuyla domain gözlemine uygun hale getirilebilmek için üç aşamalı temizleme prosedürlerine tabii tutulmuştur. Çelikler, üreticiden üzerleri elektriksel olarak inorganik bir yalıtkan ile kaplı halde tedarik edildiğinden dolayı, bu temizleme aşamalarının ilkinde elektrolitik temizlik [4] gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra, mekanik temizlik prosedürleri de uygulanmıştır. Mekanik temizlik prosedürleri, en temel haliyle, Kazıma, Taşlama ve Parlatma olarak bilinen 3 aşamalı bir işlemler bütünüdür. Kazıma işleminde numuneler, hidroklorik asit (HCl) içerisine batırılıp bir saat kadar beklendikten sonra uygun bir bez yardımıyla üzerlerindeki kaplamalar sökülüştür. Taşlama işlemi, kazıma ve parlatma işleminden farklı olarak numuneye fiziksel, katı bir malzemeyle etki etme işlemidir. Bu işlemin temelinde çeşitli sürtünme kuvvetlerine sahip, özel olarak imal edilmiş zımpara kâğıtları üzerinde daireler çizerek malzemenin kaplamasının tamamen çıkarılması ve parlatılması vardır. Parlatma işleminde de çeşitli kimyasalların uygun koşullarda malzemeye nüfuz etmesiyle, numunenin parlak bir yüzeye sahip olması amaçlanmıştır. Bu işlemlerin ardından malzeme, yüksek çözünürlüklü Kerr mikroskopuyla görüntülenmeye hazır hale getirilmiş olur.



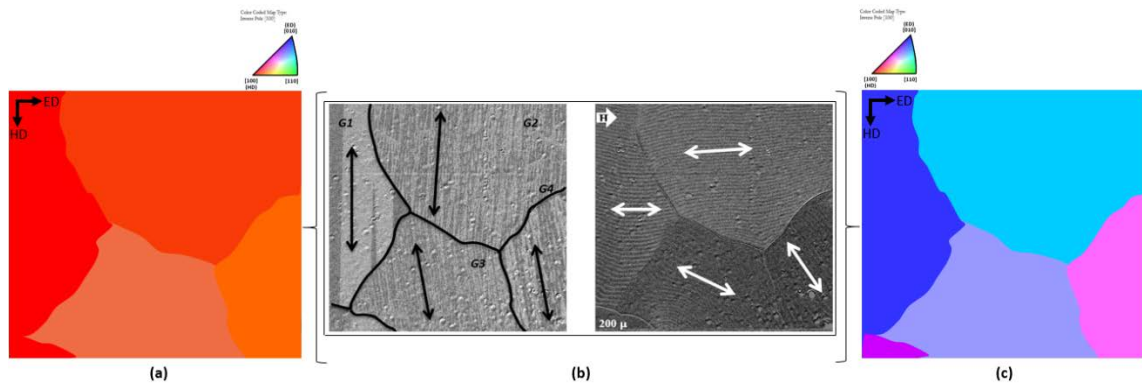
Şekil 2. Kerr mikroskopunun genel görünümü.

Manyetik domain yapılarının görüntülenmesinde kullanılan Kerr mikroskobunun genel görünümü ve bazı temel ekipmanları şekil – 2’de gösterilmiştir. Burada, malzemeyi mıknatıslamak için özel olarak tasarlanmış [15, 17] düzlemsel tek sac ölçüm magnetinin tam orta bölgesinde, 50 mm uzunluğunda, bir pencere açıklığı bırakılmıştır. 620 sarımlı selenoid bobini içine yerleştirilen numunenin, dinamik olarak görüntülenmesine imkân sağlayan bu pencereden, 0° , 45° ve 90° ’lik kutuplanma doğrultularında ışık ışını gönderilmiş ve parlatılan yüzeyden yansıtılarak, alıcı ekrana gönderilmiştir. Burada kutuplanan ışığın açı değeri KME’ye bağlı olarak ayarlanır. Elde edilen görüntünün kontrast farklılığındaki netlik ise sağ tarafta yakınlaştırılmış görüntüsü verilen analizörün uygun açı değerinde ayarlanmasıyla mümkün olabilmektedir [4].

AC güç kaynağı tarafında beslenen selenoid bobin ile mıknatıslanan elektrik çeliği üzerine bağlanan arama bobini, LabVIEW™ programı vasıtasıyla bilgisayar kontrollü olarak yönetilmiştir. İndüklenen manyetik akının, birim zamanda uygulanan MA’nın bir fonksiyonu olarak, lokal ya da genel olarak elde edilmesini sağlamak için malzemenin belirli bölgelerine bağlanan arama bobinleri, çoğaltıcı yoluyla, akı metreye bağlanmıştır. Akı metre de bir devre elemanı olarak ölçme devresinde bilgisayara bağlanmıştır. Tüm kontrol bilgisayardan, manyetik alan ve frekansta yapılan değişimlerle sağlanmıştır ve histeresis eğrileri de bu yolla elde edilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

Şekil – 3’te, grainleri yönlendirilmiş bir elektrik çeliğinde, seçili bölgede net bir biçimde belli olan grainlerin, MA uygulanmasının öncesi ve sonraki durumları, hem Kerr mikroskobuyla hem de EBSD analizleriyle irdelenmiştir. Öncelikle, Kerr mikroskobuyla belirli bölgede, sıfır MA’da elde edilen yarı-statik Kerr görüntüsünden, G1, G2, G3 ve G4 olarak isimlendirilen dört farklı grain bölgesi belirlenmiştir. Bar tipi domainlere gömülü olan çivi-benzeri domainler, her ne kadar kristalin sapma açısı hakkında bilgi verse de, doğrultusal olarak sapma açısı, şekil – 3a’da verilen EBSD analiziyle birbirinde ayırt edilebilmiştir. Burada, yönelim dereceleri için *hassasiyet sınırlaması konulmadığından* dolayı, renk dağılımları, yönlendirilmiş bir çelik olduğunu ve sapma açılarının HD civarında olduğunu kanıtlamaktadır.

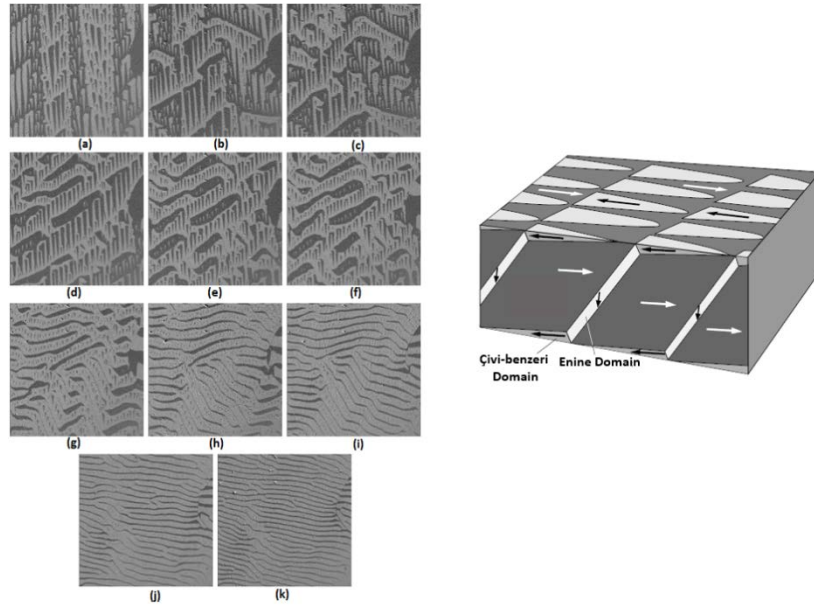


Şekil 3. Sıfır MA’da yönelim dışı sapma açılarının EBSD analiziyle (a) ve yarı-kararlı Kerr görüntüsüyle (b) karşılaştırması. MA sonrasında ise Kerr görüntüsüyle (b), EBSD analizi (c) yönelim dışı sapma doğrultularını, haritalandırma yoluyla göstermektedir.

Öte yandan, MA uygulanması sonrasında da, malzeme manyetik doyuma ulaşmadığından dolayı grainler arasındaki yönelim kararsızlığı devam etmektedir (Şekil – 3b). Tüm grainler içerisindeki domain kümeleri, kararlı bir yönetime sahip olmasına rağmen, grainler arasındaki kararsızlık, halen kristal doğrultularının tamamen MA doğrultusunda olmadığına ispatıdır. Ayrıca, bu Kerr görüntüsünün, EBSD analizinde ise (şekil – 3c), (a)'dan farklı olarak, özellikle G3 ve G4'te yönelim dışı sapmanın ciddi boyutlarda olduğu görülmektedir. Bu durum beraberinde, grainler arasındaki manyetik yük yoğunluk farkından kaynaklı bir enerji birikmesinin olabileceği sorusunu getirir. Öyle ki, süreksiz mıknatıslanmaya sebep olabilecek sapmalar gösteren grain sınırlarına yaklaşıldığında, MA şiddetinin artmasıyla, yönelim dışı sapmalarda artış gözlemlenebilir [4]. Grain sınırlarında başlayan, nominal manyetik yük yoğunluğundaki farklılık,

$$\sigma_s = \cos\phi_1 - \cos\phi_3 = 2 \sin\left[\frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_3)\right] \sin\left[\frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_3)\right] \quad (6)$$

eşitliğiyle, G1 ile G3 arasındaki sapma açılarına uyarlanmıştır. Burada, σ_s manyetik yük yoğunluğunu, ϕ_1 ve ϕ_3 , G1 ve G3 grainlerinin ortalama yönelim doğrultusu ile sınır normalisi arasındaki açı değerlerini ifade etmektedir. Şu açıktır ki, G1 ve G3 farklı sapma açılara sahip olduğundan, σ_s sıfır olmamalıdır. Bu durum, mikro manyetik olarak bölgede lokal bir enerji birikimi olduğunun da habercisidir. Aslında bu durumun en net göstergesi, tüm grainlerin sınırlarından merkezlerine doğru giderken domain desenlerinde bir dalgalanma olmasıdır. Böylelikle, kararlı domain dağılımı, daha yüksek MA uygulanmadan, mümkün olamamaktadır.

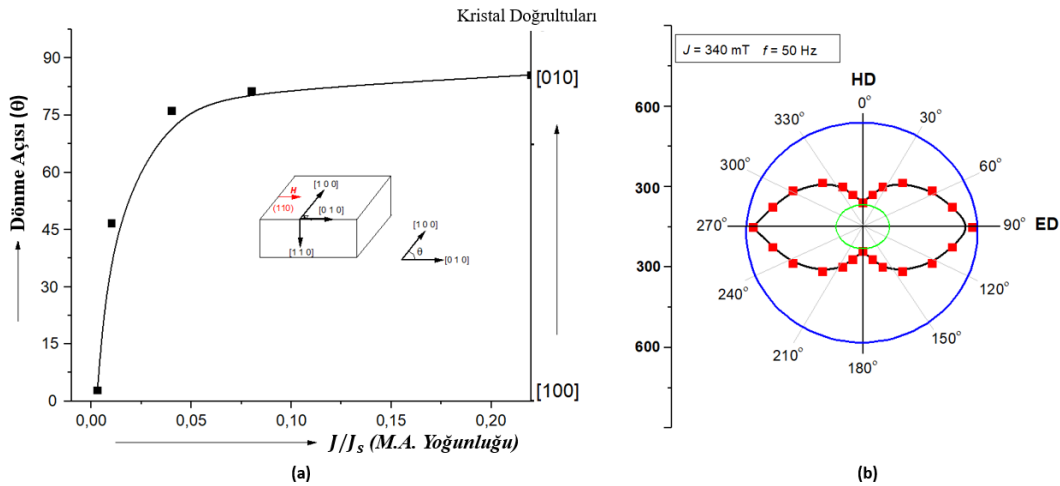


Şekil 4. Enine MA etkisi altında TD'nin evrilme süreçleri. (a) 0, (b) 50 A/m, (c) 70 A/m, (d) 100 A/m, (e) 150 A/m, (f) 200 A/m, (g) 300 A/m, (h) 500 A/m, (i) 1 kA/m, (j) 2 kA/m ve (k) 3 kA/m MA uygulanarak elde edilen yüksek çözünürlüklü Kerr görüntüleri.

Öte yandan bölgede bulunan çivi-benzeri tamamlayıcı (supplementary) domainler (TD) de gözlenmiştir. TD, malzemenin yüzey ve iç bölgelerinde KME'den birkaç derecelik sapmalara bağlı olan gerilmeleri işaret eder. Söz konusu bölgede, grain içerisinde bu

durum fark edilemese de, Şekil – 3b’de olduğu gibi birkaç graini içine alan bir bakış açısıyla bu farklılık gözlenebilir. Şekil – 4’te ise çok keskin ve net bir çivi benzeri domain dağılımının evrilme süreci verilmiştir. Sıfır MA’da (a)’da gözlenen yapılar, 100 A/m’lik enine MA etkisi altında, “tarak-benzeri” bir yapıya evrilirken (d ve e), uygulanan MA, 1 kA/m’ye çıkarıldığında, TD “dallanmış domainlere” (i-k) dönmeye başlamıştır. Başlangıçta elde edilen TD diziliminin yüzey ve içyapıdaki dağılımı, mıknatıslanma doğrultularıyla birlikte model olarak sağ tarafta verilmiştir [bu şekil [4]’ten alınmıştır].

0.22 J_s büyüklüğünde, HD’nin enine uygulanan MA sonrasında, yaklaşık 90° dönme gerçekleştiren bir domaine ait eğri ve kutup diyagramları şekil – 5’te gösterilmiştir. Burada HD ve ED arasındaki anizotropi enerji farklılığı normalde, boyuna haddelenen malzemelerde ortaya çıkandan çok daha fazla bulunmuştur. Ancak şu bir gerçektir ki, boyuna KME’ye sahip bir elektrik çeliği, aynı doğrultu üzerinden MA’ya maruz bırakılırsa, domain yapıları kolaylıkla duvarları bertaraf edip, tek bir mıknatıslanma doğrultusunda doyuma ulaşacaktır (şekil – 1b). Ancak, bu çalışmada, spesifik bir uygulama olan enine MA uygulaması sonucunda, ortaya çıkacak anizotropi enerjisinin, malzemede domain diziliminin izin verdiği akı dağılımına etkisi incelenmektedir. Şekil – 5a’da, [100] doğrultusundaki KME’ye, [010] doğrultusunda, 0,1 J_s ile 0,22 J_s aralığında uygulanan MA yoğunluğu ile domain hareketleri incelenmiş ve dönme açısına göre bir eğri oluşturulmuştur. Buna ek, (b)’de (110) kristal düzleminde gerçekleşen bu dönme hareketinin, kutup diyagramındaki gösterimi de, ED’de ki, kristal anizotropinin etkisini gözler önüne sermektedir.

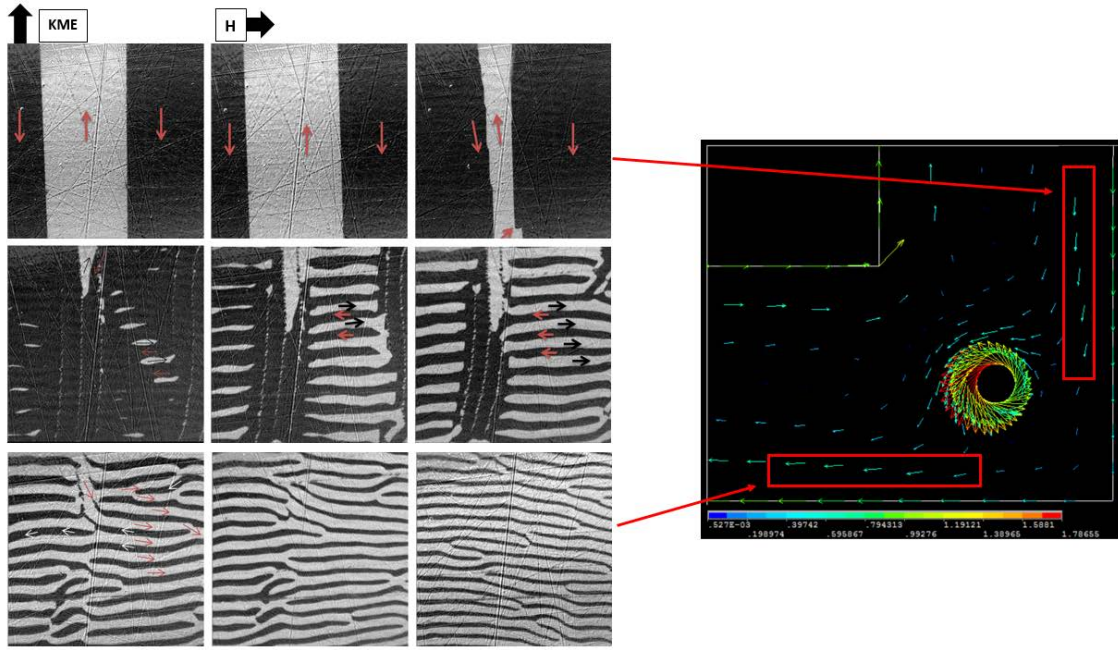


Şekil 5. Enine uygulanan MA’nın bir fonksiyonu olarak, domainlerin dönme açısı eğrisi (a) ve Kutup koordinatları gösterimi (b).

Böyle durumlarla, elektrik makinelerinin en önemli öğelerinden olan transformatörlerin çekirdek eklemlerinde (köşe bölgesi) sıklıkla karşılaşılabılır [1, 4]. Şekil – 6’da, böyle bir tek fazlı güç transformatör çekirdeğinin, köşe bölgesindeki akı dağılımı vektörel olarak simüle edilmiştir. Aynı zamanda, Kerr görüntülerinde de bar tipi domainlerin, enine MA etkisi altında evrilme süreçleri verilmiştir. Simülasyonda gerçekleştirilen ve kırmızı kutucuklarla işaretlenen akı dağılımındaki akış şeması, enine bir domain dağılımının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, Kerr görüntülerinin başlangıcında, KME doğrultusunda uzanan yaklaşık iki ve yarım domain deseni (ortalama 30 mikron genişliğinde), 0,22 J_s MA yoğunluğunda, yirmi civarında domain desenine evrilmiştir.

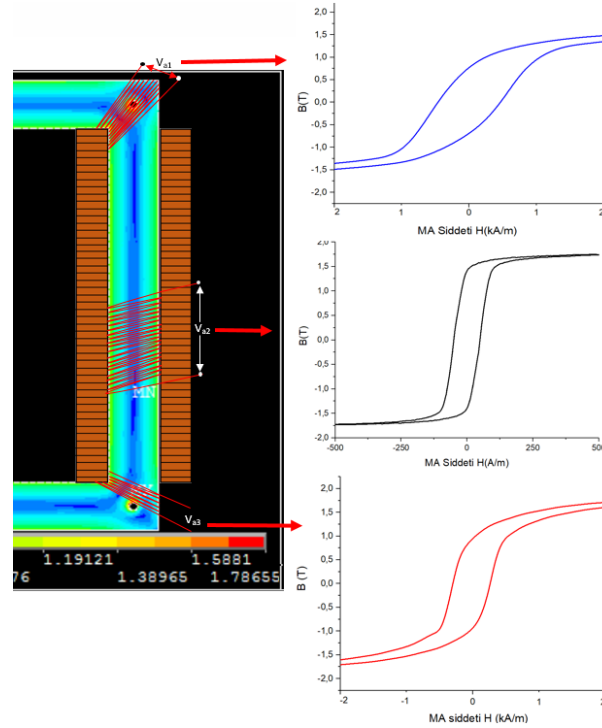
Böylelikle manyetik kristal anizotropide ve dolayısıyla koersivitede ciddi bir artış oluşmuştur. Buna karşın malzemenin bağıl ve mutlak geçirgenliklerinde ise azalma gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, uygulanan MA yoğunluğunda oluşan domain diziliminde ciddi dalgalanmalar görülmektedir. Manyetik domainlerin birim alandaki sayısının, sıfır MA'dakinin yaklaşık 15 katına çıkması, oluşan bu düzensiz dağılımın sebeplerindedir.

Manyetik kristal anizotropide, uygulanan MA doğrultusuna bağlı olarak görülen artış, mıknatıslanma eğrilerinin eğiminden de anlaşılabilir. Bunu göstermek için şekil – 7'de, 2-boyutta aksel simetrik olarak manyetik akı yoğunluğu simule edilen bir fazlı basit bir trafo nüvesine bağlanan algılayıcı (arama) bobinleri ile deneysel olarak histerezis eğrileri elde edilmiştir. Araştırmanın başından beri temel unsurlarını oluşturduğumuz, eklem bölgelerdeki akı dağılımının 90° kadar saptırılması ve bölgede lokal olarak anizotropiyi indüklemesi, bu çalışmayla da gösterilebilmiştir. Histerezis eğrileri, genellikle bir elektronik integratör vasıtasıyla oluşturulduğundan, eğrideki eğimin doğrudan, nicel olarak malzemede depolanan anizotropi enerjisine uyarlanması oldukça zordur. Ancak, şekil – 7'de, yukarıdan aşağıya, eklem bölgesinde, çekirdeğin bir kolunda (HD'de uzanan) ve diğer eklem bölgesinin civarında elde edilen histerezis eğrileri nitel olarak akı dağılımındaki sapmaları yorumlaya imkan tanır.

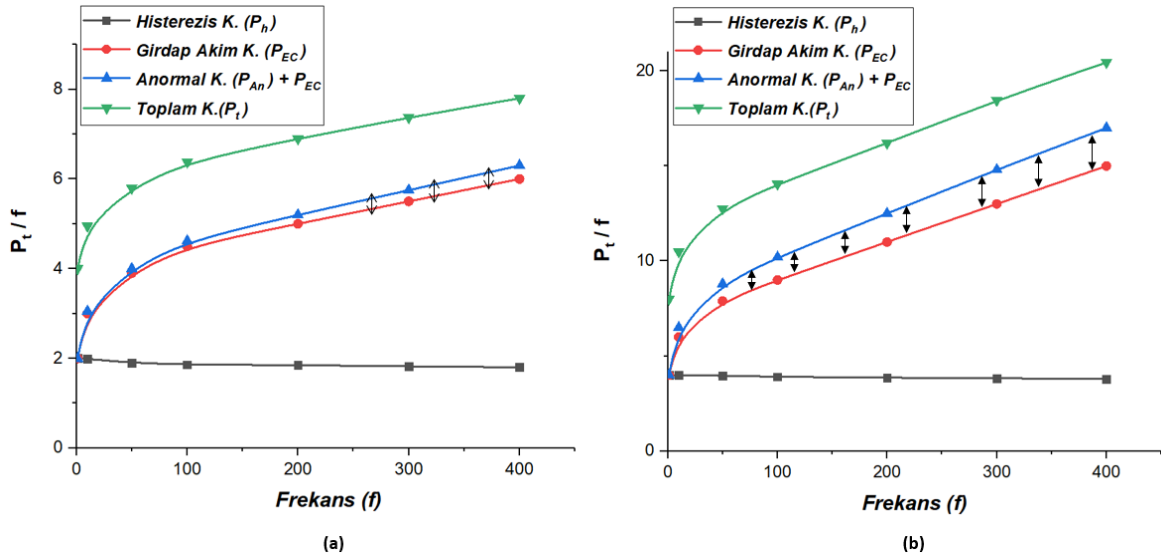


Şekil 6. Levha (bar) benzeri domainlerin, 0 ile $0.22 J_s$ aralığında uygulanan MA yoğunluğu etkisi altında evrilme süreçleri ve mıknatıslanma doğrultularının gerçek bir benzetim çalışmasıyla karşılaştırılması.

Eklem bölgesi bulunmayan ve boyuna haddelenmiş lamine elektrik çeliklerinde elde edilen güç kayıpları ve buna bağlı güç kaybı bileşenleri, kare tipi basit trafo çekirdeklerinin tek bir katmanıyla karşılaştırıldığında, ciddi farklar ortaya çıkmaktadır. Bunun en önemli sebeplerinin başında, eklem bölgelerinde ortaya çıkan uyarılmış anizotropi yoğunluğunun oluşmasıdır. Öyle ki, araştırma unsurlarımızdan olan AK'nın, koersivite (H_c), kristal anizotropi (E_a) ve manyetik iç ve yüzey gerilmeleri (E_{ms}) gibi manyetik özelliklere bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Buna göre, eklem bölgelerinin, malzemenin kristal anizotropisinden dolayı, malzemede oluşturduğu enerji birikimi (ısınma ya da gürültü oluşturabilir) AK için ciddi bir kaynak oluşturur.



Şekil 7. Kare tipi bir transformatör çekirdeğinin üç farklı noktasına bağlanan arama bobinleriyle elde edilen histerezis eğrileri



Şekil 8. Çalışma frekansının bir fonksiyonu olarak tek saçtan alınan toplam güç kaybı ölçümleri (a) ve tek katmanlı (laminasyonlu) üretilen trafo nüvesi için ölçülen güç kaybı ölçümleri (b). Güç kaybı bileşenlerinden P_t , her iki numune için de ölçülmüş; P_{EC} , P_{An} ve P_h ise ilgili bağıntılarla hesaplanarak bulunmuştur.

Bu bağlamda, Şekil – 8’de, hem Epstein geometrisine sahip tek saçtan (a) hem de dört eşdeğer tek saçtan oluşturulmuş bir trafo nüvesinden (b), güç kaybı ölçümleri alınmıştır. Aynı zamanda, elde edilen güç kayıpları, (1) ve (2) eşitlikleri kullanılarak histerezis ve girdap akımı kayıpları elde edilmiştir. Ölçülen toplam güç kayıpları ile bu kayıp

bileşenleri çıkarıldığında, AK bileşenleri elde edilebilmiştir. Her iki güç kaybı bileşen eğrilerinde de, hesaplanan AK bileşeni, histerezis kayıp bileşenleri ile karıştırılmaması için klasik girdap akımı kaybı bileşeni ile toplanarak verilmiştir. Böylelikle, P_{EC} ve $P_{AK}+P_{EC}$ arasında kalan bölgeler, AK'nın etkisinin eklem bölgelerinden dolayı nasıl arttığını göstermektedir. Frekansın bir fonksiyonu olarak elde edilen eğrilerde, 400 Hz üst limit olarak tutulmuştur. Bunun sebebi, bu frekans değerinin üstünde, çok ciddi harmonikler oluşması ve her iki yapıda da ısınmalar meydana gelmesidir.

4. Sonuçlar

AK değerleri, aynı zamanda, Kerr görüntülerinden ölçülen dönme açıları ve uygulanan MA yoğunluğunun büyüklüğüne göre, (4) ve (5) eşitlikleriyle karşılaştırılmıştır. Ölçülen ve hesaplanan değerler arasında %58 civarında bir uyum olduğu gözlenmiştir. Bu oran, nicel olarak sadece yüzey domain duvar hareketine göre ve sadece uyarılan kristal anizotropi enerjisinin varlığına dayanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca manyetik gerilme enerjisi, dönme (exchange) etkileşim enerjisi, kaçak alan enerjisi, dış alan (Zeeman) enerjisi ve malzemenin içyapısındaki (Kerr mikroskopuyla gözlemlenemeyen) kristal anizotropi enerjisi gibi domain yapısına bağlı enerji dengeleri de bulunmaktadır. Bu mikro manyetik enerji terimleri de hesaba katıldığında, AK ile ilgili net bir sayısal tanımlama yapmak mümkün olabilir.

Kaynaklar

- [1] Tang, Q., Guo, S. ve Wang, Z., Magnetic flux distribution in power transformer core with mitred joints, **Journal of Applied Physics**, 117, 17D522, (2015).
- [2] Vorperian, V., A fractal model of anomalous losses in ferromagnetic materials, **23rd Annual IEEE Power Electronics Specialists Conference (PESC '92)**, IEEE Power Electronics, 2, 1277-1283, Toledo, (1992).
- [3] Landgraf, F. J. G., Teixeira, J.C., Emura, M., de Campos, M.F. Muranaka, C.S., Separating Components of the Hysteresis Loss, **Materials Science Forum**, 302-303 440-445, (1999).
- [4] Hubert, A. ve Schäfer, R., **Magnetic Domains**, 3rd ed. Berlin, Germany:Springer, (1998).
- [5] Cullity, B.D., Graham, C.D., **Introduction to Magnetic materials**, IEEE Press, Wiley, 2nd edition, New Jersey, USA, (2009).
- [6] O. Perevertov, O., J. Thielsch, J. ve Schäfer, R., Effect of applied tensile stress on the hysteresis curve and magnetic domain structure of grain-oriented transverse Fe-3%Si steel, **J. Magn. Magn. Mater.**, 385, 358–367, (2015).
- [7] Moses, A. J., Derebasi, N., Loisos, G. ve Schoppa, A., Aspects of the cut-edge effect stress on the power loss and flux density distribution in electrical steel sheets, **J. Magn. Magn. Mater.**, 215, 690–692, (2000).
- [8] He, Y. ve Hilinski, E.J., Texture and magnetic properties of non-oriented electrical steels processed by an unconventional cold rolling scheme, **J. Magn. Magn. Mater.**, 405, 337–352, (2016).
- [9] Koike K., Magnetic Domain Imaging with Spin-Polarized SEM, (Xu Y., Awschalom D., Nitta J. – eds.) **Handbook of Spintronics**. Springer, Dordrecht (2016).
- [10] Duc-The Ngo and Luise Theil Kuhn, In situ transmission electron microscopy

- for magnetic nanostructures, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 7, 045001, 1-16, (2016).
- [11] Iwata, K., Arai, S. and Ishiyama, K., Calculation of Basic Domain Width Considering Lancet Domains in (110)[001]Fe₃Si, **IEEE Transactions on Magnetics**, 50, 2, 353-356, (2014).
- [12] Tanaka, T., Matsuzaki, J., Kurisu, H. ve Yamamoto, S., Relationship Between Coercivity and Magnetic Domain Structure for Permalloy Thin Film, **Transactions of Materials Research Society of Japan**, 3, 4, 407-409, (2009).
- [13] Bozorth, R.M. ve Walker, J.G., Magnetic Crystal Anisotropy and Magnetostriction of Iron-Nickel Alloys, **Physical Review**, 89, 624, (1953).
- [14] Schäfer, R., Investigation of domains and dynamics of domain walls by the magneto-optical Kerr effect, **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**, vol. 3, H. Kronmüller and S. Parkin, Ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, (2007).
- [15] Gunes, T., Schäfer, R. ve Derebasi, N., Quantitative Analysis of Magnetic Field Distribution Around Circular Non-Magnetic Region in Grain-Oriented Fe-3%Si Steel, **IEEE Transactions on Magnetics**, 54, 2, 1-8, (2018).
- [16] Betz, B., Rauscher, P., Siebert, R., Schaefer, R., Kaestner, A., Van Swygenhoven, H., Lehmann, E., Grünzweig, C., Visualization of Bulk Magnetic Properties by Neutron Grating Interferometry, **Physics Procedia**, 69, 399-403, (2016).
- [17] Perevertov, O. ve Schäfer, R., Influence of applied tensile stress on the hysteresis curve and magnetic domain structure of grain-oriented Fe-3%Si steel, **Journal of Physics D; Applied Physics**, 47, 18, 185001, (2014).

Investigation of LEPS potential energy surface for the interaction of a Pt(111) surface with a hydrogen atom

Can Doğan VURDU*

Kastamonu University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Biomedical Engineering, Kastamonu

Geliş Tarihi (Recived Date): 28.03.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.10.2018

Abstract

In this work, the identification of a potential energy surface between H atom and Pt(111) surface has been studied through the use of London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy function (PEF). The energy values for the H-Pt(111) interaction calculated using density functional theory were used to determine the parameters of this PEF by using a nonlinear least-squares method. For this study, four symmetric sites on the surface were considered as a top site, bridge site, fcc-hollow site and hcp hollow site. It can be determined which sites on the Pt surface are penetration region, adsorption site or scattering site by defining the potential energy surface. It is found that both of the hollow sites of the surface are regions where H atom can penetrate directly to subsurface and it can be held easily on the surface.

Keywords: Potential energy surface, LEPS, Pt(111) surface, adsorption.

Pt (111) yüzeyi ile hidrojen atomunun etkileşimi için LEPS potansiyel enerji yüzeyinin incelenmesi

Özet

Bu çalışmada, London-Eyring-Polanyi-Sato potansiyel fonksiyonunun kullanımı ile H atomu ile Pt (111) yüzeyi arasındaki potansiyel enerji yüzeyinin tanımlanması teorik olarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan H – Pt(111) etkileşimine ait enerji değerleri, bu potansiyelin parametrelerinin lineer olmayan en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu çalışma için, yüzeydeki dört simetrik alan, tepe bölgesi, köprü bölgesi, fcc- boşluk bölgesi ve hcp-

* Can Doğan VURDU, cvurdu@kastamonu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-5179-1266>

boşluk bölgesi olarak düşünülmüştür. Potansiyel enerji yüzeyinin tanımlanmasıyla, hidrojen atomunun yüzeyde tutunabileceği ve alt yüzeye kolayca nüfuz edebileceği bölgeler tespit edilmiştir. Yüzeyin boş bölgelerinin, H atomunun doğrudan alt yüzeye geçtiği ve H atomunun yüzey üzerinde kolaylıkla tutulabileceği bölgeler olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: *Potansiyel enerji yüzeyi, LEPS, Pt(111) yüzeyi, adsorpsiyon.*

1. Introduction

The interaction of gas-phase H atoms with different metal surfaces has been theoretically studied to understand the adsorption mechanism of H atoms on metal surfaces [1-21]. As a result of these kind of researches, technologically important processes such as catalysis, corrosion effects on metal surfaces and hydrogen storage have been developed. The principle results of these studies include the characterization of the potential energy surfaces (PES) of metal surfaces in terms of reaction mechanisms with the H atom. Thus, various strategies based on the density functional theory (DFT) and quasiclassical calculation methods have been used. The use of these theoretical techniques has allowed the determination of symmetric surface sites suitable for adsorption, penetration, or scattering of H atoms.

According to the results of the investigation of the interactions of atomic and molecular hydrogen with Pt(111) as studied using DFT within the generalized gradient approximation (GGA), PES was found to be energetically and geometrically corrugated because of the surface atoms[1]. Furthermore, ab initio calculations of the interaction of H with Pt(111), Pd(111), and Ni(111) surfaces have been performed to obtain adsorption energies of H by using Vienna ab initio Simulation Package (VASP) code [2]. The results of these studies have allowed the determination of the adsorption energies and the adsorption heights for different sites on the Pt(111) surface [1, 2].

Through the use of a plane-wave and pseudopotential code DACAPO[3], potential energy values for the interaction of the H atom with Cu(111), Pt(111), and Pd(111) surfaces have been calculated and these describe adsorption and absorption scenarios of the H atom on/in the surface. It was found that fcc-hollow and hcp-hollow sites are suitable sites for the adsorption of the H atom on the surface. In other studies relating to the quantum mechanical behavior of the H atom on Cu(111) and Pt(111) surfaces, it was shown that hollow sites are suitable for the adsorption of the H atom onto the metal surface [4,5].

In addition, the interaction of the H atom with the Pt(111) surface was studied through the use of the DACAPO code for DFT calculations [6]. From these results, the adsorption energy of the H atom on the hollow site was computed to be approximately 2.7 eV at a height of 0.976 Å [6]. By using the VASP [7] to study the electronic properties of the H atom on vicinal Pt surfaces, it was concluded that the fcc-hollow site has a local energy minimum at its equilibrium height.

The selection of a suitable PEF for corresponding PESs is an important issue for quasiclassical and molecular dynamic studies. One of the most selected PEF for interatomic interactions, especially atomic and molecular hydrogen interaction with

surface, is London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) potential. For example, LEPS has previously been used to characterize the interaction of the H atom with Pt [1-11], Ni [12-15], and Cu [16-21] surfaces.

In this work, the LEPS PEF is used to describe PES for the interaction between the H atom and the Pt(111) surface and to determine reaction pathways for the penetration, adsorption, and scattering from sites on the Pt(111) surface. In the following section, the theoretical model and parameterization of LEPS is discussed and PES is fully described. Results are presented and discussed in the final section.

2. Methods and materials

The most important part of theoretical studies about surface structures and clusters formed by metal atoms is to determine the PEFs that accurately and precisely describe these systems. LEPS potential form [16] has been used for the study of the interaction of a gaseous atom (or diatomic molecule) with different metal surfaces and has previously been used to describe, in detail, the interaction of the H atom with a Pt(111) surface. PESs that describe the interaction between the H atom and Pt(111) surface need to be defined and analyzed. For this reason, it is important to determine the parameters of the LEPS function.

LEPS function, which include functions of Coulomb "Q" and exchange "J", given as:

$$V_{LEPS}(X_A, X_B, \{X_S\}) = Q_{A,B} + Q_{A,S} + Q_{B,S} - \left[J_{A,B} (J_{A,B} - J_{A,S} - J_{B,S}) + (J_{A,S} + J_{B,S})^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Here, A, and B denote hydrogen atoms, and S represents all the surface atoms. X_A , X_B and $\{X_S\}$ are the position of hydrogen atoms and the surface atoms, respectively. "A,S" and "B,S" pairs of the subscripts stay for the interactions between hydrogen atoms and the surface atoms while "A,B" subscripts denotes the interaction between hydrogen atoms. Coulomb $Q_{A,B}$, Coulomb $Q_{A,S}$, exchange $J_{A,B}$ and exchange $J_{A,S}$ functions are given by;

$$Q_{A,B} = \frac{D_e}{4(1 + \Delta_{A,B})} \left\{ (3 + \Delta_{A,B}) e^{-2\alpha_e(R-R_e)} - (2 + 6\Delta_{A,B}) e^{-\alpha_e(R-R_e)} \right\} \quad (2)$$

$$Q_{A,S} = \frac{1}{4(1 + \Delta_{A,S})} \left\{ (3 + \Delta_{A,S}) \left(D_H e^{-2\alpha_H(r_s-r_H)} + \sum_{K=1}^N D_2 e^{-2\alpha_2(R_{A,S}-r_2)} \right) - (2 + 6\Delta_{A,S}) \left(D_H e^{-\alpha_H(r_s-r_H)} + \sum_{K=1}^N D_2 e^{-\alpha_2(R_{A,S}-r_2)} \right) \right\} \quad (3)$$

$$J_{A,B} = \frac{D_e}{4(1 + \Delta_{A,B})} \left\{ (1 + 3\Delta_{A,B}) e^{-2\alpha_e(R-R_e)} - (6 + 2\Delta_{A,B}) e^{-\alpha_e(R-R_e)} \right\} \quad (4)$$

$$J_{A,S} = \frac{1}{4(1 + \Delta_{A,S})} \left\{ (1 + 3\Delta_{A,S}) \left(D_H e^{-2\alpha_H(r_s - r_H)} + \sum_{K=1}^N D_2 e^{-2\alpha_2(R_{A,S} - r_2)} \right) - (6 + 2\Delta_{A,S}) \left(D_H e^{-\alpha_H(r_s - r_H)} + \sum_{K=1}^N D_2 e^{-\alpha_2(R_{A,S} - r_2)} \right) \right\} \quad (5)$$

Here, $R = |X_A - X_B|$ and $R_{A,S} = |X_A - X_S|$.

To find the parameters of the LEPS potential, energy values calculated using DFT (which is based on the postulates of the quantum mechanics of the H - Pt(111) interaction) were used. Thus, results from the study of the interaction of H with the Pt(111) surface by Ludwig and Vlachos [6] were used to fit the LEPS parameters by using a nonlinear least-squares method. In their work [6], potential energy values were calculated between the H atom and three different symmetry regions (a top, fcc-hollow, and bridge) of the Pt(111) surface by using the DFT method.

For the parameterization of the LEPS, a six-layered Pt(111) surface comprising 1092 Pt atoms with ABCA alignment (as shown in the Figure 1) was used for the face-centered cubic “fcc” surface structure. The lattice parameter of the Pt(111) slab was taken as 3.92 Å [22].

The top and side views of the symmetry sites on the Pt(111) surface are shown in Figure 1. The region between the two atoms on the first layer is known as the “bridge site.” The region where the surface atoms are located is known as the “top site”. The fcc-hollow site is at the center point of the unit triangle and the second layer surface atom is not located under this site. Besides, under the hcp-hollow site, where there is the second layer surface atom, lies the center point of the other neighbor unit triangle.

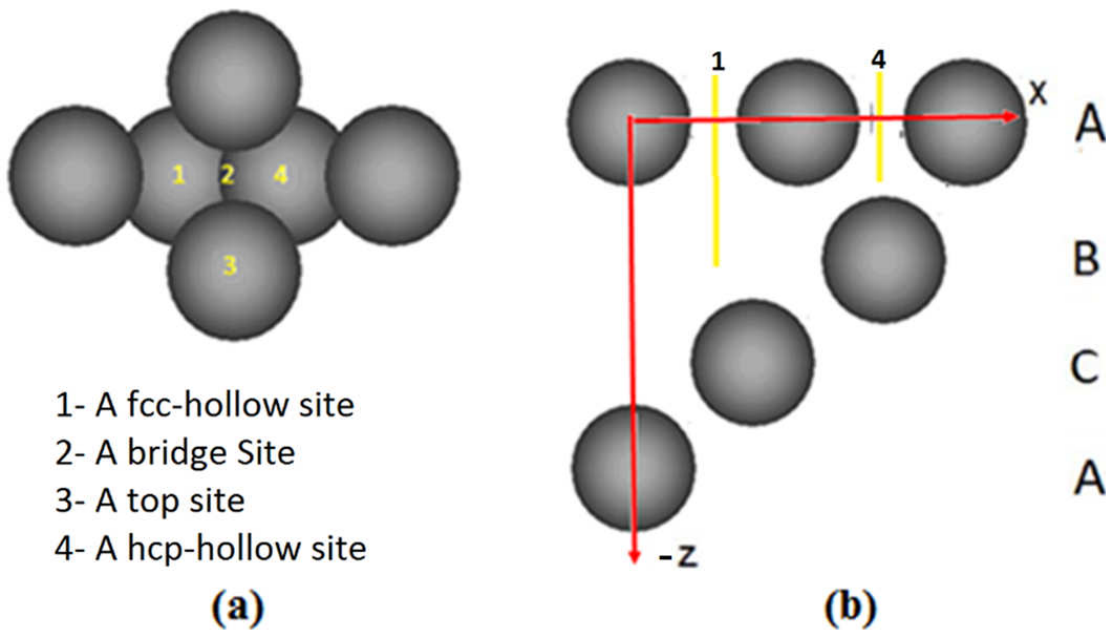


Figure 1. Symmetric sites on the Pt(111) surface with ABCA alignment a) top view and b) side view.

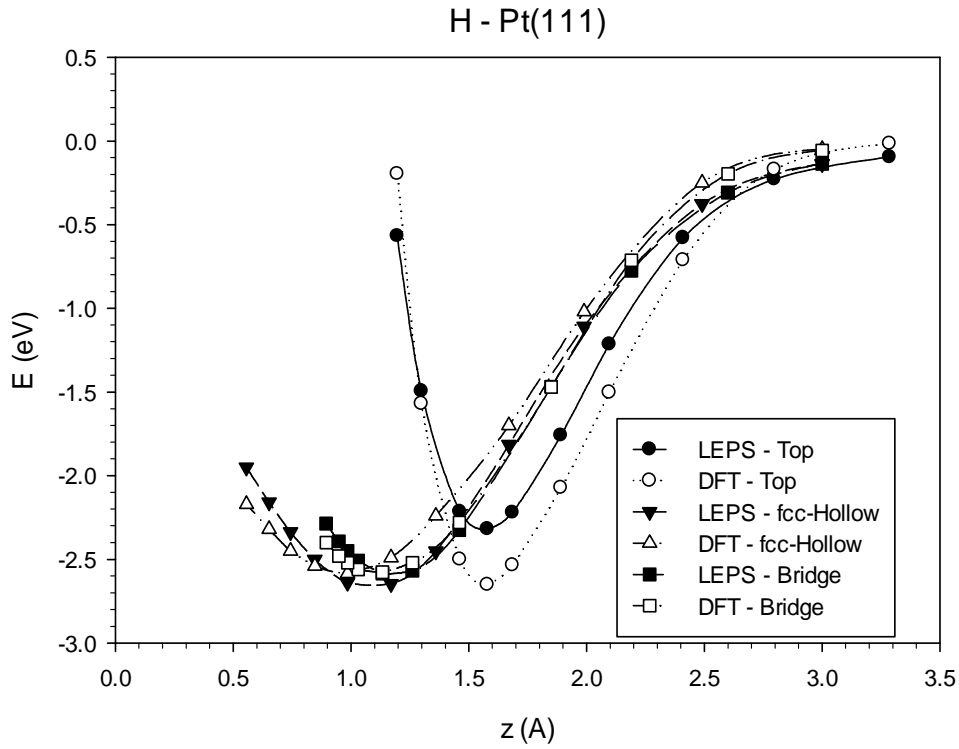


Figure 2. Energy values calculated using the LEPS function together with DFT energy values plotted as a function of z (height of an H atom over the Pt(111) surface) for three symmetric sites, namely, top site, fcc-hollow site, and bridge site.

The binding energies of H atom for top, bridge, and fcc-hollow sites are -2.312 , -2.590 , and -2.647 eV, respectively. The heights of the H atoms corresponding to the minimum binding energies for these sites are 1.6, 1.2, and 1.0 Å, respectively. For these regions, the DFT energy curves [6] and LEPS energy curves (depending on the height of the H atom over the Pt(111) surface) are shown for comparison in Figure 2. The above results are consistent with those presented in reference [6].

The LEPS parameters were obtained by fitting (using a nonlinear least-squares method) to the energy values obtained by DFT methods [6]. This was done for three symmetry regions, namely, top site, fcc-hollow site, and bridge site. The LEPS parameters obtained in this way are shown in Table 1. The root-mean-square (rms) error value for the determination of the parameters is 0.168.

Table 1. LEPS parameters obtained for H-Pt(111) interaction system. (rms value = 0.168).

$\Delta_{H,H} = 0.000$	$D_2 = 0.148$ eV	$\Delta_{H,Pt} = 0.346$
$D_e = 4.745$ eV	$D_H = 2.000$ eV	$R_H = 2.320$ Å
$\alpha_e = 1.900$ Å ⁻¹	$\alpha_2 = 1.480$ Å ⁻¹	$R_2 = 2.010$ Å
$R_e = 0.733$ Å	$\alpha_H = 1.040$ Å ⁻¹	$N_{6s} = 0.670$

3. Results

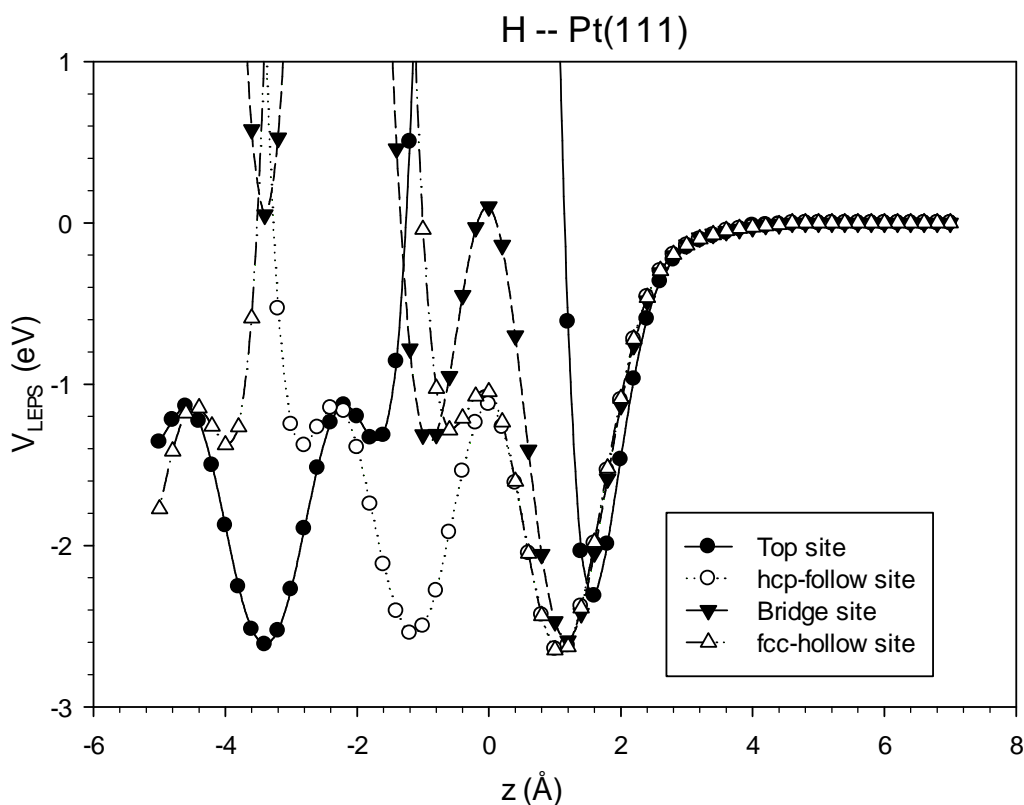


Figure 3. LEPS potential energy curves of a single H atom above and below four symmetric surface sites of the Pt(111) surface.

LEPS potential energy curves that are calculated as a function of the height z for the H atom on four different symmetric regions of the Pt(111) surface are shown in Figure 3. The binding energies of the H atom for the symmetric sites, top, bridge, fcc-hollow, and hcp-hollow are -2.312 , -2.590 , -2.647 , and -2.641 eV, respectively. The heights of the H atoms corresponding to the minimum binding energies for these sites are calculated as 1.6 , 1.2 , 1.0 and 1.0 Å, respectively. These results are almost consistent with those presented in literature [2, 5, 6, 8] as shown as Table 2.

Table 2. Comparison of the results of interaction system of H- Pt(111) with previous studies.

	Sites			
	Atop	fcc-Hollow	hcp-Hollow	Bridge
z^* (Å)	1.60	1.00	1.00	1.20
z (Å)	1.57 [2], 1.58 [6], 1.53 [8]	0.92 [2], 0.98 [6], 0.91 [8]	0.93 [2], 0.90 [8]	1.07 [2], 1.13 [6], 1.05 [8]
E^* (eV)	-2.31	-2.65	-2.64	-2.59
E (eV)	-2.65 [6], -2.76 [8]	-2.55 [5], -2.58 [6], -2.49 [8]	-2.66 [8]	-2.58 [6], -2.68 [8]

*: results of this study.

The binding energies for bridge, fcc-hollow, and hcp-hollow sites on the surface at a height of 0 Å are calculated as 0.101, -1.048, and -1.123 eV, respectively. These results indicate that both of the hollow sites are regions where it is possible for the H atom to penetrate into the subsurface. By comparison, there is a minor potential energy barrier above the bridge site. Both of the hollow sites are suitable for adsorbing an H atom onto Pt(111). For an incident H atom, penetration into the subsurface and back scattering regions can be easily distinguished at a height of $z = 0$ Å, as indicated in Figure 3. From Figure 3, it can be seen that the potential energy barrier of the surface increases when the H atom approaches the surface over the top site.

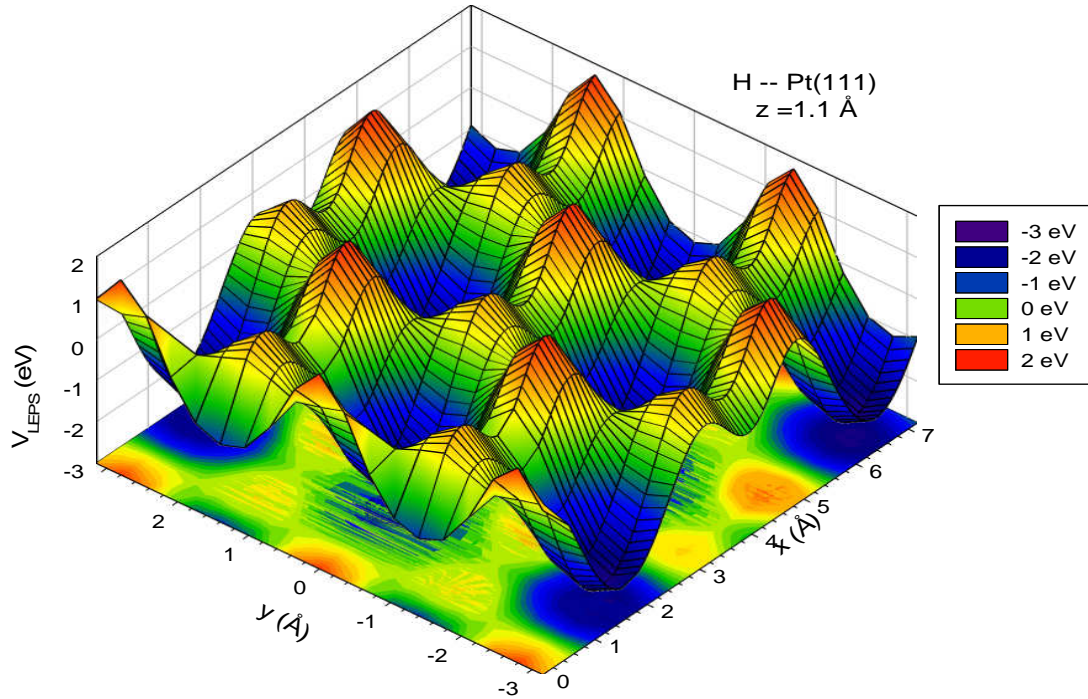


Figure 4. Three-dimensional counter plot showing the potential energy surface for an H atom at a height of 1.1 Å from the surface of Pt(111).

Figure 4 shows a three-dimensional counter plot of the potential energy surface for an H atom at a height of 1.1 Å from the Pt(111) surface. Regions that have the repulsive potential energy values at the maximum correspond to regions where surface atoms are located. However, regions where the potential surface energy is a minimum correspond to fcc-hollow and hcp-hollow sites. H atom approaching the surface can be scattered over the regions where the potential energy is a maximum or trapped at the sites associated with a minimum attractive potential energy surface. As the H atom approaches the surface, the effect of the repulsive force of the surface potential increases when the H atom is in the region of the bridge site. Besides, the regions where the energy is minimum can correspond to the path of movement of H atom over the surface between fcc-hollow and hcp-hollow sites.

Contour plots of the potential energy surfaces for different heights of the H atom over the surface are shown in Figure 5.

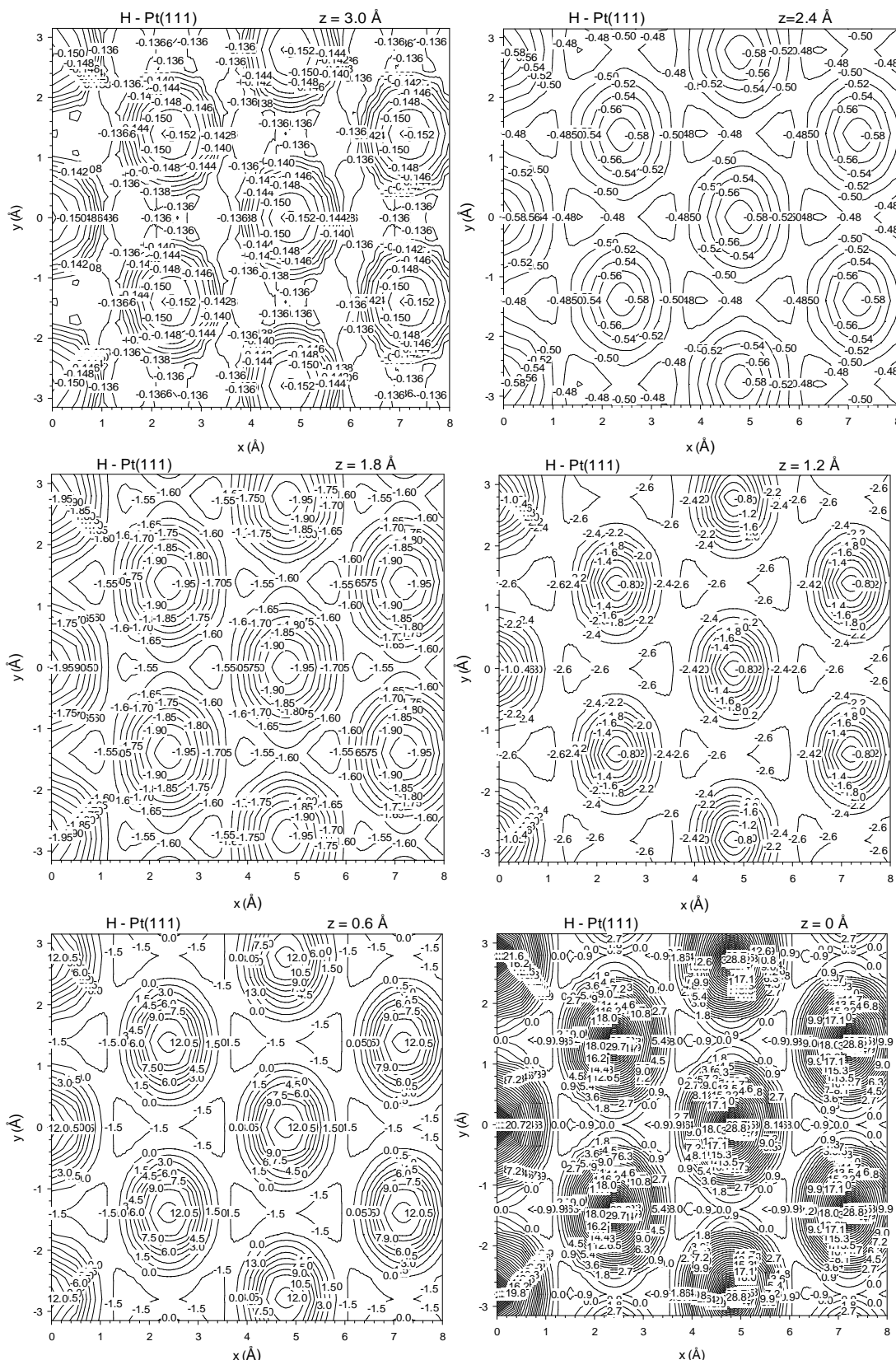


Figure 5. Contour plots of the potential energy surfaces for interaction of the H atom with Pt(111) surface at heights of $z = 3, 2.4, 1.8, 1.2, 0.6$ and 0.0 \AA , respectively.

As the H atom approaches the surface from a height of 3 \AA to 1.8 \AA , it is seen that the potential attractive effect of the surface of the metal on the H atom increases, as

indicated by Figure 5. This figure also shows that when the H atom approaches from a height of 1.8 Å to 1.2 Å above the surface, the attractive potential energy effect of the metal surface on the H atom over the bridge and hollow sites increases, whereas the impulsive potential energy effect of the metal surface increases over the top site. At a height of 0.6 Å above the surface, the H atom is exposed to a repulsive effect from the potential energy surface, as indicated in Figure 5.

It is clearly seen in Figure 5 that it is difficult for the H atom to pass to the subsurface over the bridge site due to the repulsive potential effect of the surface atoms. By comparison, the H atom can easily penetrate into the subsurface via the hollow sites. However, if an H atom approaches the surface with sufficient kinetic energy, then it is possible to penetrate into the subsurface from over the bridge site.

H atoms may be located at different heights or levels below the surface of the metal. For these conditions, contour plots of the potential energy surfaces have been calculated and are given in Figure 6. These results indicate that atoms can become trapped in the subsurface at depths between 0 Å and -3.0 Å. Figure 6 illustrates that the repulsive effect of the PES toward the H atom increases on the top sites of the second and third layers as a result of surface atoms. The distance between surface layers is 2.263 Å.

As indicated in Figures 3 and 7, it can be seen that it is possible for the H atom to pass from the hcp-hollow site to the second layer. It is also possible for the H atom to pass directly up to the third layer from the fcc-hollow site. It is important to note that the adsorption and penetration sites of the H atom onto to the Pt(111) surface are similar to those of Ni(100) and Cu(111) surfaces [12-15, 19-21].

Three-dimensional contour plots of the PES for the Pt(111) surface and the H atom at $y = 0$ Å and $x = 0$ Å are shown in Figure 7. Besides, symmetric sites were shown in Figure 7. These figures illustrate the effect of the potential energy surface on the H atom at different heights above the surface or at different depths between the surface layers.

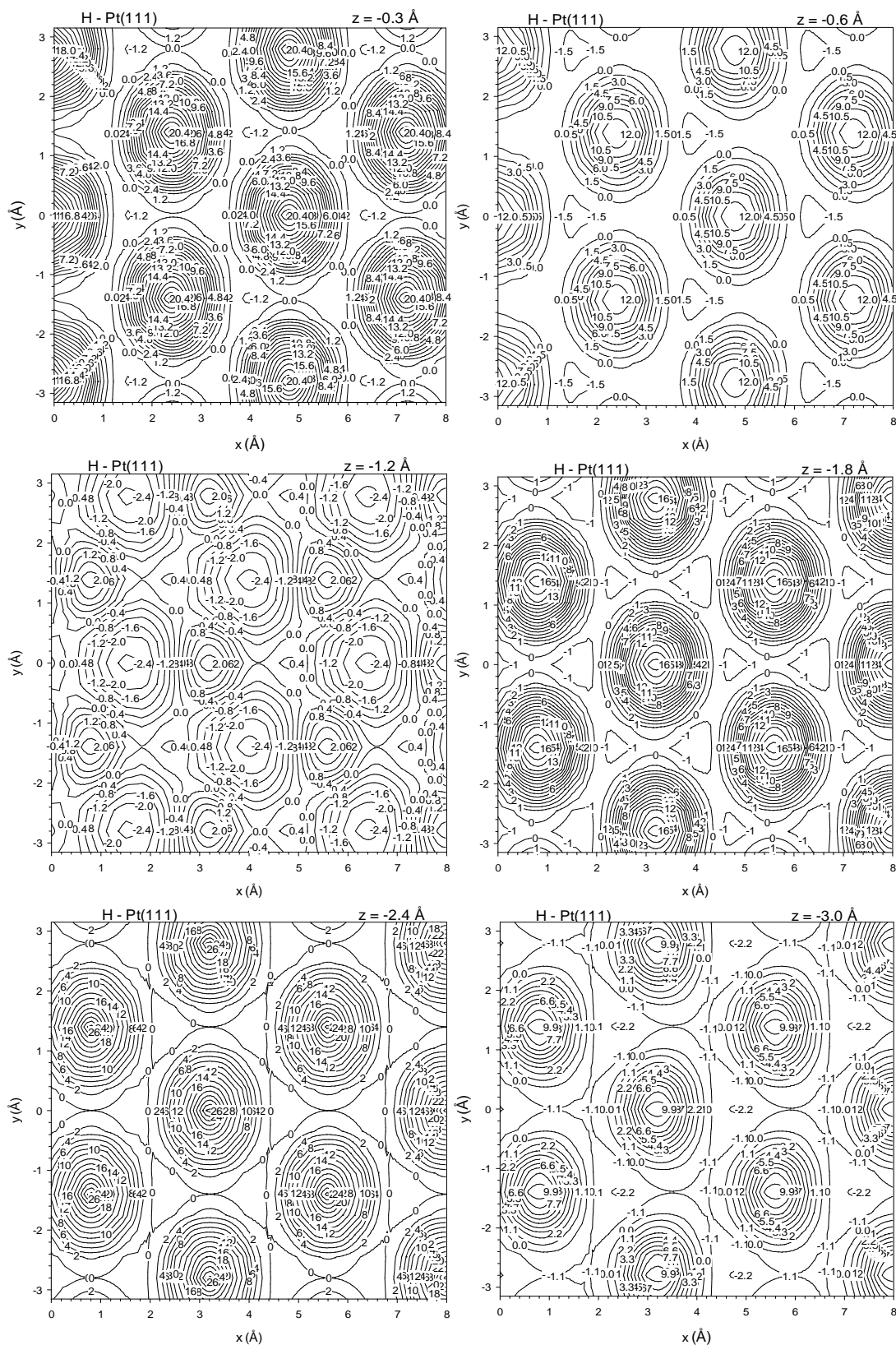


Figure 6. Contour plots of the potential energy surfaces for interaction of the H atom with Pt(111) surface at depths below the metal surface of -0.3 , -0.6 , -1.2 , -1.8 , -2.4 and -3.0 \AA , respectively.

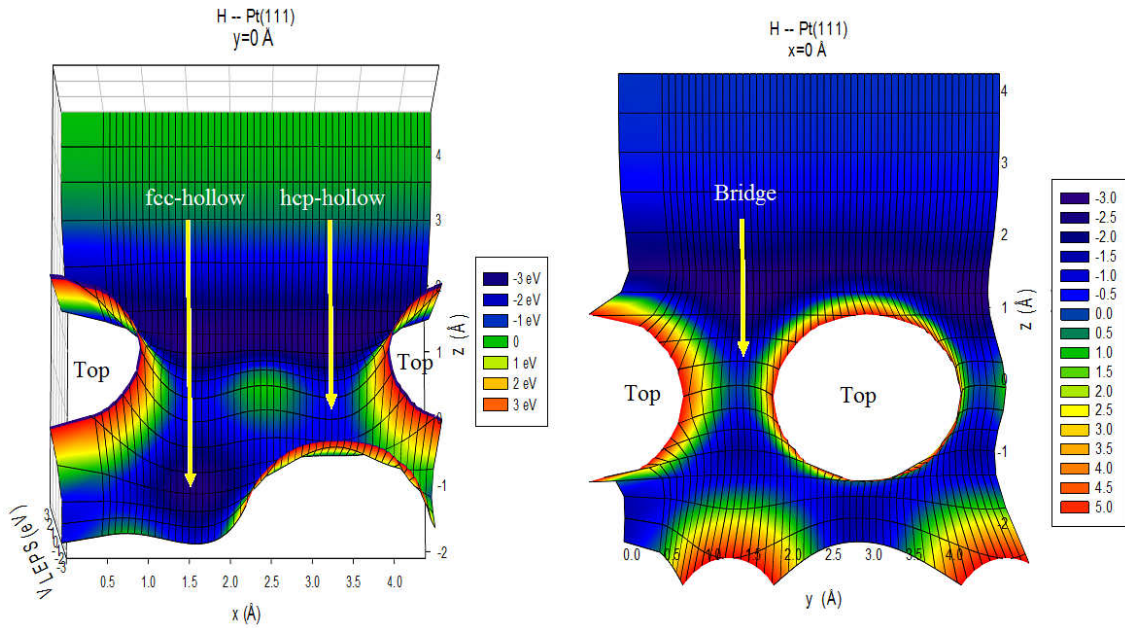


Figure 7. Three-dimensional contour plot of the potential energy surface for the H atom on the Pt(111) surface at $y = 0 \text{ \AA}$ and at $x = 0 \text{ \AA}$.

Figure 7 shows there is almost no difference between the PES contours around fcc-hollow and hcp-hollow sites. An incident H atom approaching directly from the top site will be backscattered over the surface because of the high potential energy barriers around the top site. The potential energy surfaces exhibit approximately the same behavior for both hollow sites as shown in Figure 7. Moreover, it was shown in Figure 7 that there is a minor potential energy barrier for H atom where just over the surface.

4. Conclusions

In this work, PESs for the interaction between an H atom and Pt(111) metal surface were investigated. Thus, LEPS was chosen to represent the form of the potential as it accurately described the interaction of the surface with the H atom. Parameters of the LEPS potential were obtained by fitting DFT energy values for the interaction between H and the Pt(111) surface as described by Ludwig and Vlachos [6].

This investigation shows that the repulsive effect of the surface potential energy is high around the top site if the H atom is near the surface. Binding energy values were shown to be very close to each other on both of the hollow sites for the H atom. Furthermore, it was determined that there was almost same behavior of PES around fcc-hollow and hcp-hollow sites. It was also showed that for the condition of the H atom passing through the fcc-hollow site to the subsurface, the atom could proceed without encountering an energy barrier up until the third layer.

However, it could penetrate up to the second layer via the hcp-hollow site. Although H atom could be trapped in the subsurface via these reaction paths, it was also shown that it could be scattered from the top site. Therefore, it is seen that both hollow sites are appropriate for the adsorption of an H atom onto the metal surface. Finally, if the H atom has sufficient kinetic energy it can travel with parallel to surface from one hollow site to the other hollow site via the bridge site.

References

- [1] Olsen, R. A., Kroes, G. J. and Baerends, E. J., Atomic and molecular hydrogen interacting with Pt(111), **The Journal of Chemical Physics**, 111, 11155-11163, (1999).
- [2] Watson, G. W., Wells, R. P. K., Willockand, D. J. and Hutchings, G. J., ab initio simulation of the interaction of hydrogen with the {111} surfaces of platinum, palladium and nickel: A possible explanation for their difference in hydrogenation activity, **Chemical Communications**, 8, 705-706, (2000).
- [3] Nobuhara, K., Nakanishi, H., Kasai, H., and Okiji, A., Interactions of atomic hydrogen with Cu(111), Pt(111), and Pd(111), **Journal of Applied Physics**, 88, 6897-6901, (2000).
- [4] Nobuhara, K., Nakanishi, H., Kasai, H., and Okiji, A., Quantum mechanical behavior of an H atom on Cu(111) and Pt(111), **Journal of Applied Physics**, 91, 1855-1859, (2002).
- [5] Nobuhara, K., Nakanishi, H., Kasai, H., and Okiji, A., Behavior of H atom in adsorption states on metal surfaces—localization and delocalization, **Surface Science**, 493, 271-277, (2001).
- [6] Ludwig, J. and Vlachos, D. G., First principles modeling of dissociative adsorption at crystal surfaces: hydrogen on Pt(111), **Molecular Simulation**, 30 (11-12), 765-771, (2004).
- [7] Vehviläinen, T., Salo, P., Ala-Nissilaand, T. and Ying, S. C., Electronic properties of H on vicinal Pt surfaces: First-principles study, **Physical Review B: Condensed Matter**, 80, 035403, (2009).
- [8] Vurdu, C. D., Cavus, M. S. and Kandemirli, F., Investigation of H(2H) - Pt(111) interaction system: using density functional methods, **3rd International Conference on Computation for Science and Technology (ICCST-3)**, Advances in Computer Science Research, ISBN:978-94-62520-46-2, ISSN: 2352-538x 144-148, (2015).
- [9] Marchetti, J. M., González, E., Jasen, P., Brizuela, G. and Juan, A., Hydrogen adsorption and diffusion on a Pt(111) cluster, **Surface Review and Letters**, 15, 319-327, (2008).
- [10] Pašti, I. A., Gavrilov, N. M. and Mentus, S. V., Hydrogen adsorption on palladium and platinum over layers: DFT study, **Advances in Physical Chemistry**, 2011 Article ID 305634, 8 pages, (2011).
- [11] Ludwig, J., Vlachos, D. G., vanDuin, A. C. T. and Goddard, W. A., Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the ReaxFF reactive force field, **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 4274-4282, (2006).
- [12] Güvenç, Z. B., Sha, X. and Jackson, B., Eley–Rideal and hot atom reactions between hydrogen atoms on Ni(100): Electronic structure and quasi classical studies, **The Journal of Chemical Physics**, 115, 9018-9027, (2001).
- [13] Jackson, B., Sha, X. and Güvenç, Z. B., Kinetic model for Eley–Rideal and hot atom reactions between H atoms on metal surfaces, **The Journal of Chemical Physics**, 116, 2599-2608, (2002).
- [14] Güvenç, Z. B., Sha, X. and Jackson, B., The effects of lattice motion on eley-ideal and hot atom reactions: quasi classical studies of hydrogen recombination on Ni(100), **The Journal of Physical Chemistry B**, 106 (33), 8342–8348, (2002).

- [15] Güvenç, Z. B. and Güvenç, D., Hydrogen recombination on a mixed adsorption layer at saturation on a metal surface: $H \rightarrow (D + H)_{\text{sat}} + \text{Ni}(100)$, **Surface Science**, 529 (1-2), 11–22, (2003).
- [16] Shalashilin, D. V., Jackson, B., and Persson, M., Eley–Rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111), **Faraday Discussions**, 110, 287-300, (1998).
- [17] Persson, M., Strömquist, J., Bengtsson, L., Jackson, B., Shalashilin, D. V., and Hammer, B., A first-principles potential energy surface for Eley–Rideal reaction dynamics of H atoms on Cu(111), **The Journal of Chemical Physics**, 110, 2240-2249, (1999).
- [18] Shalashilin, D. V., Jackson, B. and Persson, M., Eley–Rideal and hot-atom reactions of H(D) atoms with D(H)-covered Cu(111) surfaces; quasi classical studies, **The Journal of Chemical Physics**, 110, 11038-11046, (1999).
- [19] Vurdu, C. D., Özçelik, S. and Güvenç, Z. B., Quasi classical studies of Eley–Rideal and hot-atom reactions on a surface at 94 K: $H(D) \rightarrow D(H) + \text{Cu}(111)$, **Surface Science**, 601 (18), 3745–3749, (2007).
- [20] Vurdu, C. D. and Güvenç, Z. B., $H(D) \rightarrow D(H) + \text{Cu}(111)$ collision system: Molecular dynamics study of surface temperature effects, **The Journal of Chemical Physics**, 134 (16), 164306, (2011).
- [21] Vurdu, C. D. and Güvenç, Z. B., Developing interaction potential for H (2H) $\rightarrow \text{Cu}(111)$ interaction system: A numerical study, **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, 15 (3), 648–656, (2010).
- [22] Voter, A. F., Embedded atom method potentials for seven fcc metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al, Los Alamos Unclassified Technical Report LA-UR 93-3901, 242, (1993).

La₂O₃ takviyesinin ve mekanik alaşımlamanın basınçsız sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg kompozitlerinin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkisi

Emre TEKOĞLU^{1,*}, Duygu AĞAOĞULLARI¹, Hasan GÖKÇE²,
M. Lütfi ÖVEÇOĞLU¹

¹Partikül Malzemeler Laboratuvarları, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469 Maslak, İstanbul.

²Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469 Maslak, İstanbul.

Geliş Tarihi (Received Date): 07.06.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 18.09.2018

Özet

Bu çalışmanın amacı, alüminyum esaslı metal matris kompozit malzemelerin (AMMK) lantan oksit (La₂O₃) partikülleri ile takviyelendirilmek suretiyle toz metalurjisi yöntemleri kullanılarak sentezlenmesi ve bu kompozitlerin mikroyapısal/mekaniksel özellikler açısından karakterize edilmesidir. Deneysel çalışmalarda, elementel alüminyum (Al), silisyum (Si), bakır (Cu), magnezyum (Mg) ve La₂O₃ tozları, Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) kompozisyonlarını oluşturacak şekilde harmanlanmış ve bu tozlar 4 sa süre boyunca birbirleri ile mekanik alaşımlanmıştır (MA). Takiben, harmanlanmış (0 sa MA) ve mekanik alaşımlanmış (4 sa MA) tozlar 450 MPa basınç altında tek eksenli pres kullanılarak soğuk preslenmiş ve preslenen bünyeler 570°C'de 2 sa süre ile Ar gazı altında basınçsız olarak sinterlenmiştir. Harmanlanmış ve mekanik alaşımlanmış tozların ve sinterlenmiş kompozitlerin karakterizasyonları, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu/enerji dağılımlı spektroskopi (SEM/EDS) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sinterlenmiş numunelerin rölatif yoğunlukları He gazı piknometresi ile saptanmıştır. Kompozitlere ait Vickers mikrosertlik değerleri ve aşınma kaybı hacimsel miktarları belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, kompozitlere ait mikrosertlik değerleri ve aşınma dirençleri, La₂O₃ miktarının artmasıyla artış göstermiştir. 4 sa alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 5 La₂O₃ kompozit malzemenin, tüm kompozisyonlar içerisinde en yüksek sertliğe (172,24±38 HV) ve en düşük aşınma kaybına (0,115 mm³) sahip olduğu bulunmuştur.

* Emre TEKOĞLU, tekoglu@itu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1219-6226>
Duygu AĞAOĞULLARI, bozkurtd@itu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0623-5586>
Hasan GÖKÇE, gokceh@itu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3672-4919>
M. Lütfi ÖVEÇOĞLU, ovecoglu@itu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1536-4961>

Anahtar kelimeler: Mekanik alaşımlama, alüminyum esaslı metal matris kompozitler, lantan oksit, mikroyapısal/mekanik özellikler

Effect of La_2O_3 reinforcement and mechanical alloying on the microstructural and mechanical properties of pressureless sintered $\text{Al}_{15}\text{Si}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}$ composites

Abstract

The aim of this work is to synthesize aluminum based metal matrix composites (AMMCs) by reinforcing with lanthanum oxide (La_2O_3) particles using powder metallurgy route and to characterize them in terms of microstructural/mechanical properties. In the experimental studies, elemental aluminum (Al), silicon (Si), copper (Cu), magnesium (Mg) and La_2O_3 powders were blended in order to constitute powder batches with the compositions of $\text{Al}_{15}\text{Si}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}-x$ wt.% La_2O_3 ($x=0.5, 1, 2$ and 5 wt.%) and they were mechanically alloyed (MA'd) for 4 h. Then, the as-blended (MA for 0 h) and MA'd (MA for 4 h) powders were compacted with uniaxial cold press under a pressure of 450 MPa and green bodies were conventionally sintered at 570 °C for 2 h under Ar gas flowing conditions. Characterizations of the as-blended and MA'd powders and sintered composites were conducted using X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry (SEM/EDS) techniques. Also, relative densities of the sintered samples were determined using a He gas pycnometer. Vickers microhardness and wear volume loss values of the sintered samples were measured. The experimental results showed that microhardness values and wear resistances of the sintered samples increased with increasing La_2O_3 content. $\text{Al}_{15}\text{Si}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}-5$ wt.% La_2O_3 MA'd for 4 h showed the highest microhardness value (172.24 ± 38 HV) and the lowest wear volume loss value (0.115 mm^3) among the all samples.

Keywords: Mechanical alloying, aluminum based metal matrix composites, lanthanum oxide, microstructural/mechanical properties.

1. Giriş

Alüminyum (Al) esaslı alaşımlar ve kompozit malzemeler, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve sertlik, iyi aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı, otomotiv, havacılık, uzay ve savunma sanayilerinde uygulama alanı bulmaktadırlar [1–4]. Sert seramik partiküller ile takviye edilen Al esaslı kompozit malzemeler, gerek oda sıcaklığında gerekse de yüksek sıcaklıklarda Al-Si alaşımlarına kıyasla daha yüksek sertlik, mukavemet ve aşınma dayanımı gösterirler [5–7]. Bu nedenle, bu tip kompozitler, uzay, havacılık ve otomotiv gibi sanayilerde Al-Si alaşımlara göre daha geniş uygulama alanı bulabilmektedirler [8–10].

Toz metalurjisi yöntemleri (T/M) ve geleneksel döküm yöntemleri ile üretilen Al esaslı kompozitlerde kullanılan sert ve gevrek seramik partiküllere örnek olarak SiC, Al₂O₃, TiB₂, TiC, B₄C, SiO₂ ve WC gibi malzemeler verilebilir [5, 9, 11–13]. Geleneksel döküm yöntemi, Al esaslı alaşım ve kompozit malzemelerin üretiminde en sık başvurulan yöntem olmasına rağmen, takviye partiküllerinin segregasyonu ve takviye partikül ile matris ara yüzeyindeki zayıf tutunma gibi problemlerle sıklıkla karşılaşmaktadır [14]. İlâveten, mikron-altı takviye partiküllerinin sıvı metal içerisinde topraklanması, yüksek sıcaklık prosesinden dolayı takviye partikül ile matris elemanları arasında istenmeyen reaksiyonların ortaya çıkması ve ikincil fazların oluşması geleneksel döküm yöntemlerinde karşılaşılan diğer problemlerdendir [15, 16].

Diğer taraftan, mekanik alaşımlama (MA), harmanlanmış elementel ve/veya bileşik haldeki tozların oda sıcaklığında, kırılma-soğuk kaynaklanma döngüsü içerisinde, homojen ve ince dağılım sergileyen intermetalik, alaşım veya kompozit tozlarına dönüştürüldüğü yüksek enerjili bir öğütme yöntemidir [17, 18]. Geleneksel döküm yöntemleri ile kıyaslandığında, MA'nın oda sıcaklığında gerçekleştirilen bir yöntem olması dolayısıyla, istenmeyen reaksiyonların oluşmasını engelleyerek temiz bir takviye partikül-matris arayüzeyi sağladığı bilinmektedir [19].

Literatürde, Al esaslı metal matris kompozit malzemelerin MA yöntemi ile sentezlenmesi ve sinterlenmesine dayanan birçok çalışma mevcuttur [20–23]. Örnek bir çalışmada, Balcı ve ark. [20], TiB₂ miktarı ve partikül boyutu ile MA süresinin, Al matrise olan etkisini araştırmışlardır ve MA sonrasında sinterlenen kompozitlerin sertlik ve aşınma dayanımlarının TiB₂ miktarı ve MA süresi ile arttığını göstermişlerdir [20]. Bir başka çalışmada, Fogagnolo ve ark. [22], 6061Al-ZrB₂ kompozisyonundaki kompozit malzemeleri, MA ve geleneksel sinterleme yöntemleri ile Al, Zr ve B elementlerinden başlayarak üretmişlerdir [22]. MA'lanmış ve sinterlenmiş kompozit malzemelerin MA uygulanmadan sinterlenen kompozitlere göre daha yüksek çekme dayanımına ve sertliğe sahip olduklarını göstermişlerdir [22].

Diğer yandan, La₂O₃, metal matris kompozit malzemelerde, takviye malzemesi olarak kullanılmaya aday bir malzemedir. Bir çalışmada, Zhang ve ark. [24], Mo–12Si–8.5B alaşım sistemine, çeşitli miktarlarda La₂O₃ takviye etmişler ve söz konusu takviye malzemesinin eğme mukavemeti ve sertlik gibi mekanik özelliklere olan olumlu etkisini ortaya koymuşlardır. Dahası, La₂O₃ içeren Mo–12Si–8.5B alaşımlarının, La₂O₃ içermeyen alaşımlara göre daha ince taneli ve daha homojen mikroyapı sağladığını da göstermişlerdir [24].

Bu çalışmada, Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) kompozisyonundaki kompozitler Al, Si, Cu, Mg ve La₂O₃ ticari tozlarının harmanlanması ve 4 sa mekanik alaşımlanması ve sonrasında geleneksel olarak sinterlenmesi sonucu elde edilmişlerdir. La₂O₃ miktarı ve MA'nın kompozitlerin mikroyapısal, fiziksel ve bazı mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

2. Deneysel çalışmalar

Başlangıç tozları olarak, elementel Al (Alfa Aesar™, safiyet: % 99,5, ortalama partikül boyutu: 12 µm), Si (Alfa Aesar™, safiyet: % 99,99, partikül boyutu < 20 µm), Cu (Alfa Aesar™, safiyet: % 99,5, ortalama partikül boyutu: 20 µm) ve Mg (Alfa Aesar™,

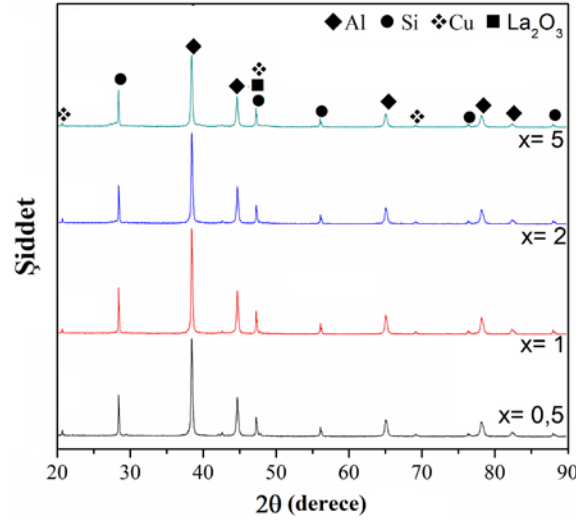
safiyet: % 99,8, ortalama partikül boyutu: 60 µm) kullanılmıştır. La₂O₃ tozları ise (Alfa Aesar™, safiyet: % 99, partikül boyutu ≤ 44 µm), takviye elemanı olarak Al-Si-Cu-Mg esaslı matris içerisine katılmışlardır. Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ kompozisyonundaki tozlar (x=ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5), harman (0 sa öğütme) olarak hazırlanmalarının yanısıra, 4 sa süre ile mekanik alaşımlanmışlardır (MA). Tekoğlu ve ark. [23, 25] tarafından Al-Si esaslı MMK'ların MA yöntemi ve basınçsız sinterleme ile üretimi üzerine daha önce yapılmış olan çalışmalardan elde edilen veriler sonucunda, 4 saatten daha düşük MA sürelerinde sünek Al partiküllerinin birbirleri ile kaynaklanarak yapraklı bir mikroyapıya dönüştüğü ve 4 saatten daha yüksek MA sürelerinde ise boyutu düşürülmüş partiküllerin yüzeylerinin topaklanma eğilimi gösterdiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, bu çalışma için, 4 sa ideal MA süresi olarak belirlenmiştir. MA prosesi, Spex™ 8000D karıştırıcı/öğütücü cihazında 1200 devir/dk hızında, sertleştirilmiş çelik bilya ve öğütme kabı kullanılarak 7/1 bilya/toz oranında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, MA sırasında tozlarda topaklanmayı ve aşırı soğuk kaynaklanmayı önlemek için, tozlara ağ.% 2 miktarında stearik asit (CH₃(CH₂)₁₆COOH) proses kontrol ajanı olarak katılmıştır. Öğütme kapları, tozlarda oluşacak muhtemel oksidasyondan korunmak amacı ile Ar gazı (Linde™, safiyet: % 99,999) altında çalıştırılan Plaslabs™ kapalı ortam kutusunda kapatılmıştır. Tozlar, MA sonrasında yine kapalı ortam kutusunda açılmıştır.

Harmanlanmış ve MA'lanmış tozlar 10 ton kapasiteli MSE™ tek eksenli hidrolik pres cihazında, 450 MPa basınç altında, 12 mm çapındaki silindirik kalıp içerisinde preslenmiştir. Laboratuvarlarımızda Al-Si esaslı MMK'lar üzerine yapılan çalışmalar, tek eksenli pres ile uygulanan 450 MPa değerindeki basıncın, numunelerin yoğunlaşma miktarlarına önemli derecede katkı sağladığını ve sinter sonrası yapı bozukluklarına neden olmadan ideal numuneler elde etmeye uygun olduğunu göstermiştir [23, 25]. Numunelerin bünyesinden stearik asidi uzaklaştırmak için gerçekleştirilen bağlayıcı giderme ısıl işlemi, Ar atmosferinde, 2°C/dk ısıtma ve soğutma hızında, 420°C'de 1 sa süre ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, numuneler, Linn™ HT-1800 kontrollü atmosfer yüksek sıcaklık fırını içerisinde, yine Ar atmosferinde, 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızında, 570°C'de 2 sa süre ile sinterlenmiştir.

Tozlara ve sinterlenen numunelere ait mikroyapı karakterizasyonları, Jeol™-6000 Neoscope taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı spektroskopi (SEM/EDS) ve Bruker™ Advanced Series X-ışınları difraktometre (XRD, CuK_α radyasyonu) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tozlara ait ortalama kristalit boyutu ve kafes deformasyonu değerleri Bruker-AXS™ TOPAS V3.0 yazılımı ile hesaplanmıştır. Sinterleme sıcaklığı, TA™ Instruments SDT Q600 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında yapılan deneyler neticesinde belirlenmiştir. Sinterlenme sonrasında, kompozitlere ait yoğunluk değerleri Micromeritics™ AccuPycII 1340 He gazı piknometresinde ölçülmüştür. Sinter ürünlere ait mikrosertlik değerleri ise, Shimadzu™ Vickers mikrosertlik test cihazında 10 s süre ile 100 g yük altında elde edilen izlerin köşegen boyutlarının ölçülmesi sonucu elde edilmiştir. Sertlik değerleri, her bir sinter numune için 20 farklı izden yapılan ölçümlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Aşınma testleri ise, Tribotechnic™ Oscillating Tribotester cihazında, 3 N yük altında, 10 mm/s hızında ve 5 mm aşınma izi parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve toplam 25.000 mm aşınma mesafesine ulaşıncaya kadar sürdürülmüştür. Aşınma testleri sırasında ise abrasif bilya olarak 6 mm çapındaki 100Cr6 sertleştirilmiş çelik bilya kullanılmıştır.

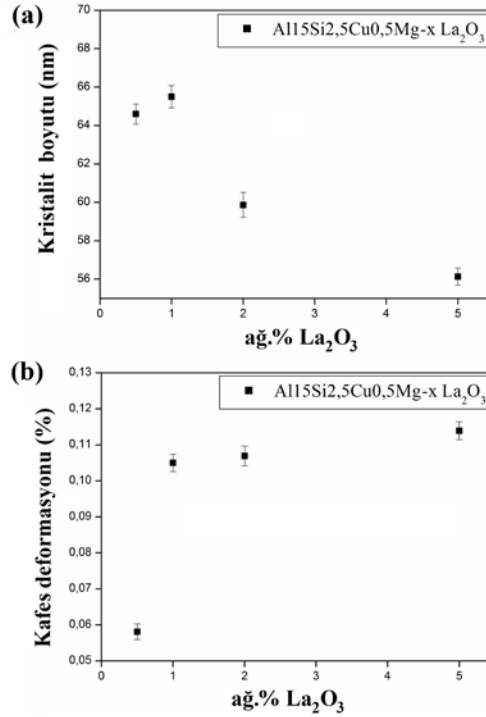
3. Bulgular ve tartışma

Mekanik alaşımlanmış numunelerdeki mevcut fazların tespit edilmesi amacıyla XRD deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 1’de 4 sa MA’lanmış $Al_{15}Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La_2O_3$ ($x=$ ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) numunelerinin XRD paternleri verilmiştir. Şekil 1’deki XRD paternleri incelendiğinde Al (ICDD kart no: 01-072-3440), Si (ICDD kart no: 00-027-1402), Cu (ICDD kart no: 01-035-1326) ve La_2O_3 (ICDD kart no: 00-022-0641) dışında herhangi bir faz olmadığı görülmektedir. Şekil 1’de, Mg fazına ait XRD pikleri tespit edilememiştir. Bunun sebebi olarak, Mg’nin toz bünyesindeki miktarının az olması (difraktometrenin analiz limiti ağ.% 1 ve üzerindedir) ve/veya Mg’nin en yüksek şiddete sahip pikinin yaklaşık $38^\circ 2\theta$ değerindeki Al piki ile örtüşmesi gösterilebilir. XRD analizleri, öğütme işlemi sırasında başlangıç tozları arasında herhangi bir tepkime meydana gelmediğini ve dolayısı ile sistemde ek bir faz oluşmadığını göstermektedir. Kompozit tozlarda La_2O_3 miktarının artması ile Al fazına ait pik yüksekliklerinde bir miktar azalma meydana geldiği ve piklerin genişlediği gözlemlenmiştir. Bu durum, ağ.% 2 ve 5 La_2O_3 içeren tozlarda daha belirgin olarak görülmektedir. Sert La_2O_3 partiküllerinin miktarı arttıkça, öğütme esnasında $Al_{15}Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg$ tozları ile birim zamandaki çarpışma sayısı artmıştır, bu takviye partikülleri plastik deformasyona daha fazla katkıda bulunmaya başlamışlardır ve bu deformasyon etkisi sünek Al partikülleri tarafından daha fazla açığa çıkmıştır.



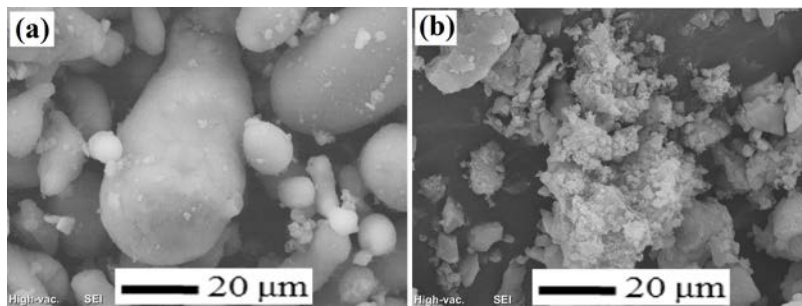
Şekil 1. 4 sa mekanik alaşımlanmış $Al_{15}Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La_2O_3$ ($x=$ ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) tozlarına ait XRD paternleri.

Şekil 2(a) ve (b)’de 4 sa MA’lanmış $Al_{15}Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La_2O_3$ ($x=$ ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) tozlarındaki ana matris malzemesi olan alüminyumun artan La_2O_3 miktarı ile değişen ortalama kristalit boyutu ve ortalama kafes deformasyonu değerleri verilmektedir. Şekil 2(a) ve (b)’de, $Al_{15}Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg$ toz numunelerde La_2O_3 miktarının artması ile kristalit boyutunun ağ.% 1 La_2O_3 miktarından sonra azaldığı ve kafes gerilmelerinin de arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum, sünek-gevrek partiküllerin uzun MA süresi boyunca birbirleri ile sürekli etkileşimi ve sert/gevrek La_2O_3 partiküllerinin sünek matris içerisinde yarattığı aşındırma etkisi sonucu oluşmuştur.



Şekil 2. 4 sa mekanik alaşımlanmış Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) tozlarındaki Al fazına ait: (a) ortalama kristalit boyutu ve (b) ortalama kafes deformasyonu değerleri.

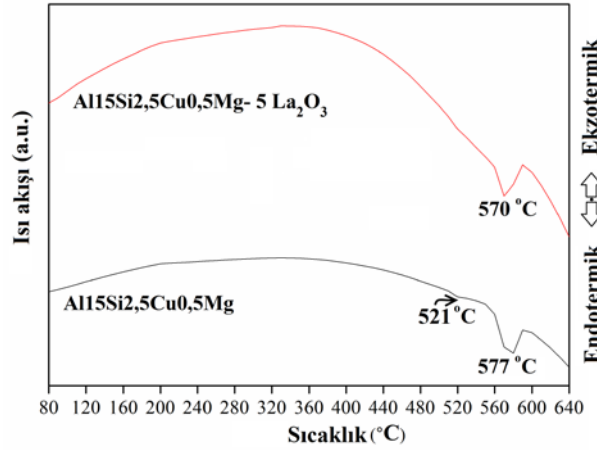
Şekil 3(a)'da harmanlanmış Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 5 La₂O₃ tozuna ait SEM görüntüsü verilmektedir. Partiküller mikroyapı içerisinde ayrı ayrı seçilebilmekte ve farklı partikül boyutlarındaki hammaddeler heterojen bir görüntü oluşturmaktadır. Diğer taraftan, söz konusu tozlar 4 sa MA prosesinden sonra iç içe girmiş ve ayrı ayrı saptanması zor daha homojen bir yapıya dönüşmüştür (Şekil 3(b)). Diğer bir önemli nokta ise, harman tozlara kıyasla, 4 sa MA'lanan tozların partikül boyutlarındaki gözle görülür düşüştür. 4 sa MA sonrasında tozlar, öğütme kabı-partiküller-öğütücü bilyalar arasındaki sürekli çarpışmalar neticesinde yaratılan mekanik etki ve darbe ile daha ince bir partikül boyut dağılımına sahip hale gelmiştir.



Şekil 3. Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 5 La₂O₃ tozuna ait SEM görüntüleri (a) harman (0 sa MA) ve (b) 4 sa MA.

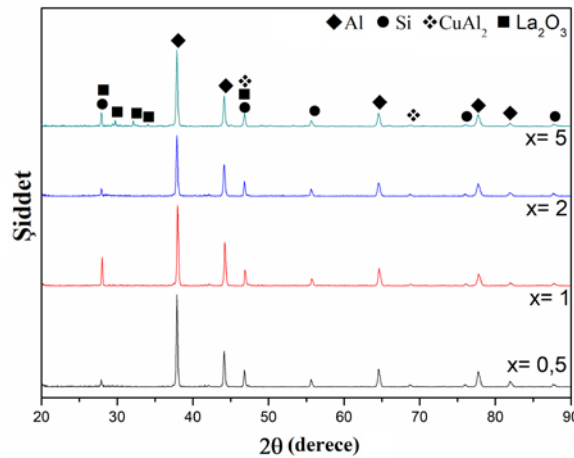
Şekil 4'de 4 saat MA'lanmış Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg matris alaşım tozuna ve Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 5 La₂O₃ tozuna ait DSC eğrileri görülmektedir. Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg matris alaşım tozuna ait DSC eğrisinde, birinci endotermik pik 521 °C'de, ikinci endotermik pik ise yaklaşık 577 °C'de teşekkül etmiştir. 577 °C'de teşekkül eden pik,

ötektik Al-Si bileşiminin ergime sıcaklığıdır, 521 °C'deki pik ise Al₂Cu fazının ergime sıcaklığıdır. Matris alaşımına eklenen ağırlık % 5 La₂O₃'ün, ötektik pik sıcaklığında bir miktar azalma (~ 7 °C kadar) sağladığı görülmektedir. İlave olarak, takviye malzemeleri ile matris alaşımı arasında, sinterleme esnasında başka herhangi bir tepkimenin olmadığı DSC piklerinden anlaşılmaktadır. Buradan hareketle, 570°C'de gerçekleştirilmesi kararlaştırılan sinterleme prosesinin sıvı faz sinterleme mekanizması şeklinde teşekkül edeceği anlaşılmıştır.



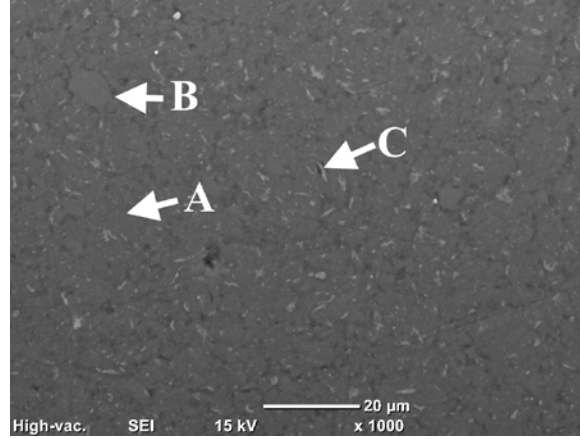
Şekil 4. 4 sa mekanik alaşımlanmış Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg ve Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağırlık % 5 La₂O₃ tozlarına ait DSC eğrileri.

Şekil 5'de 4 sa MA'lanmış ve sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağırlık % 0,5, 1, 2 ve 5) numunelerine ait XRD paternleri görülmektedir. Beklendiği üzere, sinterlenmiş numunelere yapılan X-ışınları analizi sonrası elde edilen difraksiyon paternlerinde La₂O₃ pik yükseklikleri, artan La₂O₃ miktarı ile birlikte artmıştır: bu durum en belirgin olarak Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağırlık % 5 La₂O₃ numunesi için geçerlidir. Ayrıca, sinterlenmiş ve La₂O₃ takviyeli Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg numunelerinde Al, Si ve La₂O₃ fazlarının yanı sıra Al₂Cu (ICDD kart no: 01-071-5027) fazı da görülmüştür. Şekil 4'deki DSC pikleri ile uyumlu olarak, sinterleme esnasında sıcaklığın etkisi ile birlikte Al ve Cu arasında reaksiyon meydana gelmiştir.



Şekil 5. 4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağırlık % 0,5, 1, 2 ve 5) kompozitlerinin XRD paternleri.

Şekil 6’da, 4 sa MA’lanmış ve sinterlenmiş Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La₂O₃ kompozit malzemesine ait SEM görüntüsü temsili olarak verilmektedir. Ayrıca, Şekil 6 üzerinde A, B ve C olarak işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri Tablo 1’de listelenmiştir. Koyu gri bölgeler alüminyumca zengin faz bölgelerini temsil ederken (A), açık gri bölgeler silisyumca zengin faz bölgelerini (B) temsil etmektedir. Temsili SEM görüntüsünden, Si fazının Al matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. C ile işaretlenmiş bölgede ise Al, Si ve diğer EDS bölgelerine kıyasla (A, B) daha yüksek Cu elementi görülmektedir. Dolayısı ile C bölgesinin Al₂Cu faz bölgesini işaret ettiği düşünülmektedir.

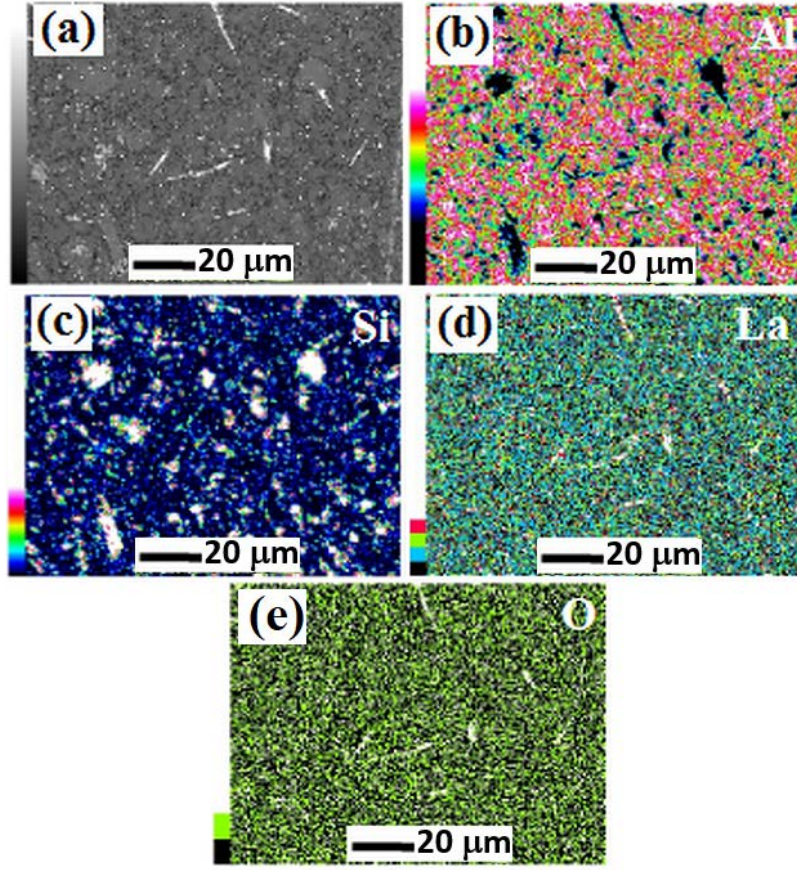


Şekil 6. 4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La₂O₃ kompozitine ait SEM görüntüsü.

Tablo 1. 4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La₂O₃ kompozitine ait noktasal EDS analiz sonuçları.

	Al (ağ.%)	Si (ağ.%)	Cu (ağ.%)
A	81.13	13.94	1.26
B	22.54	76.48	0.87
C	32.03	1.95	66.02

Şekil 7(a)-(e)’de ise 4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La₂O₃ kompozit malzemesine ait SEM görüntüsü ve EDS elementel haritalama görüntüleri görülmektedir. Alüminyuma ait EDS haritalamasında bulunan boşlukların (Şekil 7(b)), silisyum tarafından doldurulduğu (Şekil 7(c)) açıkça anlaşılmaktadır. Şekil 7(a)’da görülen küresel beyaz bölgelerin ise, Şekil 7(d) ve (e)’deki elementel haritalamalardan La₂O₃ fazı açısından zengin olduğu görülmektedir. Genel olarak, Şekil 7, mikroyapının homojen bir dağılım gösterdiğini ve faz kümelenmelerinin meydana gelmediğini göstermiştir.



Şekil 7. 4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 5 La₂O₃ kompozitine ait (a) SEM görüntüsü ve (b)-(e) EDS haritalama görüntüleri.

Tablo 2’de 0 sa (MA’lanmamış)/4 sa MA’lanmış ve sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağ.% 0,5 1, 2 ve 5) kompozitlerine ait yoğunluk ve sertlik değerleri görülmektedir. Kompozitlerin göreceli yoğunluk değerleri, hem MA uygulanmış hem de MA uygulanmamış numunelerde La₂O₃ takviye miktarının artması ile azalmıştır. Diğer taraftan ise, La₂O₃ miktarının artması ile kompozit malzemelerin sertlik değerlerinin önemli derecede artmakta olduğu görülmektedir. En yüksek göreceli yoğunluk değeri Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 0,5 La₂O₃ numunesine, en yüksek sertlik değeri ise Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağ.% 5 La₂O₃ numunesine aittir. Beklendiği üzere, sert ve gevrek La₂O₃’ün kompozitlerdeki miktarının artması ile dislokasyon hareketleri kısıtlanmış ve sertlik değerlerinde artış görülmüştür. Bunun tersi olarak, La₂O₃ ile sünek matris arasındaki zayıf bağlanma yoğunlaşmanın tam olarak sağlanamamasına neden olmuştur. Ek olarak, Tablo 2’de görüldüğü üzere, 4 sa MA’lanmış ve sinterlenmiş numunelerin sertliği, MA’lanmamış ve sinterlenmiş numunelerin sertliklerinden oldukça yüksektir. Bilindiği üzere, sert ve gevrek seramik takviyeler, MMK’ların mikroyapısında ince ve homojen bir şekilde dağıldığında, dislokasyon hareketlerini veya çatlak ilerleyişini efektif bir şekilde engellemekte ve buna bağlı olarak bazı mekanik özellikleri önemli derecede arttırmaktadır [23, 25]. Bu bağlamda, MA’lanmamış ve sinterlenmiş numunelerin sertliğinin, 4 sa MA’lanmış ve sinterlenmiş numunelerinkinden düşük olmasının sebebi, MA etkisi ile, söz konusu La₂O₃ partiküllerinin matris içerisinde ince ve homojen olarak dağılmış olmasıdır.

Tablo 2. 0 sa (MA'lanmamış)/4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al15Si2,5Cu0,5Mg-x La₂O₃ (x=ağ.% 0,5, 1, 2 ve 5) kompozitlerine ait yoğunluk ve sertlik değerleri.

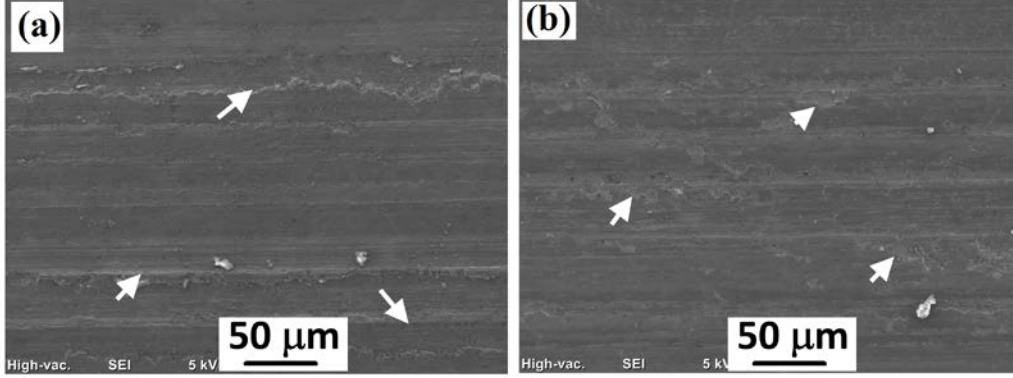
Numune	MA süresi	Teorik yoğunluk (g/cm ³)	Piknometre yoğunluğu (g/cm ³)	Rölatif yoğunluk (%)	Vickers sertliği (HV)
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 0,5 La ₂ O ₃	0 sa	2,81	2,52	89,68	63,34±16
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 1 La ₂ O ₃		2,82	2,47	87,57	73,14±8
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 2 La ₂ O ₃		2,84	2,45	86,18	75,53±32
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La ₂ O ₃		2,91	2,33	79,91	84,75±11
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 0,5 La ₂ O ₃	4 sa	2,81	2,74	97,59	134,60±25
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 1 La ₂ O ₃		2,82	2,65	93,95	139,72±38
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 2 La ₂ O ₃		2,84	2,61	91,87	142,73±20
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La ₂ O ₃		2,91	2,44	83,70	172,24±38

Tablo 3, sırasıyla 0 sa (MA'lanmamış)/4 sa MA'lanmış ve sinterlenmiş ağ.% 0,5 ve 5 La₂O₃ takviyeli Al15Si2,5Cu0,5Mg kompozitlerine ait aşınmaya bağlı hacim kaybı miktarlarını göstermektedir. Tablo 3'de, La₂O₃ miktarının ağ.% 0,5'den ağ.% 5'e artması ile abrasif aşınmaya karşı direncin arttığı, kompozitlerin aşınma kaybının 0,230 mm³ değerinden 0,115 mm³ değerine düştüğü, yani aşınma dayanımlarının tam olarak 2 katına çıktığı görülmektedir. Diğer taraftan, 4 sa MA'lanmış ve sinterlenmiş numunelerin aşınmaya bağlı hacim kaybı miktarları, MA'lanmamış ve sinterlenmiş numunelerinkinden fark edilir derecede düşüktür. Sertlik sonuçlarında gözlemlendiği gibi, 4 sa MA'nın sinterlenmiş kompozitlerin aşınma dirençlerine olumlu etkisi yine sert ve gevrek La₂O₃ partiküllerinin abrasif aşınma sırasında, aşındırıcı topun yarattığı dislokasyon hareketlerine ve dolayısı ile plastik deformasyona karşı yarattığı dirençten ileri gelmektedir.

Tablo 3. 0 sa (MA'lanmamış)/4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş ağ.% 0,5 ve 5 La₂O₃ takviyeli Al15Si2,5Cu0,5Mg kompozitlerine ait aşınmaya bağlı hacim kaybı miktarları.

Numune	MA süresi	Aşınmaya bağlı hacim kaybı miktarı (mm ³) (3 N)
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 0,5 La ₂ O ₃	0 sa	0,917
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La ₂ O ₃		0,672
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 0,5 La ₂ O ₃	4 sa	0,230
Al15Si2,5Cu0,5Mg-ağ.% 5 La ₂ O ₃		0,115

Şekil 8(a) ve (b)'de, 4 sa MA'lanmış ve sinterlenmiş, ağı.% 0,5 ve 5 La₂O₃ takviyeli Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg kompozitlerinin aşınma yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Kompozitlere ait aşınma yüzeylerine bakıldığında, ağı.% 0,5 La₂O₃ içeren kompozitin aşınma yüzeylerinde daha derin aşınma olukları olduğu görülmekte ve bu durum Tablo 3'te gösterilen aşınma kayıp miktarları ile paralellik göstermektedir.



Şekil 8. 4 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş kompozitlerin aşınma yüzeylerine ait SEM görüntüleri: (a) Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağı.% 0,5 La₂O₃ ve (b) Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağı.% 5 La₂O₃.

Sonuç olarak, Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağı.% 0,5, 1, 2 ve 5) kompozisyonundaki alaşımlar toz metalurjisi prosesleri kullanılarak üretilmiştir. Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg alaşımına katılan La₂O₃ takviyesinin ve uygulanan MA prosesinin, kristalit boyutu, yoğunluk, sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklere katkı sağladığı anlaşılmıştır. Bu çalışma, basınçsız sinterleme gibi geleneksel bir sinterleme yöntemi kullanıldığında bile, matris içerisine yapılan oksit katkısı ve sinterleme öncesinde uygulanan öğütme prosesi ile malzemelerin mikroyapısal ve mekaniksel olarak geliştirilmesinin mümkün olduğunu göstermekte ve farklı kompozisyonlardaki malzemeler için yol gösterici olmaktadır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, elementel Al, Si, Cu, Mg ve La₂O₃ tozlarından hareketle mekanik alaşımlama, soğuk presleme ve basınçsız sinterleme yöntemleri kullanılarak Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-x La₂O₃ (x=ağı.% 0,5, 1, 2 ve 5) kompozitleri üretilmiştir. Başlangıç tozlarına uygulanan 4 saatlik mekanik alaşımlama prosesinin tozlarda partikül boyutunu düşürerek daha homojen bir mikroyapı sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte, artan La₂O₃ miktarının da, ana matris fazı olan alüminyuma ait kristalit boyutunu azalttığı ve kafes deformasyonunu arttırdığı anlaşılmıştır. Kompozitlere ait mikrosertlik değerleri ve aşınma dirençleri de, La₂O₃ miktarının artmasıyla artış göstermiştir. 4 sa alaşımlanmış ve sinterlenmiş Al₁₅Si_{2,5}Cu_{0,5}Mg-ağı.% 5 La₂O₃ kompozit malzemesinin 172,24±38 HV sertlik değeri ve 0,115 mm³ aşınma kaybı değeri ile en ideal numune olduğu bulunmuştur. Ayrıca, MA uygulanmamış numunelere ait yoğunluk, sertlik ve aşınma direnci değerleri, MA uygulanmış numuneler ile karşılaştırılmış ve MA'nın mekanik özelliklere önemli derecede katkı sağladığı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

- [1] Totten, G.E. ve Mackenzie, D.S., **Handbook of Aluminum Volume 2 - Alloy Production And Materials Manufacturing**, Taylor&Francis, (2003).
- [2] Milligan, J., Vintila, R. ve Brochu, M., Nanocrystalline eutectic Al-Si alloy produced by cryomilling, **Materials Science and Engineering: A**, 508, 43–49, (2009).
- [3] Fan, Z., Fang, X. ve Ji, S., Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast (RDC) aluminium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 412, 298–306, (2005).
- [4] Kang, N., Coddet, P., Liao, H., Baur, L. ve Coddet, C., Wear behavior and microstructure of hypereutectic Al-Si alloys prepared by selective laser melting, **Applied Surface Science**, 378, 142-149, (2016).
- [5] Pramod, S.L., Bakshi, S.R. ve Murty, B.S., Aluminum-Based Cast In Situ Composites: A Review, **Journal of Materials Engineering Performance**, 2185–2207, (2015).
- [6] Yigezu, B.S., Jha, P.K. ve Mahapatra, M.M., The key attributes of synthesizing ceramic particulate reinforced Al-based matrix composites through stir casting process: A review, **Materials Manufacturing Processes**, 969–979, (2013).
- [7] Wang, Z, Prashanth, K.G., Chaubey, A.K., Löber, L., Schimansky, F.P., Pyczak, F., Zhang, W.W., Sucdino, S. ve Eckert, J., Tensile properties of Al-12Si matrix composites reinforced with Ti-Al-based particles, **Journal of Alloys and Compounds**, 630, 256–259, (2015).
- [8] Chawla, K.K., ve Chawla, N., **Metal-Matrix Composites**, Springer, 1–25, (2006).
- [9] Wang, Z., Tan, J., Scudino, S., Sun, B.A., Qu, B.T., He, J., Prasanth, K.G., Zhang, W.W., Li, Y.Y. ve Eckert, J., Mechanical behavior of Al-based matrix composites reinforced with Mg58Cu28.5Gd11Ag2.5 metallic glasses, **Advanced Powder Technology**, 25, 2, 635-639, (2014).
- [10] Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A. ve Lavernia, E.J., Particulate reinforced metal matrix composites - a review. **Journal of Materials Science**, 1137-1156, (1991).
- [11] Maiti R, Chakraborty M. Synthesis and characterization of molybdenum aluminide nanoparticles reinforced aluminium matrix composites, **Journal of Alloys and Compounds**, 458, 450–456, (2008).
- [12] Song MS, Zhang MX, Zhang SG, et al. In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting, **Materials Science and Engineering: A**, 473, 166–171, (2008).
- [13] Wang, J., Yi, D., Su, X., Yin, F. ve Li, H., Properties of submicron AlN particulate reinforced aluminum matrix composite, **Materials & Design**, 30, 78–81 (2009).
- [14] Rui-song, J., Wen-hu, W., Guo-dong, S. ve Zeng-qiang, W., Experimental investigation on machinability of in situ formed TiB₂ particles reinforced Al MMCs, **Journal of Manufacturing Processes**, 23, 249–257, (2016).
- [15] Karbalaee Akbari, M., Baharvandi, H.R. ve Mirzaee, O., Fabrication of nano-sized Al₂O₃ reinforced casting aluminum composite focusing on preparation process of reinforcement powders and evaluation of its properties, **Composites Part B: Engineering**, 55, 426-432, (2013).
- [16] Hu, Q., Zhao, H. ve Li, F., Microstructures and properties of SiC particles reinforced aluminum-matrix composites fabricated by vacuum-assisted high

- pressure die casting, **Materials Science and Engineering: A**, 680, 270–277, (2017).
- [17] Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling, **Progress in Materials Science**, 46, 1-184, (2001).
- [18] Suryanarayana, C., Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying, **Journal of Alloys and Compounds**, 509, s229-s234, (2011).
- [19] Benjamin, J.S., Mechanical alloying - A perspective, **Metal Powder Report**, 45, 122–127, (1990).
- [20] Balcı, Ö., Ağaoğulları, D., Gökçe, H., Duman, İ. ve Öveçoğlu M.L., Influence of TiB₂ particle size on the microstructure and properties of Al matrix composites prepared via mechanical alloying and pressureless sintering, **Journal of Alloys and Compounds**, 586, s78–s84, (2014).
- [21] Sadeghian Z, Lotfi B, Enayati MH, et al. Microstructural and mechanical evaluation of Al-TiB₂ nanostructured composite fabricated by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 7758–7763, (2011).
- [22] Fogagnolo, J.B., Robert, M.H., Ruiz-Navas, E.M. ve Torralba, J.M., 6061 Al reinforced with zirconium diboride particles processed by conventional powder metallurgy and mechanical alloying, **Journal of Materials Science**, 39, 127–132, (2004).
- [23] Tekoğlu, E., Ağaoğulları, D., Mertdinç, S. ve Öveçoğlu M.L., Effects of reinforcement content and sequential milling on the microstructural and mechanical properties of TiB₂ particulate-reinforced eutectic Al-12.6 wt% Si composites, **Journal of Materials Science**, 53, 2537–2552, (2018).
- [24] Guo-Jun, Z., Qian, D., Hao, K., Rui-Hong, W., Liu, G. ve Jun, S., Microstructure and mechanical properties of lanthanum oxide-doped Mo-12Si-8.5B(at%) alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, 577, s493-s498, (2013).
- [25] Tekoğlu, E., Ağaoğulları, D., Mertdinç, S., Paksoy, A.H. ve Öveçoğlu M.L., Microstructural characterizations and mechanical properties of NbB₂ and VB particulate-reinforced eutectic Al-12.6 wt% Si composites via powder metallurgy method, **Advanced Powder Technology**, 29, 2070-2081, (2018).

Ortalama farksal gelişim algoritması ile bilineer sistem kimliklendirme

Burhanettin DURMUŞ*

*Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü,
Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya.*

*Geliş Tarihi (Received Date): 10.08.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 21.11.2018*

Özet

Bu çalışmada, bilineer sistem kimliklendirme problemi için ortalama farksal gelişim (average differential evolution-ADE) algoritması önerilmiştir. Doğrusal olmayan sisteme ait parametrelerin ADE tabanlı bilineer model üzerinden kestirimi gerçekleştirilmiştir. Bilinmeyen sistem çıkışı ile bilineer model çıkışı arasındaki Ortalama Kareysel Hata (Mean Square Error, MSE) performans ölçütü olarak kullanılmıştır. Önerilen algoritmanın performansı, hem farklı sezgisel algoritmaların kullanıldığı benzetim çalışmaları ile hem de literatürde rapor edilmiş diğer metotlar ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalı sonuçlarda, ADE tabanlı modelleme ile hata değerlerinin azaldığı ve hesaplanan parametre değerlerinin doğruluk oranının arttığı görülmüştür. Hızlı bir yakınsama ile global çözüme ulaşma kabiliyetine sahip olan ADE algoritması, parametre kestirimi uygulamaları için etkin bir araç olarak kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: *Bilineer sistem, sistem kimliklendirme, sezgisel algoritmalar.*

Bilinear system identification with average differential evolution algorithm

Abstract

In this paper, average differential evolution (ADE) algorithm is proposed for bilinear system identification problem. The parameters of the nonlinear system were estimated using ADE based bilinear model. The mean square error (MSE) between the unknown system output and the bilinear model output is used as the performance criterion. The performance of the proposed algorithm is compared with both the simulation studies

* Burhanettin DURMUŞ, burhanettin.durmus@dpu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-8225-3313>

using different heuristic algorithms and other methods reported in the literature. The comparative results show that the ADE based modeling reduces the error values and increases the accuracy of the calculated parameter values. The ADE algorithm, which has global convergence capability with fast convergence, can be used as an effective tool for parameter estimation applications.

Keywords: *Bilinear system, system identification, meta-heuristic algorithms.*

1. Giriş

Sistem kimliklendirme problemi, deneysel bir veri setine göre sistemin giriş-çıkışını gözlemleyerek dinamik bir sistem modelini kestirmek olarak tanımlanmaktadır [1]. Bu tanıma göre, sistem davranışını belirleyen karakteristik modelin belirlenmesi gerekmektedir. Dolayısıyla sistem davranışını temsil edebilecek karakterizasyonun başarımı, sisteme ait parametrelerin doğru bir şekilde kestirimine bağlıdır.

Sistem kimliklendirme uygulamaları uzun süredir ilgi çeken bir konu olmuş ve akademik çalışmaların devam ettiği bir alan olarak görülmektedir [1-4]. Bu çalışmalar incelendiğinde genel olarak bilinmeyen sistem parametreleri bir kestirim algoritması üzerinden hesaplanmaktadır. Özellikle, filtrelerin bir sistem kimliklendirme aracı olarak modellendiği çalışmalar ön plana çıkmaktadır [2, 4-6]. Genel olarak doğrusal modelleme yapısında, geleneksel metotlar yerine sezgisel algoritmaların parametre kestiriminde kullanılması, doğrusal sistem kimliklendirme prosesinin etkinliğini arttırmaktadır. Bu modelleme yapılarında kimliklendirme problemi, aynı giriş işaretinin uygulanması sonucu bilinmeyen sistem ile model filtre çıkışı arasındaki hatanın minimize edilmesi şeklinde bir optimizasyon problemi olarak ele alınmaktadır. Söz konusu hata değerinin minimizasyonu ile sisteme ait parametre değerlerine ulaşılmak istenmektedir [6-8].

Öte yandan kontrol, ekonomi, biyoloji gibi birçok alandaki gerçek hayat problemlerinde, sistem modellerinin doğrusal olmayan davranış şekillerine sahip olduğu görülmektedir [9-13]. Doğrusal olmayan sistemlerin doğrusal modeller ile modellenmesi etkin bir kimliklendirme sağlayamamaktadır. Bu bağlamda, pratik sistemleri modelleme kabiliyetleri sebebiyle bilineer sistemlere olan ilgi artmaktadır [12, 14-16]. Bundan dolayı bu çalışmada sezgisel hesaplama tabanlı bilineer modelleme konusuna odaklanılmıştır.

ADE algoritması, yeni önerilen sezgisel algoritmalarından biri olup hızlı yakınsama oranına sahip bir optimizasyon aracı olarak sunulmaktadır [17]. Popülasyondaki bireylerin ortalama değerleri üzerinden yeni birey üretiminin gerçekleştirildiği bu sezgisel algortmada, kümülatif bir çözüm gelişimi sağlanmaktadır. Bu çalışmada, bilineer sistem kimliklendirme problemi için ADE algoritması önerilmiştir. Bilinmeyen sistem parametreleri, bilineer model kullanılarak önerilen algoritma üzerinden kestirilmiştir. Önerilen algoritmanın etkinliğini göstermek için Armoni Arama Algoritması (Harmony Search Algorithm, HS) [18], Yerçekimsel Arama Algoritması (Gravitational Search Algorithm, GSA) [19] ve Yüklü Sistem Arama Algoritması (Charged System Search, CSS) [20] algoritmaları ile de aynı modellemeler yapılmıştır. Ayrıca ele alınan örnek modellere ait literatürde yer alan diğer metotlar ile de

karşılaştırmalar gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırmalarda performans ölçütü olarak MSE değerleri kullanılmıştır.

2. Bilineer sistem kimliklendirme

Özyineli doğrusal olmayan sistemlerin bir sınıfı olan bilineer sistemler mühendislik, ekonomi ve biyoloji gibi birçok alanda kullanılan modelleme türüdür. Basit ve doğrusal bir sistem formuna benzer yapıları sayesinde bu modelleme türü, parametre kestirimi uygulamalarında büyük ilgi görmektedirler [9, 12, 13, 21].

Bilineer sistemde genel olarak giriş-çıkış arasındaki ilişki aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$y(n) = \sum_{i=1}^{K_a} a_i y(n-i) + \sum_{j=0}^{K_b} b_j x(n-i) + \sum_{i=1}^{K_{cy}} \sum_{j=0}^{K_{cx}} c_{i,j} y(n-i)x(n-j) \quad (1)$$

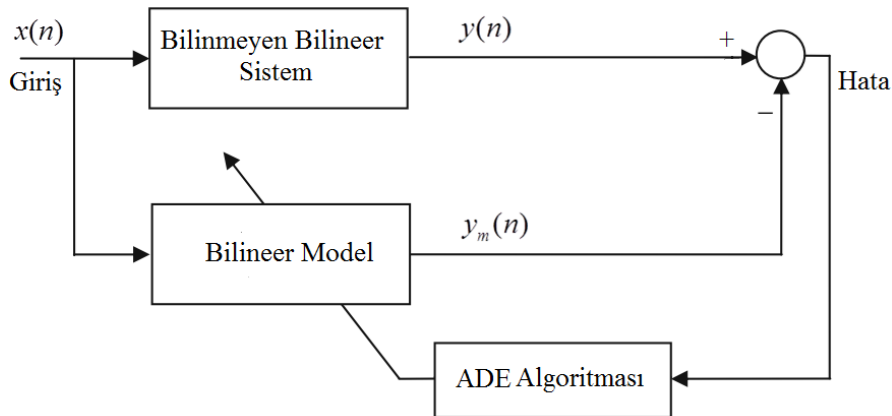
Burada $y(n)$ sistem çıkışını, $x(n)$ sistem girişini, a , b , c sistem katsayılarını temsil eder. K_a , K_b , K_{cy} ve K_{cx} ise sistemin polinom derecesidir.

$$y_m(n) = \sum_{i=1}^{K_a} a'_i y(n-i) + \sum_{j=0}^{K_b} b'_j x(n-i) + \sum_{i=1}^{K_{cy}} \sum_{j=0}^{K_{cx}} c'_{i,j} y_m(n-i)x(n-j) \quad (2)$$

Parametre kestiriminin temel amacı, sistem parametrelerini (2) denkleminde tanımlanan bilineer model üzerinden tahmin etmektir. Diğer bir deyişle model parametre değerlerini gerçek parametre değerlerine yaklaştırmaktır. Dolayısıyla problem, gerçek sisteme ait çıkış ile bilineer model sisteme ait çıkış arasındaki hatanın minimize edilmesi olarak bir optimizasyon problemine dönüşmektedir. Bu durumda, optimizasyon probleminin amaç fonksiyonu (3) denkleminde tanımlanan hata kareleri ortalaması (MSE) olarak tanımlanmaktadır [13-16].

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [y(i) - y_m(i)]^2 \quad (3)$$

Burada N , sisteme ve modele uygulanan giriş işaret dizisindeki örnek sayısıdır.



Şekil 1. Bilineer sistem kimliklendirme blok diyagramı.

Şekil 1 'de şematik gösterimi verilen bilineer sistem kimliklendirme probleminde, bilinmeyen sistem parametreleri bilineer model üzerinden izlenmek suretiyle kestirilmektedir. Hem sisteme hem de modele aynı giriş uygulanarak elde edilen çıkışlar arasındaki fark yani hata değeri minimize edilmektedir. Sezgisel algoritmanın buradaki görevi; (3) denklemde tanımlanan hata değerini minimize edecek uygun katsayı değerlerini üretmektir. Hesaplama sonunda en düşük hatayı üreten değerler çözüm olarak kabul edilir.

3. ADE algoritması

ADE algoritması, diğer evrimsel hesaplama algoritmaları gibi çözüm geliştirme sürecinde sezgisel ve rassal değişimleri ve seçimleri kullanan, popülasyon tabanlı yeni önerilmiş bir sezgisel algoritmadır [17]. Hızlı bir yakınsama davranışı gösteren bu sezgisel algoritma, problemlerinin çözümünde kayda değer sonuçlar üretmektedir. Mevcut popülasyondaki çözüm değerlerinin ortalaması kullanıldığından, aday çözüm üretimi aşamasında kümülatif bir gelişim sağlanmaktadır.

ADE algoritması ilklendirme, değerlendirme, aday çözüm geliştirme, sınır aşımı ve kısıt kontrolü, seçim ve sonlandırma olmak üzere altı işlem basamağına sahiptir. Bu işlem basamakları aşağıda verilen alt başlıklarda anlatılmıştır.

3.1. İlklendirme

İlklendirme adımında, belirlenen parametre sınırlarına bağlı olarak rastgele üretilen ve olası çözüm değerlerini içeren başlangıç havuzu oluşturulur. Her bir çözüm vektörü bir parametrik dizi şeklinde tanımlanmakta olup aşağıdaki şekilde üretilmektedir:

$$x_{i,G}^j = x_{i,L} + rand \cdot (x_{i,U} - x_{i,L}) \quad i = 1, 2, \dots, PS \quad ve \quad j = 1, 2, \dots, D \quad (4)$$

Burada, x çözüm vektör setini, PS popülasyondaki birey sayısını, D her bir bireydeki değişken sayısını, $x_{i,U}$ ve $x_{i,L}$ değişkenlerin alt ve üst sınır değerlerini, $rand$ [0, 1] aralığında rastgele sayıyı, G ise kuşak sayısını temsil eder.

3.2. Değerlendirme

Bu aşamada, üretilen çözüm vektörlerinin uygunluk değerleri belirlenir. Uygunluk değerleri aslında çözüm vektörlerinin kalitesini temsil etmektedir. Bundan dolayı, her bir çözüm vektörü için hesaplanan amaç fonksiyon değeri, o vektörün uygunluk değeri olarak alınır. Optimizasyon problemi maksimizasyon problemi ise fonksiyon değeri en yüksek olan, minimizasyon problemi ise fonksiyon değeri en düşük olan vektör, uygunluk değeri en iyi olan vektör olarak kabul edilir.

3.3. Aday çözüm geliştirme

Bu aşamada, sonraki kuşaklar için aday çözüm vektörleri oluşturulur. ADE algoritması, mevcut kuşaktaki en iyi bireyi ve bireylerin ortalamasını kullanan bir mutasyon operatörü ile aday vektör üretimini gerçekleştirir. İlk olarak, mevcut kuşak için ortalama vektörü \bar{A}_G hesaplanır. Bu vektör o kuşakta bulunan tüm vektörlerin ortalaması şeklinde aşağıdaki denklem ile hesaplanır:

$$\vec{A}_G = \frac{1}{PS} \sum_{i=1}^{PS} \vec{x}_{i,G} = (1/PS) * (\vec{x}_{1,G} + \vec{x}_{2,G} + \dots + x_{PS,G}) \quad (5)$$

Burada, \vec{A}_G vektörü G . kuşaktaki ortalama vektörü, PS popülasyondaki çözüm vektör sayısı, \vec{x}_i ise çözüm vektörleridir.

Mevcut kuşağa ait ortalama vektör hesaplandıktan sonra popülasyonda bulunan her bir çözüm vektörü için aday çözümü üretimine geçilir. Aday vektör üretimi ilk olarak mutasyon vektörü, akabinde ise çaprazlama işlemi ile gerçekleştirilir. Mutasyon vektörü, hedef vektörün ortalama vektör ile farkının alınması ve en iyi vektöre yaklaşması şeklinde aşağıdaki denklem kullanılarak üretilir.

$$\vec{u}_{i,G+1} = \vec{x}_{best,G} + \gamma \cdot rand_i[-1,1] \cdot [\vec{A}_G - \vec{x}_{i,G}] \quad (6)$$

Burada, $\vec{u}_{i,G+1}$ vektörü mutasyon vektörünü, $\vec{x}_{best,G}$ vektörü G . kuşaktaki en iyi vektörü, \vec{A}_G vektörü G . kuşaktaki ortalama vektörü, $\vec{x}_{i,G}$ vektörü hedef vektörü, γ ölçekleme faktörünü ve $rand_i[-1,1]$ ise $[-1, 1]$ aralığındaki rastgele sayıları temsil eder.

Yukarıda tanımlanan mutasyon işlemi ile hedef vektörün mevcut kuşaktaki ortalama vektör ile farkı alınmaktadır. Yani, hedef vektörü oluşturan parametrik değerler, mevcut kuşaktaki vektörlere ait parametrik değerlerin ortalamasına yaklaştırılır. Böylece mevcut kuşaktaki çözüm vektörlerine ait genetik kazanım, ortalama bir öğrenme mirası şeklinde yeni vektör üretimine aktarılmaktadır. Daha kümülatif bir vektörel değişim oluşmaktadır. Bu fark vektörüne kuşağın en iyi vektörünü ilave etmek sureti ile de, en iyi çözüme doğru bir yönelim gerçekleşmektedir. Böylece global çözüme yakın değerlere hızlı bir yakınsama sağlanmaktadır.

Aday çözümü üreten son adım ise çaprazlama işlemidir. Bu işlem basamağında mutasyon vektörü $\vec{u}_{i,G+1}$ ile hedef vektör $\vec{x}_{i,G}$ arasında C_r olasılıklı parametre bazında bir çaprazlama işlemi gerçekleştirilir. Çözümlere ait her bir parametre için gerçekleştirilen bu işlem sonunda sonraki kuşağa bir aday vektör elde edilmektedir. Çaprazlama işlemi aşağıdaki denklem ile gerçekleştirilir:

$$\hat{x}_{i,G+1}^j = \begin{cases} \text{Eğer } rand_j[0,1] \leq C_r \text{ ise} & u_{i,G+1}^j \\ \text{Aksi durumda} & x_{i,G}^j \end{cases} \quad (7)$$

3.4. Sınır aşımı ve kısıt kontrolü

Önceki aşamada üretilen aday çözümün parametrik elemanları, ilklendirme aşamasında tanımlanan sınırların dışına çıkabilmektedirler. Bu aşamada, sınır aşan ilgili parametrik değerler en yakın sınır değerine çekilirler. Ayrıca, kısıtlı optimizasyon problemlerinde tanımlı kısıtlara uyulup uyulmadığının kontrolü denetlenir. Zira üretilen aday vektör kısıtları sağlamıyor olabilir. ADE algoritmasında, kısıt aşımını engellemek için literatürde yaygın bir şekilde kullanılan ceza fonksiyonu tanımlanmaktadır. Ceza fonksiyonu ilaveli amaç fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$f_p(x) = f(x) + \mu \sum_{i=1}^M \tau_k [g_i(x)]^2 \begin{cases} \text{Eğer } g_i(x) \text{ kısıtı aşılmış ise,} & \tau_k = 1 \\ \text{Aksi durumda} & \tau_k = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Burada, $f(x)$ probleme ait amaç fonksiyonunu, $g_i(x)$ i . eşitsizlik kısıtını, μ ise ceza katsayısını temsil eder. Kısıt aşımı gerçekleştiğinde çözüm vektörüne ait ceza puanı artmakta ve bu da uygunluk değerini düşürmektedir. Uygunluk değeri düşen vektöründe sonraki kuşaklara aktarımı zorlaşmaktadır. Böylece kısıt aşımına sebebiyet veren çözümlerin üretilmesi engellenmektedir.

3.5. Seçim

Üretim aşamasında elde edilen aday çözümün bir sonraki kuşağa aktarılmasına bu işlem basamağında karar verilir. Karar verme işlemi $\bar{x}_{i,G}$ hedef ve $\hat{x}_{i,G+1}$ aday vektörlerin uygunluk değerleri üzerinden gerçekleştirilir. Buradaki amaç; aday çözümlerin uygunluklarını maksimumlaştırmaktır. Aşağıdaki denklemde ifade edildiği gibi uygunluğu daha iyi olan vektör sonraki kuşağa aktarılır.

$$\bar{x}_{i,G+1} = \begin{cases} \hat{x}_{i,G+1} & \text{Eğer } f(\hat{x}_{i,G+1}) > f(\bar{x}_{i,G}) \\ \bar{x}_{i,G} & \text{Aksi durumda} \end{cases} \quad (9)$$

Burada, $f(\hat{x}_{i,G+1})$ ve $f(\bar{x}_{i,G})$ sırası ile aday ve hedef vektörlerin uygunluk değerlerini temsil eder.

3.6. Sonlandırma

Yukarıda tanımlanan beş aşama sonlandırma kriteri sağlanıncaya kadar sürdürülür. Kuşak sayısı genelde sonlandırma kriteri olarak alınır. Hesaplama öncesinde tanımlanan kuşak sayısına ulaşıldığında hesaplama durdurulur ve o ana kadar elde edilen en iyi vektör çözüm olarak kabul edilir.

4. Benzetim sonuçları

Bu bölümde, ADE tabanlı parametre kimliklendirme modeli tasarlanmış, Şekil 1 'de gösterilen kimliklendirme şeması üzerinden bilinmeyen sistem parametreleri hesaplanmıştır. Benzetim çalışmaları literatürde yer alan üç örnek uygulama üzerinden, ADE algoritması ile HS [18], GSA [19] ve CSS [20] algoritmalarının temel versiyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan algoritmalara ait parametre değerleri ilgili çalışmalarda belirtilen değerlere göre sırası ile şu şekilde seçilmiştir: HS için $HMS = 5$, $HMCR = 0.8$, $PAR_{\min} = 0.1$, $PAR_{\max} = 0.9$; GSA için $G_0 = 100$, $\alpha = 10$; CSS için $k_a = 0.5$, $k_v = 0.5$, $k_t = 0.8$. ADE algoritması için $C_r = 0.85$, $\gamma = 2$.

Her bir uygulama için algoritmalar ile 30 bağımsız çalıştırma gerçekleştirilmiş ve sonuçlar tablosal olarak sunulmuştur. Adil bir karşılaştırma yapmak için; popülasyon sayısı 20 olarak belirlenmiş, sistem girişine Gaussian dağılımlı beyaz gürültülü sinyal uygulanmıştır [15]. İlaveten, benzetim çalışmalarından elde edilen sonuçlar literatürde

rapor edilmiş diğer metotlar ile de karşılaştırılmıştır. Performans ölçütü olarak (3) denkleminde tanımlanan MSE değerleri kullanılmıştır.

4.1. Uygulama-1

Çalışmanın ilk örneğinde, (10) denkleminde tanımlanan bilineer sistem ele alınmıştır [16, 22]. Bilineer sistemin ve modelin giriş-çıkış arasındaki bağıntısı aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

$$y(n) = 0.325y(n-1) - 0.4x(n-1) + 0.56x(n-3) - x(n-4) - 0.65y(n-2)x(n-2) + 0.065y(n-3)x(n-5) + 0.065y(n-5)x(n-2) \quad (10)$$

$$y_m(n) = a'_1y_m(n-1) + b'_1x(n-1) + b'_3x(n-3) + b'_4x(n-4) + c'_{2,2}y_m(n-2)x(n-2) + c'_{3,5}y_m(n-3)x(n-5) + c'_{5,2}y_m(n-5)x(n-2) \quad (11)$$

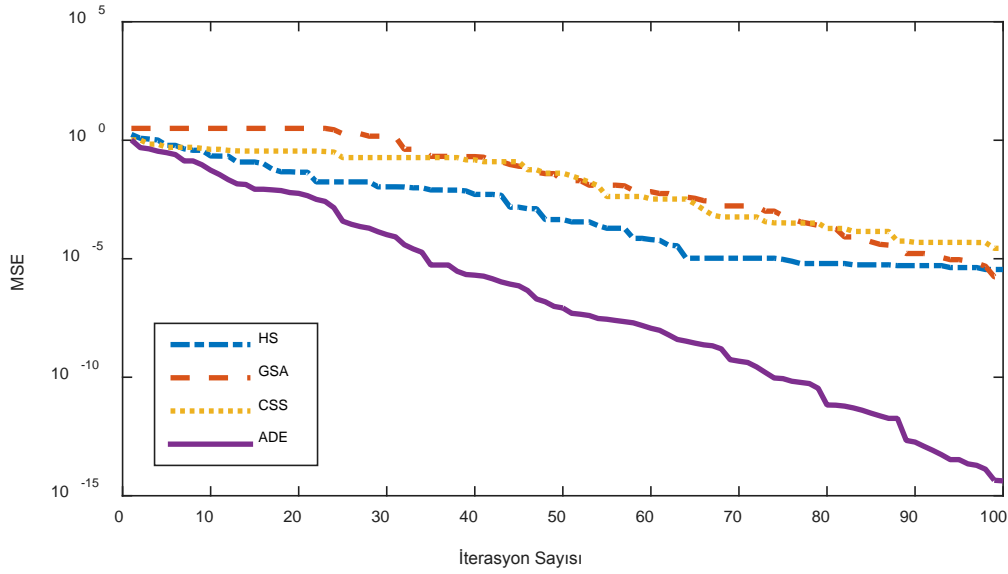
Burada, $y(n)$ sistem çıkışını, $y_m(n)$ model sistem çıkışını, $x(n)$ sistem girişini, $[a, b, c]$ katsayıları ise sistem parametrelerini temsil eder.

Tablo 1'de, önerilen ADE algoritması ve diğer sezgiseller ile 30 bağımsız çalıştırma sonucunda elde edilen en iyi, ortalama, en kötü hata değerleri ile standart sapma değerlerini içeren benzetim sonuçları verilmiştir. Bu tablodaki sonuçlara göre; ADE 'nin diğer metotlara göre hem en iyi hem de ortalama hata değerlerinde daha düşük MSE değerlerini ürettiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 2'de gösterilen hesaplama sürecine ait yakınsama eğrileri incelendiğinde, ADE algoritmasının hızlı bir yakınsama gerçekleştirdiği, yaklaşık 30 iterasyon sonunda MSE değerinin 10^{-5} seviyelerine düştüğü görülmektedir.

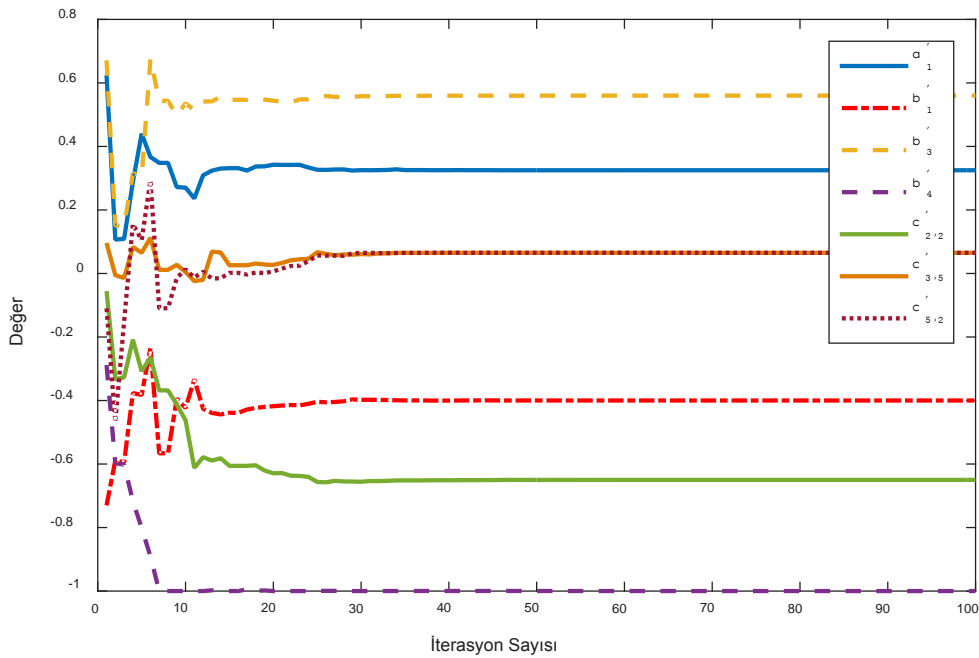
Tablo 1. Uygulama-1'e ait hesaplanan hata değerleri.

Algoritmalar	En iyi	Ortalama	En kötü	Standart sapma
HS	3.51E-06	2.90E-04	4.50E-03	8.26E-04
GSA	1.72E-06	7.30E-03	4.25E-02	1.28E-02
CSS	2.75E-05	3.37E-02	3.41E-01	6.96E-02
ADE	4.22E-15	3.96E-08	1.02E-06	1.87E-07

ADE ile elde edilen sonuçların literatür sonuçları ile birlikte sunulduğu Tablo 2'deki veriler karşılaştırıldığında da, benzer sonuç ifadesi desteklenebilir. ADE algoritması ile daha düşük seviyede hata oranı ile hedef sisteme ait parametre değerlerinin hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca hesaplama süresi boyunca model parametrelerinin gelişimi Şekil 3'de gösterilmiş olup, hesaplama sonunda parametrelerin gerçek değerlerine ulaştığı izlenmektedir.



Şekil 2. Uygulama-1'e ait yakınsama eğrileri.



Şekil 3. Uygulama-1'e ait parametre gelişimi.

4.2. Uygulama-2

Bu örnek; bilinear sistem kimliklendirme çalışmalarını konu alan çalışmalarda yer alan örneklerden biridir [14-16] ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$y(n+1) = 0.898y(n-1) + 0.284x(n-1) - 0.106y(n)x(n) \quad (12)$$

$$y_m(n+1) = a'_1 y_m(n-1) + b'_1 x(n-1) + c'_{0,0} y_m(n)x(n) \quad (13)$$

Burada, $y(n)$ sistem çıkışını, $y_m(n)$ model sistem çıkışını, $x(n)$ sistem girişini, $[a, b, c]$ katsayıları ise sistem parametrelerini temsil eder.

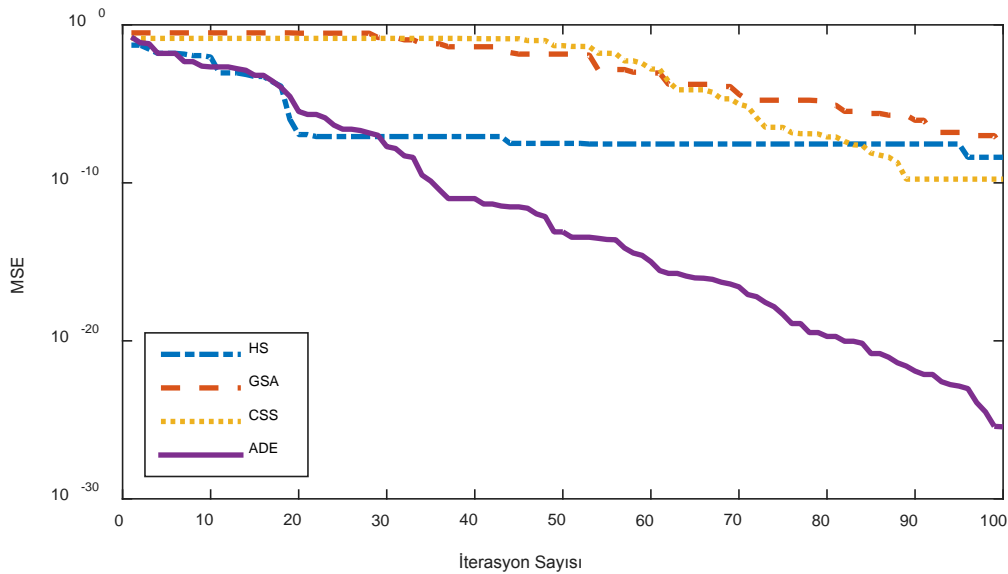
Tablo 2. Uygulama-1'e ait hesaplanan parametre değerleri.

Algoritmalar	a'_1	b'_1	b'_3	b'_4	$c'_{2,2}$	$c'_{3,5}$	$c'_{5,2}$	MSE	MSE(dB)
Gerçek değer	0.325	-0.400	0.560	-1.000	-0.650	0.065	0.065	-	Sonsuz
GA[22]	0.326	-0.394	0.567	-1.009	-0.612	0.003	0.044	5.60E-05	-42.51
DE[22]	0.325	-0.401	0.559	-0.997	-0.656	-0.016	0.060	1.50E-05	-42.23
PSO[16]	0.298	-0.384	0.529	-0.956	-0.548	0.098	0.024	7.43E-05	-41.29
DE[16]	0.326	-0.396	0.560	-0.998	-0.648	0.066	0.067	1.96E-06	-57.07
CSA[16]	0.324	-0.399	0.559	-0.999	-0.649	0.065	0.065	6.44E-09	-81.91
SFLA[16]	0.320	-0.399	0.556	-0.993	-0.630	0.063	0.047	1.01E-08	-79.95
LSFLA[16]	0.325	-0.399	0.559	-1.000	-0.650	0.064	0.065	6.39E-11	-101.94
ADE	0.325	-0.399	0.559	-1.000	-0.650	0.064	0.065	4.22E-15	-143.74

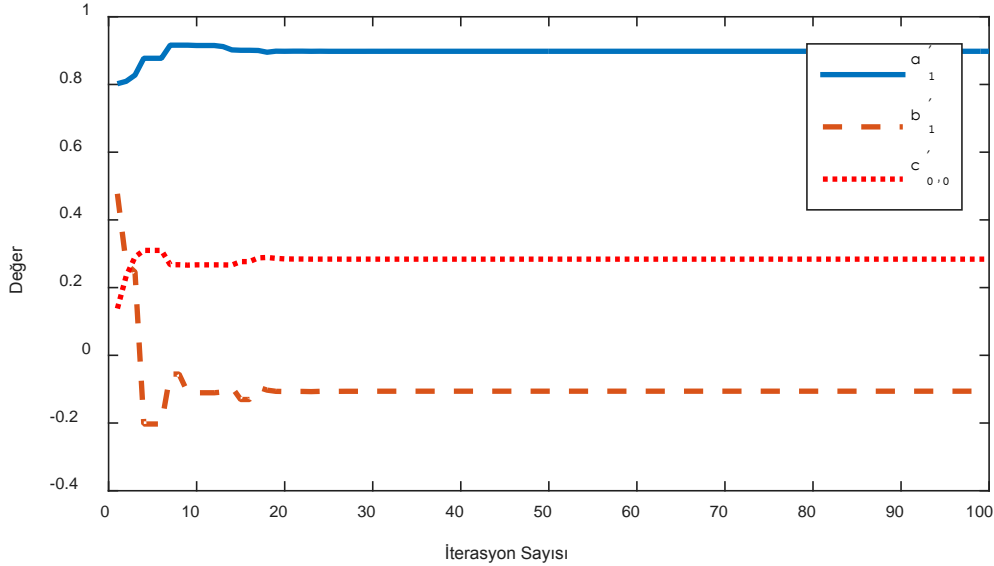
ADE algoritması ve diğer sezgisellere ait 30 deneme sonucunda elde edilen istatistiksel sonuçlar Tablo 3'de sunulmuştur. Bu tablodan görüldüğü gibi ADE algoritması ile hem en iyi hem de ortalama hata değerleri sırasıyla $3.60E-26$ ve $6.02E-18$ ile en düşük seviyede elde edilmiştir. Şekil 4'de sunulan yakınsama eğrilerine bakıldığında da ADE algoritmasının hızlı bir yakınsama yaptığı ve 35 iterasyon sonunda MSE değerinin 10^{-10} seviyesinin altına düştüğü görülmektedir.

Tablo 3. Uygulama-2'ye ait hesaplanan hata değerleri.

Algoritmalar	En iyi	Ortalama	En kötü	Standart sapma
HS	4.16E-09	3.81E-07	2.25E-06	4.91E-07
GSA	1.60E-08	2.05E-05	2.71E-04	6.65E-05
CSS	1.71E-10	3.02E-05	7.42E-04	1.35E-04
ADE	3.60E-26	6.02E-18	1.80E-16	3.28E-18



Şekil 4. Uygulama-2'ye ait yakınsama eğrileri.



Şekil 5. Uygulama-2'ye ait parametre gelişimi.

Tablo 4'de, ADE ve literatürde rapor edilmiş diğer çalışmalara ait sonuçlar verilmiştir. Bu tablodan, ADE algoritmasının diğer metotlara göre sistem parametrelerini daha doğru bir şekilde hesapladığı ve gerçek değerlere ulaştığı sonucu çıkmaktadır. Ayrıca bu sonucu hesaplama sürecine ait parametrelerin değişimini gösteren Şekil 5'de desteklemektedir.

Tablo 4. Uygulama-2'ye ait hesaplanan parametre değerleri.

Algoritmalar	a'_1	b'_1	$c'_{0,0}$	MSE	MSE(dB)
Gerçek değer	0.898	-0.106	0.284	-	Sonsuz
LDW-PSO [15]	0.898	-0.106	0.284	8.70E-11	-100.60
NDW-PSO [15]	0.898	-0.106	0.283	2.30E-13	-126.38
DIW-PSO [15]	0.898	-0.106	0.283	1.10E-14	-139.58
APSO [15]	0.898	-0.106	0.283	5.20E-22	-212.84
GA [14]	0.897	-0.107	0.284	5.00E-06	-53.01
PSO [16]	0.890	-0.125	0.284	6.42E-07	-61.92
DE [16]	0.891	-0.106	0.283	2.31E-06	-56.36
CSA [16]	0.894	-0.112	0.283	1.37E-09	-88.63
SFLA [16]	0.887	-0.114	0.287	7.17E-10	-91.44
LSFLA [16]	0.898	-0.106	0.279	4.70E-11	-103.27
ADE	0.898	-0.106	0.284	3.60E-26	-254.43

4.3. Uygulama-3

Bu örnekte, önceki örneklerden farklı olarak bileer sistemin kimliklendirmesi için Sonlu Tepki Cevabı (Finite Impulse Response, FIR) modeli kullanılmıştır [23]. Bileer sistemin ve FIR modelin giriş-çıkış arasındaki bağıntısı aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

$$y(n) = 0.25y(n-1) - 0.5y(n-1)x(n) + 0.05y(n-1)x(n-1) - 0.5x(n) + 0.5x(n-1) \quad (14)$$

$$y_m(n) = a'_0 x(n) + a'_1 x(n-1) \quad (15)$$

Burada, $y(n)$ sistem çıkışı, $y_m(n)$ model sistem çıkışı, $x(n)$ sistem girişini, $[a'_0, a'_1]$ katsayıları ise FIR model parametrelerini temsil eder.

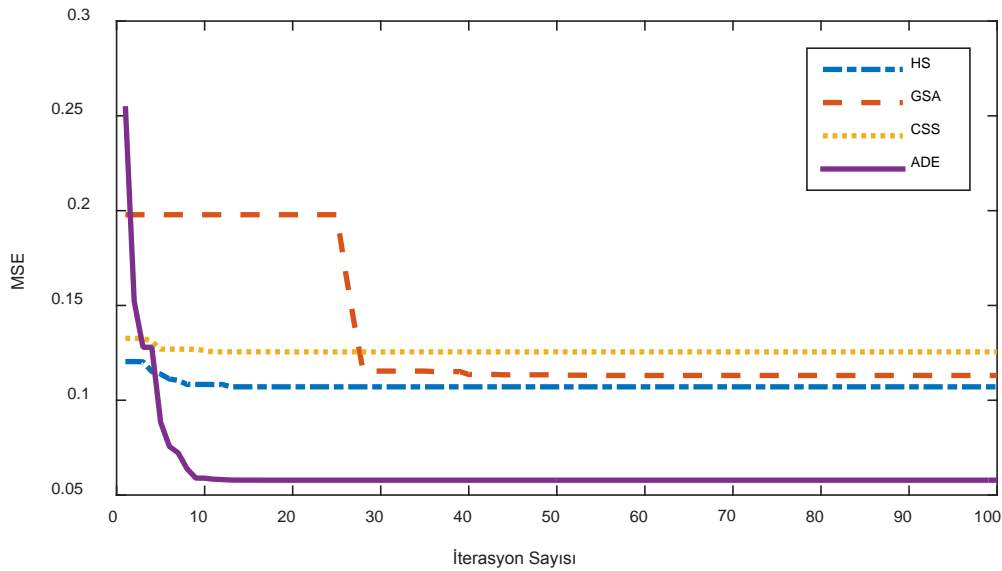
Uygulama-3 için, ADE algoritması ve diğer sezgisellere ait 30 deneme sonucundan elde edilen istatistiksel sonuçlar Tablo 5’de, literatürdeki sonuçların karşılaştırmaları ise Tablo 6’da sunulmuştur. Bu tablolardan görüldüğü gibi ADE algoritması en iyi hata değerini $5.78E-02$ seviyesinde hesaplamıştır. Şekil 6’da sunulan yakınsama eğrilerine bakıldığında da ADE algoritmasının hızlı bir yakınsama yaptığı görülmektedir. Hesaplama süresince FIR model parametrelerinin gelişimi Şekil 7’de gösterilmiştir.

Tablo 5. Uygulama-3’e ait hesaplanan hata değerleri.

Algoritmalar	En iyi	Ortalama	En kötü	Standart sapma
HS	1.07E-01	1.17E-01	1.41E-01	3.78E-09
GSA	1.13E-01	1.53E-01	1.55E-01	5.37E-09
CSS	1.25E-01	1.60E-01	1.82E-01	4.17E-07
ADE	5.78E-02	7.24E-02	9.24E-02	5.76E-10

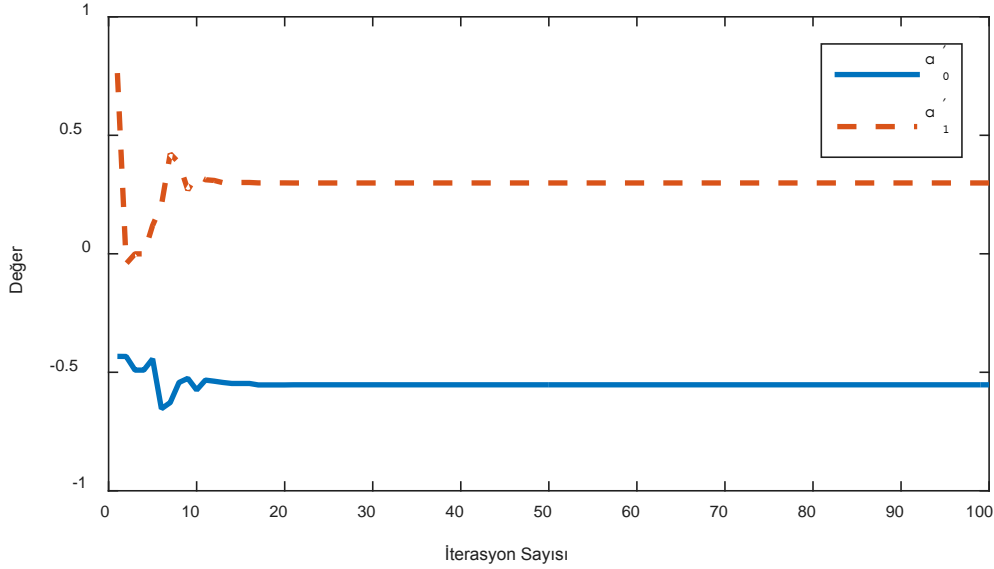
Tablo 6. Uygulama-3’e ait en iyi hata değerleri.

Algoritmalar	MSE	MSE(dB)
RLS [23]	1.31E-01	-8.82
DEA [23]	1.31E-01	-8.82
HS	1.07E-01	-9.70
GSA	1.13E-01	-9.46
CSS	1.25E-01	-9.03
ADE	5.78E-02	-12.38



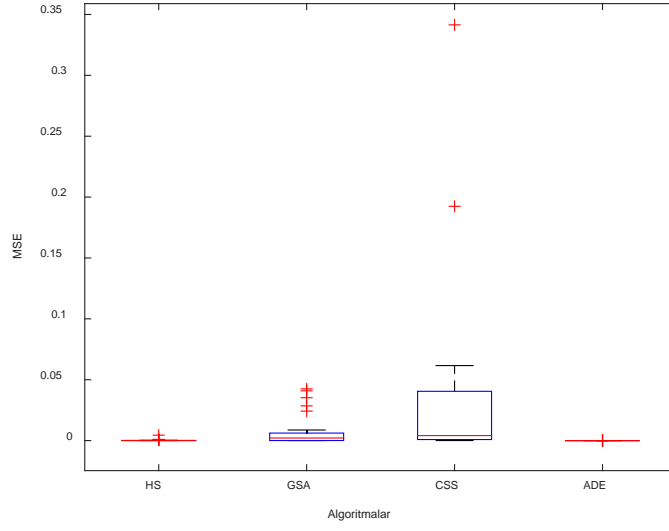
Şekil 6. Uygulama-3’e ait yakınsama eğrileri.

Bilineer sisteme ait parametre kestiriminin yapıldığı örnek uygulamalarda, önerilen ADE algoritmasının hem HS, GSA, CSS gibi sezgisel algoritmalara hem de literatürde rapor edilmiş diğer metotlara kıyasla daha düşük MSE değerlerinde çözüm sunduğu görülmektedir. Bu durumda, bilineer sisteme ait gerçek parametre değerlerine daha yakın sonuçlar üretilmiş ve bilinmeyen sisteme ait kimliklendirme işleminde doğruluk oranı arttırılmıştır. İlaveten ADE algoritmasının sahip olduğu yüksek yakınsama oranı, örneklere ait yakınsama eğrilerinde kendini göstermiştir. Az sayıdaki iterasyon ile global çözüm değerlerine ulaşılması, algoritmanın hesaplama gücünü ortaya koymaktadır.

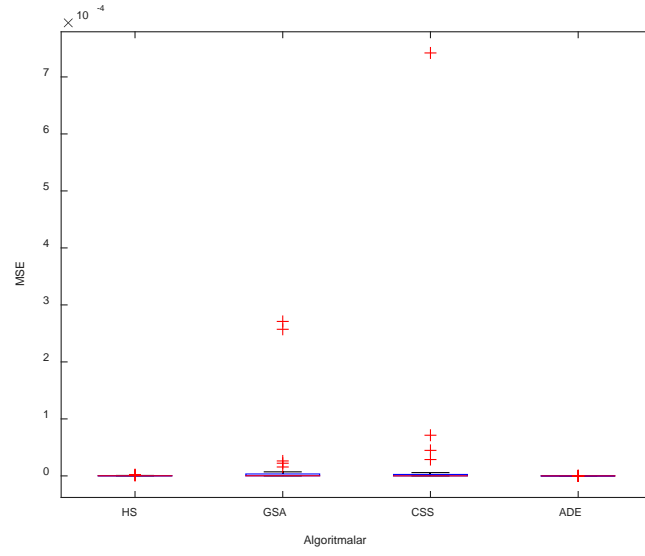


Şekil 7. Uygulama-3'e ait parametre gelişimi.

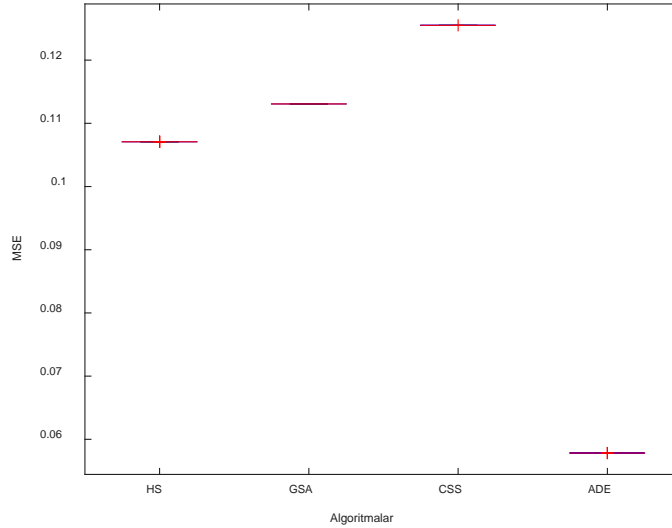
Şekil 8, 9 ve 10'da örnek uygulamalar için 30 denemeye ait kutu-grafik çizimleri gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde, ADE ve HS algoritmaları ile üretilen en iyi, en kötü ve ortanca çözümlerin diğer algoritmalara kıyasla daha dar bir aralıkta yer aldığı görülmektedir. Bu sonuç, üretilen çözümlerin birbirine yakın değerlerde olduğunu ve aday çözümlerin aynı çözüm noktasına yöneldiğini ifade etmektedir. Diğer bir deyişle, algoritmaların kararlılıklarını göstermektedir. Ayrıca, ADE algoritmasının yeni birey oluşturma aşamasında, mevcut popülasyondaki ortalama vektörünün kullanılması, bu sonucun elde edilmesinin doğal bir sonucu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 8. Uygulama-1'e ait kutu-grafik çizimi.



Şekil 9. Uygulama-2'ye ait kutu-grafik çizimi.



Şekil 10. Uygulama-3'e ait kutu-grafik çizimi.

5. Sonuçlar ve tartışma

ADE tabanlı bilinear sistem kimliklendirme probleminin gerçekleştirildiği bu çalışmada, bilinmeyen sistem parametreleri bilinear model üzerinden kestirilmiştir. Önerilen algoritmanın performansı hem farklı hesaplama stratejilerine sahip sezgisel algoritmalar ile hem de literatürde rapor edilmiş diğer metotlar ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda, önerilen algoritmanın bilinmeyen sistem parametrelerini daha doğru kestirdiği ve hata değerlerini azalttığı görülmüştür. Daha az sayıda iteratif hesaplamaya ulaşılması ve hızlı bir yakınsamanın gerçekleşmesi, önerilen algoritmanın hesapsal gücünü ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, önerilen algoritma parametre kestiriminin yapıldığı diğer mühendislik uygulamaları için ümit vaat etmektedir.

Kaynaklar

- [1] Chinarro, D., **System engineering applied to fuenmayor karst aquifer and collins glacier**, Springer International Publishing, Switzerland, (2014).
- [2] Lin, J., Chen, C., Parameter estimation of chaotic systems by an oppositional seeker optimization algorithm, **Nonlinear Dynamics**, 76(1), 509-517, (2014).
- [3] Zhang, R.D., Lu, R.Q., Xue, A.K., Gao, F.R., Predictive functional control for linear systems under partial actuator faults and application on an injection molding batch process, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53(2), 723-731, (2014).
- [4] Dai, C., Chen, W., Zhu, Y., Seeker optimization algorithm for digital IIR filter design, **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, 57(5), 1710-1718, (2010).
- [5] Mostajabi, T., Poshtan, J., Mostajabi, Z., IIR model identification via evolutionary algorithms, **Artificial Intelligence Review**, 39, 1-15, (2013).

- [6] Luitel, B., Venayagamoorthy, G.K., Particle swarm optimization with quantum infusion for system identification, **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, 23(5), 635-649, (2010).
- [7] Kumar, M., Kumar, T.K., Aggarwal, A., Adaptive infinite impulse response system identification using modified-interior search algorithm with Levy flight, **ISA Transactions**, 67, 266-279, (2017).
- [8] Durmuş, B., Gün, A., Parameter identification using particle swarm optimization, **Proceedings , 6th International Advanced Technologies Symposium**, 188-192, Elazığ, (2011).
- [9] Mathews, V.J., Sicuranza, G.L., **Polynomial signal processing**, Wiley, New York, (2000).
- [10] Greblicki, W., Nonlinearity estimation in hammerstein systems based on ordered observations, **IEEE Transactions on Signal Processing**, 44(5), 1224-1233, (1996).
- [11] Kristinsson, K., Dumont, G.A., System identification and control using genetic algorithm, **IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics**, 22(5), 1033-1046, (1992).
- [12] Kuo, S.M., Wu, H.T., Nonlinear adaptive bilinear filters for active noise control systems, **IEEE Transactions on Circuits and Systems**, 52(3), 617-624, (2005).
- [13] Kalouptsidis, N., Koukoulas, P., Mathews, V.J., Blind identification of bilinear systems, **IEEE Transactions on Signal Processing**, 51, 484-499, (2003).
- [14] Wang, Z., Gu, H., Parameter identification of bilinear system based on genetic algorithm, **Lecture Notes in Computer Science**, 4688, 83-91, (2007).
- [15] Modares, H., Alfi, A., Sistani, M.N., Parameter estimation of bilinear systems based on an adaptive particle swarm optimization, **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, 23, 1105-1111, (2010).
- [16] Kawaria, N., Patidar, R., George, N.V., Parameter estimation of MIMO bilinear systems using a Levy shuffled frog leaping algorithm, **Soft Computing**, 21, 3849-3858, (2017).
- [17] Durmuş, B., Optimal components selection for active filter design with average differential evolution algorithm, **International Journal of Electronics and Communications**, 94, 293-302, (2018).
- [18] Geem, Z.W., Kim, J.H., Loganathan, G.V., A new heuristic optimization algorithm: harmony search, **Simulation**, 76(2), 60-68, (2001).
- [19] Rashedi, E., Nezamabadi-pour, H., Saryazdi, S., GSA: A gravitational search algorithm, **Information Sciences**, 179(13), 2232-2248, (2009).
- [20] Kaveh, A., Talatahari, S., A novel heuristic optimization method: charged system search, **Acta Mechanica**, 213(3-4), 267-289, (2010).
- [21] Lee, S.H., Kong, J.S., Seo, J.H., 1997. Observers for bilinear systems with unknown inputs and application to superheater temperature control, **Control Engineering Practice**, 5(4), 493-506, (1997).
- [22] Özer, Ş., Zorlu, H., Identification of bilinear systems using differential evolution algorithm, **Sadhana**, 36(3), 281-292, (2011).
- [23] Mete, S., Özer, Ş., Zorlu, H., System identification using Hammerstein model optimized with differential evolution algorithm, **International Journal of Electronics and Communications**, 70, 1667-1675, (2016).

Akıllı evler için sesli komut algılama yöntemleri

Hüseyin GÜNEŞ*, Sabri BİÇAKCI

Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü,
Çağış Yerleşkesi, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 12.01.2018
Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.04.2018

Özet

Akıllı ev sistemi evin aydınlatma, güvenlik, havalandırma, sıcaklık vb. sistemlerinin kullanıcı tarafından daha kolay kontrol ve takip edilebilmesini sağlamaktadır. Günümüzde birçok araştırmacı ve teknoloji şirketi akıllı evler üzerine çalışmalar yürütmektedir. Çalışmaların bir alanı da akıllı evlerin sesli komutlar ile herhangi bir kumanda aletine gerek kalmadan yönetilebilmesidir. Sesli komutlar ile bir sistemin yönetilmesi için 1950'lerden başlayarak günümüze kadar birçok çalışma yapılmış ve yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada da bugüne değin alanda yapılmış çalışmalar ve çalışmalar sonucunda ortaya çıkmış algoritma, ürün, servis vb. incelenmiş, bunların bir akıllı ev sisteminin sesli komutlar ile çalışabilmesi için hangi durumlarda kullanılabileceği ve hangi durumlarda ne gibi avantaj ve dezavantajlara sahip olduğu araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Akıllı ev, konuşma tanıma, ses tanıma.

Voice command recognition methods for smart houses

Abstract

The smart home system allows the user to more easily control and monitor the lighting, security, ventilation, air conditioning etc. systems of a house. Today, many researchers and technology company are conducting studies on smart homes. One area of the studies is that smart homes can be managed with voice commands without the need for any control devices. From the 1950s to now, a lot of work has been done to manage a system with voice commands and many methods have been developed. In this study, the studies made in the field up to today and the algorithms, products, services etc. that emerged as the result of these studies are examined. It has been researched that which

* Hüseyin GÜNEŞ, hgunes@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-6927-5123>
Sabri BİÇAKCI, sbicakci@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-2334-8515>

cases they can be used in order for a smart home system to work with voice commands and what are the advantages and disadvantages of them in which situation.

Keywords: *Smart home, speech recognition, voice recognition.*

1. Giriş

İnsanlar yaşamlarını sürdürdükleri evlerde kullanılmak üzere ilk çağlardan günümüze ihtiyaçlarına uygun olarak birçok araç-gereç geliştirmiş ve kullanmıştır. Son yüzyılda teknolojinin gelişimi ile birlikte hayatın diğer alanlarında olduğu gibi bu alanda da gelişim hızla artmış ve evlerde kullanılmak üzere çamaşır makinası, bulaşık makinası, televizyon, kahve makinası, mutfak robotu vb. birçok yeni araç geliştirilmiş ve bu araçlar evlerde standart olarak kullanılır hale gelmiştir. Yakın zamanda ise bu araçlar teknolojik açıdan geliştirilerek akıllı olarak nitelendirilen özellikler kazandırılmıştır. Ayrıca bu standart araçlar yanında akıllı olarak nitelendirilen birçok yeni ev aleti (akıllı kilit, akıllı güvenlik kamerası vb.) de evlerde yerlerini almıştır. Günümüzde ise bu ev aletlerinin ve araçların sayısının artmasıyla birlikte tüm bu ev donanımlarını tek bir noktadan kontrol ihtiyacı ortaya çıkmış ve dolayısıyla bu ihtiyaç ile birlikte akıllı ev kavramı ortaya çıkmıştır.

Akıllı ev, bir merkezden kontrol edilebilen, birbirleriyle haberleşebilen, ilişki kurabilen ve bütün bu teknolojiler sayesinde kişilere daha tasarruflu, daha güvenli, daha konforlu, ihtiyaçlara cevap verebilen ve hayatı kolaylaştıran imkânlar sunan evler olarak tanımlanmıştır [1]. Akıllı evler genellikle cep telefonu, tablet, bilgisayar ya da o akıllı ev sistemi için geliştirilmiş özel kumanda aletleriyle kontrol edilmektedir. Bunun yanında araştırmacılar ve çeşitli teknoloji firmaları da günümüzde sesle kontrol edilebilen akıllı ev çalışmaları yürütmektedirler [2]. Bu çalışmada da günümüzde gerçekleştirilecek bir akıllı ev sisteminin ses ile kontrol edilebilmesi için hangi yöntemlerin kullanılabileceği ve bu yöntemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları sunulacaktır.

2. Literatür

Akıllı evlerde ya da diğer alanlarda kişilerden sesli komutlar alarak işlem yapabilmek için konuşma tanıma işlemleri gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Konuşma tanıma konuşma sinyallerinden otomatik olarak dilsel bilgilerin çıkarılması olarak tanımlanmıştır [3]. 1950'li yıllarda ilk çalışmaları yapılmaya başlanmış olup günümüzde hala üzerinde çalışılan bir araştırma konusudur. Bu zamana kadar dinamik programlama ile başlayan konuşma tanıma araştırmalarında birçok alternatif yöntem geliştirilmiştir [4].

Konuşma tanıma işleminin temeli, girdi olarak verilen seslerin, daha önce kaydedilmiş mevcut seslerle fonem ya da kelime düzeyinde karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Ayrıca dil yapısına göre fonemlerin ya da kelimelerin önce ve sonra gelmeleri ile sık kullanımları gibi verilerde konuşma tanıma sürecinde kullanılabilmektedir [5].

Konuşma tanıma sistemleri yapıları ve yöntemleri itibariyle çeşitli dallara ayrılmaktadır. Bu dallanmalar konuşmacıya göre konuşmacıya bağımlı ya da konuşmacıdan bağımsız, ses analizine göre fonem ya da kelime tabanlı ve amaca göre ayrık veya süreklidir.

Konuşmacıya bağımlı sistem yalnızca bir kişinin sesine göre konuşma tanıma yapabilmektedir, konuşmacıdan bağımsız sistemler ise herhangi bir kişiye göre konuşma tanıma işlemi gerçekleştirebilmektedir. Fonem tabanlı sistemler de karşılaştırma yapılan ve tanınmaya çalışılan en küçük ses öbeği fonemdir, kelime tabanlılarda ise kelimedir. Sistemin ayırık ya da sürekli olması ise konuşma tanıma sisteminin hedefi ile ilgilidir. Hedef kısa aralıklarla seslendirilen konuşmaların tanınması ise sistem ayırık tabanlı, sürekli olarak konuşma devam ederken sistem tanıma işlemi gerçekleştiriyorsa sürekli'dir [6].

Konuşma tanıma işlemi, insan konuşması sonucu oluşan sesin mikrofon ile elektronik ortama aktarılmasıyla başlamaktadır. Bu işlemin ardından ses sinyali sinyal işleme yöntemleri ve çeşitli matematiksel yöntemlerle işlenerek sayısal veri (öznitelik vektörü) haline getirilir. Bu işlem sürekli tekrarlanarak tanınması istenen konuşmaların bir veritabanı oluşturulur. Son olarak yeterli bir veri kaynağı oluşturulduğunda tanınması istenilen konuşma aynı şekilde mikrofondan alınır, sayısallaştırılır ve veritabanında daha önce sayısallaştırılmış konuşma verileri ile karşılaştırılır. Veriler eşleştğinde konuşma tanıma işlemi gerçekleştirilmiş olur [7].

Konuşmacıdan gelen sesin mikrofon ile kaydedilerek sayısallaştırması ve öznitelik vektörü çıkartılmasında genellikle Doğrusal Öngörü Kodlama (LPC), Mel Frekans Kepstral Katsayıları (MFCC) ve Algısal Doğrusal Öngörü (PLP) kullanılmaktadır [3]. Oluşturulan öznitelik vektörlerinin karşılaştırılmasında ise Saklı Markov Modeli (HMM), yapay sinir ağları (ANN), destek vektör makinaları (SVM), olasılıksal sinir ağları (PNN), Gaussian Mixture modeli (GMM) ve farklı birçok yöntem kullanılmaktadır [8].

Akıllı ev sistemlerinde konuşma tanıma yapabilmek için daha önce bahsedildiği gibi en baştan başlanarak; ses mikrofon ile alınarak bilgisayara aktarılıp, öznitelik vektörü çıkartılıp veri setleri oluşturulduktan sonra yine daha önce bahsedilen çeşitli yöntemlerle konuşma tanıma işlemi gerçekleştirilebilir. Ancak günümüzde akıllı evlerde kullanılabilecek daha üst seviyeli farklı konuşma tanıma yöntemleri de bulunmaktadır. Bunlar;

- Çeşitli yapay zekâ kütüphaneleri,
- Konuşma tanıma kütüphaneleri ve yazılımları,
- Konuşma tanıma için özelleştirilmiş donanımlar,
- Bulut konuşma tanıma hizmetleri.

2.1. Yapay zekâ kütüphaneleri

Son yıllarda yapay zekâ alanında yapılan çalışmalar büyük artış göstermiştir. Bunun sonucu olarak birçok araştırmacı ve teknoloji şirketi çeşitli yapay zekâ yazılımları geliştirmişler, hatta bunların birçoğunu açık kaynak olarak diğer insanların da kullanımına sunmuşlardır. Bunlara örnek olarak Tensor Flow (Google), DMTK (Microsoft), SystemML (IBM), Torch, Caffe, Keras, Theano vb. gösterilebilir [9]. Bu yapay zekâ kütüphaneleri ile konuşma tanıma yapabilmek için kaydedilen seslerle önce kütüphane eğitilmelidir. Daha sonra konuşma tanıma işlemi kütüphane aracılığıyla gerçekleştirilebilmektedir.

2.2. Konuşma tanıma kütüphaneleri & yazılımları

Yapay zekâ kütüphaneleri birçok farklı yapay zekâ işlemi için geliştirilmişlerdir. Ancak hâlihazırda yalnızca konuşma tanıma için geliştirilmiş açık kaynak kütüphaneler ve

yazılımlar da bulunmaktadır. CMUSPhinx gibi kütüphaneler geliştirilecek olan yazılımın içinde kullanılabilirken, Kaldi, Simon gibi açık kaynak yazılımlar ise çeşitli değişiklikler yapılarak konuşma tanıma için projelerde doğrudan kullanılabilir [10].

2.3. Konuşma tanıma için özelleştirilmiş donanımlar

Konuşma tanıma için geliştirilmiş yazılımlar dışında bu yazılımların gerçekleştirdikleri işlemleri çok daha hızlı gerçekleştirebilen çeşitli donanımlarda bulunmaktadır. Bu tür donanımların bazıları RSC-4x serisi [11] vb. işlemci yongalarından, bazıları bu tür işlemcilerle oluşturulmuş HM2007 [12,13] vb. konuşma tanıma kitlerinden, bazıları ise akıllı evlerde sık kullanılan donanımlara (Arduino vb.) uygun olan EasyVR Shield [14], C5535 eZdsp vb. [15] eklentilerden oluşmaktadır.

2.3. Bulut konuşma tanıma hizmetleri

Konuşma tanıma için kullanılacak en kolay yöntemlerden biri de bulut konuşma tanıma hizmetlerini kullanmaktır. Büyük teknoloji firmalarından Google, Microsoft ve Amazon başta olmak üzere farklı firmaların bu tür hizmetleri bulunmaktadır [16]. Bu hizmetler kaydedilen seslerin kendi uygulama programlama arayüzleri kullanarak yazıya dönüştürülmesini sağlamaktadır. Ayrıca bu firmaların geliştirdiği mikrofona olan ve bu bulut servisleri kullanarak doğrudan konuşma tanıma işlemi gerçekleştirebilen donanımlar da bulunmaktadır (Amazon Echo, Athom Homey vb.) [17].

Şu ana kadar sunulan konuşma tanıma yöntemleri yanında bu yöntemlerin birçoğunu bir arada kolayca kullanmaya yarayan çeşitli yazılım kütüphaneleri de geliştirilmiştir. Bu tür yazılımlar, kullanıcıya seçenekleri sunmakta, kullanıcılar da hangi yöntemi veya servisi kullanmak istiyorsa bunu belirleyerek konuşma tanıma işlemini gerçekleştirebilmektedir [18].

3. Tartışma

Akıllı evlerde kullanılacak bir konuşma tanıma sistemi geliştirebilmek için kullanılacak birçok farklı yöntem ve bu yöntemlerin farklı durumlara göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kullanılacak en doğru yönetime karar verebilmek için öncelikle şu sorulara cevap verilmelidir:

- Sistemi kim ya da kimler kullanacak?
- Sistem belirli sayıda sesli komutla mı yoksa akıcı bir konuşma ile mi çalışacak?

Ayrıca bu sorular yanında, sistem sürekli olarak internete bağlı olacak mı, konuşma dili önemli mi, kullanılacak donanımların işlem kapasiteleri ve hafızaları ne düzeyde olacak, donanımların enerji ihtiyacı önemli olacak mı sorularının da cevaplanması gerekmektedir. Bundan sonraki kısımda bu soruların ideal bir akıllı ev sistemine göre cevapları ve cevaplarına göre hangi yöntemin hangi durumda avantajlı ya da dezavantajlı olacağı sunulacaktır.

Bir akıllı ev sistemini en azından aynı evde yaşayan birden fazla kişi olacağı ya da bir evde bir kişi bulursa dahi farklı evlerde kullanılacak bir akıllı ev sistemi olacağı için konuşma tanıma işleminin konuşmacıdan bağımsız olarak farklı kişileri desteklemesi uygun olacaktır. Ayrıca konuşma tanımanın yanında sistemin konuşan kişinin kim olduğunu tanıyabilmesi de ileriye dönük iyi bir ek özellik olacaktır. Komut sayısı ele alındığında ise akıllı ev sisteminde kullanılacak sınırlı sayıda sesli komut tüm

işlemlerin gerçekleştirilmesi için yeterli olacaktır. Ancak daha gelişmiş bir sistem geliştirilmek istendiği takdirde akıcı bir konuşma içinde farklı şekilde söylenebilecek komutları algılayabilecek bir konuşma tanıma sistemi de gerekebilir. İnternet bağlantısı yönünden durum incelendiğinde; artık gelişmiş ülkelerin birçoğunda hemen her yerde internet bağlantısı olduğu için sistemin internete bağlı olmasının gerekmesi herhangi bir sorun teşkil etmeyecektir [19]. Bununla birlikte internet bağlantısı gerektirmeyen bir konuşma tanıma sistemi geliştirilmek istenirse internet tabanlı bulut hizmetlerden faydalanılamayacaktır. Son olarak donanımların işlem kapasiteleri ile enerji ihtiyaçlarının ters orantılı olduğu söylenebilir. Konuşma tanıma işleminin hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için daha hızlı donanımlara ihtiyaç duyulacaktır. Ayrıca komut sayısı arttıkça daha fazla depolama alanına ve daha fazla işlem gücü de gerekecektir.

3.1. Konuşma tanıma yöntemleri ve ihtiyaçlara göre avantaj & dezavantajları

Konuşma tanıma yapabilmek dolayısıyla akıllı evlerin sesli komutlarla yönetilebilmesini sağlamak için temel yöntem olarak; en baştan başlanarak ses mikrofona ile alınarak bilgisayara aktarılıp, öznitelik vektörü çıkartılıp belirli bir veri seti oluşturulabilir. Bununla birlikte hâlihazırda oluşturulmuş çeşitli dillere özgü veri setleri de bulunmaktadır. Ancak yapılan araştırmalarda İngilizce, İspanyolca, Çince vb. birçok dil için genel kullanıma açık veri setleri bulunmasına karşın Türkçe dilinde genel kullanıma açık herhangi bir veri setine rastlanamamıştır [20]. Dolayısıyla konuşmacıdan bağımsız ve çok sayıda komutun algılanabildiği bir konuşma tanıma sistemi için hazır veri seti olan dilleri destekleyen bir akıllı ev sistemi uygun olacaktır. Türkçe komutlar ile çalışabilen bir sistem isteniyor ise komut sayısının azaltılması ve konuşmacı bağımlı olması araştırma geliştirme sürecini kolaylaştıracaktır. Sonuç olarak bu yöntem hazır veri seti olan diller için ya da az sayıda komutla yönetilebilecek konuşmacı bağımlı oluşturulacak sesli komut sistemleri için uygundur. Kullanılabilecek yöntemler açısından durum incelendiğinde ise öznitelik vektörü çıkarmak için en çok kullanılan yöntemin MMFC, sınıflandırma içinse en iyi yöntemin HMM ya GHM olduğu belirlenmiştir [21].

En temelden başlayarak bütün yöntemlerin algoritmalarını yazmak oldukça uzun zaman ve yüksek düzeyde emek gerektirecektir. Bunun yerine hâlihazırda geliştirilmiş açık kaynak olarak kullanıma açılmış yapay zekâ kütüphaneleri ile konuşma tanıma için özelleştirilmiş kütüphaneler kullanmak zaman ve emek açısından tasarruf sağlayacaktır. Sınıflandırma için en iyi yöntemin HMM olduğu düşünüldüğünde hazır kütüphaneler arasından HTK (Hidden Markov Toolkit) konuşma tanıma için en uygun seçeneklerden biri olacaktır [22]. Ayrıca konuşma tanıma algoritmalarından yüksek performans beklediği durumlarda yapay zekâ çalışmaları için özelleştirilmiş Nvidia Jetson vb. donanımlar da kullanılabilir [23].

Akıllı evlerde konuşma tanıma işlem için kullanılabilecek kişilerin geliştirebileceği ve eğitebileceği algoritmalar yanında belirlenen sesli komutları algılayan çeşitli donanımlar ve yazılımlar da bulunmaktadır. Bu donanımlar ve yazılımlar kullanılırken öncelikle tanınması istenen sesli komutlar donanıma ve yazılıma konuşularak tanıtılır. Daha sonra gerekli kodlar algılandığında yapılması gereken işlemler belirtilir ve donanım ya da yazılım kendi içerisinde yer alan algoritmalar sayesinde alınan ses komutlarını daha önce kaydedilen ses komutları ile eşleştirerek işlemi gerçekleştirir [23,24,25]. Örneğin günümüzde artık birçok çalışmada kullanılan Arduino' ya eklenti olarak geliştirilen EasyVR Shield ile 28 adet konuşmacıdan bağımsız hazır komut ve 32 adet konuşmacıya

bağımlı geliştirici tarafından belirlenecek komut, konuşma tanıma için kullanılabilir. Özellikle ufak çaplı çalışmalarda, çok fazla sesli komutun gerekmediği, hızlı ve kolay bir konuşma tanıma sistemi gerektiğinde bu yöntem oldukça avantajlıdır.

Konuşma tanıma için kullanılacak belki de en kolay ve basit yöntem internet bağlantısının bulunduğu noktalarda bulut hizmetlerinden yararlanmaktır. Google, Microsoft vb. firmalar, geliştirdikleri konuşma tanıma alt yapılarını internet üzerinden bulut mimarisinde kullanıcılara sunmaktadır. Kullanıcılar bu sistemlerin API'lerini (Application Programming Interface) kullanarak sesli komutları öncelikle internette bulut servislere gönderirler. Bulut serviste cevap olarak verilen sesli komutun ne olduğunu yazılı olarak geri döndürür [26,27]. Ayrıca bulut hizmetler çok fazla sayıda (Türkçe dâhil) dili desteklemektedir. Bu tür bulut sistemler her komutu algılamalarına karşın çeşitli noktalarda eksiklikleri vardır. Örneğin bir termostatın derecesini belirli bir değere ayarlamak için kullanıcının kuracağı cümlelerde farklılıklar olabilir. Bu tür durumlar için verilen komutların ne olduğunu algılayan ve ona göre ses tanımının yanında komutu içerik olarak işleyerek geriye değer döndüren servislerde mevcuttur (api.ai, 2017). Örneğin api.ai kullanıcı "termostatı 25 dereceye ayarla" diyerek komut verdiğinde sistem geri şöyle bir yanıt döndürmektedir (şu anda Türkçe desteği yoktur):

```
{
  "eylem": "termostat.Ayarla",
  "derece": "25",
  "birim": "C"
}
```

Bu JSON biçiminde dönen yanıt sonucunda akıllı evde ne yapılması isteniyorsa kolaylıkla yapılabilir [28]. Bu yöntemin her ne kadar Türkçe dil desteği bulunmasa da farklı iki yöntemi kullanarak bu sorun aşılabılır. Öncelikle bir bulut servis kullanılarak sesli komut metne dönüştürülür, daha sonra doğal dil işleme için özelleştirilmiş api.ai benzeri bir kütüphane olan wit.ai farklı tarzda söylenen komutlar için eğitilerek konuşma tanıma için kullanılabilir [29].

İnternet bağlantısının bulunduğu durumlarda yazılımsal olarak kullanılacak en kolay yöntem bulut hizmetleridir. Bunun yanında mikrofon ve hoparlörü bulunan, bütün konuşma tanıma işlemlerini kendisi bulut servisine bağlanarak yapan donanımları kullanmak ise bir akıllı evde kullanılacak donanımsal en kolay yöntemdir. Örneğin Amazon Echo kullanılarak bir odada yapılan konuşmaların metin halleri bu donanımın API dosyası (uygulama programlama ara yüzü) kullanılarak alınabilir ve ona göre geliştirilecek olan sistemde gerekli işlemler yapılabilir [30].

4. Sonuçlar

Bu çalışma ile akıllı evler geliştirenlere ve bu konuda araştırma yapanlara bir akıllı evin sesli komutlar ile yönetilebilmesi için hangi yöntemlerin kullanılacağı ve yöntemlerin birbirine göre avantaj ve dezavantajları sunulmuştur. Sonuç olarak eğer İngilizce bir konuşma tanıma sistemi yeterli ise api.ai gibi konuşmada farklı şekillerde söylenebilecek komutları JSON formatında anlamlı verilere dönüştürerek geri döndüren bir servisi kullanmak en doğru tercih olacaktır. Eğer Türkçe komutlar ile çalışan bir

sistem geliştirmek isteniyor ise bunun için uygun yöntem; ilk olarak farklı yaş gruplarında ve cinsiyetteki insanlardan tanınması istenen komutlarla ilgili farklı söyleyişlerde konuşma verileri toplanmalı, daha sonra bu toplanan veriler ile HTK vb. konuşma tanıma için özelleştirilmiş ya da özelleştirilebilir bir kütüphane eğitilmeli ve son olarak eğitilen bu kütüphane ile api.ai' de olduğu gibi konuşma verilerini anlamlı bir biçime dönüştürecekle algoritma oluşturulmalıdır.

Kaynaklar

- [1] Yılmaz, H., Akıllı ev'in dünyadaki ve Türkiye'deki yeri, **Bina Elektrik, Elektronik, Mekanik ve Kontrol Sistemleri Dergisi**, (2004).
- [2] McDonald, C.W., Talk to your house with these voice-activated smart-home systems, (2015). <https://www.cnet.com/news/talk-to-your-house-with-these-voice-activated-smart-home-systems/>, (14.08.2017).
- [3] Gelegin, İ. ve Bolat, B., Ayrık kelime tabanlı bir konuşma tanıma sistemiyle bilgisayar kontrolü, Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu, Elazığ, 2011.
- [4] Gürel, A. ve Arslan, L.M., Konuşma tanıma için insan-makine karşılaştırması, **Dilbilim Araştırmaları**, (2008).
- [5] Yusnita, M.A., Paulraj, M.P., Yaacob, S., Abu Bakar, S., Saidatul, A., Abdullah, A.N., Phoneme-based or isolated-word modeling speech recognition system? an overview, **International Colloquium on Signal Processing and its Applications**, Penang, (2011).
- [6] Rana, M. ve Saloni, E., A review on automatic speech recognition system, **International Journal Of Engineering And Computer Science**, 9849-9852, (2015).
- [7] Nugues, P., An overview of speech synthesis and recognition, **Language Processing with Perl and Prolog**, Springer, 1-3, (2014).
- [8] Jarande, S.S. ve Waghmare, S., A survey on different classifier in speech recognition techniques, **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, 534-539, (2014).
- [9] Comparing Top Deep Learning Frameworks: Deeplearning4j, Torch, Theano, TensorFlow, Caffe, Paddle, MxNet, Keras & CNTK, (2017). <https://deeplearning4j.org/compare-dl4j-torch7-pylearn.html#comparing-top-deep-learning-frameworks-deeplearning4j-torch-theano-tensorflow-caffe-paddle-mxnet-keras--cntk>, (11.08.2017).
- [10] Top 5 Open Source Speech Recognition Toolkits, (2016). <http://blog.neospeech.com/top-5-open-source-speech-recognition-toolkits/>, (14.08.2017).
- [11] RSC-4X Family of Speech Recognition And Synthesis Microcontrollers, (2017). <http://www.sensory.com/products/integrated-circuits/rsc-4x-series/>, (14.08.2017).
- [12] HM2007, (2007). <http://www.imagesco.com/speech/HM2007.pdf>, (15.08.2017).
- [13] Speech Recognition Reference Design on the C5535 eZdsp(TM), (2016). <http://www.ti.com/tool/tidep0066>, (14.08.2017).

- [14] EasyVR Shield 3.0 - Voice Recognition Shield, (2017). <https://www.sparkfun.com/products/13316>, (14.08.2017).
- [15] The ES6929P - Stand Alone Speech Recognition For Arduino, (2015). <https://www.kickstarter.com/projects/172204344/the-es6929p-stand-alone-speech-recognition-for-ard>, (14.08.2017).
- [16] Shmyrev, N., What are the top ten speech recognition APIs?, (2016). <https://www.quora.com/top-ten-speech-recognition-APIs>, (14.08.2017).
- [17] Crist, R., Talk to your house with these voice-activated smart-home systems, (2015). <https://www.cnet.com/news/talk-to-your-house-with-these-voice-activated-smart-home-systems/>, (14.08.2017).
- [18] SpeechRecognition, (2017). <https://pypi.python.org/pypi/SpeechRecognition/>, (14.08.2017).
- [19] Internet Access, (2017). <https://data.oecd.org/ict/internet-access.htm>, (14.08.2017).
- [20] Open Speech and Language Resources, (2017). <http://www.openslr.org/resources.php>, (14.08.2017).
- [21] Gaikwad, S.K., Gawali, B.W. ve Yannawar, P., A review on speech recognition technique, **International Journal of Computer Applications**, 16-24, (2010).
- [22] What is HTK?, (2016). <http://htk.eng.cam.ac.uk/>, (14.08.2017).
- [23] NVIDIA Jetson TX2: The New Gold Standard for AI at the Edge, (2017). <https://news.developer.nvidia.com/introducing-the-nvidia-jetson-tx2-the-new-gold-standard-for-ai-at-the-edge/>, (14.08.2017).
- [24] MOVI™ Arduino Shield, (2016). <http://www.audeme.com/movi.html>, (16.05.2017).
- [25] Integrate Dragon speech recognition into your applications, (2017). <https://www.nuance.com/dragon/for-developers/dragon-software-developer-kit.html>, (10.08.2017).
- [26] Cloud Speech Api, (2017). <https://cloud.google.com/speech/>, (14.08.2017).
- [27] Bing Speech Api, (2017). <https://azure.microsoft.com/en-us/services/cognitive-services/speech/>, (14.08.2017).
- [28] Smart Home, (2017). <https://api.ai/>, (14.08.2017).
- [29] Natural Language for Developers, (2017). <https://wit.ai/>, (25.05.2017).
- [30] Echo & Echo Dot, (2017). <https://developer.amazon.com/echo>, (22.08.2017).

Nano materyal içerikli katkıların yakıt özelliklerine ve motor performansına etkileri

İsmet SEZER*

Gümüşhane Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 29100 Gümüşhane, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 02.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.06.2018

Özet

Bu çalışma; dizel, biyodizel, su içeren emülsiyon yakıtları ve çeşitli yakıt karışımları gibi dizel motor yakıtlarında nano materyal içerikli katkıların kullanılmasının motor performansı ve emisyonlara etkileri üzerine yapılmış çeşitli çalışmaların sonuçlarından derlenmiştir. Dizel motorlarda zararlı egzoz emisyonlarını azaltması için üç farklı teknik uygulanmaktadır. Zararlı emisyonları azaltmak için uygulanan tekniklerden ilki motor tasarımı ve yakıt püskürtme sisteminde değişiklikler yapılarak yanmanın iyileştirilmesidir. Ancak bu pahalı ve zaman alıcı bir süreçtir. İkinci teknik katalitik konvertör ve partikül filtresi gibi çeşitli egzoz gazı azaltıcı sistemler kullanmaktır. Ancak, bu sistemler dizel motorun performansını olumsuz yönde etkiler. Dizel motorlarda, emisyonları azaltmak ve aynı zamanda dizel motorun performansını artırmak için kullanılan üçüncü teknik ise çeşitli yakıt katkılarının kullanılmasıdır. Dizel motorlardan yayılan en önemli kirleticiler azot oksit (NO_x) ve partikül madde (PM₁₀) emisyonlarıdır. Uygulamada, NO_x ve PM emisyonlarını birlikte azaltmak oldukça zordur. Emisyonları azaltmanın ve motor performansını artırmanın en iyi yolunun nano materyal içerikli katkıların ve suyla emülsiyonlaştırılmış yakıtların kullanımı olduğu birçok araştırmacı tarafından bildirilmektedir. Bu derlemede çeşitli dizel motor yakıtlarında farklı nano materyal içerikli katkıların kullanımının yakıt özellikleri ve motor performansına etkileri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Dizel motor performansı, biyodizel, emülsiyon yakıt, nano materyal katkıları.

* İsmet SEZER, isezer@gumushane.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-7342-9172>

Effect of additives including nano materials on fuel properties and engine performance

Abstract

This study compiled the results of various researches performed on the effects of performance and emissions of diesel engine using nanomaterials additives in diesel engine fuels such as diesel, biodiesel, water emulsified fuels and various fuel blends. Three different techniques are used in reduction of the harmful exhaust emissions of the diesel engine. The first technique for the reduction of harmful emissions is improving the combustion by modification of engine design and fuel injection system, but this process is expensive and time consuming. The second technique is the using various exhaust gas devices like catalytic converter and diesel particulate filter. However, the use of these devices affects negatively diesel engine performance. The other technique to reduce emissions and also improve diesel engine performance is the use of various fuel additives. The major pollutants of diesel engine are oxide of nitrogen (NO_x) and particulate matter (PM). It is very difficult to reduce NO_x and PM simultaneously in practice. The most researches declare that the best way to reduce the emissions and increase the engine performance is the use of nano material additives and water emulsified fuels. The effects of using different nano material additives in various diesel engine fuels on the fuel properties and engine performance were investigated in this review.

Keywords: Diesel engine performance, biodiesel, emulsified fuel, nano material additives.

1. Giriş

Dizel motorların; karayolu taşıtlarında, tarım sektöründe, elektrik jeneratörlerinde güç kaynağı olarak kullanımının sürekli artması yakıt tüketiminin ve fiyatının sürekli artışına neden olmaktadır. Diğer taraftan, emisyonlarla ilgili sıkı düzenlemeler emisyon azaltma teknolojilerinin ve alternatif yakıtların kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Katalitik konvertör ve partikül filtresi kullanımı dizel motorlarda azot oksit (NO_x) ve partikül madde (PM–is) emisyonlarını azaltması yanında motor performansını ve yakıt ekonomisini olumsuz yönde etkilemektedir. Dizel motorların performansını artırıp emisyonlarını azaltmanın diğer bir yolu ise özellikle gıda olarak tüketilmeyen yağlardan üretilen biyodizel yakıtların kullanılmasıdır [1]. Ayrıca, biyodizel yakıtların dizel yakıtına belirli oranlarda katılarak kullanılmasının karbondioksit (CO₂) salımını azaltarak küresel ısınmayı azaltabileceği düşünülmektedir [2]. Yapılan çeşitli deneysel çalışmalar biyodizel yakıt ve karışımlarının motor gücünde bir miktar düşüşe ve yakıt tüketiminde artışa neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca, biyodizel yakıt ve karışımlarının içeriğindeki oksijen nedeniyle NO_x emisyonunda artış olduğu bildirilmektedir [3–4]. Biyodizel yakıtların bu olumsuz etkilerinin emülsiyon yöntemi ve çeşitli yakıt katkıları kullanılarak azaltılması mümkündür. Dizel ve biyodizel yakıtların su ile emülsiyonlaştırılmasının NO_x emisyonunun azaltılmasında oldukça etkili bir yöntem olduğu belirtilmektedir [5–6]. Ancak, emülsiyon yakıtların içinde bulunan su yanma sıcaklığını düşürerek tutuşma gecikmesi süresinin uzamasına neden olabilmektedir [7]. Bu olumsuz etkiyi azaltmak için suyla emülsiyonlaştırılmış

yakıtlarda nano materyal içerikli katkıların kullanılması önerilmektedir [8–9]. Bu nedenle, dizel, biyodizel ve suyla emülsiyonlaştırılmış yakıtlarda nano materyal katkıların kullanımı üzerine yapılan çalışmaların sonuçlarının bir arada değerlendirilmesi motor performansının iyileştirilmesi ve emisyonlarının azaltılması açısından oldukça önemlidir. Sunulan çalışmada dizel yakıtı, çeşitli biyodizel yakıt ve karışımları ile suyla emülsiyonlaştırılmış yakıtlarda nano materyal katkıların kullanılmasının yakıt özellikleri ve motor performansına etkileri literatüre dayalı olarak incelenmiştir.

2. Nano materyal içerikli yakıt katkıları

Nano materyallerin boyutları 1–100 nm arasında değişmekte olup yakıt katkısı olarak kullanılan nano materyaller arasında Al, Ag, Cu, Mg, Ni, Ti, Zn gibi metaller, bor gibi yarı metaller ve Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , MnO , MgO gibi metal oksit nano akışkanlar sıralanabilir [10–11]. Son zamanlarda, nano boyutlu silikon tozları ve nano gözenekli silikonlu levhalar ile tek veya çok tabakalı nano tüpler gibi materyaller de enerji uygulamalarında kullanılmaktadır [12]. Literatürde nano materyallerin yakıt katkısı olarak kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Sonawane *vd* [13] havacılık türbin yakıtına (Kerosin-K) alüminyum oksit (Al_2O_3) katılmasının etkilerini incelemişlerdir. Dizel (D) yakıtına, nano alüminyum (n-Al), nano gümüş (n-Ag), nano seryum (n-Ce), nano platin (n-Pt), nano demir (n-Fe), nano bor (n-B) gibi nano parçacıkların katılmasının etkileri çeşitli araştırmacılarca [14–20] incelenmiştir. Dizel yakıtına, Al_2O_3 , çinko oksit (ZnO), demir-II oksit (Fe_2O_3) ve demir-III oksit (Fe_3O_4), bakır oksit (CuO), kobalt oksit (Co_3O_4), titanyum oksit (TiO_2), grafit oksit (GO), seryum oksit (CeO_2), mangan oksit (MnO), mangan dioksit (MnO_2), magnezyum oksit (MgO), kalsiyum oksit (CaO) gibi nano akışkanlar katılmasının etkileri çeşitli araştırmacılarca [21–46] incelenmiştir. Dizel yakıtına karbon nano tüpler (KNT) ve çok tabakalı karbon nano tüpler (ÇTKNT) katılmasının etkileri Aalam *vd* [47] tarafından incelenmiştir. Farklı oranlarda su içeren dizel emülsiyon yakıtlarına farklı nano materyaller katılmasının etkileri çeşitli araştırmacılarca [48–52] incelenmiştir. Farklı oranlarda etanol (E) içeren dizel yakıtlarına farklı türde nano materyaller katılmasının etkileri çeşitli araştırmacılarca [53–55] incelenmiştir. Farklı türden biyodizel yakıtlara farklı türde nano materyal içerikli katkıların katılmasının etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından [41, 56–73] incelenmiştir. Farklı türden ve farklı oranlarda su veya etanol içeren biyodizel emülsiyon yakıtlarda farklı türde nanomateryal içerikli katkıların kullanılmasının etkiler çeşitli araştırmacılarca [74–78] incelenmiştir. Farklı türden biyodizel-dizel yakıt karışımlarına farklı türden nano materyal içerikli katkıların katılmasının etkileri birçok araştırmacı tarafından [12, 38, 45, 79–114] incelenmiştir.

3. Nano materyal içerikli katkıların yakıt özelliklerine etkileri

Nano materyal katkı maddeleri, arttırılmış yüzey alanı/hacim oranı, hızlı buharlaşma ve daha kısa tutuşma gecikmesi süresi gibi özellikleri nedeniyle yakıt özelliklerini iyileştirmek için uygun bir katalizör olarak düşünülmektedir [115]. Nano materyal içerikli katkıların yoğunluk, viskozite, alevlenme ve tutuşma noktası sıcaklıkları, akma ve bulutlanma noktası sıcaklıkları, setan sayısı ve ısı değer gibi yakıt özelliklerine etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Tablo 1’de çeşitli nano materyal katkıların yakıt özelliklerine etkilerine yönelik sayısal değerler verilmiştir.

Tablo 1. Nanomateryal içerikli katkıların yakıt özelliklerine etkileri.

Ana yakıt+katkı	Yoğunluk (%değişim)	Viskozite (%değişim)	Alevlenme Sıcaklığı (%değişim)	Tutuşma Sıcaklığı (%değişim)	Setan Sayısı (%değişim)	Isıl değer (%değişim)	Kaynak
K+%0,1-1 Al ₂ O ₃	-	↑ 2-37	-	-	-	-	[13]
D+25-75 ppm n-Al	↓ 4,7-12,5	→	↑ 3,6-12,7	-	-	-	[15]
D+25-50 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,2-0,3	↑ 1,5-2,7	↑ 4,1-8,3	↑ 3,8-7,7	-	↑ 0,3-0,6	[22]
D+250-1000 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,2-1,1	-	↑ 1,9-15,4	↑ 4,8-22,6	-	↑ 0,09-0,6	[23]
D+150-300 mg/L Fe ₃ O ₄	↑ 0,3-0,6	↑ 3,7-11,1	↓ 10,9-14,5	↓ 5-17	↑ 4,2-10,6	-	[27]
D+25-50 ppm Fe ₂ O ₃	↑ 0,5-1	-	↑ 8,6-15,5	-	↑ 3-5,5	↑ 0,8-1,5	[29]
D+25-100 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,08-0,12	↓ 0-2,8	↑ 10-15	-	↑ 0,9-1,5	-	[30]
D+50 ppm CuO	↑ 0,07	↓ 2,8	↑ 10	-	↑ 1,3	-	[30]
D+300 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,1	↓ 2,8	↓ 5,7	-	-	↑ 0,04	[32]
D+300 ppm TiO ₂	↑ 0,09	↓ 2,8	↓ 1,9	-	-	↑ 0,005	[32]
D+%0,01-0,1 GO	↓ 3,1 ↑ 0,03	↓ 31-8,6	↓ 14,4-4,8	-	↓ 2,2-13	-	[32]
D+%0,01-0,1 Al ₂ O ₃	↓ 3,1 ↑ 0,09	↓ 32,5 ↑ 6,5	↓ 16,9-1,2	-	↓ 6,5-13	-	[33]
D+%0,01-0,1 CeO ₂	↓ 3,1 ↑ 0,1	↓ 33,1-0,6	↓ 18-12	-	↓ 8,7-10,8	-	[33]
D+200 mg/L CuO	-	↓ 17	↓ 20	↓ 14,8	-	-	[34]
D+200 mg/L MnO	-	↓ 6,3	↓ 8,3	↓ 3,7	-	-	[34]
D+8-16µmol/L MnO	-	↓ 3,8-11,5	↓ 6,8-12,3	-	-	-	[35]
D+8-16µmol/L MgO	-	↓ 7,7-15,4	↓ 5,5-10,9	-	-	-	[35]
D+54,2µmol/L MnO	-	↓ 5,2	↓ 5,3	-	↑ 4,4	-	[36]
D+ 50 cc/L CeO ₂	↑ 0,2	-	↑ 14,8	↑ 16,1	-	↑ 0,36	[39]
SBBD+25 ppm/L CeO ₂	↑ 0,4	↑ 4,4	↑ 229,3	↑ 172	↑ 24,4	↑ 21,3	[41]
D+ 50 cc/L CeO ₂	↑ 0,2	-	↑ 14,8	↑ 16,1	-	↑ 0,36	[45]
D+%0,2 TiO ₂	↑ 0,02	↑ 2,2	↑ 4,4	→	-	-	[46]
D+25-50 ppm ÇTKNT	↑ 0,5-0,98	-	↑ 5,2-12	-	↑ 2,9-5,5	↑ 1-1,7	[47]
DW15S2+25-100 ppm n-Al	↑ 0,07-0,13	↑ 0,8-2,2	↑ 1,6-4,8	-	↑ 11,6-16,3	↑ 1,3-2,8	[48]
DW1+%0,1 n-Al	↑ 1,7	↑ 19,3	-	-	↑ 7,8	↓ 1,3	[49]
DW1+%0,1 n-Si	↑ 1,4	↑ 20,2	-	-	↑ 11,7	↓ 1,3	[49]
DW15S2+ 50-150 ppm ÇTKNT	↑ 3-3,7	↑ 83,5-91,2	↑ 17,2-24,1	↑ 11,3-19,7	↑ 2,1-6	↓ 9,3-4,6	[50]
DW20S2+ 50-150 ppm ÇTKNT	↑ 4-4,5	↑ 104,8-109,9	↑ 18,9-36,2	↑ 16,9-29,6	↑ 0-4,2	↓ 9,3-6,5	[51]
JBD+30 ppm/L CeO ₂	↑ 0,3	↑ 4,8	↓ 10,6	-	-	↓ 2	[52]
JBD+25-50 ppm n-Al	↑ 0,1-0,2	↑ 1,1-1,9	↓ 1,2-3,5	-	↑ 1,9-3,8	↑ 0,9-1,7	[56]
JBD+25-50 ppm KNT	↑ 0,05-0,3	↑ 0,7-1,5	↓ 2,3-4,7	-	↑ 3,8-7,5	↑ 1,6-2,3	[56]
HBD+50 ppm n-Ag	↑ 2,8	↑ 5,3	↓ 1,2	-	-	↓ 2,9	[58]
HBD+50 ppm n-G	↑ 2,3	↑ 3,6	↓ 7	-	-	↓ 1,4	[58]
HBD+50 ppm ÇTKNT	↑ 2,3	↑ 3,6	↓ 3,5	-	-	↓ 2,5	[58]
HBD+25-50 ppm n-Ag	↑ 2,3-3,4	↑ 3,6	↓ 14,4-15,5	-	-	↓ 3-1,7	[59]
HBD+25-50 ppm n-G	↑ 1,7-2,3	↑ 3,6	↓ 5,9-7	-	-	↓ 2,8-1,4	[60]
PAMBD+4-16 µmol/L n-Mn	↓ 0,7-2,5	↓ 3,2-9,1	↓ 2,3-8	-	-	↑ 2,2-2,8	[61]
JBD+30 ppm/L Al ₂ O ₃	↑ 0,2	↑ 3,6	↓ 8,2	-	-	↓ 1,5	[62]
NBD+100-300ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,1-0,2	↑ 0,2-0,4	↑ 0,5-1,1	-	↑ 0-1,9	↑ 0,5-0,6	[63]
ATBD+5-50 µmol/L FeCl ₃	↓ 0,02-0,1	↓ 0,2-1,1	↓ 0-2,9	↓ 0-3,7	↑ 2,1-5,4	↑ 0,2-1	[64]
MBD+%1 Fe ₃ O ₄	↑ 5	↑ 3,7	↑ 2,1	-	↑ 8	↑ 2,8	[66]
NBD+30 ppm/L CeO ₂	↓ 2	↓ 24,5	↓ 3,9	-	↑ 0,9	↑ 3,9	[70]
NBD+100-300 ppm KNT	↓ 0,11-0,22	↑ 0,2-0,4	↑ 0,5-1,1	-	↑ 0-1,9	↑ 0,5-0,6	[71]
AYBD+100ppm KNT	↑ 9,6	↑ 13,4	↑ 40	↑ 29,3	↑ 5,9	↓ 0,97	[72]
HBD+25-50 ppm ÇTKNT	↑ 2-2,3	↑ 1,8-3,6	↓ 2,3-3,5	-	-	↓ 4-2,5	[73]
LOBDW5S2+30 ppm CeO ₂	↑ 1,1	↑ 6,8	↓ 9,5	-	↑ 5,4	↑ 1,1	[76]
JBDW5S2+25-100 ppm KNT	↓ 0,3-0,04	↑ 0,5-9,4	↓ 7,1-12,8	-	↑ 5,9-9,8	↑ 0,6-2,1	[77]
DZJBD25+25-50 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,3-0,8	↓ 4,8-10,9	↑ 1,8-3,6	-	↑ 3,6-5,4	-	[82]
DUCBD20+50-100 ppm Al ₂ O ₃	↑ 1,3-2,7	↑ 1,7	↑ 67-77	-	↑ 4,3-6,5	↑ 4,4-6,9	[83]
DPAMBDX+50-100 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,8-1,4	-	-	-	-	-	[84]
DSBDX+50-100 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,3	-	-	-	-	-	[85]
DDBDX+100 ppm Al ₂ O ₃	↑ 0,3-0,8	↑ 0,6-1,1	↑ 4,1-5,1	↑ 4-5	-	↓ 0,7-2,3	[86]
DMBD20+50 ppm CuO	↓ 1	↓ 8,5	↓ 10,4	↓ 10,8	-	↑ 1,4	[90]
DVBD20+50-100 ppm ZnO	↓ 0,12-0,24	↑ 6,4	↓ 2,2	-	↑ 1,7	↑ 0,5	[92]
DUCBD20+50-100 ppm ZnO	↑ 0,12-0,36	↑ 4,8-5,9	↑ 6-10,8	↑ 4,4-11,1	-	↑ 2,9-4,7	[93]
DANBD20+50-100 ppm ZnO	↑ 0,12-0,36	↑ 2,6-7,9	↑ 1,9-5,7	↑ 3,4-6,9	↑ 5,5	↑ 0,5-1,1	[94]
DKABD20+50-100 ppm ZnO	↑ 0,12-0,35	↑ 2,7-8,1	↑ 2,1-4,2	-	↑ 1,8	↑ 1-1,5	[95]
DTBD60+8-12 µmol/L MnO ₂	-	↓ 9,4-18,8	↓ 7,9-8,5	-	-	-	[97]
DTBD60+8-12 µmol/L NiO	-	↓ 7,5-9,4	↓ 3,4-10,2	-	-	-	[97]
DPIRBD20+50-100 ppm CeO ₂	↑ 0,2 ↓ 0,2	↓ 7-9,9	↓ 10,2 ↑ 15,3	-	-	↑ 1,2-0,7	[100]
DPAMBDX+0,04-0,08 g/L CeO ₂	-	↓ 6,9-12,9	↓ 10,6-16,9	-	-	↑ 0,3-1,1	[101]

Tablo 1. (Devamı).

DUCBD20+50–100 ppm CeO ₂	↑ 0,3–0,6	↑ 0,03–0,09	↑ 2,6	↑ 4,4	–	↑ 3,7–5,2	[103]
DNBD20+50 ppm CeO ₂	↑ 0,2	↓ 0,8	↑ 1,5	–	↑ 0,4	↑ 0,09	[104]
DJBDX+2,5–15 ppm Ce–Zr–O ₂	↑ 0,58	↑ 1,45	↑ 2,7–5,6	–	–	–	[105]
DPONBD20+100 ppm CaCO ₃	↑ 9,5	↑ 9	–	↑ 29,7	–	↓ 4,2	[106]
DPONBD20+100 ppm TiO ₂	↑ 12	↑ 8,5	–	↑ 25	–	↓ 0,4	[106]
DPALBDX+%0,1–0,2 TiO ₂	–	↑ 0,9–7,1	↑ 4,3–15,1 ↓ 1,2–8,8	–	↑ 0,2–2,5 ↓ 0,6–1,1	↑ 1,4–18,9 ↓ 1–12,8	[107]
DPJBD20+50–100 ppm CeO ₂ ve ÇTKNT bileşimi	↑ 0,001	→	↑ 3–4,5	–	↓ 1,6 ↑ 0,2	–	[110]
DPAMBD10E4S1+100 mg/L n–Al	↓ 0,12	↓ 9,4	↑ 2	→	–	↓ 1,4	[112]
DSBD10E4S1+100 mg/L Al ₂ O ₃	↓ 0,8	↓ 8,9	–	–	↑ 23,8	↓ 1	[113]

3.1. Nano materyallerin dizel yakıtı ve emülsiyonlarının özelliklerine etkileri

Havacılık türbin yakıtına (kerosin) %0,1–1 oranında Al₂O₃ katılmasının viskozite, ısı iletkenlik ve ısı transferini artırdığını, ancak ısı değer (özellik ısı) üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir [13]. Dizel yakıtına katılan n–Al parçacıklarının yoğunluğu azalttığı, alevlenme (parlama) noktası sıcaklığını artırdığı bunun yakıtın depolama ve nakliye güvenliği için önemli olduğu ve tüm karışım oranlarında kinematik viskozitenin artan sıcaklıkla azaldığı bunun ise yağlama, yakıt atomizasyonu, motor performansı, HC emisyonu ve is oluşumu açısından önemli olduğunu bildirilmiştir [15]. Dizel yakıtına katılan Al₂O₃ [22, 23] ile Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ [27, 29] oranı arttıkça yoğunluk, viskozite, alevlenme ve tutuşma sıcaklığı ile ısı değerinin arttığı çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Ancak, Fe₂O₃ katkısının alevlenme ve tutuşma sıcaklığını düşürdüğü [27] ve Al₂O₃ katkısının yakıt özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını gösteren [30, 32] hatta alevlenme sıcaklığı ve setan sayısının Al₂O₃ katkısıyla azaldığını [33] bildiren çalışma sonuçları da vardır. Grafit oksit (GO) katkısının yoğunluğu bir miktar artmasına rağmen viskozite, alevlenme sıcaklığı ve setan sayısı değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir [33]. CuO katkısının ise viskozite, alevlenme ve tutuşma sıcaklığını düşürdüğü [34] belirlenmiştir. MnO ve MnO₂ katkısının da viskozite, alevlenme ve tutuşma sıcaklığı ile akma ve bulutlanma noktası sıcaklığı değerlerini düşürdüğü [34, 35] setan sayısını ise artırdığı [36] bildirilmiştir. Setan sayısının artması tutuşma karakteristiklerini iyileştirerek tutuşma gecikmesi süresini kısaltmakta ve yanma verimini dolayısıyla motor performansını artırmaktadır. MgO katkısının viskozite, alevlenme sıcaklığı ile akma ve bulutlanma noktası sıcaklıklarında azalmaya neden olduğu [35] CaO katkısının yakıt özelliklerine pek etkisinin olmadığı [36] belirlenmiştir. Akma ve bulutlanma noktası sıcaklığının azalması özellikle soğuk havalarda motorun ilk harekete geçişini kolaylaştırması bakımından önemlidir. CeO₂ katkısının yoğunluk, viskozite, ısı değer, alevlenme ve tutuşma sıcaklığı değerlerini artırdığı birçok çalışmada belirlenmiş [37, 39, 44, 45], TiO₂ katkısının ise yoğunluk, viskozite ve tutuşma sıcaklığı değerlerinde az miktarda artış sağladığı bildirilmiştir [46]. Dizel yakıtında çok tabakalı karbon nano tüpler (ÇTKNT) kullanılmasının ise yoğunluk, tutuşma sıcaklığı, ısı değer ve setan sayısı değerlerinde artış sağladığı belirlenmiştir [47]. Nano alüminyum (n–Al) ve nano silikon (n–Si) parçacıklarının farklı oranlarda su içeren dizel emülsiyon yakıtlara katılmasının yoğunluk, viskozite ve setan sayısını artırırken ısı değeri düşürdüğü bildirilmiştir [49]. Dizel–su emülsiyon yakıtlarına ÇTKNT katılmasının yoğunluk, viskozite, alevlenme ve tutuşma sıcaklığı ile setan sayısında artışa ısı değeri de ise düşüşe neden olduğu belirlenmiştir [50, 51]. Dizel–etanol karışımlarında viskozite ve alevlenme sıcaklığının etanol katkısı nedeniyle önemli oranda azaldığı CeO₂ katkısının ise yakıt özellikleri üzerinde çok az etkisinin olduğu belirlenmiştir [54].

3.2. Nano materyallerin biyodizel yakıtları ve emülsiyonlarının özelliklerine etkileri

Farklı türden biyodizel yakıtlara n-Al, n-Ag ve nano grafit (n-G) parçacıkları katılmasının yoğunluk ve viskoziteyi artırırken alevlenme sıcaklığı ve ısı değerinde düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir [58, 59, 60, 62]. Pamuk yağı biyodizel yakıtına n-Mn parçacıkları katılmasının yoğunluk, viskozite ve tutuşma sıcaklığını düşürürken ısı değerinde bir miktar artış sağladığı belirlenmiştir [61]. Farklı türden biyodizel yakıtlara Al₂O₃, Fe₃O₄ ve CeO₂ katılmasının tüm yakıt özelliklerini artırdığı yönünde çalışma sonuçları [63, 64] olmakla birlikte bu katkıların özellikle tutuşma sıcaklığı ve ısı değerinde düşüşe neden olduğu yönünde [62] bulgular da mevcuttur. Kannan vd. [66] atık kızartma yağı biyodizel yakıtına farklı oranlarda FeCl₃ katkısının yoğunluk, viskozite, alevlenme ve tutuşma sıcaklığını düşürürken setan sayısı ve ısı değerinde artış sağladığını ancak akma ve bulutlanma noktası sıcaklıkları üzerinde bir etkisinin olmadığını belirlemiştir. Sajith vd. [69] Jatropha biyodizel yakıtına katılan CeO₂ katkısının alevlenme noktası sıcaklığını artırdığını ve viskozitenin artan sıcaklıkla azaldığını ancak CeO₂ katkısının bulutlanma ve akma noktası sıcaklıkları üzerinde bir etkisinin olmadığını belirlemiştir. Karbon nano tüp (KNT) katkıların farklı türde biyodizel yakıtlara katılmasının genelde yoğunluk, viskozite, alevlenme sıcaklığı ve setan sayısında artış sağlarken ısı değerinde düşüşe neden olduğu bildirilmektedir [71, 72, 73]. Su içeren biyodizel emülsiyon yakıtlara CeO₂ ve KNT katılmasının yoğunluk, viskozite, setan sayısı ve ısı değerinde artış sağlarken alevlenme noktası sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir [76, 77].

3.3. Nano materyallerin dizel-biyodizel karışımlarının özelliklerine etkileri

Dizel-palmiye yağı biyodizel karışımlarına nano biyo-polimer parçacıkları katılmasının yoğunluk ve viskozitede düşüş sağlarken ısı değeri artırdığı ancak alevlenme sıcaklığı üzerinde etkisinin olmadığı bildirilmiştir [79]. Farklı türden biyodizel-dizel karışımlarına Al₂O₃ katılmasının yoğunluk, viskozite, alevlenme sıcaklığı ve ısı değerinde artış sağladığı belirlenmiş [82, 83, 84, 85] olmakla birlikte ısı değeri düşürdüğü yönünde bulgularda vardır [86]. Dizel-biyodizel karışımlarına CuO katılmasının ısı değer dışındaki yakıt özelliklerinde düşüş sağladığı bildirilmiştir [90, 91]. Farklı türden biyodizel-dizel karışımlarına ZnO katılmasının tüm yakıt özelliklerinde artış sağladığını bildiren çalışmalar [92, 94, 95] olmasına rağmen yoğunluk ve tutuma sıcaklığını azalttığı yönünde bulgular da vardır [92]. Dizel-biyodizel karışımlarına Fe₃O₄ katılmasının yoğunluk ve viskozitede artış ısı değeri de ise düşüş sağladığı bildirilmiştir [96]. Farklı türden biyodizel-dizel karışımlarına MnO₂ ve NiO katkısının viskozite ve alevlenme sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir [97]. Dizel-biyodizel karışımlarına CeO₂ katılmasının yoğunluk ve tutuşma sıcaklığını düşürdüğü yönünde çalışma sonuçları [100, 101] olmakla birlikte tüm yakıt özelliklerinde artış sağladığını bildiren çalışmalar [103, 104] da vardır. Farklı oranlarda biyodizel içeren yakıt karışımlarına Ce-Zr-O₂ katılmasının yoğunluk, viskozite ve alevlenme sıcaklığını artırdığı bildirilmiştir [105]. Dizel-biyodizel karışımlarına TiO₂ katılmasının bazı yakıt özelliklerinde artış sağlarken bazılarında ise düşüş sağladığı bildirilmiştir [106, 107]. Dizel-biyodizel karışımına CeO₂ ile birlikte ÇTKNT katılmasının setan sayısını düşürürken tutuşma sıcaklığında artış sağladığı belirlenmiştir [110]. Etanol içeren dizel-biyodizel karışımlarına n-Al ve Al₂O₃ katılması yoğunluk, viskozite ve ısı değerinde azalmaya neden olduğu [112, 113], n-Al katkısının tutuşma sıcaklığını [112] ve Al₂O₃ katkısının ise setan sayısını artırdığı [113] belirlenmiştir.

4. Nano materyal içerikli katkıların performans karakteristiklerine etkileri

Nano materyal içerikli katkıların motor performansına etkilerine yönelik sayısal değerler Tablo 2’de verilmiştir. Dizel yakıtına katılan n–Al’nin yanma sonunda oluşan suyun oksijeni ile reaksiyona girerek hidrojenin serbest kalmasını sağlayıp yanma esnasında daha fazla enerji açığa çıkması sonucunda efektif verimi artırıp özgül yakıt tüketimini düşürdüğü belirtilmiştir. Ayrıca, n–Al’nin tutuşma gecikmesi süresini kısaltması, ısıl değerinin yüksek olması ve katalizör etkisi sayesinde yanma verimini artırarak efektif verimin artmasına dolayısıyla özgül yakıt tüketiminin azalmasına katkı sağladığı bildirilmiştir. Diğer taraftan, n–Al’nin oluşturduğu mikro patlamaların silindir basınç ve sıcaklığını artırmasıyla tam yanma oluşumu sayesinde efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş olduğu bildirilmiştir [14–16]. Dizel yakıtına katılan n–Ag’nin yakıt demeti nüfuz derinliğini artırıp yakıtla havanın daha iyi karışmasını sağladığı ve tutuşma gecikmesi süresini kısaltıp yanma hızını artırdığı böylece efektif güçte artış, özgül yakıt tüketiminde düşüş sağladığı belirtilmiştir [17]. Mehta *vd* [20] dizel yakıtına n–Fe, n–Al ve n–B katılmasının tutuşma gecikmesi süresini kısaltması ve ısıl değeri artırması sonucunda yanmayı iyileştirerek özgül yakıt tüketiminde düşüş, efektif verimde ise artış sağladığını bildirmişlerdir. Dizel yakıtına katılan Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 ’nin setan sayısı ve ısıl değer gibi yakıt özelliklerini olumlu yönde etkilemesi ve tutuşma gecikmesi süresini kısaltmasının yanma verimi artırıp özgül yakıt tüketiminde düşüş, efektif verimde ise artış sağladığı bildirilmektedir. Ayrıca, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 katkısının yakıt demeti nüfuz derinliğini artırarak yanma verimini artırdığı ve yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde artan kimyasal aktivitesinin de yanma veriminin artışına katkı sağladığı belirtilmiştir. Diğer taraftan, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 ’nin yapısında bulunan oksijenin yanmaya olumlu katkı yaptığı da belirtilmektedir. Ancak, nano materyallerin yüksek viskozitesinin püskürtme ve dolayısıyla yanma karakteristiklerini olumsuz yönde etkileyerek özgül yakıt tüketimini artırdığı da tespit edilmiştir [25–29]. Dizel yakıtına katılan Al_2O_3 ’nin yakıtın buharlaşma süresini kısaltması ile tutuşma gecikmesi süresinin kısaldığı bunun sonucunda yanma veriminin artmasıyla efektif verimin arttığı bildirilmektedir. Al_2O_3 ’nin oluşturduğu mikro patlamaların ikincil bir atomizasyon sağlamasıyla efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş olduğu bildirilmiştir. Al_2O_3 ’nin yakıtın ısıl değerinin artırması ve katalizör etkisi sayesinde yanma verimini artırarak efektif verimin artmasına ve özgül yakıt tüketiminin azalmasına katkı sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca, Al_2O_3 ’nin yanma odasında su buharıyla reaksiyona girmesi sonucu hidrojenin serbest kalmasıyla yanma esnasında daha fazla enerji açığa çıktığı buna bağlı olarak efektif verimin arttığı ifade edilmektedir. Diğer taraftan, Al_2O_3 ’nin yanma odasındaki karbon birikintilerini yakması sonucunda yanma verimini artırdığı ve özgül yakıt tüketimini azalttığı belirtilmektedir. Al_2O_3 ’nin yapısında bulunan oksijenin yanmaya olumlu katkı yaptığı belirtilmektedir. Ancak, Al_2O_3 ’nin yüksek viskozitesinin püskürtme ve dolayısıyla yanma karakteristiklerini olumsuz yönde etkileyip özgül yakıt tüketimini artırdığı yönünde yorumlar da mevcuttur [21–23, 30]. George *vd* [31] dizel yakıtına katılan Al_2O_3 ve Co_3O_4 ’nin yanma karakteristiklerini iyileştirerek yakıtın daha iyi yakılması sonucu efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığını bildirmişlerdir. Dizel yakıtına katılan CuO’in yapısında bulunan oksijen sayesinde yakıtın oksidasyon oranını artırması, setan sayısı ve ısıl değer gibi yakıt özelliklerini iyileştirmesi ve tutuşma gecikmesi süresini azaltması sonucunda efektif güçte ve efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığı belirtilmektedir [30–34]. Dizel yakıtına katılan MnO’in katalizör etkisi ve tutuşma gecikmesi süresini kısaltması sonucunda efektif

verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığı tespit edilmiştir [34, 35]. Dizel yakıtına katılan MgO'in katalizör etkisi sayesinde yanmayı iyileştirerek özgül yakıt tüketiminde azalma sağladığı bildirilmiştir [34, 35]. Selvaganapthy vd [24] dizel yakıtına katılan ZnO'in yanma sırasında açığa çıkan ısı miktarını artırarak efektif verimi de artırdığını belirlemişlerdir. Dizel yakıtına katılan CeO₂'in sağladığı ekstra oksijen ve katalizör etkisi sayesinde yanma verimi artırarak efektif verimde iyileşme sağladığı belirlenmiştir [37]. CeO₂'in yanmayı iyileştirmesi sonucunda özgül yakıt tüketiminin azaldığı ve efektif verimi artırdığı [39, 40, 42, 44, 45], bunun yanında yakıtın ısıl değerini düşürmesi nedeniyle efektif verimi azalttığı [41, 43] yönünde farklı bulgular da bulunmaktadır. Fangsuwannarak vd [46] dizel yakıtına TiO₂ katılmasının efektif güç ve momentte artış özgül yakıt tüketiminde ise azalma sağladığını bildirmişlerdir. Aalam vd [47] dizel yakıtına katılan ÇTKNT'in yakıtın fiziksel özelliklerini iyileştirmesi sonucunda püskürtülen yakıtın daha iyi atomize olmasını ve yanma odasında yakıtın havayla daha iyi karışmasını sağlayarak yanma verimini artırıp efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş elde edildiğini bildirmişlerdir.

Tablo 2. Nanomateryal içerikli katkıların performans karakteristiklerine etkileri.

Ana yakıt+katkı	Efektif güç (%değişim)	Moment (%değişim)	Efektif verim (%değişim)	Özgül yakıt tüketimi (%değişim)	Kaynak
D+30-50 cc/L n-Al	-	-	-	↓	[14]
D+25-75 ppm n-Al	-	-	↑	↓	[15]
D+%0,5 n-Al	-	-	↑ 9	↓ 7	[16]
D+10-40 ppm n-Ag	↑ 1,1-7,3	-	-	↓ 1-2	[17]
D+ n-Fe, n-Al, n-B	-	-	↑ 2-9	↑ 7	[20]
D+%0,4-0,8 Fe ₃ O ₄	-	-	↑ 3,3-12,2	↓ 3,2-10,9	[25]
D+%0,4-0,8 Fe ₃ O ₄	-	-	-	↓ 34	[26]
D+150-300 mg/L Fe ₃ O ₄	-	-	↑ 23-36	↓ 26	[27]
D+%4-12 Fe ₃ O ₄	-	-	↑ 6,2-21,4	↓ 6,1-18,2	[28]
D+25-50 ppm Fe ₂ O ₃ ve Fe ₃ O ₄	-	-	↑ 2	↓ 9	[29]
D+1-1,5 g/L Al ₂ O ₃	-	-	↑ 2,3-6,2	-	[21]
D+25-50 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 3-6	↓ 4-7	[22]
D+250-1000 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 6	-	[23]
D+25-100 ppm Al ₂ O ₃	↑ 3,3	↑ 3,3	-	↓ 1,2	[30]
D+50 ppm Al ₂ O ₃ ve Co ₃ O ₄	-	-	↑	↓	[31]
D+50 ppm CuO	↑ 1	↑ 1	-	↓ 0,5	[30]
D+200 mg/L CuO	-	-	↓	-	[34]
D+200 mg/L MnO	-	-	↑ 4	-	[34]
D+8-16µmol/L MnO	↑	↑	-	↓ 2,2-4,2	[35]
D+8-16µmol/L MgO	-	-	-	↓ 1-2	[35]
D+250-500 ppm ZnO	-	-	↑ 1-1,5	-	[24]
D+ 50 cc/L CeO ₂	-	-	↑ 6	-	[37]
D+ 50 cc/L CeO ₂	-	-	-	↓ 6,3	[39]
D+0,05-5 mL/L CeO ₂	-	-	-	↓ 11,3	[40]
D+25 ppm CeO ₂	-	-	↓	-	[41]
D+25-50 ppm CeO ₂	-	-	↑ 2,4-5,3	↓ 9	[42]
D+10-40 ppm CeO ₂	-	-	-	↓	[43]
D+25-50 ppm CeO ₂	-	-	↑ 6	-	[44]
D+50 cc/L CeO ₂	-	-	↑ 5,8	↓ 6,3	[45]
D+%0,2 TiO ₂	↑	↑ 1-2,3	-	↓ 13,6	[46]
D+25-50 ppm ÇTKNT	-	-	↑ 2,5	↓ 0,3-0,5	[47]
DW15S2+25-100 ppm n-Al	-	-	↑ 1,7-3,7	↓ 3	[48]
DW1+%0,1 n-Al	-	-	↑ 16	↓ 21	[49]
DW1+%0,1 n-Si	-	-	↑ 14	↓ 37	[49]
DW15S2+50-150 ppm ÇTKNT	-	-	↑ 0,3-1,9	↓ 10	[50]
DW20S2+50-150 ppm ÇTKNT	-	-	↑ 0,9-1,6	↓ 9,7	[51]
DW5+%3 Flyash	-	-	↑ 0,3-2,4	↑ 2,9-4,6	[52]
DE10+10-20 g/L CeO ₂	-	-	↓	↓ 1,2-1,4	[54]
DE15+50-75 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 7	↓ 11,1	[55]
DE15+50-75 ppm Fe ₃ O ₄	-	-	↑	↓	[55]
JBD+50 ppm n-Al	-	-	↑ 3	↓ 13,5	[56]

Tablo 2. (Devamı).

JBD+100 mg/L n-Al-Mg	-	-	↑ 0,6	↓ 3	[57]
HBD+50 ppm n-Ag	-	-	↑	-	[58]
HBD+25-50 ppm n-Ag	-	-	↑	-	[59]
HBD+50 ppm n-G	-	-	↑	-	[58]
HBD+25-50 ppm n-G	-	-	↑ 0,2-5,8	-	[60]
PAMBD+4-16 µmol/L n-Mn	-	↑ 3,5-6	↑ 5	↓ 5,5	[61]
JBD+30 ppm/L Al ₂ O ₃	-	-	↑ 1,7	↓ 5,3	[62]
NBD+100-300ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 2,2-4,2	↓	[63]
ATBD+5-50 µmol/L FeCl ₃	-	-	↑ 3,1	↓ 18,4	[64]
JBD+10-600 ppm Fe ₂ O ₃ ve Co ₃ O ₄	-	-	↑ 0,5	↓ 3,6	[65]
MBD+% 1 Fe ₃ O ₄	-	-	↑ 5,1	↓ 4,7	[66]
JBD+100 mg/L Co ₃ O ₄	-	-	↑ 0,4	↓ 2	[57]
CALBD+150 mg/L Co ₃ O ₄	-	-	↑ 7	↓ 4	[67]
CALBD+150 mg/L TiO ₂	-	-	↑ 5	↓ 2	[67]
PONBD+ Rh ₂ O ₃	-	-	↑ 1	↓ 3	[68]
SBBD+25 ppm/L CeO ₂	-	-	↓	-	[41]
JBD+30 ppm/L CeO ₂	-	-	↑ 1,6	↓ 4,7	[62]
JBD+20-80ppm CeO ₂	-	-	↑ 1,5	-	[69]
JBD+25-50 ppm KNT	-	-	↑ 2,2-4	↓ 10,8-16,2	[56]
NBD+100-300 ppm KNT	-	-	↑ 2,1-4,2	↓	[71]
AYBD+100ppm KNT	-	-	↑ 19,9	↓ 25	[72]
HBD+50 ppm ÇTKNT	-	-	↑	-	[58]
HBD+25-50 ppm ÇTKNT	-	-	↑ 2	-	[73]
JBDW15S2+25-100 ppm n-Al	-	-	↑ 1,6-3,9	↓ 8,3-13,9	[74]
KABDW15S2+50 ppm CeO ₂	-	-	↑	↓	[75]
LOBDW5S2+30 ppm CeO ₂	-	-	↑	↓	[76]
JBDW5S2+25-100 ppm KNT	-	-	↑ 1,6-2,1	↓ 9-13	[77]
DSBD10+% 1,5 n-Cu	-	-	↑ 1	-	[12]
DATBD20+25-75 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑	↓	[80]
DPLBD20+30 mg/L Al ₂ O ₃	-	-	↑	-	[81]
DZJBD25+25-50 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 2,5	↓ 6	[82]
DUCBD20+50-100 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑	↓	[83]
DDBDX+100 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 22	↓ 17	[86]
DJBD20+50-150 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑	↓	[87]
DMBD20+40-80 ppm Al ₂ O ₃	-	-	↑ 0,8-1	↓ 5,1-7,7	[88]
DMBD20+40-80 ppm Fe ₃ O ₄	-	-	↑ 0,5-0,6	↓ 2,6	[88]
DKEBD20+40-120 ppm CuO	-	-	↑ 3-4	↓	[89]
DMBD20+50 ppm CuO	-	-	↑ 2,2	↓	[90]
DMBD20+50 ppm CuO	-	-	↑	-	[91]
DMBD20+50 ppm MgO	-	-	↑	-	[91]
DVBD20+50-100 ppm ZnO	-	-	↑	↓	[92]
DUCBD20+50-100 ppm ZnO	-	-	↑	↓	[93]
DANBD20+50-100 ppm ZnO	-	-	↑ 2,8	↓ 3,8	[94]
DKABD20+50-100 ppm ZnO	-	-	↑	↓	[95]
DTBD60+8-12 µmol/L MnO ₂	-	-	-	↓	[97]
DTBD60+8-12 µmol/L NiO	-	-	-	↓	[97]
DPONBDX+Rh ₂ O ₃	-	-	↑	↓ 3	[98]
DPALBDX+3 mg/L CeO ₂	-	-	↓	↑	[99]
DPIRBD20+50-100 ppm CeO ₂	-	-	↑	↓	[100]
DPAMBDX+0,04-0,08 g/L CeO ₂	-	-	↑	↓	[101]
DUCBD20+50-100 ppm CeO ₂	-	-	↑	↓	[103]
DNBD20+50 ppm CeO ₂	-	-	↑ 2,8	↑	[104]
DJBDX+2,5-15 ppm Ce-Zr-O ₂	-	-	↑ 8,7-15,3	-	[105]
DPONBD20+100 ppm TiO ₂	-	-	↑ 2,1	↓ 5,7	[106]
DPALBDX+% 0,1-0,2 TiO ₂	↑ 1,6-2,4	↑	-	↓	[107]
DNBD20+250-500 ppm TiO ₂	-	-	↑ 8,9-9,6	↓ 3,4-5,5	[108]
DATBDX+30-90 ppm CeO ₂ ve ÇTKNT	↑ 0,6-7,8	↑ 1,2-4,9	-	↓ 0,3-4,5	[109]
DATBD20+30 ppm ÇTKNT	↑ 17	↑ 18	-	↓	[111]
DPAMBD10E4S1+100 mg/L n-Al	-	-	↑	↓	[112]
DSBD10E4S1+100 mg/L Al ₂ O ₃	-	-	↑	↓	[113]
DBD10E20+25-100 ppm CeO ₂ ve KNT	-	-	↑ 1,9	↓ 7,7	[114]

%15 su içeren dizel emülsiyon yakıtına katılan n-Al'nin meydana getirdiği mikro patlamalar sonucu oluşan ikincil atomizasyon ve yüksek alan/hacim oranı sayesinde

yakıtın daha verimli yanmasıyla efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş olduğunu belirlenmiştir [48]. %1 su içeren dizel emülsiyon yakıtına katılan n-Al ve n-Silikon'un su ile reaksiyona girmesi sonucu serbest kalan hidrojenin yanma sırasında açığa çıkan enerjiyi artırarak özgül yakıt tüketiminin azalmasını ve efektif verimin artmasını sağladığı belirtilmektedir. Ayrıca, n-Al ve n-Silikon'un su ile reaksiyonunun egzotermik bir reaksiyon olması sebebiyle yanma odasında fazladan ısı oluşumu sayesinde performans parametrelerinin iyileşmesine katkı sağladığı da ifade edilmiştir [49]. %15 ve 20 su içeren dizel emülsiyon yakıtlarına katılan ÇTKNT katkısının yüksek buharlaşma oranı sayesinde tutuşma gecikmesi süresini kısaltarak daha fazla miktarda yakıtın yakılabilmesini ve bunun sonucunda efektif verimin artmasına ve özgül yakıt tüketiminin azalmasına katkı sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca, nano materyal maddelerin yüksek alan/hacim oranı sayesinde yanma sırasında daha fazla kimyasal aktivite gösterip yanma verimini artırarak motor performansını ve yakıt tüketimini iyileştirdiği ifade edilmiştir [50, 51]. %5 ve 10 su içeren dizel emülsiyon yakıtlarına katılan Flyash katkısının özgül yakıt tüketimini az miktarda artırdığı, efektif verimi ise az miktarda düşürdüğü bildirilmiştir [52]. %10 etanol içeren dizel karışım yakıtına katılan CeO_2 katkısının yapısında bulunan oksijen sayesinde yanmayı iyileştirerek efektif verimi artırdığını ancak etanolün ısı değeri düşürmesi sonucunda özgül yakıt tüketiminin arttığı belirtilmiştir [54]. %15 etanol içeren dizel karışım yakıtına katılan Al_2O_3 ve Fe_3O_4 katkılarının efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde düşüş sağladığı tespit edilmiştir [55]. Farklı türden biyodizel yakıtlara katılan n-Al, n-Mg, n-Mn, n-Ag ve n-G katkılarının genel olarak efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığı bildirilmiştir [56–61]. Farklı türden biyodizel yakıtlara katılan Al_2O_3 'in yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde püskürtme sırasında yakıtın atomizasyonunu iyileştirip yakıtın hava ile daha iyi karışmasını ve tutuşma gecikmesi süresinin kısalmasını sağlayarak yanma verimini artırdığı bunun sonucunda efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş meydana geldiği belirtilmiştir [62, 63]. Atık yağ biyodizel yakıtına katılan FeCl_3 'ün katalizör etkisi sayesinde yanma verimini artırarak efektif verimde ve özgül yakıt tüketiminde iyileşme sağladığı tespit edilmiştir [64]. Jatropha yağı biyodizel yakıtına katılan Fe_2O_3 ve Co_3O_4 'in efektif verimde ve özgül yakıt tüketiminde iyileşme sağladığı belirlenmiştir [65]. Mustard yağı biyodizel yakıtına katılan Fe_3O_4 'in yanma sırasında daha fazla ısı açığa çıkmasını sağlayarak ısı yayılım oranını artırdığı ve yapısında bulunan oksijen sayesinde yanmayı iyileştirerek efektif verimde ve özgül yakıt tüketiminde iyileşme sağladığı bildirilmiştir [66]. Farklı türden biyodizel yakıtlara katılan Co_3O_4 'in katalizör etkisi ve yapısında oksijen bulunması sayesinde daha fazla yakıtın yanmasını sağlayarak efektif verimde ve özgül yakıt tüketiminde iyileşme sağladığı bildirilmiştir [57, 67]. Benzer şekilde, Calophyllum yağı biyodizel yakıtına katılan TiO_2 'in de efektif verimde ve özgül yakıt tüketiminde iyileşme sağladığı belirlenmiştir [67]. Pongamia yağı biyodizel yakıtına katılan Rh_2O_3 'in yüksek buharlaşma oranı sayesinde erken buharlaşarak tutuşma gecikmesi süresini kısalttığı ve yüksek kimyasal aktivitesi sayesinde yanma verimini artırarak efektif verimin artmasını, özgül yakıt tüketiminin ise azalmasını sağladığı belirlenmiştir [68]. Farklı türden biyodizel yakıtlara katılan CeO_2 'in efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığını bildiren çalışmaların [62, 69] yanı sıra CeO_2 'in efektif verimde düşüşe neden olduğunu bildiren çalışmalar [41] da vardır. Farklı türden biyodizel yakıtlarına katılan KNT ve ÇTKNT katkılarının yanmayı iyileştirici özellikleri sayesinde yakıtın daha fazla yakılabildiği ve bunun sonucunda efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş elde edildiği bildirilmektedir [56, 58, 71–73]. %15 su içeren Jatropha yağı biyodizel emülsiyon yakıtına katılan n-Al parçacıklarının meydana getirdiği mikro patlamaların ikincil bir atomizasyon oluşturup

yanma verimini artırarak efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığı belirtilmektedir [74]. %15 su içeren kanola yağı biyodizel emülsiyon yakıtına katılan CeO_2 'in yapısında bulunan oksijen sayesinde püskürtülen yakıtın daha fazla yakılmasını sağlayarak efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığı tespit edilmiştir [75]. %5 su içeren limon otu yağı biyodizel emülsiyon yakıtına katılan CeO_2 'in yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde daha hızlı buharlaşması ile tutuşma gecikmesi süresini kısaltmasının ve CeO_2 'in yanma ürünleri içindeki suyun oksijeni ile reaksiyona girerek hidrojeni serbest bırakmasının efektif verimin ve özgül yakıt tüketiminin iyileşmesini sağladığı bildirilmektedir [76]. %5 su içeren Jatropha yağı biyodizel emülsiyon yakıtına katılan KNT'in meydana getirdiği mikro patlamaların ikincil bir atomizasyon oluşturup yanma hızını artırarak efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise azalma sağladığı tespit edilmiştir [77]. %10 soya yağı biyodizel-dizel yakıt karışımına katılan n-Cu parçacıklarının yüksek kimyasal aktivitesi sayesinde yanmayı iyileştirerek efektif verimde artış sağladığı bildirilmiştir [12]. Farklı tür ve oranlarda biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan Al_2O_3 'in efektif verimde farklı oranlarda artış ve özgül yakıt tüketiminde düşüş sağladığı birçok çalışmada tespit edilmiştir [80-83, 86-88]. Benzer şekilde, %20 Mahua yağı biyodizel-dizel yakıt karışımına katılan Fe_3O_4 'in yakıt ve yanma özelliklerini iyileştirip tutuşma gecikmesi süresini kısaltarak özgül yakıt tüketiminde azalma, efektif verimde ise artış sağladığı belirtilmiştir [88]. Farklı tür ve oranlarda biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan CuO 'in katalizör etkisi ve iyileşen püskürtme karakteristikleri sayesinde efektif verimde artış ve özgül yakıt tüketiminde düşüş sağladığı birçok çalışmada tespit edilmiştir [89-91]. Benzer şekilde, %20 Mahua yağı biyodizel-dizel yakıt karışımına katılan MgO 'in yakıt ve yanma özelliklerini iyileştirerek özgül yakıt tüketiminde azalma, efektif verimde ise artış sağladığı bildirilmiştir [91]. Farklı tür ve oranlarda biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan ZnO 'in iyileşen yakıt özellikleri ve kısalan tutuşma gecikmesi süresi sayesinde daha verimli bir yanma sonucunda efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde düşüş sağladığı birçok çalışmada tespit edilmiştir [92-95]. %60 Tall yağı biyodizel-dizel yakıt karışımına katılan MnO_2 ve NiO 'in özgül yakıt tüketiminde azalma sağladığı bildirilmiştir [97]. %10-30 Pongamia yağı biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan Rh_2O_3 'in katalizör etkisi sayesinde yakılabilen yakıt miktarını artırarak özgül yakıt tüketiminde azalma, efektif verimde artış sağladığı bildirilmiştir [98]. Farklı tür ve oranlarda biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan CeO_2 'in efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde düşüş sağladığı birçok çalışmada belirtmekle [100, 101, 103, 104] birlikte CeO_2 katkısının efektif verim ve özgül yakıt tüketimini olumsuz yönde etkilediğini bildiren çalışmalar da vardır [99]. %5-15 Jatropha biyodizel-dizel yakıt karışımına katılan Ce-Zr- O_2 'in yapısında oksijen bulunması ve katalizör etkisi sayesinde tam yanma sağlayıp efektif verimi artırdığı bildirilmiştir [105]. Farklı tür ve oranlarda biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan TiO_2 'in efektif güçte, momentte ve efektif verimde artış, özgül yakıt tüketiminde ise düşüş sağladığı birçok çalışmada belirtilmiştir [106-108]. %5-20 atık yağ biyodizel-dizel yakıt karışımlarına katılan CeO_2 ve ÇTKNT'in tam yanma gerçekleşmesini sağlayarak efektif güç, moment, efektif verim ve özgül yakıt tüketimi gibi performans parametrelerinde iyileşme sağladığı belirtilmiştir [109]. Benzer şekilde, %20 atık yağ biyodizel-dizel yakıt karışımına katılan ÇTKNT'in de efektif güç ve döndürme momentinde artış, özgül yakıt tüketiminde ise azalma sağladığı belirtilmiştir [111]. Dizel, farklı türden biyodizel ve etanol yakıt karışımlarına katılan n-Al, Al_2O_3 , CeO_2 ve KNT gibi farklı nanomateryal içerikli katkıların efektif verimde artış ve özgül yakıt tüketiminde azalma sağladığı farklı çalışmalarda bildirilmiştir [112-114].

5. Sonuçlar ve öneriler

Bu çalışma, dizel, biyodizel, su içeren emülsiyon yakıtları ve çeşitli yakıt karışımları gibi dizel motor yakıtlarında nano materyal içerikli katkıların kullanımı üzerine yapılmış çeşitli çalışmaların sonuçlarından derlenmiştir. Yapılan bu derleme sonucunda çeşitli nano materyal içerikli katkıların dizel, biyodizel, emülsiyon yakıtları ve çeşitli yakıt karışımlarının özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılabilmesi görülmüştür. Elde edilen bulguların ışığında aşağıdaki sonuçlar özetlenebilir.

- Nano materyal içerikli katkıların alevlenme noktası sıcaklığını artırarak yakıtın depolanması ve nakledilmesi hususunda avantaj oluşturabileceği söylenebilir.
- Nano materyal içerikli katkıların akma ve bulutlanma noktası sıcaklıklarını düşürerek özellikle soğuk havalarda motorun ilk harekete geçişini kolaylaştıracağı söylenebilir.
- Nano materyal içerikli katkıların artırılmış yüzey alanı/hacim oranı, artırılmış radyasyon/kütle transfer özellikleri ve daha iyi tutuşma özellikleri sayesinde iyi bir katalizör olarak yanmanın iyileşmesine katkı sağlayacağı söylenebilir [115].
- Emülsiyon yakıtlara nano materyal içerikli katkıların katılmasının yanma sırasında mikro patlamalar meydana getirerek yanma odasında ikincil atomizasyon oluşturup yanma verimini dolayısıyla motor performansını artırdığı söylenebilir [116, 117].
- Genel olarak nano materyal içerikli katkıların setan sayısı ve ısıl değeri iyileştirmektedir. Bunun yanma verimini artırarak tam yanmanın gerçekleşmesine katkı sağlayacağı söylenebilir. Yoğunluk, viskozite ve alevlenme noktası sıcaklığı gibi özelliklerdeki artışların düşük seviyelerde olduğu söylenebilir [118].
- Nano materyal içerikli katkıların tutuşma gecikmesi süresini kısaltarak yanmanın daha erken başlamasına ve yanma hızının ve veriminin artmasına katkı sağladığı söylenebilir.
- Nano materyal içerikli katkıların efektif güç, moment, efektif verim ve özgül yakıt tüketimi performans parametrelerini genelde olumlu yönde etkilediği söylenebilir.
- Nano materyal içerikli katkıların yakıt sistemi elemanlarına, motor elemanlarına ve egzoz gazı cihazlarına etkileri, ekonomiklik ve çevre etkileri açısından da değerlendirilmesi gerekir.

SEMBOL VE KISALTMALAR

Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
BD	: Biyodizel
BDEX	: % X etanol içeren biyodizel-etanol karışımı
BDWX	: % X su içeren biyodizel emülsiyon yakıtı
CaO	: Kalsiyum oksit
CeO ₂	: Seryum oksit
Ce–Zr–O ₂	: Seryum zirkonyum oksit
Co ₃ O ₄	: Kobalt oksit
ÇTKNT	: Çok Tabakalı Karbon Nano Tüpler
D	: Dizel yakıtı
DBDXEY	: % X biyodizel ve % Y etanol içeren dizel-biyodizel-etanol karışımı
DBDX	: % X biyodizel içeren dizel-biyodizel karışımı

DEX	: % X etanol içeren dizel-etanol karışımı
DWX	: % X su içeren dizel emülsiyon yakıtı
E	: Etanol
FeCl ₃	: Demir klorür
Fe ₂ O ₃	: Demir II oksit
Fe ₃ O ₄	: Demir III oksit
GO	: Grafit oksit
K	: Kerosin (havacılık yakıtı)
KNT	: Karbon Nano Tüpler
MgO	: Magnezyum oksit
MnO ₂	: Mangan dioksit
MnO	: Mangan oksit
n-Al	: Nano alüminyum
n-Al-Mg	: Nano alüminyum-magnezyum
n-B	: Nano bor
n-Ce	: Nano seryum
n-Fe	: Nano demir
n-G	: Nano grafit
n-Ag	: Nano gümüş
n-Mn	: Nano mangan
n-Pt	: Nano platin
n-Si	: Nano silikon
NiO	: Nikel oksit
Rh ₂ O ₃	: Rodyum oksit
TiO ₂	: Titanyum oksit
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit
ZnO	: Çinko oksit

Kaynaklar

- [1] Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R. ve Nedunchezian, N., Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines-a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13, 653-662, (2009).
- [2] Karabektas, M., Ergen, G. ve Hosoz, M., Effects of the blends containing low ratios of alternative fuels on the performance and emission characteristics of a diesel engine, **Fuel**, 112, 537-541, (2013).
- [3] Dhar, A., Kevin, R. ve Agarwal A.K., Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIC engine, **Fuel Processing Technology**, 97, 118-129, (2012).
- [4] Sharma, Y.C. ve Singh, B., Development of bio diesel from karanja, a tree found in rural India, **Fuel**, 87, 1740-1742, (2008).
- [5] Chen, K.S., Lin, Y.C., Hsieh, L.T., Lin, L.F. ve Wu, C.C., Saving energy and reducing pollution by use of emulsified palm-biodiesel blends with bio-solution additive, **Energy**, 35, 2043-2048, (2010).
- [6] Dantas, Neto A.A., Fernandes, M.R., Barros Neto, E.L., Castro Dantas, T.N. ve Moura, M.C.P.A., Alternative fuels composed by blends of non ionic surfactant with diesel and water: engine performance and emissions, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 28, 3, 521-531, (2011).

- [7] Fu, W.B., Hou, L.Y., Wang, L.P. ve Ma, F.H., A study on ignition characteristics of emulsified oil containing flammable fuel, **Fuel Processing Technology**, 80, 9-21, (2003).
- [8] Imdadul, H.K., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Zulkifli, N.W.M., Rashed, M.M., Rashedul, H.K., Monirul, I.M. ve Mosarof, M.H., A comprehensive review on the assessment of fuel additive effects on combustion behavior in CI engine fuelled with diesel biodiesel blends, **RSC Advances**, 5, 67541-67567, (2015).
- [9] Shaafi, T., Sairam, K., Gopinath, A., Kumaresan, G. ve Velraj, V., Effect of dispersion of various nano additives on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with diesel, biodiesel and blends-a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 49, 563-573, (2015).
- [10] Dreizin, E.L., Metal-based reactive nano materials, **Progress in Energy and Combustion Science**, 35, 141-167, (2009).
- [11] Senthilraja, S., Karthikeyan, M. ve Gangadevi, R., Nanofluid applications in future automobiles: comprehensive review of existing data, **Nano-MicroLetters**, 2, 4, 306-310, (2010).
- [12] Balamurugan, K., Tamilvanan, A., Anbarasu, M., Akil, M.S. ve Srihari, S., Nano-copper additive for reducing NO_x emission in soya bean biodiesel-fuelled CI engine, **Journal of Biofuels**, 4, 1, 1-8, (2013).
- [13] Sonawane, S., Patankar, K., Fogla, A., Puranik, B., Bhandarkar, U. ve Kumar, S.S., An experimental investigation of thermo-physical properties and heat transfer performance of Al₂O₃-Aviation turbine fuel nano fluids, **Applied Thermal Engineering**, 31, 2841-2849, (2011).
- [14] Kao, M.J., Ting, C.C., Lin, B.F. and Tsung, T.T., Aqueous aluminum nano fluid combustion in diesel fuel, **Journal of Testing and Evaluation**, 36, 2, 1-5, (2008).
- [15] Babu, K.R. ve Raja, R.B., Theoretical and experimental validation of performance and emission characteristics of nano additive blended diesel engine, **International Journal of Research in Aeronautical and Mechanical Engineering**, 3, 5, 18-31, (2015).
- [16] Mohan, N., Sharma, M., Singh, R.C. ve Pandey, R.K., Performance study of diesel engine using nanofuel, **International Journal of Advance Research and Innovation**, 3, 4, 665-668, (2015).
- [17] Saraee, H.S., Jafarmadar, S., Taghavifar, H. ve Ashrafi, S.J., Reduction of emissions and fuel consumption in a compression ignition engine using nanoparticles, **International Journal of Environmental Science and Technology**, 12, 2245-2252, (2015).
- [18] Jung, H., Kittelson, D.B. ve Zachariah, M.R., The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation, **Combustion and Flame**, 142, 276-288, (2005).
- [19] Okuda, T., Schauer, J.J., Olson, M.R., Shafer, M.M., Rutter, A.P., Walz, K.A. ve Morschauer, P.A., Effects of a platinum-cerium bimetallic fuel additive on the chemical composition of diesel engine exhaust particles, **Energy and Fuels**, 23, 4974-4980, (2009).
- [20] Mehta, R.N., Chakraborty, M. ve Parikh, P.A., Nano fuels: combustion, engine performance and emissions, **Fuel**, 120, 91-97, (2014).
- [21] Venkatesan, S.P., Influence of aluminum oxide nano particle additive on performance and exhaust emissions of diesel engine, **American-Eurasian Journal of Scientific Research**, 10, 2, 88-92, (2015).

- [22] Raj, N.M., Gajendiran, M., Pitchandi, K. ve Nallusamy, N., Investigation on aluminium oxide nano particles blended diesel fuel combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine, **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, **8**, 3, 246-257, (2016).
- [23] Venkatesan, S.P. ve Kadiresh, P.N., Effects of nano-sized metal oxide additive on performance and exhaust emissions of CI engine, **Applied Mechanics and Materials**, 766-767, 389-395, (2015).
- [24] Selvaganapthy, A., Sundar, A., Kumaragurubaran, B. ve Gopal, P., An experimental investigation to study the effects of various nano particles with diesel on DI diesel engine, **ARNP Journal of Science and Technology**, **3**, 1, 112-115, (2013).
- [25] Shafil, M.B., Daneshvar, F., Jahani, N. ve Mobini, K., Effect of ferro fluid on the performance and emission patterns of a four stroke diesel engine, **Advances in Mechanical Engineering**, ID529049, 5 pages, (2011).
- [26] Sarvestany, N.S., Farzad, A., Bajestan, E.E. ve Mir, M., Effects of magnetic nano fluid fuel combustion on the performance and emission characteristics, **Journal of Dispersion Science and Technology**, **35**, 1745-1750, (2013).
- [27] Mahendrarvarman, R., Sivakumar, D.B. ve Sivakumar, P., Experimental study on performance and emission characteristics of a direct injection compression ignition engine with Fe₃O₄ nanoparticles, **Advances in Natural and Applied Sciences**, **10**, 4, 139-144, (2016).
- [28] Ramachandran, S.B., Ferrofluid-diesel blend, **International Journal of Engineering and Applied Sciences**, **2**, 5, 92-94, (2015).
- [29] Aalam, C.S., Saravanan, C.G. ve Premanand, B., Influence of Iron (II, III) oxide nano-particles fuel additive on exhaust emissions and combustion characteristics of CRDI system assisted diesel engine, **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, **2**, 3, 23-28, (2015).
- [30] Gumus, S., Ozcan, H., Ozbey, M. ve Topaloglu, B., Aluminum oxide and copper oxide nanodiesel fuel properties and usage in a compression ignition engine, **Fuel**, **163**, 80-87, (2016).
- [31] George, R.O., Franc, S., James, S.J., John, M. ve Sebastian, G., An experimental analysis on synergetic effect of multiple nanoparticle blended diesel fuel on CI engine, **International Journal for Innovative Research in Science & Technology**, **1**, 12, 151-156, (2015).
- [32] Sungur, B., Topaloglu, B. ve Ozcan, H., Effects of nanoparticle additives to diesel on the combustion performance and emissions of a flame tube boiler, **Energy**, **113**, 44-51, (2016).
- [33] Ooi, J.B., Ismail, H.M., Swamy, V., Wang, X., Swain, A.K. ve Rajanren, J.R. Graphite oxide nanoparticles as diesel fuel additive for cleaner emission and lower fuel consumption, **Energy and Fuels**, **30**, 2, 1341-1353, (2016).
- [34] Lenin, M.A, Swaminathan, M.R. ve Kumaresan, G., Performance and emission characteristics of a DI diesel engine with a nano fuel additive, **Fuel**, **109**, 362-365, (2013).
- [35] Keskin, A., Guru, M. ve Altiparmak, D., Influence of metallic based fuel additives on performance and exhaust emissions of diesel engine, **Energy Conversion and Management**, **52**, 60-65, (2011).
- [36] Guru, M., Karakaya, U., Altiparmak, D. ve Alicilar, A., Improvement of diesel fuel properties by using additives, **Energy Conversion and Management**, **43**, 1021-1025, (2002).

- [37] Sajeevan, A.C. ve Sajith, V., Diesel engine emission reduction using catalytic nano-particles: an experimental investigation, **Journal of Engineering**, ID 589382, 9 pages, (2013).
- [38] Selvan, V.A.M., Anand, R.B. ve Udaykumar, M., Effect of cerium oxide nano particle addition in diesel and diesel-biodiesel-ethanol blends on the performance and emission characteristics of a CI engine, **ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences**, **4**, 7, 1-6, (2009).
- [39] Venkatesan, S.P., Kadiresh, P.N. ve Kumar, K.S. Experimental investigation of aqueous cerium oxide nano fluid blend in diesel engine, **Advanced Materials Research**, 938, 286-291, (2014).
- [40] Zhang, J., Nazarenko, Y., Zhang, L., Calderon, L., Lee, K., Garfunkel, E., Schwander, S., Tetley, T.D., Chung, K.F., Porter, A.E., Ryan, M., Kipen, H., Lioy, P.J. ve Mainelis, G., Impacts of a nanosized ceria additive on diesel engine emissions of particulate and gaseous pollutants, **Environmental Science and Technology**, **47**, 22, 13077-13085, (2013).
- [41] Narasiman, V., Jeyakumar, S. ve Mani, M., Experimental investigation of DI diesel engine performance with oxygenated additive and SOME biodiesel, **Bulletin of the JSME Journal of Thermal Science and Technology**, **10**, 1, 1-9, (2015).
- [42] Aalam, C.S. ve Alagappan, N., Cerium oxide nano particles as additive with diesel fuel on DI diesel engine, **International Journal of Innovative Research and Creative Technology**, **1**, 2, 215-219, (2015).
- [43] Samuel, N. ve Shefeek, M.K., Performance and emission characteristics of a CI engine with cerium oxide nanoparticles as additive to diesel, **International Journal of Science and Research**, **4**, 7, 672-676, (2015).
- [44] Thirumal, B.J., Gunasekaran, E.J., Loganathan ve Saravanan, C.G., Emission reduction from a diesel engine fueled by cerium oxide nano-additives using SCR with different metal oxides coated catalytic converter, **Journal of Engineering Science and Technology**, **10**, 11, 1404-1421, (2015).
- [45] Venkatesan, S.P. ve Kadiresh, P.N. Influence of an aqueous cerium oxide nanofluid fuel additive on performance and emission characteristics of a compression ignition engine, **International Journal of Ambient Energy**, **37**, 1, 64-67, (2016).
- [46] Fangsuwannarak, K. ve Triratanasirichai, K., Effect of metalloids compound and bio solution additives on biodiesel engine performance and exhaust emissions, **American Journal of Applied Sciences**, **10**, 10, 1201-1213, (2013).
- [47] Aalam, C.S., Saravanan, C.G. ve Kannan, M., Experimental investigation on CRDI system assisted diesel engine fueled by diesel with nanotube, **American Journal of Engineering and Applied Science**, **8**, 3, 380-389, (2015).
- [48] Basha, S.J. ve Anand, R.B., An experimental study in a CI engine using nano additives blended water-diesel emulsion fuel, **International Journal of Green Energy**, **8**, 3, 332-348, (2011).
- [49] Mehta, R.N., Chakraborty, M. ve Parikh, P.A., Impact of hydrogen generated by splitting water with nano-silicon and nano-aluminum on diesel engine performance, **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**, 8098-8105, (2014).
- [50] Singh, N. ve Bharj, R.S. Effect of CNT-emulsified fuel on performance, emission and combustion characteristics of four stroke diesel engine, **International Journal of Current Engineering and Technology**, **5**, 1, 477-485, (2015).

- [51] Singh, N. ve Bharj, R.S., Experimental investigation on the role of indigenous carbon nanotube emulsified fuel in a four-stroke diesel engine, **Journal of Mechanical Engineering Science**, **230**, 12, 2046-2059, (2016).
- [52] Chaudhari, S.M., Thakare, S.V., Sontakke, K.G. ve Khodke, R.R., Effect of metal based additives on a CI engine fuelled with diesel and water, **Journal of Emerging Technologies Innovative Research**, **1**, 7, 783-788, (2014).
- [53] Mehregan, M. ve Moghiman, M., Numerical investigation of effect of nano-aluminum addition on NO_x and CO pollutants emission in liquid fuels combustion, **International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, **2**, 1, 60-63, (2014).
- [54] Manikandan, R. ve Sethuraman, N., Experimental investigation of nano additive ceric oxide (CeO₂)-ethanol blend on single cylinder four stroke diesel engine, **International Journal of Recent Development in Engineering and Technology**, **3**, 2, 24-28, (2014).
- [55] Ganesh, P.R. ve Reddy, K.H. Experimental investigation of performance and emission characteristics on a diesel engine using aqueous aluminium oxide and iron oxide nanoparticles as additives, **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, **9**, 3, 1747-1751, (2016).
- [56] Basha, J.S. ve Anand, R.B. The influence of nano additive blended biodiesel fuel on the working characteristics of a diesel engine, **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, **35**, 257-264, (2013).
- [57] Ganesh, D. ve Gowrishankar, G., Effect of nano-fuel additive on emission reduction in a biodiesel fuelled CI engine, **IEEE**, ID 978-1-4244-8165-1/11, 3453-3459, (2011).
- [58] Banapurmath, N.R., Sankaran, R., Tumbal, A.V., Narasimhalu, T.N., Hunashyal, A.M. ve Ayachit, N.H., Experimental investigation on direct injection diesel engine fuelled with graphene, silver and multi walled carbon nano tubes biodiesel blended fuels, **International Journal of Automotive Engineering and Technologies**, **3**, 4, 129-138, (2014).
- [59] Banapurmath, N., Narasimhalu, T., Hunshyal, A., Sankaran, R., Rabinal, M.H., Ayachit, N. ve Kittur, R., Effect of silver nano-particle blended biodiesel and swirl on the performance of diesel engine combustion, **International Journal of Sustainable and Green Energy**, **3**, 6, 150-157, (2014).
- [60] Bhagwat, V.A., Navadagi, V. ve Dandavate, A., Experimental investigation of performance and emission characteristics of CI engine using graphene nanoparticles as an additive in biodiesel, **International Engineering Research Journal**, Special Issue 2, 4726-4732, (2015).
- [61] Çelik, M., Combustion, performance and exhaust emission characteristics of organic based manganese addition to cotton methyl ester, **Applied Thermal Engineering**, **108**, 1178-1189, 2016.
- [62] Arockiasamy, P. ve Anand, R.B. Performance, combustion and emission characteristics of a DI diesel engine fuelled with nano particle blended jatropha biodiesel, **Periodica Polytechnica Mechanical Engineering**, **59**, 2, 88-93, (2015).
- [63] Balaji, G. ve Cheralathan, M., Influence of alumina oxide nanoparticles on the performance and emissions in a methyl ester of neem oil fuelled DI diesel engine, **Thermal Science**, Online-First Issue, 1-14.
- [64] Kannan, G.R., Karvembu, R. ve Anand, R., Effect of metal based additive on performance emission and combustion characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel, **Applied Energy**, **88**, 3694-3703, (2011).

- [65] Amit ve Kumar, S., Impact on the performance of direct compression ignition engine by adding nano-particle in biodiesel, **Journal of Material Science and Mechanical Engineering**, 2, 7, 7-9, (2015).
- [66] Yuvarajan, D. ve Ramanan, M.V. Effect of magnetite ferrofluid on the performance and emissions characteristics of diesel engine using methyl esters of mustard oil, **Arabian Journal for Science and Engineering**, 41, 2023-2030, (2016).
- [67] Jeryraj Kumar, L., Anbarasu, G. ve Elangovan, T., Effects on nano additives on performance and emission characteristics of calophyllum inophyllum biodiesel, **International Journal of ChemTech Research**, 9, 4, 210-219, (2016).
- [68] Manibharathi, S., Annadurai, B. ve Chandraprakash, R., Experimental investigation of CI engine performance by nano additive in biofuel, **International Journal of Science, Engineering and Technology Research**, 3, 12, 3303-3307, (2014).
- [69] Sajith, V., Sobhan, C.B. ve Peterson, G.P. Experimental investigations on the effects of cerium oxide nano particles fuel additives on biodiesel, **Advances in Mechanical Engineering**, ID 581407, 6 pages, (2010).
- [70] Rajalingam, A., Jani, S.P., Kumar, A.S. ve Khan, A.A., The effect in neem oil biodiesel properties due to the blending of cerium oxide nanoparticles, **International Journal for Research in Applied Science Engineering, Technology**, 4, 2, 290-293, (2016).
- [71] Balaji, G. ve Cheralathan, M., Effect of CNT as additive with biodiesel on the performance and emission characteristics of a DI diesel engine, **International Journal of ChemTech Research**, 7, 3, 1230-1236, (2015).
- [72] Thulasi, G., Kandampalayam Ponnusamy, A., Rathanasamy, R., Palaniappan, S.K. ve Palanisamy, S.K. Reduction of harmful nitrogen oxide emission from low heat rejection diesel engine using carbon nanotubes, **Thermal Science**, 20, 4, 1181-1187, (2016).
- [73] Tewari, P., Doijode, E., Banapurmath, N.R. ve Yaliwal, V.S., Experimental investigations on a diesel engine fuelled with multiwalled carbon nanotubes blended biodiesel fuels, **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, 3, 3, 72-76, (2013).
- [74] Basha, J.S. ve Anand, R.B. Role of nano additive blended biodiesel emulsion fuel on the working characteristics of a diesel engine, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, 3, 1-17, (2011).
- [75] Anbarasu, A. ve Karthikeyan, A., Performance and emission characteristics of a diesel engine using cerium oxide nanoparticle blended biodiesel emulsion fuel, **ASCE Journal of Energy Engineering**, 1-7, (2015).
- [76] Annamalai, M., Dhinesh, B., Nanthagopal, K., SivaramaKrishnan, P., Lalvani, J.I.J.R., Parthasarathy, M. ve Annamalai, K., An assessment on performance, combustion and emission behavior of a diesel engine powered by ceria nanoparticle blended emulsified biofuel, **Energy Conversion and Management**, 123, 372-380, (2016).
- [77] Basha, J.S. ve Anand, R.B., Performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine using carbon nano tubes blended jatropa methyl ester emulsions, **Alexandria Engineering Journal**, 53, 259-273, (2014).
- [78] Venu, H. ve Madhavan, V., Effect of nano additives (titanium and zirconium oxides) and diethyl ether on biodiesel-ethanol fuelled CI engine, **Journal of Mechanical Science Technology**, 30, 5, 2361-2368, (2016).

- [79] Fangsuwannarak, K., Wanriko, P. ve Fangsuwannarak, T., Effect of bio-polymer additive on the fuel properties of palm biodiesel and on engine performance analysis and exhaust emission, **Energy Procedia**, 100, 227-236, (2016).
- [80] Kumar, V.N., Venkatesh, N.M. ve Alagumurthi, N., Influence of aluminum oxide Al₂O₃ nano particles blended with waste cooking oil in the performance, emission and combustion characteristics on a DI diesel engine, **Journal of Advanced Engineering Research**, 3, 1, 66-71, (2016).
- [81] Ramesh, D.K., Dhananjaya Kumar, J.L., Hemanth Kumar, S.G., Namith, V., Parashuram, B.J. ve Sharath, S., Study on effects of alumina nanoparticles as additive with poultry litter biodiesel on performance, combustion and emission characteristic of diesel engine, **Materials Today**, 338, 1-7, (2016).
- [82] Aalam, C.S., Saravanan, C.G. ve Kannan, M., Experimental investigations on a CRDI system assisted diesel engine fuelled with aluminium oxide nanoparticles blended biodiesel, **Alexandria Engineering Journal**, 54, 3, 351-358, (2015).
- [83] Karthikeyan, S., Elango, A., Silaimani, S.M. ve Prathima, A., Role of Al₂O₃ nano additive in GSO biodiesel on the working characteristics of a CI engine, **Indian Journal of Chemical Technology**, 21, 285-289, (2014).
- [84] Ghogare, P. ve Kale, N.W., Experimental investigation on single cylinder diesel engine fuelled with cotton seed biodiesel blends with nano additives, **International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques**, 17-22, (2016).
- [85] Ghogare, P. ve Kale, N.W., Experimental investigation on single cylinder diesel engine fuelled with soya bean biodiesel blends with nano additives, **International Journal of Pure and Applied Research in Engineering and Technology**, 4, 9, 247-257, (2016).
- [86] Sanjay, K.C., Shreyas, Pinto, V., Gafoor, S.S.A., Biju, T. ve Raju, K., Effect of alumina nanoparticles on the performance and emission characteristics of CI engine fuelled with lard oil methyl ester blends, **American Journal of Materials Science**, 6, 4A, 94-98, (2016).
- [87] Prakash, P.J., Reddy, S.S.K., Kesavulu, P. ve Suresh, A., Experimental investigation on rhombus grooved piston with jatropha biodiesel and Al₂O₃ nano fluid, **International Journal of Engineering Research in Mechanical and Civil Engineering**, 1, 6, 44-49, (2016).
- [88] Aalam, C.S. ve Saravanan, C.G. Performance enhancement of common-rail diesel engine using Al₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles blended biodiesel, **International Research Journal of Engineering and Technology**, 2, 5, 1400-1410, (2015).
- [89] Jayanthi, P. ve Srinivasa, R.M. Effects of nanoparticles additives on performance and emissions characteristics of a DI diesel engine fuelled with biodiesel, **International Journal of Advances in Engineering Technology**, 9, 6, 689-695, (2016).
- [90] Chandrasekaran, V., Arthanarisamy, M., Nachiappan, P., Dhanakotti, S. ve Moorthy, B., The role of nano additives for biodiesel and diesel blended transportation fuels, **Transportation Research Part D**, 46, 145-156, (2016).
- [91] Kumar, C.V., Murugesan, A., Rajasekaran, T. ve Panneerselvam, N., Experimental investigation on the effects of nano additives on Mahuca Indica methyl ester-diesel fuel blends in diesel engine, **Asian Journal of Research in Social Sciences and Humanities**, 7, 1, 120-130, (2017).

- [92] Karthikeyan, S., Elango, A. ve Prathima, A., Performance and emission study on zinc oxide nano particles addition with pomoplion stearin wax biodiesel of CI engine, **Journal of Scientific & Industrial Research**, 73, 187-190, (2014).
- [93] Karthikeyan, S., Elango, A. ve Prathima, A., An environmental effect of GSO methyl ester with ZnO additive fuelled marine engine, **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, 43, 4, 564-570, (2014).
- [94] Silambarasan, R. ve Senthil, R., Effects of nano additives on performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with Annona methyl ester, **Biofuels**, 1-7, (2016).
- [95] Karthikeyan, S., Elango, A. ve Prathima, A., Diesel engine performance and emission analysis using canola oil methyl ester with the nano sized zinc oxide particles, **Indian Journal of Engineering Material Sciences**, 21, 83-87, (2014).
- [96] Santhanamuthu, M., Chittibabu, S., Tamizharasan, T. ve Mani, T.P., Evaluation of CI engine performance fuelled by diesel-polanga oil blends doped with iron oxide nano particles, **International Journal of ChemTech Research**, 6, 2, 1299-1308, (2014).
- [97] Keskin, A., Guru, M. ve Altiparmak, D., Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: effects of the additives on fuel consumption and emissions, **Fuel**, 86, 1139-1143, (2007).
- [98] Manibharathi, S., Chandraprakash, R., Annadurai, B. ve Titus, R., Experimental investigation of CI engine performance and emission characteristics by effect of nano fuel additives in pongamia pinnata biodiesel, **International Journal for Scientific Research Development**, 3, 1, 1043-1047, (2015).
- [99] Ingle, S.S., Nandedkar, V.M. ve Joshi, K.G., Experimental investigation of palm biodiesel with nanomaterial as a fuel additive on performance and emission of diesel engine, **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, 5, 11, 19869-19879, (2016).
- [100] Karthikeyan, S., Elango, A. ve Prathima, A., The effect of cerium oxide additive on the performance and emission characteristics of a CI engine operated with rice bran biodiesel and its blends, **International Journal of Green Energy**, 13, 3, 267-273, (2016).
- [101] Ramarao, K., Rao, C.J. ve Sreeramulu, D., The experimental investigation on performance and emission characteristics of a single cylinder diesel engine using nano additives in diesel and biodiesel, **Indian Journal of Science and Technology**, 8, 29, 1-9, (2015).
- [102] Bafghi, A.A.T., Bakhoda, H. ve Chegeni, F.K., Effects of cerium oxide nanoparticle addition in diesel and diesel-biodiesel blends on the performance characteristics of a CI engine, **International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering**, 9, 8, 1507-1512, (2015).
- [103] Karthikeyan, S., Elango, A., Silaimani, S.M. ve Prathima, A., Performance, combustion end emission characteristic of a marine engine running on grape seed oil biodiesel with nano additive, **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, 43, 12, 2315–2319, (2014).
- [104] Sathiyamoorthi, R., Puviyarasan, M., Kumar, B.B. ve Joshua, D.B. Effect of CeO₂ nano additive on performance and emissions of diesel engine fuelled by neem oil-biodiesel, **International Journal of Chemical Sciences**, 14, 2, 473-484, (2016).

- [105] Sajith, V. ve Mohamed Jihad, P.M., Development of stable cerium zirconium mixed oxide nano particle additive for emission reduction in biodiesel blends, **Journal of Engineering and Technology**, 4, 2, 23-34, (2015).
- [106] D'Silva, R., Vinoothan, K., Binu, K.G., Thirumaleshwara, B. ve Raju, K., Effect of titanium dioxide and calcium carbonate nanoadditives on the performance and emission characteristics of CI engine, **Journal of Mechanical Engineering and Automation**, 6, 5A, 28-31, (2016).
- [107] Fangsuwannarak, K. ve Triratanasirichai, K., Improvements of palm biodiesel properties by using nano-TiO₂ additive, emissions and engine performance, **Romanian Review Precision Mechanics, Optics & Mechatronics**, 43, 111-118, (2013).
- [108] Prabhu, L., Kumar, S.S., Anderson, A. ve Rajan, K., Investigation on performance and emission analysis of TiO₂ nanoparticle as an additive for biodiesel blends, **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, Special Issue 7, 408-412, (2015).
- [109] Mirzajanzadeh, M., Tabatabaei, M., Ardjmand, M., Rashidi, A., Ghobadian, B., Barkhi, M. ve Pazouki, M., A novel soluble nano-catalysts in diesel-biodiesel fuel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions, **Fuel**, 139, 374-382, (2015).
- [110] Karthikeyan, S. ve Prathima, A., Emission analysis of the effect of doped nanoadditives on biofuel in a diesel engine, **Energy Sources Part A**, 38, 24, 3702-3708, (2016).
- [111] Ghafoori, M., Ghobadian, B., Najafi, G., Layeghi, M., Rashidi, A. ve Mamat, R., Effect of nano-particles on the performance and emission of a diesel engine using biodiesel-diesel blend, **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, 12, 3097-3108, (2015).
- [112] Madhukrishnaa, N., Sivakumar, D.B., Arulmozhi, M., Chandrasekar, M. ve Senthilkumar, T., Performance and emission analysis of cotton seed oil biodiesel with alumina nanoparticle additive, **International Journal of Research Science and Engineering**, 1-6, (2016).
- [113] Shaafi, T. ve Velraj, R., Influence of alumina nano particles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel soybean biodiesel blend fuel: combustion, engine performance and emissions, **Renewable Energy**, 80, 655-663, (2015).
- [114] Selvan, V.A.M., Anand, R.B. ve Udayakumar, M., Effect of cerium oxide nano particles and carbon nano tubes as fuel-borne additives in diesterol blends on the performance, combustion and emission characteristics of a variable compression ratio engine, **Fuel**, 130: 160-167, (2014).
- [115] Jose, M. and Anand, R.B., Studies on compression ignition engine to establish effects of injection pressure, compression ratio and nano additives-a review, **International Journal of Advances in Engineering Research**, 2, 4, 1-17, (2011).
- [116] Ghogardare, S.V. ve Hudgikar, S.R.K., Review on performance and emission characteristics of CI engine by using nanoparticles with blended biodiesel in diesel fuel, **International Engineering Research Journal**, 2, 6, 2120-2122, (2016).
- [117] Soni, G.S., Rathod, P.P. ve Goswami, J.J., Performance and emission characteristics of CI engine using diesel and biodiesel blends with nanoparticles as additive-A review study, **International Journal of Engineering Development and Research**, 3, 4, 879-884, (2015).

- [118] Khond, V.W. ve Kriplani, V.M., Effect of nano fluid additives on performances and emissions of emulsified diesel and biodiesel fueled stationary CI engine: A comprehensive review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 59, 1338-1348, (2016).

Termoplastik matrisli karbon elyaf takviyeli kompozit malzemelerin kaynaklanmasında indüksiyonla ısıtmanın etkileri

Öner Haşim OLGUN*, Uğur ÇAVDAR

Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Muradiye, Manisa
İzmir Demokrasi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir

Geliş Tarihi (Received Date): 07.11.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.08.2018

Özet

Termoplastik matrisli kompozitler, mekanik özelliklerinin yanında üretim maliyetleri ve çevresel nedenlerle gün geçtikçe daha çok tercih edilmektedir. Üretim sürecini kısaltarak tasarruf sağlamak üzere ısıtma prosesinin hızlandırılması amacıyla, indüksiyonla ısıtma yönteminin termoplastik matrisli kompozitler üzerindeki etkileri önemli bir araştırma konusu oluşturmaktadır. Bu çalışmada indüksiyonla ısıtma yöntemi ile termoplastik matrisli kompozit malzemenin geometrisine bağlı olarak istenilen bölgesini, karbon elyaf takviye elemanının ısıl iletkenlik özelliğini kullanarak mevcut teknolojilere göre daha hızlı şekilde yüksek sıcaklıklarda şekillendirilmesine yönelik değişken ve parametreler incelenecektir. Çalışmada öncelikle indüksiyonla ısıtma yöntemine ilişkin temel bilgiler verilmiş, daha sonra ısıtma prosesine etkileyen unsurlar ve esaslar ile son olarak yöntemdeki parametrelerin değiştirilmesi halinde malzeme üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Çalışmanın, indüksiyonla ısıtma yöntemi ile termoplastik matrisli kompozitlerin üretiminde daha düşük maliyetli proseslerin oluşturulmasına yönelik araştırmalara kaynak olacağı değerlendirilmektedir.

Anahtar kelimeler: İndüksiyonla ısıtma, termoplastik kompozit, indüksiyonla kaynak, indüksiyon kaynağı, termoplastik, termoplastik matris.

* Öner Haşim OLGUN, oner.h.olgun@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6940-3954>
Uğur ÇAVDAR, ugur.cavdar@idu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3434-6670>

Effects of induction heating in welding of carbon fiber reinforced thermoplastic composites

Abstract

Thermoplastic composites are increasingly preferred not only because of their mechanical features but also production costs and environmental reasons. In order to accelerate heating process for the purpose of economic use of resources by shortening production process, it is essential to study on the effects of the induction heating method on thermoplastic composites. In this study, basic information and components related to induction heating method are explained, then fundamentals and intrinsic structure affecting the heating process are examined and finally the effects of the changes in the parameters of the method on the material are indicated. We assess that this study might be a resource to the researches to create new low-cost production processes of thermoplastic composites.

Keywords: *Induction heating, thermoplastic composite, induction welding, thermoplastic, thermoplastic matrice.*

1. Giriş

İleri polimer matrisli kompozitler benzersiz özellikleriyle mühendislik çalışmalarında gün geçtikçe daha çok ilgi çekmektedir. Mekanik özelliklerinin yanında mali ve çevresel nedenlerle de termoplastikler termosetlere göre daha çok tercih edilmektedir. Maliyetleri azaltmak üzere ısıtma prosesinin hızlandırılması üretim sürecini kısaltarak önemli tasarruf sağlayacaktır. İndüksiyonla ısıtma elektrik ve manyetik özellikleri nedeniyle genellikle metallerle beraber anılsa da; son on yıldaki çalışmalarda bu ısıtma yönteminin polimer malzemeler ve kompozitler üzerindeki etkileri de incelenmeye başlamıştır [1-13].

Bu çalışmada indüksiyonla ısıtma yöntemi ile termoplastik matrisli kompozit malzemenin geometrisine bağlı olarak istenilen bölgesini, karbon elyaf takviye elemanının ısı iletkenlik özelliğini kullanarak mevcut teknolojilere göre daha hızlı şekilde yüksek sıcaklıklarda şekillendirilmesine yönelik değişken ve parametreler incelenecektir.

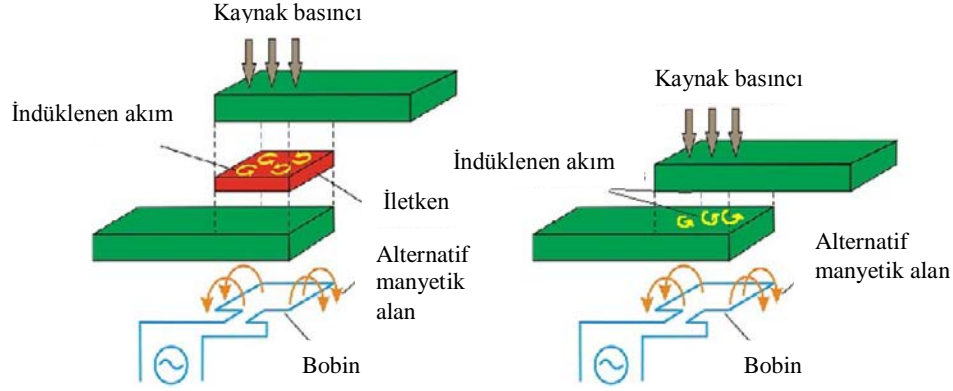
2. İndüksiyonla [ısıtarak üretim yöntemi] ısıtma yöntemi ve yöntemin değişkenleri

2.1. İndüksiyonla ısıtma prensipleri

Ferromanyetik ve iletken metallerin indüksiyonla ısıtılma olayı indüklenen burgaç akımı ve manyetik polarizasyon etkilerine dayanmaktadır. Manyetik gecikme ile üretilen ısı enerjisi burgaç akımı ile elde edilenden çok daha azdır. Bir malzeme sadece elektrik özelliklere sahipse, manyetik polarizasyon etkisi ile ısıtma gerçekleşmemektedir [1].

Alternatif voltaj iletken bir bobine uygulandığında alternatif bir akım üretilir. Sonuç olarak, bu alternatif akım zamana göre değişen manyetik bir alanı indükler. Manyetik

olarak duyarlı ve elektriksel olarak iletken bir malzeme bobinin alternatif manyetik alanına yaklaştırıldığında, burgaç akımları indüklenir. Burgaç akımının oluşması için kapalı döngü devrelerinin bulunması gerekir. Elyaf takviyeli termoplastiklerde kapalı döngü devreleri örgü veya çapraz katlı elyaf formlarıyla elde edilir. Burgaç akımı, malzemenin direnci ile karşılaşır ve enerji ısı formuna dönüşerek kaybedilir (Şekil 1) [14].



Şekil 1. İndüksiyonla ısıtmada burgaç akımlarının oluşumu [14].

2.1.1. Duyarlılık etkileri

Metallerden farklı olarak, polimerler tek başlarına indüksiyonla ısıtma için doğal potansiyel taşıyıcılar. Çünkü ne elektriksel olarak iletkenler ne de elektromanyetikler. Bu yüzden elektromanyetik alanın enerjisini ısıya dönüştürmek için elektromanyetik alana duyarlı takviyeler kullanılır. En çok kullanılan takviye malzemeleri, karbon elyaf kumaşlar ve metalik katkılardır. Bunların yapıları örgü şeklinde veya üniform dağılmış partiküller şeklindedir. Literatürde takviye malzemesinin matrisin içinde üniform dağılmış olarak bulunması (karbon elyaf gibi) ile takviye malzemesi yerine çeşitli iletken özellikleri olan metallerin kullanımına dair açıklamalar Ahmed ve ark.da [14] bulunmaktadır.

Burgaç akımı üretimi için (elektriksel olarak iletken elyaflarda) bir ön koşul kapalı elektriksel döngülerin formasyonudur. Bir kompozitte kapalı döngü elde etmek için elyaflar dalgasız kumaş formunda örülür. Bunun yanında, kısa elyaflar veya iletken partiküllere ait uygulamalar da mevcuttur, ancak hacim oranları sızıntı eşiği değerini geçebilmek için yeterince yüksek olmalıdır. Güçlü elektriksel özellikleri olan metal elyafların yanında, genellikle polimer kompozitlerin hafif yapısına daha uygun olan karbon elyaflar kullanılır.

Başlangıçtaki teorilerde, yalnız elyaf boyunca gerçekleşen direnç kayıpları (Elyaf kesişim noktalarındaki temasın ideal olduğu varsayımı altında) asıl ısınma mekanizması olarak değerlendirilmiştir [15]. Eğer temas ideal (tam) değilse kesişim noktası ısınması (çoğu durumda direnç kaybından daha güçlü) oluşmaktadır [16]. Günümüzde en gelişmiş görüşe göre, iletken elyaf kumaşlarda, hacimsel ısıya aynı anda neden olan üç mekanizma bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla; Joule kayıpları (elyaf boyunca), elyaf kesişim noktalarında dielektrik ısınma ve temas (kesişim noktalarında) direncidir. Yarlagadda ve ark. [16, 17] çalışmalarında çok küçük temas direnci değerleri haricinde, kesişim noktası

ısınmasının genellikle Joule kaybı aracılığıyla elyaf ısınmasına göre daha baskın olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak sıcaklık, basınç ve elyaf mimarisi gibi işlem parametrelerinin ısınma etkisine etki edebileceği de dikkate alınmalıdır.

Tabaka kalınlığı, tabaka sayısı, arayüz kalınlığının indüksiyonla ısıtma davranışı üzerine etkileri Fink ve ark. [18] tarafından araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre; arayüz kalınlığının artması halinde erişilen sıcaklıklarda azalma gözlenmiş, tabaka sayısının önemli miktarda artması halinde erişilen sıcaklıklarda dikkate değer bir artış gözlenmiştir. Kim ve ark. [19] 0°/0° veya 0°/90° oryantasyonlarındaki 2 tabakalı durumlarda ısınmadaki büyük farklılıkları ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada elyafların birbiri üzerine en yüksek açıyla (0°/90°) yatırılarak oluşturulan kesişim noktalarının en ideal koşul olduğu, bu durumda kesişim noktası ısınmasının baskın olduğu ortaya konulmuştur. Diğer oryantasyonlardaki [örneğin (90/0/45) veya (60/30/10)] ısınmanın daha küçük olduğu ve ısınma örüntüsünün çarpıklaşarak numune geometrisinin bozulduğu gözlenmiştir.

2.1.2. Makineden kaynaklanan işlem etkileri

İndüksiyon düzeneğinin ana etkileri bobin geometrisi, uygulanan elektrik gücü, bobin akımı ile frekans ve kavrama mesafesine bağlıdır. Yüksek frekans numune üzerinde daha fazla güç oluştursa da elektromanyetik alanın penetrasyon derinliğini sınırlar. Bu duruma “yüzey etkisi” denir ve dalga oluşum alanının zıt istikametindeki indüklenen elektromanyetik alandan kaynaklanır.

Düşük penetrasyon derinliği, malzemenin yüzey bölgesindeki ısı enerjisi sınırlar. Bu şartlar altında yüksek frekans jeneratörlerinin düşük frekanslılardan daha az etkili olduğu belirtilmiştir [1]. Kavrama mesafesindeki azalma ise bölgesel sıcaklığı artırırsa da numunenin kesitindeki sıcaklık farkı oldukça yüksektir. İndüktör akımının artırılması da polimer ve iletken arasındaki arayüzde bölgesel olarak aşırı ısınmaya yol açmaktadır. Tüm bu parametreler bobin geometrisi ile bağlantılıdır. Araştırmacılar bobin geometrisinin geliştirilmesinin ve makine parametrelerinin düzenlenmesinin, kompozit sektöründe indüksiyonla ısıtmanın uygulanabilirliğini artırmak için elzem olduğunu belirtmektedirler. Bu sorun, son yıllardaki çalışmalarda frekansın sürekli değiştirildiği yeni bir metotla aşılmaya çalışılmıştır [20].

2.2. Termoplastik kompozitlerin indüksiyonla kaynağı

Polimer kompozitlerin polimer kompozitlerle kaynağı, birleşecek parçaların erime sıcaklığının üzerinde ısıtılarak bir araya getirilmesi ile karakterize edilir. Polimerler bir arada kalacak şekilde basınç altında soğutulur. Kaynak yapılacak bölgede metal bir ağ veya karbon elyaf kumaş kullanılır. Diğer indüksiyonla kaynak parametreleri, jeneratör gücü, kaynak süresi, kaynak basıncı ve soğuma süresidir [21]. Kaynak işlemi sürekli ve süreksiz olmak üzere sınıflandırılabilir [14]. Sürekli kaynak işleminde işlem gören malzeme veya bobin hareketliken, süreksiz kaynak işleminde durağan bir düzenek kullanılır.

2.3. Kaynak düzeneği

Kaynak düzeneği dört gruba ayrılabilir [22]. İlki gerekli akım ve voltajı indüksiyon bobinine sağlayan radyo frekansı güç jeneratörüdür. İkincisi indüksiyon bobinini de içeren ve malzemeyi ısıtmak için gerekli manyetik alanı üreten ısı merkezidir. Üçüncü grup

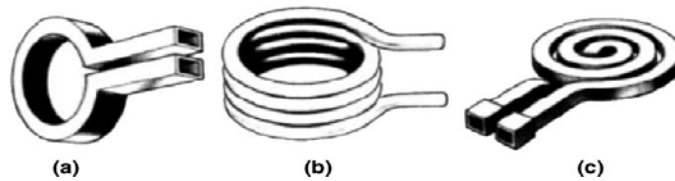
kompozit numunenin kendisidir ve dördüncü grup ise sulu soğutma sistemi gibi ikincil parçaları içerir.

2.3.1. Güç kaynağı

Güç kaynağı, kaynak düzeneğinin güvenilirliğini, sürdürülebilirliğini, kompaktlığını, enerji etkinliğini ve maliyetini etkiler [23]. Güç kaynaklarında genelde 50-60 Hz frekanslı 230 veya 340 V'luk alternatif akım gücü bulunmaktadır. Alternatif akım daha kontrol edilebilir hale getirebilmek için doğru akıma dönüştürülür. Frekans, voltaj ve alternatif akımın çıkış gücü indüksiyon bobini ile tanımlanır. Güç kaynaklarının genelde 200 kHz – 2 MHz aralığında frekans üretmesi istenir.

2.3.2. Isı merkezi

Kaynak düzeneğinin ikinci ünitesi olan ısı merkezinde bir kapasitör ve bobin bulunmaktadır. Enerji, numuneye indüksiyon bobini aracılığıyla aktarılır. Maksimum kavrama etkinliği için bobinin numuneye olabildiğince yakın olması istenir. Numunede üretilen ısı üzerinde bobin geometrisinin de büyük etkisi bulunmaktadır. İndüksiyon bobininin tasarımı düzenlenerek manyetik alan kaynak bölgesine odaklanabilir. Bobinin dizaynında en etkin ve üniform ısıl etki için pek çok husus dikkate alınmalıdır: Bobin yakınındaki daha yüksek manyetik akı yoğunluğu nedeniyle, maksimum enerji transferi için bobin numuneye olabildiğince yakın ve tamamen kaynak alanı üzerinde olmalıdır. Kaynak süresi bobinin mesafesiyle de ilişkilidir. Bobin-numune mesafesinin iki katına çıkarılmasının kaynak süresini %300-400'e kadar artırdığı tespit edilmiştir [21]. Bobinin ısı merkezine bağlantı yerlerinden dolayı manyetik alanın şekli asimetriktir. Dolayısıyla simetrik bir bobinin oluşturduğu ısıl örüntü çarpık bir görüntüdedir. Bobin bağlantılarının birbirine paralel olması halinde karşılıklı manyetik alanlar yok olacağından bu bölgede oluşan ısı daha azdır. Bobinin ana kısmı da manyetik akımın yok olmayacağı şekilde tasarlanmalıdır. Kompozitlerin ısıtılması için Şekil 2'de gösterilen üç farklı bobin tipi kullanılabilir: Tek kavisli bir bobin, sarmal bir bobin ve yassı tabanlı bobin. Bu temel tipler değişikliklerle çeşitlendirilebilmektedir. Yassı tabanlı bobinler geniş düz bölgeleri ısıtmak için kullanılırlar ve kaynak bölgesinin her iki tarafında da kullanılabilirler. Bu sayede kesit alanında üniform dağılımlı bir ısı bölgesi oluşturulabilir [21].



Şekil 2. Bobin tipleri (a) tek kavisli bobin (b) sarmal bobin (c) yassı tabanlı bobin [14].

2.3.3. Numune

Bobin ve numune arasındaki en yüksek enerji transferi üç parametrenin düzenlenmesiyle elde edilebilir: Voltaj, güç ve frekans. Optimal etkinlik bölgesinin sadece güç kaynağıyla değil, numune tarafından da belirlendiği, bu yüzden her farklı uygulama için farklı makine düzeneklerinin kullanılması gerektiği araştırmacılar tarafından ifade edilmektedir [14].

2.3.4. İkincil parçalar

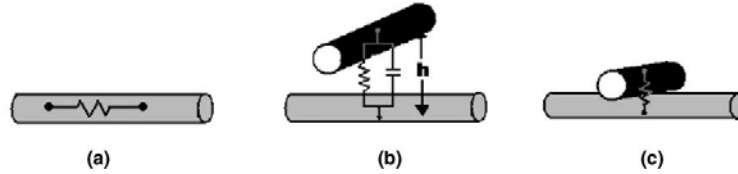
Numunenin bulunduğu bölümdeki parçalar ve test bölgesi de dikkate alınmalıdır. Manyetik alan içerisinde kullanılacak parçaların manyetik olarak iletken olmaması önemlidir [22]. Birleştirme sürecinde basınç kullanılmasına ihtiyaç duyulur. Sürekli ve süreksiz basınç uygulamaları için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Sürekli kaynakta numune indüksiyonla ısıtıldıktan sonra bir silindire basınç uygulanarak birleştirilir. Vakumda torbalı kalıplama yöntemi ise süreksiz kaynakta basınç uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem sadece yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük viskoziteli termoplastiklerde kullanılır.

3. İndüksiyonla ısıtma mekanizmaları ve ısınmaya etki eden faktörler

3.1. Isıtma prosesi

3.1.1. Elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin ısıtılması

Isınma oranı; burgaç akımının ve elektriksel direncin frekans ve yoğunluğuna, malzemenin spesifik ısı ve manyetik geçirgenliğine bağlıdır. Miller ve ark. [15], malzemede oluşan burgaç akımının bobin izdüşümünün ayna görüntüsü (tersi) şeklinde yuvarlak bir döngü yarattığını göstermişlerdir. Bu akımın kendi manyetik alanını oluşturması nedeniyle numunenin daha derinindeki bölgelerdeki manyetik alanı yok olabilir. Bu yok oluşun ölçüsü bobine en yakın yüzeyde indüklenen akımın büyüklüğüne bağlıdır. Akım sadece iletken bir doğrultuda veya elyaflarda ilerleyebilir. Bu birbirine dik yatırılmış prepreg yığınlarında ayna görüntüsünün şeklen daha dik açılı olduğu anlamına gelir. Örülmüş tabakalar bobine daha çok benzeyen bir görüntü üretirler. Bunun sebebi örgüdeki yüksek orandaki elektriksel temastır. Üç kategoride tanımlanan ısınma mekanizmaları; Joule kaybı, birleşme noktası ısınması (BNI) ve gecikme kaybıdır. (histerezis kaybı) (Şekil 3)



Şekil 3. Isınma mekanizmaları (a) Joule kaybı (b) BNI (c) gecikme kaybı [14].

3.1.1.1. Joule kaybı – elyaf ısıtma

Elyaf ısınması, elyafın içindeki dirençten kaynaklanan Joule kaybının bir sonucudur. Elyafın uzunluğu, direnci ve kesit alanına bağlıdır. Bu ısınma türünün birincil derecede etkili olduğunu savunan yaklaşım matrisin ısınma üzerinde çok az bir etkisi olduğunu kabul eder. Bu yaklaşıma göre birbirine dik elyaflar arasında çok düşük bir temas direncinin olmasına ihtiyaç duyulur.

3.1.1.2. Birleşme noktası ısınması – dielektrik gecikme kaybı

BNI'nın ilk çeşidinde elyaflar birbirinden çok ince matris katmanlarıyla ayrılır. Alternatif bir elektrik alanın uygulanmasıyla elyaflar arasında bir potansiyel farkı yaratılır ve bir kapasitör etkisi oluşur. Elyafların arasındaki moleküllerin yükünün hareketi ve oryantasyonları dolayısıyla dielektrik ısınma oluşur. Dielektrik ısınma üzerinde direnç

bulunan iletken bir döngü ile paralel yerleştirilmiş bir kapasitör şeklinde modellenebilir. Gillespie ve ark. [24], çalışmalarında çapraz veya açılı tabakalanmış laminantlardaki dielektrik ısınma etkisini maksimize etmek için, arayüzün alt ve üstündeki tabaka kalınlığı ve hacimsel elyaf oranının maksimize edilmesinin ve elyaf çapı ve tabakalar arası reçine kalınlığının minimize edilmesinin gerektiği sonucuna ulaşmışlardır.

3.1.1.3. BNI – temas direnci ısınması

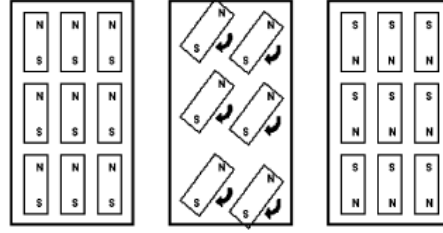
Elyaf temasının oranı yüksek olduğunda temas direnci ısınması baskınlık kazanır. Temas direnci ısınmasının oluşması için doğrudan temas gerekli değildir. Elektronların elyaflar arasındaki mesafeyi geçebileceği kadar küçük olması yeterlidir. Ek olarak, numunenin daha üniform ısınması için daha üniform bir temas yüzeyi gereklidir.

3.1.1.4. Joule kaybı ile BNI'nin karşılaştırması

Yarlagadda ve ark. [16], elyaf ısınmasının sadece elyaflar arasındaki temas direncinin düşük olduğu durumlarda baskın olduğunu ortaya koymuşlardır. Prepregler veya çapraz tabakalarda ise temas direnci yüksek olduğunda BNI baskın olmaktadır. Dokunmuş veya örülmüş kumaşlarda, elyaflar arasında daha geniş bir temas alanı ve böylece daha düşük bir temas direnci dolayısıyla elyaf ısınması baskınlık kazanır. Bunun yanında, proses parametreleri ısınma mekanizmasını BNI'ndan Joule kaybına değiştirebilir. Numune ısındıkça matrisin viskozitesi azalır ve yeterli basınç uygulandığında matriste sıkışmalar nedeniyle dışa taşmalar meydana gelerek daha fazla elyaf teması ve elyaf ısınmasına neden olur [16]. Yarlagadda ve ark. [16], iletken elyaf mimari yapısının baskın olan mekanizmanın belirlenmesinde önemli bir rolü olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Örülmüş dokuma yapılar da direkt elyaf temasına bağlı olarak elyaf ısınmasının baskın olduğu, tabaka yatırmalı sistemlerde ise BNI'nin baskın olduğu ortaya konmuştur. BNI'nin temas direncinin, $10^3 \Omega$ değerinden az olduğu durumlar hariç (karbon elyaf sistemlerinde pek karşılaşılmaz), elyaf ısınmasına göre daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Her iki BNI etkisinin (dielektrik gecikme veya temas direnci) kompozitlerde beraber görüldüğü durumlarda temas direnci ısınmasının baskın olduğu gözlenmiştir [16].

3.1.1.5. Gecikme kaybı

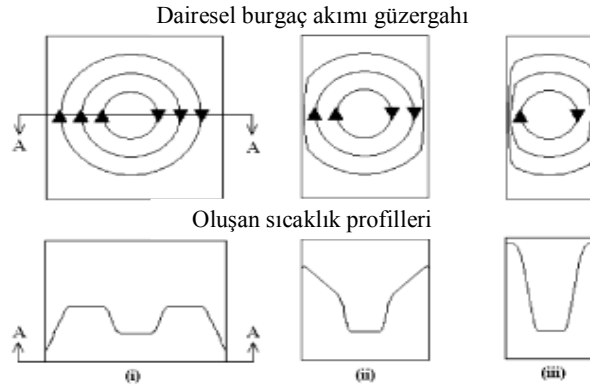
Manyetik bir malzeme değişen manyetik alana maruz kaldığında, malzemedeki manyetik dipoller manyetik alana göre yeniden düzene girerler. Şekil 4'te gösterildiği gibi, değişen manyetik alana uyum sağlamak üzere malzemenin içindeki küçük mıknatısların yön değiştirebilmesi için enerji gerekmektedir. Manyetik dipoller yön değiştirirken titreşirler ve sürtünmeye bağlı olarak enerji ısıya dönüşür. Kullanımda olan kompozit elyaflar manyetik olmadığından gecikme kaybı söz konusu değildir. Bu ısınma süreci sadece metallerde ve Curie sıcaklığına kadar oluşur.



Şekil 4. Manyetik dipollerin manyetik alana göre yön değiştirmesi [14].

3.1.2. Kenar etkileri

Kaynak bölgesinin geometrisi indüksiyonla kaynak prosesine etki edebilir. Bobin, numunenin kenarına yakın olduğunda bu durum ortaya çıkar. Şekil 5 (i)'de numunenin bobinden geniş olması durumunda A-A kesitindeki ısı profili şeklini altında gösterilmiştir [15]. Numunenin boyutu Şekil 5 (ii) ve (iii)'deki gibi küçüldüğünde akım bobinin şeklini takip edemez. Kapalı döngü oluşturabilmek için, burgaç akımı numunenin kenarından geçer ve bu bölgelerde sıcaklık profillerinde gösterildiği gibi daha yüksek sıcaklıklara neden olur. Bu olumsuz etkiyi giderebilmek için bobin geometrisi ile numune yüzeyi arasında uyum sağlanmalıdır. Bir diğer yöntem ise kaynak hattında iletken arayüz malzemelerinin kullanımıyla burgaç akımının yönlendirilmesidir.



Şekil 5. Numune geometrisine göre kenar etkileri [15].

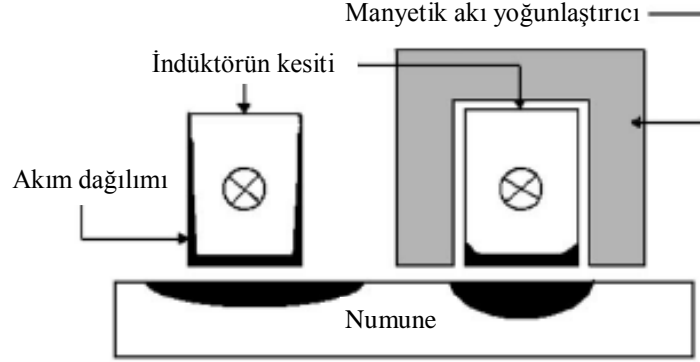
3.1.3. Diğer ısınma etkileri

3.1.3.1. Yakınlık etkisi

İletken bir tel ikinci bir iletken telin manyetik alanına yaklaştırıldığında, iki manyetik alanın akımları birbirini etkiler. Akımlar aynı yönde olduğunda manyetik akı çizgileri iki telin merkezinin dışına çıkar. Akımlar zıt yönde olduğunda ise iki telin merkezinde akım yoğunluğu artar. Bu tür bir etkiye en iyi örnek halka şekilli bobinlerdeki halka etkisidir. Bobinin içindeki manyetik akı yoğunluğu dışındakinden fazladır [23].

Yakınlık etkisi ayrıca indüksiyon bobini ile numunenin içinde indüklenen burgaç akımı arasında da oluşur. Bobindeki akımın büyük bölümü numuneye en yakın yüzey boyunca akmaya zorlanır. Yakınlık etkisini artırmak için C şekilli bir akı yoğunlaştırıcı indüktörün üzerine yerleştirilebilir [23]. Akı yoğunlaştırıcı, manyetik olarak iletken bir malzemedir ve

manyetik akının manyetik alanı daha etkin dolaşabilmesini ve yönlendirilmesini sağlar. Akı yoğunlaştırıcılar manyetik alanı istenen bölgeye yönlendirebilir, kontrol edebilir ve odaklayabilirler. Böylece bobinin etkinliği artırılır. Şekil 6’da bu etki diyagram üstünde gösterilmiştir. Şekilde koyu renkli bölgelerde akım yoğunluğu daha fazladır.



Şekil 6. Akı yoğunlaştırıcının numune üzerindeki etkisi [14].

3.1.3.2. Yüzey etkisi

İletken bir malzemeden doğru akım geçirildiğinde kesit alanındaki akım dağılımı ünitormdur. Alternatif akımda ise dağılım ünitorm değildir. İndüklenen akım, kesit alanını aynı yoğunlukta geçmek yerine numune yüzeyinden akmaya meyillidir. Bu etkiye yüzey etkisi denir [23]. Yüzey etkisi sonucu ısının çoğu yüzeydeki belirli bir bölgede üretilir. Yüzey etkisini tahmin edebilmek için referans derinliği kullanılır ve burgaç akımı yoğunluğunun %37’ye düştüğü derinlik olarak tanımlanır. Referans derinliği numunenin malzeme özelliklerine bağlıdır. Daha yüksek frekanslar daha küçük referans derinliğine ve dolayısıyla daha sığ yüzey etkisine neden olur. Penetrasyon derinliğinin numunenin kalınlığından fazla olduğu durumlarda frekansın etkisi bulunmaz. İndüksiyonla ısıtma uygulamalarında numunenin tüm kesit alanında ısı bölgesi oluşturabilmek için penetrasyon derinliğinin kalınlıktan büyük olması istenir [14].

3.2. Çeşitli modeller

Yarlagadda ve ark.nın [16] çalışmasında, parametrik olmayan değişkenler aracılığıyla hangi ısıtma mekanizmasının baskın olacağını tespitine yönelik modeller geliştirilmiştir. Karbon termoplastik prepreg katmanlarının indüksiyonla ısıtılması sırasında oluşan temas direnci değerlerinin hesaplanabilmesi için bir çalışma ise Kim ve ark. [19] tarafından yapılmıştır. Geliştirilen model üç ısıtma mekanizmasını da içermektedir. Temas direnci değeri, prepreg yüzey özelliklerinin, proses basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bir başka çalışmada Kim ve ark. [25], oluşturdukları hesaplama modellerini geliştirmişler ve modellerin etkinliklerini deneysel olarak test etmişlerdir.

4. İndüksiyonla ısıtma yönteminde parametrelerin değişmesinin etkileri

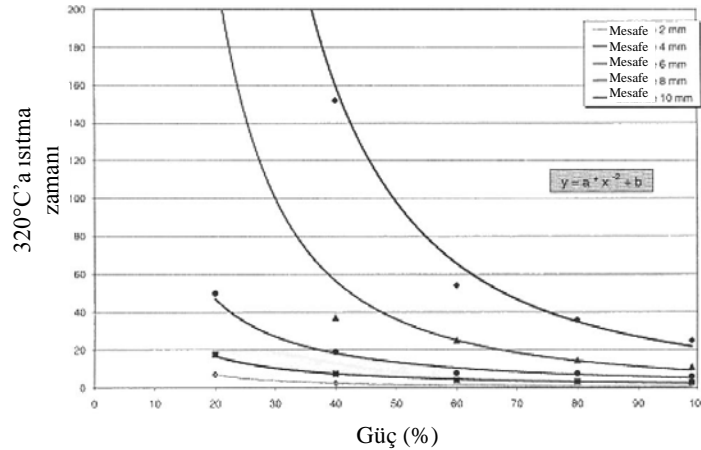
4.1. İndüksiyonla ısıtma parametreleri

4.1.1. Frekans

Numunedeki burgaç akımının indüklenmesi alternatif manyetik alana bağlı olduğundan akım frekansı önemli bir parametredir. Frekans ayrıca referans derinliğine etki eder. Frekans yükseldiğinde referans derinliği azalır. Ancak Rudolf ve ark. [21] deneysel olarak, istenen sıcaklığa numunenin ısıtılma süresinin frekans artışına bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. Buna göre, numunede daha fazla enerji üretilmek istendiğinde daha yüksek frekans gerekir. Sonuçta oluşan daha sığ referans derinliği ile bu şartlar dengelenmelidir.

4.1.2. Güç

Numunenin belirli bir bölgesinde oluşturulan ısının miktarı o bölgeye uygulanan güce orantılıdır. Üretilen ısı aynı zamanda frekansın karesi ile orantılıdır. Buna göre, manyetik alanın yoğunluğu azaldığında, azalan güç frekanstaki bir artışla telafi edilebilir. Şekil 7 ısıtma süresinin güce ve bobin/numune mesafesine bağlı olduğunu göstermektedir [14]. Isıtma sistemi tasarlanırken ısıtma süresi, gerekli gücü hesaplarken başlangıç noktası olarak kabul edilebilir, çünkü diğer parametreler malzemenin yapısına bağlı olduğundan büyük değişiklikler gösterebilir.



Şekil 7. Isıtma süresi ve güç arasındaki ilişki [14].

4.1.3. Basınç

Etkili bir birleşme için uygun basıncın uygulanması gerekmektedir. Rudolf ve ark. [26], pratikte uygulanabilecek basınç değerlerinde bir sınır olduğunu tespit etmişlerdir. Basıncın artırılmasıyla kaynak kalitesi azalmıştır. Bunun sebebinin ise kaynak bölgesindeki matrisin dışarı taşması olduğu açıklanmış, basıncın bu taşmaya neden olmayacak şekilde dengelenmesi gerektiği ortaya konmuştur. Yeterli basıncın uygulanmaması halinde aşağıdaki kusurlar meydana gelebilir:

4.1.3.1. Boşluklar

Elyaf demetleri basınç ve ısı altında deforme oldukça elastik enerjinin açığa çıkması, gaz balonlarının yayılması, hava ceplerinin çökmesi, gereken sıcaklığın altına soğutmadan önce

basıncın kaldırılmasına bağılı termal gerilimler boşlukların oluşmasına katkıda bulunur. Hava balonlarının hapsolması için yüzey pürüzlülüğü önemli bir parametredir. Boşlukların oluşumunun devamında katmanlara ayrılma gerçekleşir.

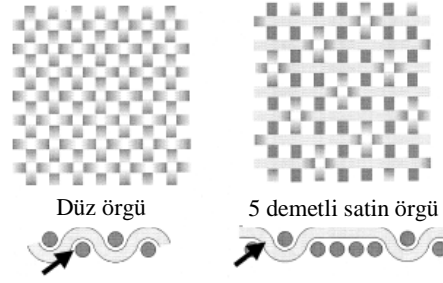
4.1.3.2. Çatlaklar

Çatlaklar, matris ve elyaf takviye arasındaki termal uyumsuzluğa bağılı termal gerilimin sayesinde oluşurlar. Çatlak oluşumu soğutma safhasında basıncın kontrol edilmesiyle önlenir. Böylece matrisin yayılması ve büzülmesi önlenir. Üniform bir sıcaklık profili oluşturulduğunda ve sıcaklık erime veya camsı geçiş sıcaklığının altındayken basınç kaldırılabilir.

4.1.4. Uygulama süresi

Numunenin indüksiyonla ısıtmaya maruz kaldığı süre, polimer moleküllerin kaynak arayüzünde hareketine etki eder. Genel olarak, uzun proses süresi kaynağın daha iyi olmasını sağlar. Çünkü daha fazla polimer zincirinin kaynak arayüzünde hareket edecek zamanı olur. Yetersiz kaynak süresinde düşük sıcaklık nedeniyle ısıtma yetersiz ve kaynak gücü az olur. Süre uzatıldığında, kaynağın kalitesinin arttığı ve sıcaklığın T_g 'yi (Camsı geçiş sıcaklığı) geçmesi sağlanarak üniform füzyon oluşur. Numunedeki sıcaklık maksimum kaynak sıcaklığını aştığında polimerde termal bozunma ve dolayısıyla kaynak gücünde bozunma meydana gelir [14].

Yarlagadda ve ark. [14] araştırmalarında, elyaf takviyeler arasındaki mesafe değişimleri ile elyaf direncindeki değişimlerin ısınma mekanizmaları üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Buna göre birleşme noktası mesafesi artırıldığında BNI baskınlık göstermektedir, ancak dairesel döngünün direnci arttığından oluşan ısı azalmaktadır. Bir diğer çalışmada [27], bobin ve numune arasındaki mesafenin artmasıyla manyetik alanın yoğunluğunun azalmasıyla yüzeyin, kesitin derinliklerine göre daha hızlı ve fazla ısınacağı ve termal bozunma ve hasarlara neden olabileceği varsayılmış, artan mesafeye ve numune kalınlığına göre ısınma süresinin arttığı, ancak yakın mesafelerde ise yüzey ısısının kaynak arayüzüne göre daha fazla olacağından kesit alanında üniform bir ısı dağılımı yaratılmayacağı tespit edilmiştir. Farklı elyaf türlerinin çaplarındaki değişikliğin ısınmaya etkileri de incelenmiştir [28]. Rudolf ve ark. [21], jeneratör gücünün, numune ve bobin arasındaki mesafenin, bobin geometrisinin ısıtma süresine etkilerini incelemişler, numunedeki elyaf mimarisinin şekli hakkında da sonuçlara ulaşmışlardır. Şekil 8'de gösterilen düz örgü mimarisindeki elyaflarda birleşme noktasının daha fazla olması nedeniyle düz örgü elyaflar 5 demetli satin örgü mimarisindeki elyaflardan daha hızlı ısınmaktadır.



Şekil 8: Düz örgü ve 5 demetli satin örgü yapıları [21].

5. Sonuç

İndüksiyonla ısıtma hızlı ve temiz bir prosestir. Yöntemin önemli bir avantajı malzemenin tamamı yerine istenen bölgede ısıtma yapılabilmesidir [29]. Düzensiz yüzeyli karmaşık geometri yapıları uygulanabilir. Bu proseste bir diğer avantaj kaynak alanının ikinci bir ısıtma ile tekrar açılarak bileşenlerin içinin tamirinin, değiştirilmesinin veya hatalı kaynağın düzeltilmesinin mümkün olmasıdır. İyi bir kaynak arayüzeyi oluşturmak için bobinin tasarımı ile elyaf mimarisi ve oryantasyonu öncelikli iki etkidir [30].

Bununla birlikte indüksiyonla kaynak prosesinde makine kurulum maliyetleri yüksektir ve parça geometrisine göre farklı şekillerde bobinler kullanılmalıdır. Üretime yönelik ideal parametreler belirlenerek termoplastik matrisli karbon elyaf takviyeli malzemelerin indüksiyonla ısıtılması sayesinde daha düşük maliyetlerle daha hızlı üretilebilmesinin, öncelikle ülkemizin havacılık ve uzay çalışmalarına hız kazandıracığı, diğer yandan otomotiv, enerji ve daha birçok sektörde tasarım kolaylıkları ile yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

Kaynaklar

- [1] Bayerl, T., Duhovic, M., Mitschang, P., Bhattacharyya, D., The heating of polymer composites by electromagnetic induction – A review, **Composites: Part A**, 57, 27-40, (2014).
- [2] Menana, H., Féliachi, M., 3-D eddy current computation in carbon-fibre reinforced composites, **IEEE Transactions on Magnetics**, 45(3), 1008–1011, (2009).
- [3] Ramdane, B., Trichet, D., Belkadi, M., Saidi, T., Fouladgar, J., Electromagnetic and thermal modelling of composite materials using multilayer shell elements, **IEEE Transactions on Magnetics**, 72(5), 1134–1137, (2011).
- [4] Chen, S.C., Jong, W.R., Chang, J.A., Dynamic mould surface temperature control using induction heating and its effect on the surface appearance of weld line, **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 1174–1180, (2006).
- [5] Kim, S., Shia, C.S., Kim, B.H., Yao, D., Injection moulding nanoscale features with the aid of induction heating, **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 46, 1031–1037, (2007).
- [6] Tanaka, K., Katsura, T., Kinoshita, Y., Katayama, T., Mechanical properties of jute fabric reinforced thermoplastic moulded by high-speed processing using

- electromagnetic induction, **High Performance Structures and Materials IV WIT Transactions on The Built Environment**, 97, 211–219, (2008).
- [7] Border, J., Salas, R., Induction heated joining of thermoplastic composites without metal susceptors, **Proceedings of the 34th international SAMPE symposium**, 1989, 2569-2578, (1989).
- [8] Stokes, V.K., Experiments on the induction welding of thermoplastics, **Polymer Engineering and Science**, 43(9), 1523–1541, (2003).
- [9] Kagan, V.A., Nichols, R.J., Benefits of induction welding of reinforced thermoplastics in high performance applications, **Journal of Reinforced Plastic Composites**, 24(13), 1345–1352, (2005).
- [10] Knauf, B.J., Webb, D.P., Liu, C., Conway, P.P., Polymer bonding by induction heating for microfluidic applications, **Proceedings of the 3rd IEEE international conference on electronics systems and integration technologies (ESTC)**, Berlin, 8, (2010).
- [11] Knauf, B.J., Webb, D.P., Liu, C.C., Conway, P.P., Low frequency induction heating for the sealing of plastic microfluidic systems, **Microfluid Nanofluid**, 9(2-3), 243–252, (2010).
- [12] Shevchenko, N., Fink, B.K., Yarlagadda, S., Tierney, J.T., Heider, D., Gillespie, Jr. J.W., Rapid automated induction lamination (RAIL) for high-volume production of carbon/thermoplastic laminates, Aberdeen Proving Ground: Army Research Laboratory, (2001).
- [13] Zach, T., Lew, J., North, T.H., Woodhams, R.T., Joining of high strength oriented polypropylene using electromagnetic induction bonding and ultrasonic welding, **Materials Science and Technology**, 5, 281–287, (1989).
- [14] Ahmed, T.J., Stavroc, D., Bersee, H.E.N., Beukers, A., Induction welding of thermoplastic composites – An overview, **Composites: Part A**, 37, 1638-1651, (2006).
- [15] Miller, A.K., Chang, C., Payne, A., Gur, M., Menzel, E., Peled, A., The nature of induction heating in graphite-fibre, polymer-matrix composite materials, **SAMPE Journal**, 26 (4), 37-54, (1990).
- [16] Yarlagadda, S., Kim, H.J., Gillespie, Jr.J.W., Shevchenko, N.B., Fink, B.K., A study of the induction heating of conductive fibre reinforced composites, **Journal of Composite Materials**, 36 (4), 401-421, (2002).
- [17] Yarlagadda, S., Kim, H.J., Gillespie, Jr.J.W., Shevchenko, N.B., Fink, B.K., Heating mechanisms in induction processing of carbon fibre reinforced thermoplastic prepreg, **Proceedings of SAMPE sempozyumu**, Long Beach ABD, (Mayıs 2000).
- [18] Fink, B.K., McCullough, R.L., Gillespie, Jr.J.W., Experimental verification of models for induction heating of continuous-carbon-fibre composites, **Polymer Composites**, 17 (2), 198-209, (1996).
- [19] Kim, H., Yarlagadda, S., Gillespie, Jr.J.W., Shevchenko, N.B., Fink, B.K., A study on the induction heating of carbon fibre reinforced thermoplastic composites, **Advanced Composite Materials**, 11 (1), 71-80, (2002).
- [20] Puyal, D., Bernal, C., Burdío, J.M., Acero, J., Millan, I., Methods and procedures for accurate induction heating load measurement and characterization, **IEEE International Symposium on Industrial Electronics**, 805-810, (2007).

- [21] Rudolf, R., Mitschang, P., Neitzel, M., Induction heating of continuous carbon-fibre-reinforced thermoplastics, **Composites: Part A**, 31, 1191-1202, (2000).
- [22] Stokes, V.K., Experiments on the induction welding of thermoplastics, **Proceedings of the Annual Technical Conference 2001**, 1256-1261, (2001).
- [23] Rudnev, V., Loveless, D., Cook, R., Black, M., **Handbook of induction heating**, New York, ABD, Marcel Dekker, (2003).
- [24] Gillespie, Jr.J.W., McCulough, R.L., Fink, B.K., Induction heating of cross-ply carbon-fiber composites, **Proceedings of the 50th Annual Technical Conference 92**, 2106-2109, (1992).
- [25] Kim, H.J., Yarlagadda, S., Shevchenko, N.B., Fink, B.K., Gillespie, Jr.J.W., Development of a numerical model to predict in-plane heat generation patterns during induction processing of carbon fiber-reinforced prepreg stacks, **Journal of Composite Materials**, 37 (16), 1461-1483, (2003).
- [26] Rudolf, R., Mitschang, P., Neitzel, M., Welding of high-performance thermoplastic composites, **Polymers and Polymer Composites**, 7, 309-315, (1999).
- [27] Hübner, M., Mitschang, P., Characterization and modification of the temperature distribution during continuous induction welding, **16th European Conference On Composite Materials**, Seville, Spain, (Haziran 2014).
- [28] O'Shaughnessy, P.G., Dube, M., Villegas, I.F., Modeling and experimental investigation of induction welding of thermoplastic composites and comparison with other welding processes, **Journal of Composites Materials**, 50 (21), 2895-2910, (2016).
- [29] Deng, S., Djukic, L., Paton, R., Ye, L., Thermoplastic-epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures – A review, **Composites: Part A**, 68, 121-132, (2015).
- [30] Yousefpour, A., Hojjati, M., Immarigeon, J.P., Fusion bonding/welding of thermoplastic composites, **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 17, 303-339, (2004).

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ
MAKALE YAZIM KURALLARI

- Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (Journal of Balıkesir University Institute of Science and Technology) bütün Fen, Mühendislik ve Mimarlık Anabilim Dallarını ilgilendiren konulardaki önemli, özgün, kaliteli araştırma ve çalışma makalelerini yayımlayan **hakemli ve bilimsel** bir dergidir. Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez yayınlanır.
- Dergide yayımlanan makaleler başka hiç bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Kısmen veya tamamen yayımlanan makaleler kaynak gösterilmeden hiçbir yerde kullanılamaz. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Değerlendirmeye sunulacak çalışmaların bir başka dergiye gönderilmediği veya basılmadığı ön yazı ile **mutlaka belirtilmelidir**.
- **Dergi yazım kuralları aynı zamanda baskı formatıdır**. Bu nedenle yazım kurallarının yazar veya yazarlarca dikkatle uygulanması gerekmektedir. Yazım kurallarına uygun olmayan yazılar, yazarlara geri gönderilecektir. **Göstereceğiniz ilgi için teşekkür ederiz.**

Sayfa boyutu, sayısı ve kenar boşlukları	A4 formatında, en fazla (eğer mümkünse) 12 sayfa olmalıdır. Sol ve Sağ : 3 cm, Üst ve Alt: 2,5 cm.
Sayfa numaraları	Sayfa numaraları sayfa altında ve ortada verilmelidir.
Satır boşlukları	Bütün satır boşlukları Times New Roman karakterinde ve 12 punto olmalıdır.
Metin	Times New Roman karakterinde 12 punto ile, sağa ve sola dayalı olarak tek aralıklı yazılmalıdır. Noktadan sonra 2 boşluk, virgülden sonra 1 boşluk bırakılmalıdır.

Paragraf	Her paragraf arasında bir satır boşluk bırakılmalı, paragraf başlarında içerden başlanmamalıdır (Tab tuşu kullanılmamalıdır).
Makale başlığı	Sayfa başından 5 satır boşluk bırakıldıktan sonra, Times New Roman, 20 punto (koyu olmayacak) ile başlığın sadece ilk harfi büyük olacak şekilde sayfa ortalanarak yazılmalıdır.
Yazar adı veya adları	Başlıktan sonra 2 satır boşluk bırakılarak, ünvan belirtilmeden, Adın ilk harfi ve SOYAD'ın tamamı büyük harf ile, birden fazla yazarlarda aralarına virgül konularak, Times New Roman, 12 punto, koyu ve sayfa ortalanarak yazılmalıdır.
Yazarın/ların adresi/leri	Yazar adının hemen altına boşluk bırakılmadan, Times New Roman, 10 punto ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. Adresleri aynı olan yazarlar için tek adres, farklı yazar adresleri alt alta boşluk bırakılmadan yazılmalıdır.
İletişim yazarının bilgileri	Bütün yazarlar için Sorumlu yazar ilk sırada olacak şekilde; Ünvensiz Ad SOYAD, e-mail adresi, ORCID ID numarası (http://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx .) aralarına virgül konularak 1. sayfanın altına dipnot olarak, Times New Roman, 10 punto ile yazılmalıdır.
Türkçe özet	Adres/ler den 3 satır boşluk bırakıldıktan sonra, Özet kelimesi Times New Roman yazı karakterinde, 12 punto, koyu ve sola dayalı olarak yazılmalıdır. <i>Özet metni</i> Times New Roman yazı karakterinde, 12 punto ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. Özet metninin 200 kelimeyi geçmemesine özen gösterilmelidir. Özet kelimesi ile özet metni arasında bir satır boşluk bırakılmalıdır.
Anahtar kelimeler Keywords	Anahtar kelimeler: ve Keywords: kelimeleri Türkçe özetin ve İngilizce özetin altına bir satır boşluk bırakılarak, Times New Roman, 12 punto, koyu ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. En az 3 en fazla 6 adet anahtar kelime verilmeli, anahtar kelimelerin birincisinin ilk harfi büyük diğerleri küçük harfle ve aralarına virgül konularak verilmelidir.

İngilizce başlık ve Abstract	Türkçe anahtar kelimelerin altına 2 satır boşluk bırakılarak, Times New Roman, 16 punto (koyu olmayacak) ile başlığın sadece ilk harfi büyük olacak şekilde sayfa ortalanarak yazılmalıdır. Abstract, Türkçe özet formatında yazılmalıdır.
Ana başlıklar	Ana Başlıklar sırasıyla numaralandırılmalıdır (1. Giriş 2. Deneysel çalışmalar gibi). Tüm başlıklar sola dayalı Times New Roman, 12 punto, koyu ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır. Ana başlıklardan önce 2 satır, sonra 1 satır boşluk bırakılmalıdır.
Alt başlıklar	Alt başlıklar ana başlık numarasına uygun olarak numaralandırılmalıdır. Tüm alt başlıklar sola dayalı Times New Roman, 12 punto, koyu ve italik olarak sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır (2.1. Malzeme 2.2. Isıl işlemler gibi). Alt başlıklardan önce tek satır boşluk bırakılmalı, sonra ise boşluk bırakılmadan metine geçilmelidir.
Şekiller Resimler Fotoğraflar	Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak, net ve okunaklı olmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Şekil no ve adları şeklin altında ortalanarak ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olarak verilmelidir. Şekiller ya bir çizim programı ile çizilmiş olmalı ya da en az 300 dpi çözünürlükte taranmış olmalıdır. Şekil olarak gösterilen grafik, resim ve metin kutularında yer alan yazı ve sayıların büyüklüğü makale içinde Times New Roman karakteri ile yazılmış 9 punto boyutundaki bir yazının büyüklüğünden az olmamalıdır. Şekilden önce, şekil adından önce ve sonra birer satır boşluk bırakılmalıdır. Şekiller metin içine yerleştirilirken mutlaka şekilden önce atıfta bulunulmalıdır.

Tablolar	<p>Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak konulmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Tablo no ve adları, tablonun üstünde tek satır boşluk ile sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde ortalanarak yazılmalıdır. Tablo adı yazılırken üstte ve altta birer satır, tablodan sonra yine bir satır boşluk bırakılmalıdır. Tablolara tablodan önce mutlaka metin içerisinde atıfta bulunulmalıdır. Tablo satır ve sütunlarındaki rakam ve yazılar Times New Roman 12 punto ile yazılmalıdır. Ancak zorunlu kalınan durumlarda yazı boyutu yazı sınırlarını geçmeyecek şekilde en az 9 puntoya kadar düşürülebilir.</p>
Denklemler	<p>Metin içerisine yazılacak denklemler, word yazım programındaki denklem editörü ile sola dayalı olarak yazılmalı ve eşitliklere sağa dayalı olarak parantez içerisinde sıra ile numara verilmelidir.</p>
Semboller	<p>Makale çok sayıda sembol içeriyor ya da makaledeki sembollerin açıklanması gerekiyorsa uluslararası standarda uygun olarak, semboller, kaynaklardan önce, Times New Roman 12 punto ile italik yazılmalıdır. Makalede ondalık gösterimde nokta kullanılmalı, binlikleri ayırırken virgül veya nokta kullanılmamalı gerekiyorsa tek boşluk kullanılmalıdır.</p>
Kaynaklar	<p>Kaynaklar metin içerisinde sıra ile numaralandırılmalıdır. Makalenin sonunda bulunan kaynaklar bölümündeki sıralama, metinde verilen sıraya uygun olarak yapılmalıdır.</p> <p>Atıfta bulunulan kaynaklar; ya [1]. şeklinde cümlelerin sonunda ya da [1], şeklinde cümle içinde verilmelidir. İki veya daha fazla kaynak yazarken verilecek kaynaklar sıralı ise [1,2,3,4] şeklinde değil, [1-4] şeklinde verilmelidir. Sıralı değil ise [8,11,15] şeklinde verilmelidir.</p> <p>Kaynaklar, Times New Roman 12 punto ile yazılmalı, sadece dergi, kitap ya da sempozyum adı kalın yazılmalıdır. Kaynaklar kısmında yer alan ulusal-uluslararası makalelerin yer aldığı dergi adları kısaltılmış halleriyle değil, açık olarak yazılmalıdır (örnek: dergi adı Wat. Res. şeklinde değil Water Resources şeklinde yazılmalı).</p>

Ulusal - Uluslararası Makaleler

- [1] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flocculation and sedimentation of high turbidity water, **Water Resources**, 25, 9, 1137-1143, (1998).

Ulusal - Uluslararası Bildiriler

- [2] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flocculation and sedimentation of high turbidity waters, **Proceedings, 9th Biennial Conference**, International Association on Water Quality, 1137-1143, Vancouver, (1998).

Ulusal - Uluslararası Kitap

- [3] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., **Flocculation and sedimentation**, 295, Technomics Press, Lancaster PA, (1998).

Kitap İçinde Bölüm

- [4] Blackburn, T., **Flocculation and sedimentation** in Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Physical Processes, Technomics Press, 29-45, Lancaster PA, (1998).

Editörlük

- [5] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., **Flocculation and sedimentation**, 295, Technomics Press, Lancaster PA, (1998).

Makaleler

- [6] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, 7, 4, 26-32, (1998).
- [7] Snell, F. D. ve Ettre, L. S., **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**, 14, Interscience, New York, (1971).

Basılmış Bilimsel Rapor

- [8] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., The effect of velocity gradient in flocculation, Technical Report, NATO Science for Stability Programme, 150, Brussels, (1998).

Mesleki Teknik Rapor

- [9] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, Teknik Rapor 45, İTÜ Geliştirme Vakfı, İstanbul, (1998).
-

Doktora, Y.Lisans Tezi

- [10] Türker, K., Yapıların deprem davranışının belirlenmesi için çok modlu uyarlamalı yük artımı yöntemi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).

Standartlar

- [11] TS825, Binalarda ısı yalıtım kuralları, **Türk Standartları**, Ankara, (1998).

Güncel Yazı

- [12] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Bilim ve Teknik**, 363, 8, 23–45, (1998).
- [13] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Milliyet Gazetesi**, sf.2, 3, 24, (1998).

Web adresleri

- [14] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, (1998). <http://www.server.com/projects/paper2.html>, (20.05.2004).
-