



ACADEMIC
PLATFORM



ISSN: 2147-4575

APJES

Journal of Engineering and Science

Volume: 7

Issue : 2

Year : 2019

Academic Platform Journal of Engineering and Science

Editor in Chief (Owned By Academic Perspective)

Prof. Dr. Mehmet SARIBIYIK, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
mehmets@subu.edu.tr

Editors

Prof. Dr. Barış Tamer TONGUÇ, Sakarya University, Turkey
btonguc@sakarya.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Özer UYGUN, Sakarya University, Turkey
ouygun@sakarya.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Mustafa CAN, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
mustafacan@subu.edu.tr

Asst. Prof. Dr. Hakan ASLAN, Sakarya University, Turkey
haslan@sakarya.edu.tr

Members of Advisory Board

Prof. Dr. Abdullah Çavuşoğlu, Council of Higher Education, Turkey

Prof. Dr. Ahmet TÜRK, Celal Bayar University, Turkey

Prof. Dr. Erdal ÇELİK, Dokuz Eylül University, Turkey

Prof. Dr. Erol ARCAKLIOĞLU, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Turkey

Prof. Dr. Fahrettin ÖZTÜRK, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Turkey

Prof. Dr. Hüseyin AKILLI, Çukurova University, Turkey

Prof. Dr. Kutsi ERDURAN, Niğde Ömer Halisdemir University, Turkey

Assoc. Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN, University of West of England, England

Support

Lec. Gökhan ATALI, Sakarya University, Turkey
gatali@subu.edu.tr



ISSN: 2147-4575

Contact



Academic Platform

info@apjes.com
<http://apjes.com/>

Field Editors

Dr. Ali SARIBIYIK
alisaribiyik@subu.edu.tr

Dr. Metin YAMAN
myaman@sakarya.edu.tr

Dr. Beytullah EREN
beren@sakarya.edu.tr

Dr. Mustafa CAN
mustafacan@subu.edu.tr

Dr. Fatih ÇALIŞKAN
fcaliskan@subu.edu.tr

Dr. Mustafa Zahid YILDIZ
mustafayildiz@subu.edu.tr

Dr. Fuat ŞİMŞİR
fuatsimsir@karabuk.edu.tr

Dr. Sinan Serdar ÖZKAN
sozkan@subu.edu.tr

Dr. Halil ARSLAN
harslan@subu.edu.tr

Dr. Süleyman KALELİ
skaleli@subu.edu.tr

Dr. Harun GÜL
harungul@subu.edu.tr

Dr. Taki DEMİR
tdemir@sakarya.edu.tr

Dr. Mehmet UYSAL
mehmetu@sakarya.edu.tr

Dr. Zafer ALBAYRAK
zalbayrak@karabuk.edu.tr

Editorial Assistants

Res. Assist. Ahmet Hamdi SERDAR
ahmetserdar@subu.edu.tr

Res. Assist. Abdullah Feyzi KELEŞ
abdullahfeyzi@subu.edu.tr

Res. Assist. M. Asım KESERCİOĞLU
mkesercioğlu@subu.edu.tr

Res. Assist. Mehmet Fatih YAŞAR
yasarm@subu.edu.tr



ISSN: 2147-4575

Contact

Academic Platform



info@apjes.com
<http://apjes.com/>

Contents

A Study on Performance Improvement of Heart Disease Prediction by Attribute Selection Methods (Research Paper)	174-179
Investigation of the Effect of Graphene-Nano Carbon Based Reinforcement on Physical and Mechanical Properties Added to Aluminum-Magnesium-Zirconium Alloy (Research Paper)	180-188
Maximum Likelihood Estimation of the Parameters of Progressively Type-2 Censored Samples From Weibull Distribution Using Genetic Algorithm (Research Paper)	189-199
Clean Fuel Production from Coal Washery Plant Wastes with Soybean Oil (Research Paper)	200-204
The Performance Analysis of Data Mining Algorithms for Anomaly Detection (Research Paper)	205-216
Evaluation of Human Papilloma Virus (HPV) Existence with Molecular Methods in Sexually Active Women (Research Paper)	217-221
Triplet Shear Tests on Brick and Pumice Blocks Strengthened by Seismic Textile (Research Paper)	222-228
Synthesis and Optical Characterization of Colloidal CdSe Quantum Dots Nucleated for A Long Time at High Temperature (Research Paper)	229-236
Investigation of The Effect of Adding AL5TI1B and AL10SR on Mechanical Properties for Casting Of Different Aluminum Alloys Used in Sand Molding (Research Paper)	237-244
Fabrication and Characterization of Amorphous Semiconductor InTe Thin Film (Research Paper)	245-254
Energy Harvesting from Knee Motion Using Piezoelectric Patch Transducers (Research Paper)	255-260
Elephant Herding Optimization Using Multi-Search Strategy for Continuous Optimization Problems (Research Paper)	261-268

Contents

Mechanical Performances of Glass Fiber Reinforced Cementitious Composites Made with Punching Scrap (Research Paper)	269-273
The Development of Zirconia-Based New Formulations for Brake Pad Production (Research Paper)	274-284
Effects of Surface Characteristics on the in Vitro Biocompatibility Response of Niti Shape Memory Alloys (Research Paper)	285-290
Determination of Carbon Footprint from Airplanes: Muğla Province Airports (Research Paper)	291-297
Post-Disaster Management System Using IoT Technologies (Research Paper)	298-305
Change of Microbiological Properties of Strawberry and Apricot Flavored Kefir During Storage (Research Paper)	306-311
Existence Results for a Nonlinear Evolution Equation Arising in Elastoplastic-Microstructure Models (Research Paper)	312-315
Dynnikov Coordinates and $\pi 1$ –Train Tracks (Research Paper)	316-323
Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles under Different Spray Dryer Processing Parameters and Solution Concentrations (Research Paper)	324-331
Investigation of Biogas Energy Derivation from Anaerobic Digestion of Different Local Food Wastes in Nigeria (Research Paper)	332-340

İçindekiler

A Study on Performance Improvement of Heart Disease Prediction by Attribute Selection Methods (Araştırma Makalesi)	174-179
Alüminyum-Magnezyum-Zirkonyum Alaşımına Grafen-Nano Karbon Esaslı Takviyelerin, Fiziksel ve Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi (Araştırma Makalesi)	180-188
Maximum Likelihood Estimation of the Parameters of Progressively Type-2 Censored Samples From Weibull Distribution Using Genetic Algorithm (Research Paper)	189-199
Soya Yağı ile Kömür Yıkama Tesis Atıklarından Temiz Yakıt Üretimi (Araştırma Makalesi)	200-204
Anormal Trafik Tespiti için Veri Madenciliği Algoritmalarının Performans Analizi (Araştırma Makalesi)	205-216
Human Papilloma Virüs (HPV) Varlığının Cinsel Aktif Kadınlarda Moleküler Metodlarla Değerlendirilmesi (Araştırma Makalesi)	217-221
Sismik Tekstil ile Güçlendirilmiş Düşey Delikli Yığma Tuğla ve Bims Blokların Üç Noktalı Kesme Deneyi (Araştırma Makalesi)	222-228
Synthesis and Optical Characterization of Colloidal CdSe Quantum Dots Nucleated for A Long Time at High Temperature (Araştırma Makalesi)	229-236
Kum Kalıba Dökülen Farklı Alüminyum Alaşımlarının Dökümünde Al₅Ti₁B ve Al₁₀SR İlavesinin Mikroyapı Özelliklere Etkisinin İncelenmesi (Araştırma Makalesi)	237-244
Amorf Yarıiletken InTe İnce Filminin Üretilmesi ve Karakterizasyonu (Araştırma Makalesi)	245-254
Energy Harvesting from Knee Motion Using Piezoelectric Patch Transducers (Araştırma Makalesi)	255-260
Sürekli Optimizasyon Problemleri İçin Çoklu Arama Stratejisi Kullanan Fil Sürü Optimizasyonu (Araştırma Makalesi)	261-268
Endüstriyel Delme Atığı ile Üretilmiş Cam Elyaf Takviyeli Çimento Bazlı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri (Araştırma Makalesi)	269-273

İçindekiler

Fren Balatası Üretimi İçin Zirkonya Esaslı Yeni Kompozisyonların Geliştirilmesi (Araştırma Makalesi)	274-284
Effects of Surface Characteristics on the in Vitro Biocompatibility Response of NiTi Shape Memory Alloys (Araştırma Makalesi)	285-290
Muğla Dalaman Havalimanı Uçaklardan Kaynaklanan Karbon Ayak İzinin Belirlenmesi (Araştırma Makalesi)	291-297
IoT Teknolojilerini Kullanan Afet Sonrası Yönetim Sistemi (Araştırma Makalesi)	298-305
Çilek ve Kayısı Aromalı Kefirlerin Depolanması Sırasında Mikrobiyolojik Özelliklerindeki Değişim (Araştırma Makalesi)	306-311
Existence Results for a Nonlinear Evolution Equation Arising in Elastoplastic-Microstructure Models (Araştırma Makalesi)	312-315
Dynnikov Koordinatları ve $\pi 1$ –Train Track Grafikleri (Araştırma Makalesi)	316-323
Farklı Püskürtmeli Kurutucu Proses Parametreleri ve Çözelti Konsantrasyonunda ZnO Nanopartiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu (Araştırma Makalesi)	324-331
Investigation of Biogas Energy Derivation from Anaerobic Digestion of Different Local Food Wastes in Nigeria (Araştırma Makalesi)	332-340

A Study on Performance Improvement of Heart Disease Prediction by Attribute Selection Methods

*¹Kemal Akyol, ²Ümit Atıla¹ Kastamonu University, Computer Engineering Department, Turkey, kakyol@kastamonu.edu.tr, ² Computer Engineering Department, Karabuk University, Turkey, umitila@karabuk.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 20.12.2018

Accepted Date: 17.03.2019

Abstract

Heart pumps blood for all tissues of the body. The deterioration of this organ causes a severe illness, disability and death since cardiovascular diseases involve the diseases that related to heart and circulation system. Determination of the significance of factors affecting this disease is of great importance for early prevention and treatment of this disease. In this study, firstly, the best attributes set for Single Proton Emission Computed Tomography (SPECT) and Statlog Heart Disease (STATLOG) datasets were detected by using feature selection methods named RFECV (Recursive Feature Elimination with cross-validation) and SS (Stability Selection). Secondly, GBM (Gradient Boosted Machines), NB (Naive Bayes) and RF (Random Forest) algorithms were implemented with original datasets and with datasets having selected attributes by RFECV and SS methods and their performances were compared for each dataset. The experimental results showed that maximum performance increases were obtained on SPECT dataset by 14.81% when GBM algorithm was applied using attributes provided by RFECV method and on STATLOG dataset by 6.18% when GBM algorithm was applied using attributes provided by RFECV method. On the other hand, best accuracies were obtained by NB algorithm when applied using attributes of SPECT dataset provided by RFECV method and using attributes of STATLOG dataset provided by SS method. The results showed that medical decision support systems which can make more accurate predictions could be developed using enhanced machine learning methods by RFECV and SS methods and this can be helpful in selecting the treatment method for the experts in the field.

Keywords: Cardiovascular disease, attribute importance, attribute selection, stability selection, recursive feature selection.

1. INTRODUCTION

The heart is the organ which pumps blood to all tissues of the body. If the heart fails, vital organs degenerate. Moreover, death is inevitable if the heart stops working at all [1]. Cardiovascular diseases (CDs) cover related to heart and circulation system diseases including coronary heart disease, angina, heart attack, congenital heart disease and stroke [2]. These bring on a severe disease, disability and death [3]. Expert medical decision support systems are developed to improve the ability of the field-specialists about the disease [1]. Determination of the significance of factors affecting the disease is of value importance for early preclusion and treatment of this disease.

Diverse studies have highlighted this subject in literature. These studies have been carried out using various datasets. Some of these are as follows: Das et al. proposed an integrated system of software solutions SAS 9.1.3 for heart disease diagnose. By combining the predicted values obtained from multiple predecessor models, Sensitivity of 80.95%, Specificity of 95.91% and Accuracy of 89.01% were obtained in experiments performed on the data taken from Cleveland heart disease dataset [1]. Ciecholewski discussed the performances of Support Vector Machine

(SVM) and CLIP3 which is a combination of the decision tree and rule induction algorithm on the SPECT images [4]. Ebenezer et al. modeled an intelligent system by using feed forward multilayer perceptron and SVM, and they obtained accuracies of 85% and 87.5% respectively by using these algorithms [5]. Yang and Garibaldi introduced an information extraction system for automatically identifying risk factors for heart disease. They achieved promising performance on the test data with an overall micro-averaged 0.915 of F-measure [6]. Kurgan et al. described a computerized process of myocardial perfusion diagnosis from cardiac SPECT images using six-step knowledge discovery process. A set of features were extracted from these images, and then rules were implemented by utilizing the machine learning and heuristic approaches in their studies [7]. Padmavathi et al. analyzed the performance of predictive model on different medical datasets. The datasets which include heart datasets, cancer and diabetes datasets are of binary class and each dataset has a different number of attributes. SVM classifier produced better percentage of accuracy in classification according to their studies [8]. Rafeie et al. analysed the SPECT dataset containing the records of 267 patients with a variety of heart diseases using a combined the Rough Sets and neural network approach. The feature space was reduced from 22 to 10 essential

* Corresponding Author: Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Kastamonu University, Kastamonu, Turkey, kakyol@kastamonu.edu.tr +90 366 280 2978

features by using the Rough Sets analysis. The reduced feature set was tested in order to measure of classification accuracy by using a neural network approach [9]. Prasad and Biswas proposed two models, Binary Particle Swarm Optimization-SVM and Novel Particle Swarm Optimization-SVM, for classification of several datasets. According to their studies, the accuracy on test data is 84.64% for SPECT dataset by utilizing radial basis function-SVM classifier [10]. Vanisree and Singaraju presented a decision support system for Congenital Heart Disease diagnosis occurring in the baby's heart during pregnancy. Classification accuracy of 90% was achieved by using the multi-layer feed forward neural network (MLP) [11]. Nalluri et al. proposed hybrid intelligent systems in order to diagnose ailments on benchmark datasets. SVM and multilayer perceptron algorithms were optimized using individual classifier parameters in order to evaluate the efficiency of the models [12]. Durairaj and Sivagowry implemented feature reduction using Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm and Ant Colony Optimization (ACO) algorithm. PSO was better than ACO in terms of accuracy [13]. Setiawan et al. developed a rule selection method for filtering large number of extracted rules from CAD dataset. The method has better quality compared to previous rule selection methods for this disease [14]. In another study, Setiawan developed a decision support system including three stages: rule generation, rule selection and rule fuzzification. Furthermore, the reduction of attributes by using Rough Set theory was proposed and applied to select the most important rules [15]. Raghu et al. developed a decision support system for heart disease prediction using medical situations such blood pressure and blood sugar. Also, the author implemented web-based questionnaire application [16]. Vijayashree and Narayanalyengar examined the decision support systems supported by data mining and hybrid intelligent techniques for the prediction and diagnosis of heart disease [17].

The main aim of this study is two-fold. First is to detect the importance of attributes for the disease on two datasets. Second is to demonstrate the performance improvement of probability based and tree based machine learning algorithms by utilizing feature selection methods. In this context, machine learning algorithms are implemented on best attributes datasets and their performances are discussed in the paper.

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 presents the materials and methods. Section 3 gives experimental study and results. Finally, the paper ends with conclusions in section 4.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Datasets

The performances of machine learning algorithms are evaluated on SPECT dataset [18] which consists of cardiac disease data including 22 partial diagnosis features (F1-F22)

and 267 instances. SPECT dataset consist of binary features describing the original SPECT images. Each instance is classified as 'normal' and 'abnormal'. STATLOG dataset [19], which consists of heart disease data including 13 features and 270 instances. Absence or presence of heart disease for each instance is categorized as 1 or 2 respectively.

2.2. Feature Selection and Machine Learning

Learning is the knowledge acquisition process. The knowledge obtained from the real world is improved by utilizing machine learning algorithms [20]. There are several machine learning algorithms proposed in the literature. These algorithms use datasets as input data for learning. High-dimensional data analysis is a difficult process in machine learning and data mining. Feature selection presents an effective solution for this problem by removing irrelevant and redundant data. This approach reduces computation time, improves learning accuracy and facilitates better understanding for the model developed [21]. It aims to select a subset of features from all features [22]. Many studies have highlighted on this subject. For example, Liu et al. described the importance of feature selection, and reviewed its developments [23]. Zhou et al. implemented an online feature selection system [24].

In this study, Recursive Feature Elimination with cross-validation (RFECV) and Stability Selection (SS) methods were utilized for improving performance of tree-based and probability-based machine learning algorithms.

The selected learning algorithms for this purpose were Gradient Boosted Machines (GBM), Random Forest (RF) and Naive Bayes (NB).

RFE method selects best attributes using an iterative procedure as follows [25]:

- a) Classifier training
- b) Calculating the ranking criterion for all features
- c) Eliminating the feature with lowest ranking

RFECV fit the RFE and automatically tune the number of selected features.

The SS method provides information about the attributes of the output variable. The method perturbs the dataset many times. A small subset of features in dataset is selected with the combination of 'The Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (Lasso)' and its successive regressions to explain the output variable [26]. Randomized Lasso method [27] can consistently select variables even if the required constraints for consistency of the original Lasso method are violated [26].

GBM fits new models consecutively during learning to estimate the response variables more accurately. The main idea behind this algorithm is to construct new base-learners to have maximum correlation with the negative gradient of the loss function associated with the entire ensemble [28].

RF introduced by Breiman [29] is an ensemble learning algorithm that is created by random decision trees. Main difference from decision tree is that RF searches for the best feature among the random subsets of features while decision tree searches for the most important feature when splitting a node. Therefore, this provides a wide diversity that results with a better model.

NB classifier is based on Bayes' theorem in which every pair of features been classified is independent of each other [30]. It uses the probability theory in order to find the most possible classifications [31]. This algorithm is suited when the dimensionality of the input is high.

3. EXPERIMENTS AND RESULTS

Firstly, the datasets were divided as training and test set with 70% and 30% rates respectively and then RFECV (cross validation value=5) and SS methods were implemented to original datasets in order to determine best attributes. The experiments are carried out with Python 3.6 programming language by utilizing the *sklearn* library.

RFE method returns 'True' or 'False' values to indicate whether a feature is important or non-important respectively based on mathematical calculations. Besides, SS method gives result considering a threshold value which is taken 0.25 as default. Attributes with the importance value greater than this threshold value are accepted as important. In this context, the numbers of attributes chosen by RFECV and SS methods were presented in Figure 1.

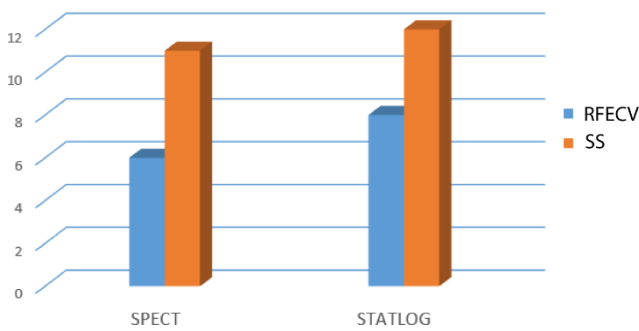


Figure 1. Statistical information about the numbers of selected attributes.

Also, the best attributes derived by SS and RFECV methods which compute the importance of attributes for the SPECT and STATLOG datasets demonstrated in Table 1 and 2. According to these results;

- a) *Attributes;* F1, F7, F8, F11, F14 and F22 are found important by RFECV method for SPECT dataset. So, the optimal number of important attributes is 6.
- b) *Attributes;* F1, F2, F6, F7, F11, F13, F14, F16, F17, F19 and F22 are found important by the SS method for SPECT dataset. So, the optimal number of important attributes is 11.
- c) *Attributes;* *sex, chest paint type, fasting blood sugar,*

resting electrocardiographic results, exercise induced angina, old peak, the number of major vessels and thal are found important by RFECV method for STATLOG dataset. So, the optimal number of important attributes is 8.

- d) *Attributes;* *sex, chest paint type, resting blood pressure, serum cholestorl, fasting blood sugar, resting electrocardiographic results, maximum heart rate, exercise induced angina, old peak, the slope of the peak exercise ST segment, the number of major vessels and thal* are found important by SS method for STATLOG dataset. So, the optimal number of important attributes is 12.

Table 1. Information of attribute importance for SPECT dataset obtained by feature selection methods.

	RFECV*	SS**
Attribute	Importance	Importance value
F1	True	0.64
F2	False	0.26
F3	False	0.19
F4	False	0.22
F5	False	0.04
F6	False	0.51
F7	True	0.76
F8	True	0.05
F9	False	0.09
F10	False	0.06
F11	True	0.67
F12	False	0.09
F13	False	0.64
F14	True	0.99
F15	False	0.03
F16	False	0.3
F17	False	0.58
F18	False	0.24
F19	False	0.38
F20	False	0.02
F21	False	0.18
F22	True	0.93

Table 2. Information of attribute importance for STATLOG dataset obtained by feature selection methods.

	RFECV*	SS**
Attribute	Importance	Importance value
age	False	0.125
sex	True	1.0
chest pain type	True	0.995
resting blood pressure	False	0.755
serum cholestorol	False	0.765
fasting blood sugar	True	0.57
resting electrocardiographic results	True	0.42
maximum heart rate	False	0.905
exercise induced angina	True	1.0
old peak	True	0.97
the slope of the peak exercise ST segment	False	1.0
the number of major vessels	True	1.0
thal; fixed defect; reversible defect	True	1.0

* ‘True’ indicates important attribute

** Value greater than 0.25 indicates important attribute

In this study, accuracy (Acc), sensitivity (Sen) and specificity (Spe) metrics were used for the evaluation of the performances of these algorithms. The following equations (1-3) define these metrics respectively [32]:

$$Acc = (TP + TN)/(TP + FP + TN + FN) \quad (1)$$

$$Sen = TP/(TP+FN) \quad (2)$$

$$Spe = TN/(TN + FP) \quad (3)$$

where TP is the number of patients correctly classified as having heart disease, TN is the number of patients correctly classified as not having heart disease, FP is the number of

patients incorrectly classified as having heart disease and FN is the number of patients incorrectly classified as not having heart disease.

Experiments were performed on both original dataset and best attributes sets to discuss effects of the attribute selection methods on learning algorithms. Results presented in Table 3 indicate that;

For SPECT dataset, RFECV method increased the accuracy of GBM from 56.79% to 71.6%, accuracy of RF was increased from 72.84% to 76.54% and accuracy of NB was increased from 71.6% to 77.78%. On the other hand, while SS method was able to increase the accuracy of GBM to 59.26%, this method could not improve the accuracy of RF and caused a decrease on accuracy of NB from 71.6% to 70.37%. Therefore, it can be clearly seen that the RFECV outperforms the SS for SPECT dataset.

For STATLOG dataset, while RFECV method increased the accuracy of GBM from 76.54% to 82.72%, accuracy of RF from 80.25% to 82.72% and it decreased the accuracy of NB from 85.19% to 81.48%. Besides, SS method increased the accuracy of GBM to 79.01%, accuracy of RF to 83.95% and accuracy of NB to 86.42%. As understood from results, while RFECV method was more successful than SS method when applied with GBM algorithm, success of the method is less than SS when applied with RF. On the other hand, while accuracy of NB was decreased when used with RFECV method, it was increased when applied with SS method.

For SPECT dataset, it can be said that RFECV method was more successful than SS method and best couple was RFECV method with NB algorithm. On the other hand, maximum increase on accuracy was achieved as 14.81% when GBM algorithm was applied with RFECV method. Besides, for STATLOG dataset, maximum increase on accuracy was obtained as 6.18% when RFECV method was applied with GBM algorithm and most successful couple was SS method with NB algorithm.

Our proposed method achieved accuracy values 77.78% and 86.42% on the publicly available datasets SPECT and STATLOG respectively. The performance of this study is compared with existing methods as shown in Table 4. Results of previous studies summarized in this table show that hybrid use of metaheuristic optimization methods for feature selection with machine learning algorithms such as SVM and MLP give better performance enhancement than using SS or RFECV methods.

Table 3. The performance results of learning algorithms.

	Machine Learning Algorithms								
	GBM			RF			NB		
<i>SPECT Dataset</i>	Acc	Sen	Spe	Acc	Sen	Spe	Acc	Sen	Spe
Original Dataset	56.79%	51.43%	60.87%	72.84%	54.29%	86.96%	71.6%	48.57%	89.13%
RFECV-SPECT Dataset	71.6%	48.57%	89.13%	76.54%	62.86%	86.96%	77.78%	62.86%	89.13%
SS-SPECT Dataset	59.26%	62.86%	56.52%	72.78%	57.14%	84.78%	70.37%	37.14%	95.65%
<i>STATLOG Dataset</i>									
Original Dataset	76.54%	56.25%	89.80%	80.25%	65.63%	89.8%	85.19%	71.88%	93.88%
RFECV-STATLOG	82.72%	65.63%	93.88%	82.72%	59.38%	97.96%	81.48%	68.75%	89.80%
SS-STATLOG	79.01%	62.5%	89.8%	83.95%	65.63%	95.92%	86.42%	71.88%	95.92%

Table 4. The comparison of the studies.

	Acc %	Sen %	Spe %
<i>SPECT Dataset</i>			
Rafaie et al. [9]	93.0	95.0	85.0
Prasad and Biswas [10]	84.64	-	-
Nalluri et al. [12] - parameter optimized MLP base	89.51	91.93	77.27
Proposed Study - SS and NB base	77.78	62.86	89.13
<i>STATLOG Dataset</i>			
Nalluri et al. [12] - parameter optimized MLP base	90.74	92.16	89.88
Ebenezer et al. [5]	87.5	84.44	89.8
Proposed Study - RFECV and NB base	86.42	71.88	95.92

4. CONCLUSION AND DISCUSSION

The determination of importance of attributes for any disease play an important role in the detection and treatment of the disease. And also, it helps to field specialists’ examinations. CDs cause to death of many people. Any risk factor affecting the CDs is of great importance for early hindrance and treatment of this disease. In this context, the importance of attributes for this disease are investigated by utilizing RFECV and SS methods, and the best attributes sets are obtained. Then, the machine learning models are carried out. Experimental results showed that to achieve best results by our proposed methods on heart disease prediction, it was better to use NB algorithm with RFECV method on SPECT dataset and with SS method on STATLOG dataset. It was also observed that NB algorithm was affected badly with SS method on SPECT dataset and with RFECV method on STATLOG dataset. On the other hand, maximum accuracy increases were obtained with GBM algorithm when used with RFECV method on both SPECT and STATLOG datasets. It was observed in the results that using SS or RFE method for feature selection on SPECT and STATLOG datasets showed lower performance than other methods given in Table 4. Although the performances of SS and RFE are lower than other methods applied to the problem, the identification of important attributes can at least be a guide in the field specialists’ examinations. Small biomedical datasets such as SPECT and STATLOG involve too much

noise and many local minima. This situation makes those datasets resistant to classical machine learning algorithms and this causes a decrease on performance of these algorithms. Better solution to the problem could be achieved using Rough Set theory which can be considered successful on noise reduction and increasing the performance of machine learning algorithms. On the other hand, hybrid use of metaheuristic methods for optimizing the parameters of machine learning algorithms could be also preferred for having better results.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the UCI Machine Learning Repository for providing publically available SPECT and STATLOG datasets.


REFERENCES

[1]. R. Das, I. Turkoglu, A. Sengur, “Effective Diagnosis of Heart Disease through Neural Network Ensemble”, Expert Syst Appl, vol. 36, no 4, pp. 7675- 7680, May 2009.
 [2]. Coronary heart disease, URL: <https://www.bhf.org.uk/heart-health/conditions/coronary-heart-disease> (accessed time; July, 1, 2018).
 [3]. J. S. Sonawane, D. R. Patil, V. S. Thakare, “Survey on Decision Support System for Heart Disease”,

International Journal of Advancements in Technology, vol. 4, no 1, pp. 89-96, March, 2013.

- [4]. M. Ciecholewski "Support Vector Machine Approach to Cardiac SPECT Diagnosis", In: J.K. Aggarwal, R.P. Barneva, V.E. Brimkov, K.N. Koroutchev, E.R. Korutcheva (eds) Combinatorial Image Analysis. IWCIA 2011. Lecture Notes in Computer Science, vol. 6636, pp. 432-443, 2011.
- [5]. O. Ebenezer, K. O. Oyebade, A. Khashman, "Heart Diseases Diagnosis Using Neural Networks Arbitration", J. Intelligent Systems and Applications, vol. 7, no 12, pp. 72-79, 2015.
- [6]. H. Yang, J. M. Garibaldi, "A hybrid model for automatic identification of risk factors for heart disease", J Biomed Inform, vol. 58, pp. 171-82, 2015.
- [7]. L. A. Kurgan, K. J. Cios, R. Tadeusiewicz, M. Ogiela, L.S. Goodenday, "Knowledge discovery approach to automated cardiac SPECT diagnosis", Artif Intell Med, vol. 23, no 2, pp.149-169, 2001.
- [8]. J. Padmavathi, L. Heena, S. Fathima "Effectiveness of Support Vector Machines in Medical Data mining", Journal of Communications Software and Systems, vol. 11, no 1, pp.25-30, 2015.
- [9]. S. El Rafaie, M. S. Abdel-Badeeh, K. Revett, "On the use of SPECT imaging datasets for automated classification of ventricular heart disease", Informatics and Systems, 8th International Conference on Cairo, Egypt, pp. 14-16 May 2012.
- [10]. Y. Prasad, K. K. Biswas, "PSO - SVM Based Classifiers: A Comparative Approach", In: Ranka S. et al. (eds) Contemporary Computing. IC3 2010. Communications in Computer and Information Science, vol. 94, pp. 241-252, 2010.
- [11]. K. Vanisree, J. Singaraju, "Decision Support System for Congenital Heart Disease Diagnosis based on Signs and Symptoms using Neural Networks", International Journal of Computer Applications, vol. 19, no 6, pp.6-12, 2011.
- [12]. M. R. Nalluri, K. Kannan, M. Manisha, D.S. Roy, "Hybrid Disease Diagnosis Using Multiobjective Optimization with Evolutionary Parameter Optimization", J Healthc Eng, vol. 5907264, pp. 1-27, 2017.
- [13]. M. Durairaj, S. Sivagowry, "Feature Diminution by Using Particle Swarm Optimization for Envisaging the Heart Syndrome", International Journal of Information Technology and Computer Science, vol. 2, pp. 35-43, 2015.
- [14]. N. A. Setiawan, P. A. Venkatachalam, M. H. Ahmad Fadzil, "Rule Selection for Coronary Artery Disease Diagnosis Based on Rough Set", International Journal of Recent Trends in Engineering, vol. 2, no 5, pp. 198-202, 2009.
- [15]. N. A. Setiawan, "Fuzzy Decision Support System for Coronary Artery Disease Diagnosis Based on Rough Set Theory", International Journal of Rough Sets and Data Analysis, vol. 1, no 1, pp. 65-80, 2014.
- [16]. D. Raghu, T. Srikanth, R. Jacob, "Probability Based Heart Disease Prediction using Data Mining Technique", International Journal of Computer Science and Technology, vol. 2, no 4, pp. 66-68, 2011.
- [17]. J. Vijayashree, N. C. S. Narayanalyengar, "Heart Disease Prediction System Using Data Mining and Hybrid Intelligent Techniques: A Review", International Journal of Bio-Science and Bio-Technology, vol. 8, no 4, pp.139-148, 2016.
- [18]. Spect dataset, URL: <https://archive.ics.uci.edu/ml/datasets/spect+heart> (accessed time; June, 01, 2018)
- [19]. Statlog dataset, URL: <http://archive.ics.uci.edu/ml/datasets/Statlog+%28Heart%29> (accessed time; June, 01, 2018)
- [20]. P. Ivens, A. Paulo, C. Donald, "The use of machine learning algorithms in recommender systems: A systematic review", Expert Syst Appl, vol. 97, pp. 205-227, 2018.
- [21]. J. Cai, J. Luo, S. Wang, S. Yang, "Feature selection in machine learning: a new perspective. Neurocomputing", vol. 300, pp. 70-79, 2018.
- [22]. L. Huan, H. Motoda, "Computational Methods of Feature Selection", Chapman & Hall/Crc Data Mining and Knowledge Discovery Series, 2007.
- [23]. H. Liu, H. Motoda, R. Setiono, Z. Zhao, "Feature Selection: An Everlasting Frontier in Data Mining", Proceedings of the Fourth International Workshop on Feature Selection in Data Mining, pp. 4-13, 2010.
- [24]. P. Zhou, X. Hu, P. Li, X. Wu, "Online feature selection for high-dimensional class-imbalanced data", Knowledge-Based Systems, vol. 136, pp. 187-199, 2017.
- [25]. A. Filali, C. Jlassi, N. Arous, "Recursive Feature Elimination with Ensemble Learning Using SOM Variants", International Journal of Computational Intelligence and Applications, vol. 16, no 1, pp.1-25, 2017.
- [26]. F. Mordelet, J. Horton, A. J. Hartemink, B. E. Engelhardt, R. Gordán, "Stability selection for regression-based models of transcription factor-DNA binding specificity", Bioinformatics, 29:i117-i125, 2013.
- [27]. N. Meinshausen, P. Bühlmann, "Stability selection", J. R. Statist Soc. B, vol. 72, no. 4, pp.417-473, 2010.
- [28]. J. Friedman, "Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine", The Annals of Statistics, vol. 29, no. 5, 2001.
- [29]. L. Breiman, "Random forests", Mach Learn, vol. 45, no 1, pp.5-32, 2011.
- [30]. J. Han, M. Kamber, J. Pei, "Data Mining Concepts and Techniques", 3rd ed, Waltham, USA: Elsevier, 2012.
- [31]. M. Bramer, "Principles of Data Mining, Undergraduate Topics in Computer Science", 2nd ed. London: Springer, 2013.
- [32]. S. A. Shaikh, "Measures derived from a 2x2 table for an accuracy of a diagnostic test", J Biom Biostat, vol.2, no 128, pp.1-4, 2011.

Alüminyum-Magnezyum-Zirkonyum Alaşımına Grafen-Nano Karbon Esaslı Takviyelerin, Fiziksel ve Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi

Levent Cenk Kumruoğlu
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Sivas, Türkiye
kumru@cumhuriyet.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 18.07.2018

Kabul Tarihi: 10.10.2018

Öz

Bu çalışmada, metal-karbon nano-kompozit üretimi hedeflenmiştir ve katkı malzemesi olarak kullanılacak olan nano-karbon formları (grafen), elektro eksfoliasyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilmiş olan grafen, alkol ve polimer bazlı çözücülerde çözülüp, hidrofilik özellik elde edilmiştir takiben metal tozları bu çözeltiye ilave edilerek homojen bir Grafen-Metal tozu karışımı elde edilmiştir. Üretilmiş olan bu karışım tozlar direkt olarak tek eksenli pres ve soğuk isostatik pres ile peşe peşe preslenmiştir, daha sonra argon ve azot atmosferinde sinterlenmiş ve nihai olarak da mikroyapı tekstürü, mekanik (sertlik, v.b) ve fiziksel özellikler (porozite, yoğunluk) ölçülmüştür ve karakterizasyon sonuçları tartışılmıştır. İlave edilen ağırlık %3 Mg ve %1 Zr, Alüminyumun başlangıç sertlik değerini 20-30 Hv den 80 HV ye yükselmiştir. Artan pres kuvveti ve artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sertliğin 80 HV ve üzeri seviyelerine yükseldiği ölçülmüştür ancak belirli bir değerden sonra mekanik değerlerde azalma olduğu ölçülmüştür. Bu alaşıma ilave edilen ağırlık % 0,05, 0,15, 0,3, 0,45 g grafen takviyesi de yine sertlikte ve mukavemette artış sağlamıştır. Sertlik ve mukavemet değeri sırası ile 100 HV ve 250 MPa daha üst değerlere üzerine yükselmiştir. Grafenin üretimi, kompozit takviye yöntemi ve sinterleme süreci ile ilgili sistematik yeni bir yöntem elde edilmiştir ve bunun sonucunda grafen ilave edilmesinin, matris içinde dolgu etkisi yaparak, mukavemet ve sertlik değerlerinde artışa yol açtığı gözlemlenmiştir. Ayrıca grafen takviyeli, Al-3Mg-1Zr alaşımında aşınma direncinin arttığı gözlemlenmiş ve toz sıkıştırma sürecinde sürtünmenin azaldığı ve sıkıştırılabilirliğin arttığı tespit edilmiştir. Böyle bir sonucun özellikle ekstrüzyon veya derin çekme gibi işlemlerde, şekil verme işlemleri sırasında sürtünme kuvvetlerini azaltarak ve deformasyon kabiliyetini artırarak, mühendislik fayda sağlayacağına inanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Al-Mg3-1Zr Alaşımı, Grafen, Hafif Alaşımlar, Nanokompozit, Mekanik Özellikler

Investigation of the Effect of Graphene-Nano Carbon Based Reinforcement on Physical and Mechanical Properties Added to Aluminum-Magnesium-Zirconium Alloy

Levent Cenk Kumruoğlu
Sivas Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Dept. Of. Metallurgy and Materials, Sivas, Turkey
kumru@cumhuriyet.edu.tr

Abstract

In this work, metal-carbon nanocomposite production is targeted and nanocarbon forms (graphene) to be used as additive material are produced by electro exfoliation method. The produced graphene was dissolved in alcohol and polymer-based solvents to obtain a hydrophilic property, followed by the addition of metal powders to this solution to obtain a homogeneous Grafen-Metal powder mixture. This powder mixture is directly pressed by single-axis press and cold isostatic press, then sintered in argon and nitrogen atmosphere and finally microstructure textural, mechanical (hardness, etc.) and physical properties (porosity, density) are measured and characterization the results are discussed. The added wt.% 3 Mg and 1% Zr increased the initial hardness value of Aluminum from 20 to 30 Hv to 80 HV. It has been measured that the hardness increases to 80 HV and above depending on the increased pressing force and the increased sintering temperature, but a decrease in mechanical values is measured after a

*Sorumlu Yazar: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Sivas, Türkiye; kumru@cumhuriyet.edu.tr

certain value. The graphene reinforcement added to this alloy at wt% 0.05, 0.15, 0.3, 0.45 g also provided increased hardness and strength. The hardness and strength values increased above the values of 100 HV and 250 MPa, respectively. A systematic new method of graphene production, composite reinforcement method and sintering process has been obtained and it has been observed that the addition of graphene causes a filling effect in the matrix, leading to an increase in strength and hardness values. In addition, it was observed that wear resistance in Al-3Mg-1Zr alloy with graphene reinforcement was observed to be increased, and in the powder compacting process, friction decreased and compressibility increased. Such a result is believed to provide engineering benefit, particularly in extrusion or deep drawing, by reducing the frictional forces and increasing the deformation capability during forming operations.

Keywords: Al-Mg3-1Zr Alloy, Graphene, Light Alloys, Nanocompoziet, Mechanical Properties

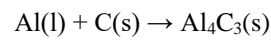
1. GİRİŞ

Otomotiv endüstrisinde kullanılan metal ve alaşımlarının mevcut dayanımdan ödün vermeden hafifletilmesi, gerek CO₂ salınımı (2020 Hedefi 95 g CO₂/km) gerekse yakıt tüketiminin azaltılması açısından yasal düzenlemelere bağlı olarak Avrupa ve Amerika'da en önemli araştırma konularından birini oluşturmaktadır. Bu bağlamda birçok üniversite ve otomotiv sanayi tarafından araştırmalar yapılmaktadır. Yapılan araştırmalar, tasarım, hafif metaller ve karbon tabanlı malzemeler üzerine yoğunlaşmaktadır. Hafif metaller üzerine olan çalışmalarda adres olarak Ti, Al ve Mg alaşımları, bunların kompozit uygulamaları ve alternatif üretim teknolojileri ön plana çıkmaktadır [1]. Bunun sonucu olarak otomotiv endüstrisi, son yıllarda yenilikçi malzeme arayışlarına yönelmiştir ki bunun sonucunda vazgeçilmez olan en önemli özellikler arasında hafiflik, yüksek spesifik mukavemet, iyi korozyon direnci, şekil verilebilirlik, dekoratif görsellik, geri dönüşüme uygunluk gelmektedir. Bu vazgeçilmez özellikler Alüminyum (Al) ve alaşımlarında toplanmaktadır [2]. Alüminyum alaşımlarından daha hafif bir metal alaşımı olan Magnezyum (Mg) ve Mg alaşımları da mükemmel spesifik mukavemet, ses sönümleme kapasitesi, dökülebilirlik, tekrar kullanılabilirlik özellikleri ile yine cazibeli bir metal olarak ön plana çıkmaktadır [3,4]. Yukarıda hafiflik, dayanımın ve ekonomikliğin üçlü olarak değerlendirilmesi sonucu titanyumun yüksek maliyeti nedeni ile otomotiv sektöründe kullanılmadığı ve yine korozyon dayanımındaki bariz üstünlüğü nedeni ile Al alaşımları üzerine yoğunlaşmanın rasyonel bir tercih olacağı düşünülmektedir. Ancak burada hangi üretim yönteminin veya hangi elementlerin ne oranda seçilmesi sorusu ortaya çıkmaktadır. Jenerik bir malzeme bilgisi, saf metallerin alaşım elementi ilavesi ile mukavemetlerinin artırabileceğidir. O halde Al içerisinde yine hafif olan Mg ile alaşımlama doğru bir tercih olacaktır, nitekim alaşım elementleri ilavesi latis içerisinde "pinning" mekanizması gereği dislokasyon hareketini engelleyerek mukavemet artırmaktadır. Al-Mg alaşımında çözünürlük sınırı 450 °C de %17.4 Mg şeklindedir ve bir solvüs eğrisi içermektedir aynı zamanda Al₃Mg₂ ve Al₁₂Mg₁₇ gibi intermetalik yapı oluşumları söz konusudur [5]. Bu durum Mg'un çok geniş bir aralıkta alaşım elementi olarak kullanılabilmesini ve çözeltiye alınıp çökeltme sertleşmesi ile mukavemet artırma termal işleminin mümkün olduğunu işaret etmektedir. Ancak genel anlamda 5000 serisi alaşımların Mg içerikleri incelendiğinde, Mg ilavesinin Al'un intrinsik bir malzeme özelliği olan Stacking fault

enerjisini, 200 γ (mJ m⁻²) den 30 γ (mJ m⁻²) değerlerine kadar düşürmektedir (MorishigeaT,2011). Bu düşüş malzemeni sürtünme ve galling direncini artırmakta ve aynı zamanda ergime veya toz metalürjisi boyutundan bakarsak sinterleme sıcaklığını düşürecektir. Mg ilavesinin artması %6 ya kadar olabilmekte bu durumda üçüncü bir alaşım elementi ilavesi, Al-Mg intermetaliklerinin azaltılması ve keskin köşeli yapı veya tane sınır birikmelerini önlemek amacıyla kaçınılmaz olmaktadır. Yine bir diğer problem ise Mg un oksijene olan yüksek afinitesine bağlı olarak meydana gelen oksitlenme problemi ve ergitme güçlüğü olarak ortaya çıkmaktadır. Nitekim Mg alaşımlarının dökümü ve ısıtılma işlemi çoğunlukla atmosfer kontrollü hatta ağır elektrik kesme gazları kullanarak gerçekleştirilmektedir. Aksi takdirde izabe işlemi yeteri kadar verimli olmayıp, MgOAl₂O₃ gibi oksidasyon ürünleri sıvı banyoya veya tane içlerine yerleşmektedir. O halde Mg ilavesi için %2-4 Aralığı ideal görünmektedir. Bu sebeple bu çalışmada Al içine ilave edilen Mg seviyesi ağırlık % 3 olarak tercih edilmiştir. Ancak üçüncü bir alaşım elementi ilavesi ile çözünürlük sınırlarında ince disperse olmuş yeni intermetalik fazlar veya çökeltilerin elde edilmesi ile ilgili bilinen bir uygulama ise Al-Mg alaşımına karbon ilavesidir.

Son yıllarda Mg-Al alaşımlarına Al-C master alaşımı şeklinde tane inceltme ile ilgili çalışmalar yapılmış, Al(c) - Al₄C₃ formunda karbürlerin oluştuğu ve tercihen tane sınırlarında biriktiği, ve %1 ila %2.5 arasında kullanıldığı ve artan tane inceltici oranına bağlı olarak, tanelerin incelendiği Epma analizleri ile detekte edilmiştir [6]

İlave edilen Al-C master alaşımının, ergimiş Al içinde aşağıdaki reaksiyona göre 705 °C'de oluştuğu iddia edilmektedir.



Burada, aşılama (tane inceltme) işleminin döküm ile yapılması sonucu dentritik bir yapı husule gelmiş olsa da, master alaşım sıvı metal bünyesinde 30 dakika süre ile bekletilip, daha sonra karıştırılması gerekmektedir veya döküm esnasında akan metale ilave edilmelidir. Bu iki sistemde gerek çözünen gaza bağlı oksidasyon - segregasyon ve tekrarlanabilirlik açısından riskler taşımaktadır. Özellikle otomotiv sektörü gibi kalite öncelikli sektörlerde limitler içinde ürün üretmek için çok fazla deneme yapılmaya sebep verecek veya yüksek oranda fireli imalat yapılacaktır. Bunlar ise ürünü ekonomik olmaktan uzaklaştıracaktır. Ancak,

EPMA analizleri detaylı incelendiğinde, tanelerin kavşakları arasında çözünmüş karbonun yerleştiği anlaşılmakta ve bunun kontrol edilebilirliği açısından master alaşım hazırlanmasında Toz metalürjisi yöntemi uygulanmaktadır. Toz metalürjisi ile baştan sona kadar karbon takviyeli bir Kompozit üretimi, daha kontrol edilebilir bir proses olup, grafit yerine nano-grafen (G) veya karbon tüplerin (CNT) kullanılabilme olasılığı artacaktır. Nitekim döküm yönteminde ilave edilen grafenin gerek homojen dağılıma sorunu ve gerekse yüksek sıcaklıklarda oksijenle reaksiyona girerek oksitlene ve hatalı bir yapıya dönüşme sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durum maalesef göz ardı edilmekte ve grafenin termal stabilitesinin 500 °C den itibaren bozulmaya başlaması [7] sonucu güçlendirici olması amacı ile ilave edilen grafen bir fayda sağlamakta, hatta oksijenle reaksiyona girerek gaz formu oluşturabilmektedir. Grafenin termal dekompozisyonu Raman spektral analiz aracılığı ile izlenebilmektedir.

Bu çalışmada toz metalürjisi yöntemi ile Al-3Mg-1Zr alaşımı %0.05, % 0.15 , % 0.3 ve % 0.45 nano-grafen ile takviye edilerek fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Toz metalürjisi ve Grafen üretimindeki izlenen yöntemlerinin tercih edilme nedenleri ise makale boyunca gerekçelendirilmiştir. Yüzyılın malzemesi olarak adlandırılan grafen, sp² bağlı karbon atomlarından oluşmuş, bir atom kalınlığında 2-boyutlu (2D) planar bir tabakadır. Olağanüstü mekanik, elektrik, termal ve optik özellikleri ile bilimde çığır açan ve başlıca materyal bilimi, nano-elektronik ve yoğun madde fiziği sahasında önem kazanan grafen, grafitin, nanotüpün ve C60'ın asıl yapıtaşı olan karbon allotropudur. Grafenin muhteşem özellikleri, asıl olarak karbon atomlarının iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmiş bu formundan kaynaklanmaktadır. Grafene dayalı malzemeler doğal olarak toksik olmayıp, kimyasal ve termal olarak toleranslı ve mekaniksel yönden de güçlüdürler. Grafen, yapısında göreceli hızlarda elektron hareketine izin veren elektron tünellenmenin gerçekleşmesi sebebiyle üstün elektriksel iletkenlik ve yüksek bir yük-taşıyıcı hareketliliği sergilemektedir (20 m²V⁻¹s⁻¹). Ayrıca çok yüksek bir spesifik yüzey alanına (2630 m²g⁻¹, gram başına yarım bir futbol sahası alanına benzetilecek bir büyüklüktedir), mükemmel mekanik güce ve sertliğe (Young modülü ~1.0 TPa), iyi elastisiteye, ısıl kondüktiviteye (~5000 Wm⁻¹K⁻¹), üstün ısıl iletkenliğe, yüksek geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptirler ve hem optik transparanlık (~ % 97.7) hem de yüksek elektriksel iletkenlik sunabilmektedirler [8,9]. Grafen ve türevleri başlıca enerji-depolanması ve enerji dönüşüm materyalleri, ısıl ve elektriksel olarak iletken güçlendirilmiş nanokompozitler, nanoelektronikler ve sensörler gibi birçok uygulama alanında gelecek vaat eden bileşenlerdir [10].

Bahsi geçen bu mühendislik uygulamaları grafenin büyük ölçekte elde edilebilmesini gerektirmekte ve bu sebeple buna uygun etkili metodların geliştirilmesi gerekmektedir. Literatürde günümüze kadar farklı çalışma gruplarının grafen, grafen oksit nano-plaka ve nano-şerit üretiminde kullanılan ve/ya önerilen sentezler 3 farklı yöntem başlığı altında toplanmaktadır. Bunlar, kimyasal buhar çöktürme

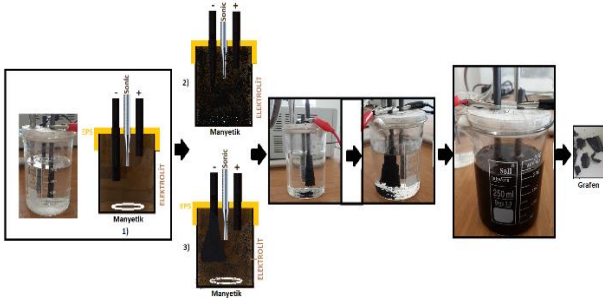
metodu, grafit oksidin eksfoliasyonu ve elektrokimyasal sentezleme yöntemleridir. Diğer sentezleme metodları da rapor edilmesine rağmen, GO grafit tozlarından literatürde genellikle Hummers' veya modifiye Hummers' metoduyla sentezlenmektedir [11]. Grafit oksit üretmek için grafitin elektrokimyasal oksidasyonu ve GNs (grafen nano plakalar) üretmek için indirgenmesini takiben eksfoliasyonun, kimyasal oksidasyonu takiben yüksek sıcaklıkta indirgenmeyle hazırlanan grafen nano plakalarından daha üstün elektriksel özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir. Elektrokimyasal olarak eksfoliye grafen nano-plakalardan yapılan geçirgen iletken filmler mükemmel bir iletkenlik sergilemektedirler (% 96 geçirgenlikte grafen nano plakaların birim alanı başına plaka direnci 210 Ω'dur [12,13]. Bu makalede kimyasal süreçlere bağlı olarak kullanılan kimyasal ve inorganiklerin sonucu olan kirlenme ve safsızlıklardan etkilenmeden GO sentezlenmesi için, düşük konsantrasyonlardaki asitlerin elektrolit olarak kullanıldığı ve elektrokimyasal olarak çözünme sırasında ultrasonik etki ile eksfoliasyon işleminin ve çözelti içindeki katmanlı grafenin ayrıştığı daha çevreci, daha kolay, daha kısa sürede sonuçlanan elektrokimyasal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilecek grafitin oksidasyon derecesi de elektrokimyasal sentez sırasında uygulanan voltaj ve elektroliz zamanı ayarlanarak kontrol edilmiştir. Burada elde edilen Grafen plakalar, yukarıda belirtildiği üzere toz metal üretim prensiplerine göre, bulk ürün haline getirilmiş ve karakterize edilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Grafen Üretimi

Çalışmalar, elektrokimyasal eksfoliasyon tekniği kullanılarak yapılmış ve Grafen üretimi, 6 mm çapında 200 mm uzunluğunda % 99,99 safiyetteki, grafit elektrotların anodik eksfoliasyonu ile sürdürülmüştür. Anot ve katot olarak aynı grafit elektrotlar kullanılmış olup, aralarındaki mesafe 25 mm olarak belirlenmiştir. Anot olan elektrot elektrolit içine 3 cm, katot ise 6 cm daldırılıp, yüzey/akım yoğunluğu etkisi hedeflenmiştir. Deneyler 250-500 ml lik cam behrelerde gerçekleştirilmiştir ve üzerleri EPS ile kapatılmıştır. Elektrolitik eksfoliasyon deneylerinde, elektrolit olarak farklı konsantrasyonlarda (%0.1- %0.5- %0.25 M konsantrasyonlarında) hazırlanmış Hummers' çözeltisi kullanılmıştır.

Bu çözelti için H₂SO₄ (Sigma-Aldrich,) H₃PO₄ (Merck), H₂O₂ (Sigma-Aldrich), KMnO₄, HCl (Sigma-Aldrich)'ten temin edilerek kullanılmıştır. Elektro-eksfoliasyon işlemleri sırasında anot-katot arasına sonikasyon işlemi yapılmış bu sayede, hem anodun eksfoliasyon işlemi hızlanmış hem de, anottan çoklu katmanlar şeklinde kopan Grafen türleri ayrışmaya devam etmiştir. Asidik konsantrasyonun artması ile de yine 3 lü sinerjik bir eksfoliasyon işlemi yapılmış olup, grafit çubuğun grafene ayrışması, bir hücrede 1-3 g/saat mertebelerine ulaşmıştır. Elektrolitik eksfoliasyon tertibatı Şekil 2 de verilmektedir.



Şekil 1. Elektro-ultrasonik sinerjisi ile grafit elektrotun grafene ayrıştırılması

Elektro eksfoliasyon işlemlerinde anodik olarak bias edilen grafit elektrota 10 V- 30 V arasında gerilim uygulanmış ve 1-10 Amper akım çekilmiştir. Sonikasyon işlemleri % 80 güçte darbeleri olarak uygulanmıştır. Sonik işlem her iki elektrot arasına yerleştirilmiş olup hem elektrotlara hem de kopan grafit parçalarına etki göstermiştir. Artan voltaj ile akımın da arttığı ve toplamda anotdaki azalmanın arttığı gözlemlenmiştir, ancak burada çözünmenin Grafen yaprakları şeklinde değil zaman zaman grafit şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda Anot grafit Şekil 1'deki 1 numaralı rota ile gösterilen yöntemdekine benzer bir anot çözünme karakteri sergilemiştir. Düşük gerilimlerde ise 2 numaralı eksfoliasyon tipi hakim olmuştur. Artan sonikasyon ve asit konsantrasyonu ile 1 numarada meydana gelen mikronize grafit kopmaları önlenmiş, tam bir konik prizma şeklinde katman katma ayrışma gerçekleşmiştir. Sonikasyonun etkisi ile Grafen katmanlarını hem elektrokimyasal etkileşimle hem de elektrolitteki asit ile daha yoğun ve yüzeyli bir temas alanı oluşturulduğu düşünülmektedir. Yine sonik destek ile, akımın sürekli geçişi sağlanmış lokal olarak difüzyona bağlı bir polarizasyonun olması önlenmiştir. Bu sayede lokal aşırı akım çekilmesine bağlı kopma yarışma gibi çözünme hataları bertaraf edilmiştir. Elektrolit hücresinin üst yüzeyi kapatılarak, elektroliz ürünü gazların sistemden çıkışı yavaşlatılmış ve kısmi bir basınç oluşturulması hedeflenmiştir. Deneyin ilerlemesi ile disperse olarak ayrışan grafit elektrotun boyutsal olarak küçüldüğü ve sistemden çekilen akımın azaldığı, bunun ise sürekli bir proses olma zorluğu ortaya çıkarabileceği tespit edilmiştir. Bunun için grafit çubuk sürekli olarak çözelti içine doğru ittirilmiş ve bu sayede toplam yüzey sabitlenmeye çalışılmıştır. Yine işlem sonucunda ayrışan karbon formları filtreleme, yıkama ve merkezkaç ile temizlenmiş ve ayrıştırılmıştır. Bu sayede 25V-5A çalışma formunda ne ideal Grafen layer formu elde edilmiştir. Grafenin karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM, UVVis, Kararlılık Tayini gibi yöntemler Bruker Alpha Model 1003271/06 FTIR-ATR, Rigaku, Jeol 6000, Tescan Mira3 Shimadzu UV spektrofotometresi, Malvern Zetasizer Nano Z potansiyel cihazları ile tespit edilmiştir. Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu elde edilen koyu renkli dispersiyondan büyük ve kalın Grafen katmanlarının veya partiküllerini uzaklaştırmak için 20000 rpm' de 5 dakika boyunca yapılan santrifüj 6 kez tekrar edilmiştir. Çökme hızını artırmak için santrifüj dönme hızı artırılmıştır. Nanopartiküller ve grafit partiküller sıvı süspansiyondan bariz

çökme hızıyla ayrılmışlardır. Dönme hızı ve santrifüj zamanı böylelikle farklı uygulamalar için grafit nanopartiküllerinin istenilen boyut dağılımını kesin bir şekilde kontrol etmek için ayarlanabilmektedir [14].

2.2. Toz Metalürjisi İşlemleri ile Grafen takviyeli alaşım üretimi

Grafen üretimini takiben yapılması gereken en önemli iş, Grafenin nasıl fonksiyonel bir bulk malzeme olarak kullanılmasını tespit etmektir. Bu noktada üretilen Grafenin dispersant bir sıvı içerisinde (Etanol) dağıtılmasını takiben bu sıvıya Al, %3 Mg ve %1 Zr (ağırlıkça) tozları ilave edilmiş ve bir miktarda PVA gibi polimer ilave edilmiştir. Grafen toplama metal ağırlığına oranla ağırlıkça %0.05, 0.15, 0.3 ve 0.45 oranlarında ilave edilmiştir. Grafen, hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) içeren etanollü çözeltiye ilave edilecek 20 dk boyunca ultrasonik işleme tabi tutulup 1 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Burada zamanla hem sonik karıştırma hem de ısıtma işlemi yapılmıştır. Buradaki amaç Grafenin sıvı bir faz içinde tamamen eksfoliyasyonu olmasıdır. Kurutma ile sıvı faz buharlaşırken diğer Al, Mg, Zr metal tozları ile Grafen birbirini bir sarıp iyi bir dağılım göstermesi amaçlanmıştır. Nihayetinde tüm sıvı çözücü buharlaştığında çok iyi dağılmış Grafen ve metal tozları karışımı elde edilmiştir. Bu Kompozit karışım, artık toz metalürjisi adımlarına hazır hale gelmiştir. Bu aşamadan sonra tozlar farklı gramajlarda (1-10 g) pres kalıbına yerleştirilmiştir. Kalıplarda 15 mm ve 5 mm çapında numuneler üretilmiştir. Burada 200 MPA basınç uygulanmış, 5 dakika beklenmiş sonra numuneler çıkartılmıştır. Daha sonra azot gazı ile atmosfer koruması yapılan bir tüp fırında 500-750 °C arasındaki sıcaklıklarda Sinterleme işlemleri yapılmıştır, işlem süresi 2 saat seçilmiştir. Sonrasında yoğunluk, mikroyapı, kesit inceleme, sertlik, XRD, elektron mikroskopisi, sürtünme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

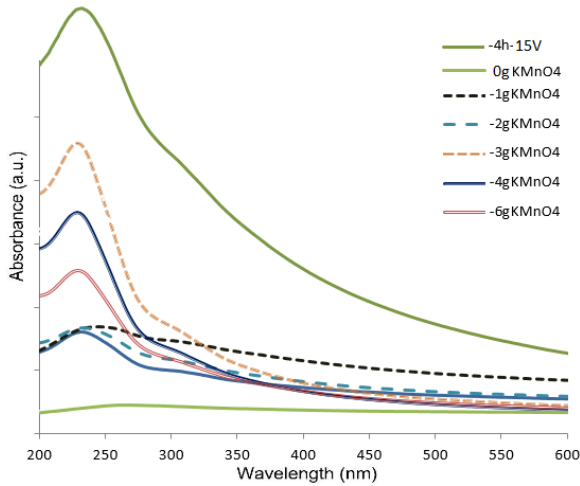
Farklı gerilimler altında elektrokimyasal olarak ekfolye edilen grafit çubukların, elektrolit içine disperse edildikten sonra sırası ile belirtilen Grafen üretim rotası takip edilmiştir. Grafen üretimi için aşağıda verilen gerilim değerleri ve süreleri başlangıç kontrolleri için kullanılmıştır. Artan gerilim değerlerine karşılık zaman sabit tutulmuştur. 10 volttan daha düşük gerilimlerde ekfolye edilen Grafen tabakalarının sedimente olduğu ve ekstra asit ile açma işlemi gerektirdiği gözlemlenmiştir. Artan gerilim değerlerinin tepkisi öncelikle 300 Voltan aşağı doğru düşülmüştür. 300 voltan 80 volt değerine kadar olan aralıklarda katot üzerinde glow discharge formunda sparklar teşekkül etmiş bu ise grafit üzerinde mikro krater ve deforme grafit pulları şeklinde bir oluşuma sebep olmuştur. Bu nedenle 50 V dan daha yüksek gerilimlerde hem grafit pulları, tozları, pelteleri şeklinde düzensiz bir ekfoliyasyonu işlemi gerçekleşmektedir. 50 ve 30 gerilim değerlerinde ise üretilen grafit Grafen lamel formları daha makul ve stabil olmakla beraber 30 V gerilim değerleri üzerinde flokülasyon gerçekleşmiştir. Bu nedenle gerilim

Aralığı 10-30 V arasında seçilmiştir, seçilen bu aralıkta ekfoliyeye edilen Grafen formlarının Zeta potansiyelleri Tablo 1.de verilmektedir. Ancak üretilen Grafen formlarında gerilim değerinin artması ile sonraki süreçlerde daha kararlı bir yapı elde etmek için elektrokimyasal ekfoliasyon sürelerinin artırılması ve sisteme eş zamanlı sonikasyon eklenmesi sayesinde uygulanan gerilim değerlerinin azaltılması sağlanmıştır. 3 V gerilim 4 saat sürelerde grafit çubuklar yüksek bir verimle uygun zeta değerleri arasında kalmak kaydı ile elektrokimyasal yöntemle ile üretilebilmiştir.

Tablo 1. Gerilime karşı Zeta potansiyeli

Zeta Potansiyel (mV)	Uygulanan Gerilim (V)	Süre (Saat)
Sediment	10	0.5 saat
18-23	15	0.5 saat
20-25	20	0.5 saat
24-34	25	0.5 saat
Flocculation	30	0.5 saat

Elektrokimyasal yöntemle üretilen Grafen ve Grafen oksit formları kendi içinde tasnif edilmiş, hatta klasik asit liçi ve $KMnO_4$ (potasyumpermanganat) ilavesi ile yapılan indirgeme yöntemi ile kıyas edilmiştir. Buradan elde edilen Grafen formlarının UV-Vis spektrumları Şekil 2 de verilmektedir. Bu şekilde göre 260 nm dalga boylarında Grafen formları elektrokimyasal yöntemle üretilmiş ve öte yandan artan $KMnO_4$ oranının ise yine indirgeme de etkin olduğu, piklerin şiddetinin artması ve sağa doğru kayması ile gözlenmiştir. Ancak yüksek oranlarda kullanılan permanganatın hem şiddetlerde azalmaya sebep olduğu hem de sonrası yıkama işlemlerinde ekstra temizleme süreci getirdiği bu süreç için bilinmektedir.



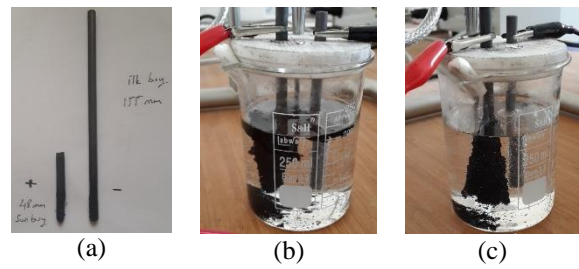
Şekil 2. Farklı $KMnO_4$ içerikleri ile ve elektrolitik olarak üretilmiş Grafen yapılarının UV-Vis spektrumu.

Ayrıca sabit gerilim değerinde sürenin etkisi incelenmiş 30 dk ila 240 dakika arasında eksfoliasyon yapılmıştır. Sonuç olarak sabit gerilim altında artan işlem sürelerinde Grafen katmanlarının daha az olarak üretildiği ve UV-Vis absorban değerlerinde pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir.

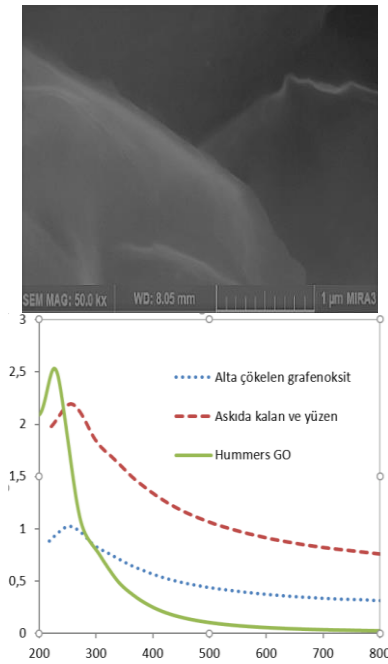
Yukarıda yapılan çalışmalar elektrokimyasal olarak grafiten ekfoliyeye edilen Grafenin geleneksel asidik ve indirgeme süreci üretimi alternatif olduğunu göstermektedir. Nitekim Şekil 2 de 4 saat ve 15 volt gerilim altında yapılan çalışmalarda elde edilen Grafenin UV-Vis spektrasının yüksek şiddeti ve açılım hali karakteristik Grafen ve indirgenmiş Grafen formları ile uyum göstermiştir.

Uygulanan potansiyelin elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edilen nanoyapılar üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit 10-100 V aralığında uygulanan potansiyelin etkisi gözlenmiştir. 10 V' tan düşük potansiyellerin eksfoliasyon prosesi verimsiz olduğu 70 V potansiyelden daha yüksek potansiyelerde grafit elektrotların kısa sürede yüzeyde oluşan aşırı gerilim ve gaz çıkışına bağlı mikro ark ve spark oluşumu gözlenmiş ve elektrotlar hasar görmüştür, bu hasar elde dispersiyonda GO nano-parçacıklarının aglomere olması ve SEM ile yapılan yüzey incelemelerinde yüksek potansiyelin oluşan grafen oksit nano-yapılarında hasarlara ve plakalarda kırılmalara, açılan katmanların uç yüzeylerindeki gerilimin katlanma ve buruşma gibi hasarlara yol açması şeklindedir.

30-70 V aralığında ise elektrolitin ısınma sürecinin hızlandığı ve verimin düştüğü kayıt edilmiştir. Verim hem üretilen Grafenin tartımı, hem grafit elektrot ağırlık kaybı hem de üretilen Grafen formlarının gerek fiziksel çökme testleri, UV Vis aralıkları ve Zeta potansiyelleri ile tespit edilmiş ve doğru üretim için hızlı deney-kontrol mekanizması tesis edilmiştir. Bu bilgiler ışığında tezde 20V çalışma potansiyelinin en verimli olduğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 3. (a) Elektrokimyasal Grafen eksfoliasyon öncesi 155 mm boyda olan iki elektrottan anodik etkileşime girendeki azalan grafit miktarı (b) 20 V gerilim altında anotta meydana gelen huni formunda grafit elektrotun açılması (c) 30 V gerilim altında anotta meydana gelen huni formunda grafit elektrotun açılması

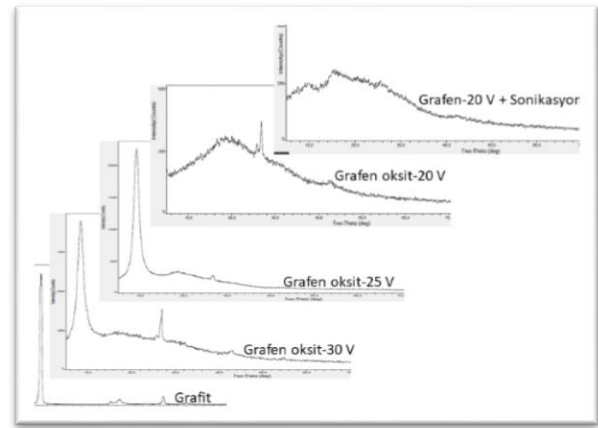


Şekil 4. 20 V gerilim altında ekfolye edilen Grafen formlarında beherin Alt kısmına çökelen, beherde askıda kalan, ve Hummer's ile üretilip askıda kalan Grafen yapılarının UV-Vis spektrumu ve Askıda kalan ve sonrası temizleme işlemlerinden geçen grafene ait elektron mikroskop görüntüsü

Şekil 4 ve verilen spektrumlarda elektrolitik yöntem ile üretilen ve askıda kalan Grafen formlarının UV-Vis spektrumlarının hafif sola doğru kaydığı ve Hummer's ile üretilen Grafen kıyasla yukarı doğru çıktığı gözlemlenmiştir. Bu tür bir karakteristik eğrinin indirgenmiş ve birkaç tabaka Grafen spektrasına uyum gösterdiği düşünülmektedir. Aynı zamanda bu tür üretim yöntemlerinde üretilen ürün birçok farklı geometrik şekil gösterebilmektedir. Bazı durumlarda üretilen Grafen grafit elektrot yüzeyinden açılırken eğer ortam oksitleyici ise oluşan Grafenin oksitli olduğu, bazı durumlarda uygulanan parametreye bağlı ince grafit yaprakları, karbon tüp ve sarmallar, topaklanmış Grafen yumruları şeklinde olabilmektedir. Bazı durumlarda ise bu yapılar birlikte bulunmaktadır. Bu durumun tespiti ve Grafen formunun atomlar arası mesafe ve dizilimleri ile ilgili X ışınları teknikleri kullanılmaktadır. Üretilen grafenlerin kristal yapısını karakterize etmek için XRD tekniği kullanılmıştır ve grafen/grafen oksit katmanlarının sayısı, tabaka ara mesafeleri ve kristal boyutlarının belirlenmesinde faydalı olmuştur. Farklı gerilimler eşit sürelerde üretilen ürünlere ait XRD grafikleri Şekil 5'de verilmektedir. Kıyaslama olması açısından başlangıçta kullanılan grafit elektrotun XRD grafiği de deneysel üretilen Grafen formları ile beraber sunulmuştur.

XRD tekniğinde gördüğümüz piklerin şiddetinin azalması, ters orantılı olarak d-mesafesinin arttığını göstermektedir. Ayrıca d-mesafesi arttıkça pik kısalıp genişlemekte, şiddeti düşmektedir, bu durum grafitin, grafit oksite ve sonrasında grafene dönüşmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Şekil 5 de

verilen pikler grafit için en şiddetli pikin 26.5 derece ve diğer şiddetli piklerin ise 2θ 44 ve 55 değerlerindedir. Grafen oksit olarak tanımlanan ve üretim sırasında oksitlenen Grafenoksit için karakteristik pik 2θ 10 derecede şiddetli bir pik ve 20-25 arası daha düşük şiddetli bir pikin eşliği şeklindedir (Lee 2017). Ancak Şekil 5 de 30 V gerilim altında üretilen Grafen oksit için anılan pikler ile beraber 2θ 27 derecede bir pik de görülmektedir. Bu pik Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki bulunmamakla beraber, deney sırasında elektrottan yer yer kopan nano grafit partiküllerinin tekrar aglomere olmasında kaynaklı olduğu düşünülmektedir, yani 30 V gerilim altında yapılan çalışmada elektrolit içine bir miktar grafit veya 1 nm de kalın grafit yaprakları karışmış ve sonrasında ayrışmamıştır (Lee 2017).



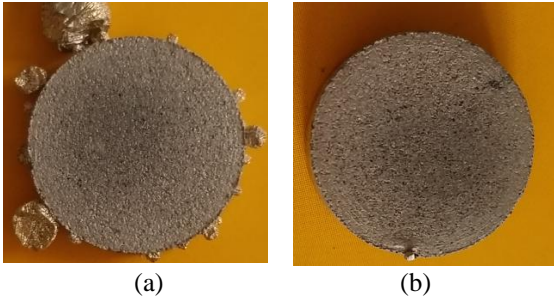
Şekil 5. Elektrolitik üretilen Grafen formlarının XRD grafikleri ve grafit ile karşılaştırılması

Uygulanan gerilim 25 V seviyesine gerilemesi ile mevcut grafit kirlenmesi azaltılmış ve x ışınları çekilen toz içindeki grafit seviyesi azalmıştır, bu durum ilgili grafit pikinin şiddetinin önemli seviyede azalması ile izah edilebilmektedir. Uygulanan gerilimin 20V seviyesine düşmesi ile Grafen formu ciddi bir şekilde ortaya çıkmakta ve literatür ile uyumlu pikler elde edilmektedir. Bu sonuç gerilim azalması ile üretilen Grafenin daha az hatalı olduğuna işaret etmekle beraber yine bir miktar grafit katmanlarının olduğu anlaşılmaktadır. Ancak yine bu makalede denenilen ve sürekli bir Grafen üretim prosesi olması için tasarlanan kademeli Sonikasyon işlemi ile tamamen Grafen formu üretilebilmiştir. Bu durum 20v gerilim ile beraber 1/10 puls seviyesinde iki elektrot arasına %75 güç ile Sonikasyon işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile iki elektrot arasında açılarak bir balerin eteği formuna dönüşen grafit elektrotların ara yüzeylerinde sıkışan ve gerekli iletim ve iyon iletimi sağlamama durumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumda Sonikasyon ile iki elektrot arasında sürekli elektrot bulunmakta ve ekfolye işlemi daha verimli hale gelmekte ve elektro ayrışmaya Sonikasyon asist etmektedir. Elbette multi layer grafenlerin de yine elektrolit içinde ayrışmasını da sağlamaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda üretilen Grafenin ortalama 0.4 nm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir, bu tespit için düzlemler arası mesafe ve XRD verileri kullanılmıştır.

Üretilen Grafenin toz metalürjisi yöntemi ile bir bulk ürün haline getirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin detayları 2.2.

Toz Metalürjisi İşlemleri bölümünde verilmiştir. İşlemler sonucunda üretilen ve 500°C derece ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmiştir bu işlemler 2 saat sürecinde argon atmosferi altında kontrollü ısıtma ve soğutma ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme için 4 farklı sıcaklık kullanılmış ve bu sıcaklıklarda numunelerin fiziksel olarak stabilitesi incelenmiştir. Sinterlemede argon seçimi hem alüminyum, magnezyum gibi son derece oksitlenme eğilimi yüksek tozların oksit formuna dönüşümünü engellemek hem de Grafen formunun oksit veya yanma ile boşluk yapısına dönüşmesini engellemektir.

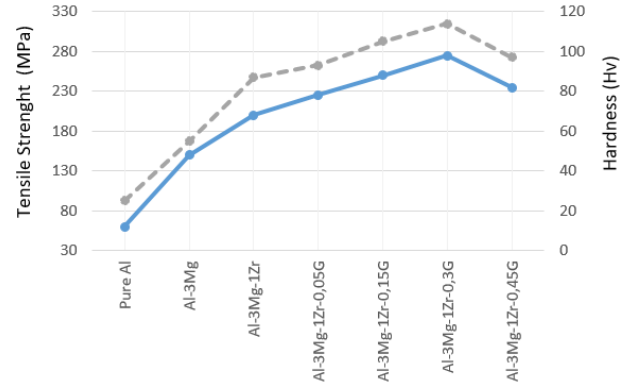
Sinterleme sürecinde yapılan ısıl işlemlerde maliyet ve mekanik özellik ikilisinin beraber optimum olduğu bir çalışma ve ürün kontrol stratejisi izlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 600 °C den yüksek olması durumunda, işlem süresinin kısalması gerekliliği aşikârdır. Nitekim 2 saat 700 °C yapılan Sinterleme sürecinde disk şeklinde basılan numunenin yanıl bölgelerinde Şekil 6 da gösterilen türde dışı doğru sıvı metal basınç farkından kaynaklanan itici güç ile dış yüzey baloncukları yapmıştır (Şekil 6), bu durum sinter sıcaklık veya süre parametrelerinin yüksek olduğu sonucunu akla getirmektedir [15,16].



Şekil 6. (a) 700 C de Sinterleme işlemi sonrasında numune yüzeyinde meydana gelen sıvı fazın oluşturduğu balon (b) Sinter sıcaklığının 100 °C azalması ile baloncuk oluşumunun önlenmesi

Kapiler sıvı faz akışı ile dışı doğru oluşan bu balonun önlenmesi için işlem sıcaklığı 600 °C ye düşürülmüştür, bu sayede Şekil 6b de görülen durum ortaya çıkmış ve balon oluşumu önlenmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki 100 derecelik düşüş Sinterleme süresini kısaltmayı gerektirmemekle beraber, uzun Sinterleme sürelerinde şiddetli oksidasyon riski de bu sayede bertaraf edilmiştir.

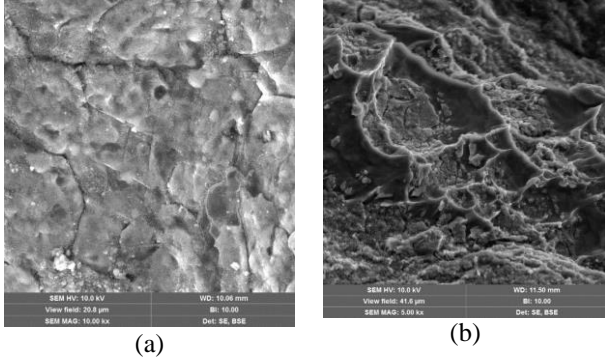
Benzer şekilde numune et kalınlığının artırılması ile de benzer şekilde balon oluşumu önlenmiştir. Bu şekilde tespit edilen yüksek yoğunluklu numunelerin sertlikleri ve mekanik deneyleri icra edilmiştir ve sonuçlar Şekil 7 de verilmiştir.



Şekil 7. Sinterlenen numunelerin sertlik ve çekme değerleri

Şekil 7, Sinterleme süresi, yoğunluk ve mekanik dayanım açısından optimize edilmiş ve 600-650 °C de 2 saat argon altında sinterlenmiş numunelerin ortalama mekanik değerlerini göstermektedir. İlave edilen Grafen, Grafen oksit, çok duvarlı karbon nano tüp gibi bileşenlerin nano-dolgu olarak takviye edilmesi ile mukavemet artırıcı görev yaptığı ve hatta ilave diğer bazı özelliklerinde geliştirmesinde fayda sağladığı düşünülmektedir. Literatürde, Grafenin bilyeli öğütme, sıcak pres ve sıcak ekstrüzyon gibi yöntemler ile Kompozit üretiminde dahi iç özelliklerini kaybetmediği ve matris ile iyi bir bağlanma gösterdiği belirtilmiştir. Bu sayede mekanik özelliklerin arttığı ifade edilmiştir. Mekanik özelliklerin tespiti için kullanılan çekme testlerinde gerilim değerinin arttığı ve süneklikte ise kısmi bir artma olduğu gözlenmiştir [17]. Şekil 7 de gösterilen çekme testinde de gerilim değerinin artan Grafen yüzdesi ile arttığı sonrasında ise tekrar azaldığı görülmüştür. Literatür bu noktada iki farklı test sonuçları arz etmektedir veya deneysel çalışmalar, ilave edilen Grafen yüzdesinin belirli bir yüzdeden sonra daha fazla ilave edilmediğini göstermektedir. Hongyan Yue ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bakıra %ağ. 0,5, 1 ve 2 grafen ilave etmişler ve %1 ve daha fazlasının hem çekme deneyinde gerilme ve gerilme değerini hem de sertliği düşürdüğünü ölçmüşlerdir [18]. Yaptığımız çalışma yine Hongyan ve arkadaşlarının sonuçlarına benzer şekilde eğilim göstermiştir. Sünek %0.3 grafen ilave seviyesine kadar sertlik ve mukavemet artarken daha yüksek seviyelerde ilave edilen Grafen miktarı için mekanik özellikler gerileme göstermiştir. AlMg1Zr+0.15 Grafen kodu ile gösterilen numuneye ait elektron mikroskop görüntüleri Şekil 8 de verilmektedir. Şekil 8a. SE mod ve sinter sonrası yüzey, Şekil 8.b de ise mekanik test sırasında kırılan numuneye ait kırık yüzey görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntüleri Sinterleme ile tanelerin birbirine mekanik olarak ve metalürjik olarak iyi bir kenetlenme yaptığını ve Grafen nano formların tane sınırlarında kaymayı engelleyici ve aynı zamanda kayma yönünün değiştirilmesi için yağlayıcı etki yaptığı düşünülmektedir. Şekil 8B ile gösterilen resimde ise yine sünek bir davranış emaresi olan küçük kraterler oluşmaktadır. Bu durum gerilim ile beraber sünekliğin de paralel arttığının akla getirmektedir. Metal matris içerisindeki al, mg ve zr tozlarının gerek soğuk presleme ve gerekse Sinterleme sırasında Grafen ile muntazam bir

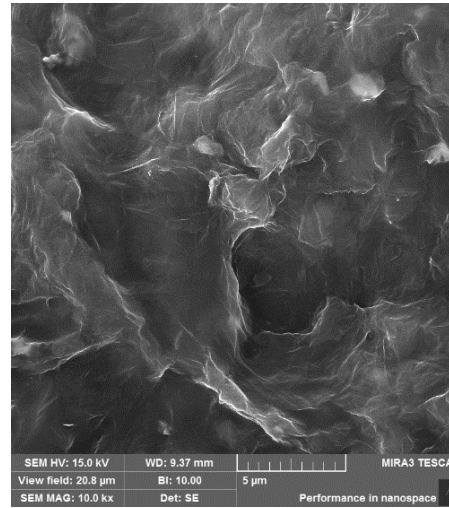
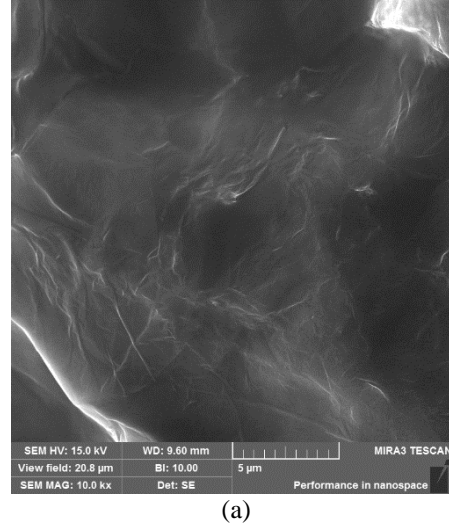
şekilde sarılarak ve özellikler pres esnasında oluşan basınca bağlı olarak Grafenin metal tozlar arasındaki boşlukları doldurmak sureti ile mikro yapıyı daha yoğun hale getirmektedir.



Şekil 8. Sinterleme işlemi sonrası tane ve alt tanelere ait elektron mikroskop görüntüsü ve kırık yüzey görüntüsü. Bu durum ise mekanik etkisi sırasında tanelerin kaymasını önleyerek gerilim değerini artırmaktadır benzer yaklaşım sertlik ölçümü için de geçerlidir. Grafenin mikro yapıda diğer metalik taneleri çepeçevre sarmasına ve dolgu olarak görev yapmasına bir yaklaşım olarak Şekil 9 da verilmektedir.

Şekil 9. da Grafenin bir uygun bir açıda açılması sonrasında ve Kompozit imalatı sırasında metal tozlarının etrafına sarılmasına ait görüntüler verilmiştir. Grafenin metal etrafına veya kavşaklara homojen bir şekilde yerleşmesi arzu edilmekte nitekim bu işlem mekanik, fiziksel ve termal özellikleri dahi artırmaktadır. Ancak bu işlem için de bir optimizasyon değeri tespit etmek gerekli olacaktır. Belirli bir seviye sonrası ilave edilen Grafen mekanik özelliklerin düşmesine ve hatta başlangıç aşım değerlerinden daha düşük seviyelere gerilemesine sebep olabilmektedir. Bu durum gerilme değerinden ölçüleceği gibi kırık yüzeyden de mikro yapı tekstürünün değişmesi şeklinde de anlaşılmaktadır [18].

Yapılan çalışmada da Grafenin artan oranlarının matris tozları arasında homojen bir şekilde dağılma zorluğu ise karşılaşılan bir diğer mühendislik problemidir. Genel olarak mühendislik anlamda sorunsuz bir Kompozit imalatı yapıldığı varsayılırsa, mukavemetin artış sebebi a) Orowan dayanımı, b) tane inceltme, c) dislokasyon jeneratörü, d) yük aktarımı prensipleri ile izah edilmektedir. Grafenin partikül etrafına sarılması Sinterleme sırasında sınır göçünü engelleyerek tane büyümesini önlemektedir. Benzer şekilde Grafenin yaptığı arayüzey bağı ise yüklemeye sırasında yükün bu arayüzeydeki bir köprü misali aktarılmasına neden olmakta ve dayanıma etki etmektedir. Ancak ilave edilen fazla miktarda Grafen ise aglomerasyon yaparak, matrisin kırılmasını gevrek bir kırılma davranışı şekline çevirmektedir. Ancak bu olumsuz yönün yanında, tesadüfi olarak artan Grafen oranının sıkıştırılma için gerekli toplam işin azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir.



Şekil 9. Grafen nano-karbon fillerlere ait SEM görüntüleri (a), (b)

Bu durum ise yüksek yüklerde sıkıştırılan metalin kalıp içinde hareketinden dolayı kalıp duvarlarına uyguladığı basınç, karşı hareket ile sürtünme kuvvetlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu deney düşük yüklü aşınma cihazından ölçülmüş aşınma direncinin arttığı, sürtünme kuvvetinin azaldığı anlaşılmıştır. Ancak bu konu başka bir makale konusu olarak irdelenecektir. Ancak, yüksek basınçlar altında Grafenin yağlama etkisinin olduğu, toplam sıkıştırılabilirliğin %10 arttığı tespit edilmiştir. Grafen ilave edilmiş numunenin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi neticesinde mekanik özelliklerin olumsuz etkilendiği fiziksel incelemeler sonucunda anlaşılmıştır. Sinterleme işlemlerinde süpürme gazı olarak azotun da kullanılabilmesi, bu durumda boşluğun daha da azaldığı Arşimet deneyi ile tespit edilmiştir.

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR

Yeni nesil elektrokimyasal ayrıştırma yöntemi ile klasik yöntemlere nazaran, son derece hızlı ve ekonomik bir Grafen üretim sistemi geliştirilmiştir. Elektrolit olarak kirlilik arz

etmeyecek elektrolitler ve Grafenin kendisi kullanılmıştır. Anodik ve katodik çözündürme yapılmış anodik çözüdüremde verimin daha yüksek olduğu ancak oksitlenmenin de mümkün olduğu anlaşılmıştır. 20-25 V gerilim altında 30 dk. Sürelerde Grafen üretildiği anlaşılmıştır. Basit bir ayırıştırma ile üretilen Grafenin ideal özelliklere yaklaştığı görülmüştür.

Alüminyum metali önce magnezyum ile alaşımlanmış ve sonrasında zirkonyum ile mekanik özellikler artırılmıştır. Sonrasında bu 3 lü alaşım Grafen takviyeli Al-Mg-Zr hafif metal Kompozit alaşımı haline, soğuk baskı ve akabinde atmosfer kontrollü Sinterleme işlemleri rutininde getirilmiştir.

% 0.3 grafen ilave edilmiş 3 lü alaşımda mekanik özelliklerin pik yaptığı artan değerler için, bu yöntemde olumsuz bir etki başlangıç gösterdiği gözlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 600-650 °C aralığında olması, mühendislik anlamda en ideal yanıtı vermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu proje, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, BAP tarafından, Alüminyum-Magnezyum Alaşımlarına Nano-Karbon Türevli Takviyelerin Etkisi başlıklı ve M-627 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Ayrıca makalede destek veren Merve Sarı, Kübra İnce, Dr. Ali Özer, Duygu Anaklı ve diğer Cumhuriyet Üniversitesi Bölüm Mensuplarına teşekkür ederim.

KAYNAKÇA

- [1] S.C. Tjong “Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets” *Materials Science and Engineering R* 74 281–350, 2013
- [2] L. Liu, D. Ren and F. Liu, “A Review of Dissimilar Welding Techniques for Magnesium Alloys to Aluminum Alloys”, *Materials*, 7(5), 3735-3757; doi:10.3390/ma7053735, 2014
- [3] H. Haferkamp, M. Niemeyer, U. Dilthey, G. Trager, “Laser and electron beam welding of magnesium materials”. *Weld. Cutt.*,52, 178–180. 2000
- [4] G. Yarkadaş, L.C. Kumruoğlu, H. Şevik, “The effect of Cerium addition on microstructure and mechanical properties of high pressure die cast Mg-5Sn alloy” *Materials Characterization* Volume 136, , Pages 152-156, February 2018
- [5] G.S. Ashuri. M. Emamy, M. Bidel, F. Khoshshout “Effect of Mn alloy element on microstructural features and mechanical performance of Al-6%Mg commercial casting alloy” *Conference 9th Joint Congress of Iranian Metallurgical Engineering society & Iranian Foundrimans society At: İran DOI10.13140/RG.2.1.1464.6646* (November 2015)
- [6] T. Morishigea, T. Hiratab, T. Uesugia, Y. Takigawaa,

M. Tsujikawaa, H. Higashia, “Effect of Mg content on the minimum grain size of Al–Mg alloys obtained by friction stir processing” *Scripta Materialia* Volume 64, Issue 4, Pages 355-35, February 2011

[7] H. Guang, L. Xiangfa, D. Haimin “Grain refinement of Mg–Al based alloys by a new Al–C master alloy” *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 467, Issues 1–2, 7, Pages 202-207, January 2009

[8] H. Y. Nan, Z. H. Ni, J. Wang, Z. Zafar, Z. Xiang S. Ying Wang, “The thermal stability of graphene in air investigated by Raman spectroscopy” <https://doi.org/10.1002/jrs.4312>, 29 April 2013

[9] C.T.J. Low., F.C. Walsh, M.H Chakrabarti. M.A. Hashim, M.A. Hussain, “Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications”, *Carbon*, 54, 1-21, (2013)

[10] B.Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruof, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, 22, 3906–3924, (2010).

[11] G.M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martinez, C. Barbero H.J. Salavagione, “High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite”, *Carbon*, 49, 2809-2816, (2011).

[12] Y. Matsumoto, H. Tateishi, M Koinuma, Y. Kamei, C. Ogata, K. Gezuhara, K. Hatakeyama, S. Hayami, T. Taniguchi, A. Funatsu, “Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties”, *Electro. Chem.*, 704, 233-241, (2013).

[13] C.Y. Su, A.Y. Lu, Y. Xu, F.R. Chen, A.N. Khlobystov, L.J. Li, “High quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation”, *ACSNANO*, 5 (3), 2332-2339, (2011)

[14] C.Y. Yang, C.L. Wu, Y.H. Lin, L.H. Tsai, Y.C. Chi, J.H. Chang, C.I. Wu, H.K. Tsai, D.P. Tsai, ve G.R. Lin, “Fabricating graphite nano-sheet powder by slow electrochemical exfoliation of large-scale graphite foil as a mode-locker for fiber lasers”. *OSA Publishing*, 3, 1792-2002. (2013).

[15] H. C. Lee et al. “Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene” *RSC Advances* 7(26):15644-15693DOI:10.1039/C7RA00392G, March 2017

[16] R. Surace, L.A.C. De Filippis, A.D. Ludovico, G. Boghetich “Influence of processing parameters on aluminium foam produced by space holder technique” *Materials and Design* 30, 1878–1885, (2009)

[17] S.J. Yan et al, “Investigating aluminum alloy reinforced by graphene nanoflakes”, *Materials Science & Engineering A* 612, 440–444, (2014)


[18] H. Yue et. al. “Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites”, *Journal of Alloys and Compounds* 691, 755-762, (2017)

Genetik Algoritma ile İlerleyen Tür Tip 2 Sansürlü Örneklerde Weibull Dağılımının Parametrelerinin En Çok Olabilirlik Tahmini

*¹Aydın Karakoca, ²Ahmet Pekgör

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi İstatistik Bölümü Konya, Türkiye

¹akarakoca@konya.edu.tr, 

²apekgor@konya.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 10.08.2018

Accepted Date: 27.11.2018

Öz

Bu çalışmada Weibull dağılımına sahip ilerleyen tür tip 2 sansürlü örneklerde parametre tahmini probleminde Newton yöntemine alternatif bir çözüm önerilmiştir. Newton yöntemi en çok olabilirlik tahmininde sıklıkla kullanılmaktadır. Newton yöntemi popüler olmasına rağmen en büyük dezavantajı en az iki kez türevlenebilir fonksiyonlar için kullanılabilmesidir. Olabilirlik fonksiyonu sansürlü örneklerde tam örneklemere göre fonksiyonel olarak daha kompleks bir yapıda olduğundan, türev ve diğer hesaplamalar nispeten daha karışıktır. Bu çalışmada en çok olabilirlik yönteminde elde edilen denklem sisteminin çözümü için Newton metodunun kullanımındaki kısıtlamalara bir alternatif olarak Genetik Algoritma önerilmiştir. Detaylı bir simülasyon çalışması yardımıyla yan ve hata kareler ortalaması ile iki yöntemin performansları değerlendirilmiştir. Simülasyon sonuçlarına göre önerilen yöntemin karşılaştırılan tüm durumlar için ölçek parametresi için daha iyi sonuçlar verdiği, şekil parametresi için ise yanlar açısından sonuçların benzer olduğu ancak hata kareler ortalamasına göre bazı sansür şemaları için Newton yönteminin iyi sonuç verdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İlerleyen Tür Tip 2 Sansürleme, Weibull Dağılımı, Genetik Algoritma

Maximum Likelihood Estimation of the Parameters of Progressively Type-2 Censored Samples From Weibull Distribution Using Genetic Algorithm

*¹Aydın Karakoca, ²Ahmet Pekgör

Department of Statistics, Faculty of Science, Necmettin Erbakan University, Konya Turkey

¹akarakoca@konya.edu.tr

²apekgor@konya.edu.tr

Abstract

In this study we suggested an alternative solution to the parameter estimation problem of the Weibull distribution based on progressively Type-II censored samples with Newton method. Newton is one of the widely used methods for solving the system of equations especially in maximum likelihood estimation. Even though it is popular, the biggest disadvantage of the Newton method is that it is a valid method for only functions that derivativable at least two times. Since the likelihood functions are in more complex form for censored samples than in full samples, calculations of derivatives and related processes are more complicated. We proposed to use the Genetic Algorithm an alternative to the limitations of the Newton method in solution of system of equations in maximum likelihood estimation. Performance of these methods are evaluated by the simulated bias and mean square error criteria by an intensive simulation study. Simulation results of the study showed that the suggested method give better results than Newton method for scale parameter for all conditions. Also shape parameter results for simulated biases are similar for GA and Newton method but Newton has better mean squared error values for some censoring schemes.

Keywords: Progressive Type-2 Censoring, Weibull Distribution, Genetic Algorithm

Corresponding Author : *¹ Department of Statistics, Faculty of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Turkey, akarakoca@konya.edu.tr

Doi: 10.21541/apjes.452564

1. INTRODUCTION

It is a common situation that not to obtain all the observations completely in many studies such as statistics, engineering, economics and medical researches. Data obtained such studies are called censored samples. Such for example, in a medical study, some observations may not be obtained completely from various reasons such as the death of some patients or dropped out from the treatment. In many life-testing studies, exact failure times of units may not be obtained completely by the experimenter in terms of time or cost constraints, similar examples can be expanded anyway.

Type-I and Type-II are widely used two popular censoring schemes in practice, especially life testing experiments. During the observation of n items in an experiment, Type-I and Type II censoring are defined as by measuring failure times and number of items, respectively. In Type-I and Type-II censoring scheme, the experiment ends either at pre-specified time T or number of failures $m(m \leq n)$ achieved.

Progressive censoring gives more flexibility to researchers compared to conventional Type-I and Type-II censoring. Consider testing n units on a life-test with censoring scheme $\underline{r} = (r_1, r_2, \dots, r_m)$. $r_i, (i = 1, 2, \dots, m)$ indicates the number of items to be removed from the test after i th failure time. Progressive Type-II censored sample (T2CS) can be obtained according to pre-defined censoring scheme that describes the number of failure times (m) with $n-m$ censored from n units.

The books dedicated to progressive censoring by [1] and [2] are basic sources including inference under progressive Type-I and Type-II censoring. [3] introduced progressively Type-I interval censoring by combining interval censoring and progressive censoring on Type-I censored data. [4] suggested conditional method for deriving exact confidence intervals for location, scale and quantiles when data from Type II progressive censored samples. The application of suggested method given on one and two parameter exponential models. [5] suggested approximate solution of parameters of Gaussian distributed Type-II censored samples. Approximate solution is used as a starting value of iterative solution of the likelihood equations.

Lots of works especially focused on the Weibull (WE) distribution parameter estimations are attracts the attention. [6] have discussed the Bayes estimates of WE distribution parameters under three different loss functions for progressive censored data. [7] have compared performance of the least square regression estimator and maximum likelihood estimation (MLE) for modified WE distribution. [8] have discussed parameter estimation of progressively censored random removed samples from WE distribution. [9] have derived maximum likelihood (ML) estimators for parameters of WE distribution based on progressive T2CS(s). [10] have derived parameter estimates of WE and Lognormal distribution based on progressive T2CS(s) using EM algorithm. [11] Discussed the ML estimates and Bayes estimates of WE distribution based on adaptive Type-II

progressive hybrid censoring. [12] have developed a non-Bayesian two-sample prediction based on a progressive Type-II right censoring scheme and obtained ML prediction for WE distribution. [13] proposed the use progressive external censoring at each stress level where the Type-II censoring is a special case, also obtained the ML estimates for WE regression parameters. [14] have obtained the unknown parameters of two-parameter inverse WE distribution based on progressive T2CS(s). [15] have obtained the MLEs of two-parameter exponentiated WE distribution under adaptive progressive T2CS(s).

Most of the works on MLE of WE distribution parameters used newton method for solving the equation system obtained by partial derivatives of likelihood function according to distribution parameters. Even though it is popular, the biggest disadvantage of the Newton method is that it is a gradient based search algorithm which searches the optimum values of parameters depending on the inverse of the hessian matrix so it is valid only for functions that differentiable at least two times. Since the likelihood function is in more complex form for censored samples than in full samples, calculations of derivatives and related processes are more complicated. In this study we suggested the Genetic Algorithm (GA) which is derivative-free random search algorithm to MLE of T2CS for WE distribution. Although there are many applications of GA on different areas. There is no study such as the parameter estimation of WE distribution in T2CS with GA in the literature view. The importance of the work is in being the first work in literature which uses GA for parameter estimation in WE distributed T2CS(s).

2. WEIBULL DISTRIBUTION

WE distribution is one of the most widely used distribution bearing the name from Waloddi Weibull has a lot of applications in engineering and especially life time experiments, in terms of versatility and relative simplicity [16]. Probability density and distribution functions of the two-parameter WE are respectively has the form:

$$f(x, \alpha, \beta) = \begin{cases} \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta}, & x > 0 \\ 0, & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (1)$$

and

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta} \quad (2)$$

where α and β are positive scale and shape parameters respectively.

Let $x_{1:m:n}, x_{2:m:n}, \dots, x_{m-1:m:n}, x_{m:m:n}$ be progressive T2CS from a two-parameter Weibull distribution, with censoring scheme

$$\underline{r} = (r_1, r_2 \dots r_m).$$

The Likelihood function is given by

$$L(\alpha, \beta) = c \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^m \prod_{i=1}^m \left(\frac{x_{i:m:n}}{\alpha}\right)^{\beta-1} e^{-\sum_{i=1}^m (r_i+1) \left(\frac{x_{i:m:n}}{\alpha}\right)^\beta} \quad (3)$$

where

$$c = n(n-1-r_1)(n-2-r_1-r_2) \dots \times (n-(m-1)-r_1-r_2-\dots-r_{m-1}) \quad (4)$$

The Log likelihood function can be written as

$$\log L(\alpha, \beta) = c \log(\beta) - m\beta \log(\alpha) + \dots + (\beta - 1) \sum_{i=1}^m \log(x_i) - \sum_{i=1}^m (r_i + 1) \left(\frac{x_i}{\alpha}\right)^\beta \quad (5)$$

and hence the likelihood equations for α and β are

$$\frac{\partial \log L(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} = -\frac{m\beta}{\alpha} + \beta \alpha^{-(\beta+1)} \sum_{i=1}^m (r_i + 1) (x_i)^\beta = 0 \quad (6)$$

and

$$\frac{\partial \log L(\alpha, \beta)}{\partial \beta} = \frac{m}{\beta} - m \log(\alpha) + \sum_{i=1}^m \log(x_i) \dots - \sum_{i=1}^m (r_i + 1) \left(\frac{x_i}{\alpha}\right)^\beta \log\left(\frac{x_i}{\alpha}\right) = 0 \quad (7)$$

The MLEs of $\hat{\alpha}$ and $\hat{\beta}$ can be obtained by solving the equations (6) and (7). Equation (6) yields the MLE of α to be

$$\hat{\alpha} = \left\{ \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (r_i + 1) x_i^{\hat{\beta}} \right\}^{1/\hat{\beta}} \quad (8)$$

Equation (7), in conjunction with the MLE of α in (8), reduces to

$$\frac{1}{\hat{\beta}} + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \log(x_i) - \frac{\sum_{i=1}^m (r_i+1) x_i^{\hat{\beta}} \log(x_i)}{\sum_{i=1}^m (r_i+1) x_i^{\hat{\beta}}} = 0 \quad (9)$$

Since (9) can't be solved analytically for $\hat{\beta}$, numerical methods can be employed such as Newton or etc.

3. QUASI-NEWTON ALGORITHM

Quasi newton algorithm is one type of learning algorithm that searches the global minimum of the objective function using quadratic approximation for unconstrained nonlinear numerical optimization problems.

Some features of the method may restrict the user. In order to be able to use the quasi-newton algorithm, the objective function must be differentiable at least twice. Quasi-newton uses gradient of objective function for estimating the hessian along the Newton Raphson direction $-H^{-1}grad(f(x))$. There are numerous Quasi Newton methods differs for the way that which approximation used for calculation in inverse

of Hessian matrix. Detailed information about the approximations can be found from the studies of [22-24].

Quasi Newton steps for search the minimum of twice differentiable objective function $f(x)$ can be given briefly as follows:

- Step 1: Define x_0 starting point, set $k=0$
- Step 2: Estimate the H^{-1} and calculate the search direction
- Step 3: Calculate the new point by taking $x_{k+1} = x_k - [H^{-1}]_k * grad(f(x_k))$
- Step 4: Check the convergence by selected criteria (especially gradient).
- Step 5: let $k=k+1$ and repeat from step 2 till convergence satisfies.

4. GENETIC ALGORITHM

GA is an evolutionary random search algorithm. GA has wide applications on different branches and first introduced by Holland in early 1960s and later developed by his student Goldberg. GAs are randomized search algorithms and are separated from classical optimization algorithms in terms of some features. These can be summarized as follows [17]:

GA uses the coding of the solutions instead of the solution values. GA searches for a set of points called population instead of points at each iteration to achieve the optimal solution. GA evaluates only the objective function to achieve the optimal solution and does not need another auxiliary knowledge such as derivatives of the objective function [18]. Thanks to this feature, it can be used to find the optimal solution of the non-derivative objective functions

GA uses probabilistic transition rules instead of deterministic rules. At each iteration every candidate solution in the population represented by chromosome. GA aims to achieve the optimal solution by applying genetic operators to chromosomes and evaluates them by the fitness (objective) function.

Because GA is inspired by natural selection and genetic principles, it has genetic operators called crossover, mutation and selection. Crossover and Mutation operators can be applied in a GA as follows:

Crossover operation to be applied a chromosome defined by the pre-defined crossover rate (Cr). Let be the randomly generated crossover point indicator randomly generated from Bernoulli(Cr) is [0 1 0 1] where 1 selects gene from parent 1, 0 select genes from parent 2. For example let the selected two parents P1:[2 3 4 5] and P2:[6 7 8 9] the next generation C1 of these parents can be obtained as C1:[6 3 8 5] using crossover operator. This is called scattered crossover.

Mutation operator can be applied to a chromosome in two steps. At first step generate a random number according to

pre-defined mutation rate (Mr) from Bernoulli(Mr) for each gene in a chromosome. At the second step "1" values of generated number indicates the mutation of the gene by randomly regenerating it. Otherwise no change in gene. This type of mutation operator called uniform mutation.

GA Steps for parameter estimation of progressively T2CS from WE is as follows:

Let $x_{1:m:n}, x_{2:m:n}, \dots, x_{m-1:m:n}, x_{m:m:n}$ be Type-2 progressively censored sample from a two-parameter WE distribution with censoring scheme $r = (r_1, r_2 \dots r_m)$ and c given by in eq.(4).

Step 1: Define population size(N), select the coding type as real coding. Set roulette wheel selection which gives high fitness valued chromosomes more chance for selection to the next generation as selection method. Crossover method be the scattered crossover. Mutation method be uniform mutation. Use elitist strategy.

Step 2: Let $\theta_i = (\alpha_i \beta_i)$ are positive valued chromosomes which denotes the *i*th individual in a population as WE distribution parameter estimates denoted by genes α_i and β_i ($i=1,2 \dots N$). Randomly generate chromosomes N times and obtain Nx2 size initial population.

Step 3: Evaluate fitness of each chromosome by negative signed value of log likelihood function given in Eq.(5). Select the minimum fitness valued chromosome as elite chromosome and solution of problem as best fitness.

Step 4: If the first run of program go to step 5 else check the termination criteria (The difference of less than $\varepsilon = 0.001$ between consecutive iterations in best fitness). If the criterium meets, go to step 9 otherwise go to step 5.

Step 5: Select parents for next generation using selection method.

Step 6: Apply selected Crossover operator for diversity in population.

Step 7: Use Mutation operator for avoid to local optimum problem.

Step 8: Go to step 3

Step 9: Set best chromosome as solution.

5. SIMULATION

A Monte Carlo simulation study is conducted to compare the performance of Newton and GA on MLEs of Weibull

distribution parameters. Matlab R2015a used for simulation study. Simulation algorithm for GA coded by user in Matlab according to section 4. Newton estimates were obtained by using fminunc function by taking the starting values [0.01 0.01] and the objective function given in eq (5).

The progressive T2CS(s) are generated by using the algorithm suggested by [19]. We consider the scale and shape parameter setting respectively ($\alpha = 1, \alpha = 2$) and ($\beta = 0.5, \beta = 1, \beta = 2$) for different values of sample size(n) and number of failures (m) according to five different censoring schemes which adopted from the study of [20].

The proposed GA for parameter estimation of progressively T2CS from WE is defined as follows:

Population size(N) for each iteration set to 300. Scattered Crossover method selected in order to ensure the diversity in search space with the cross over probability by taking Cr=0.90. Uniform mutation method selected for not to fall in to risk of local optimum by taking mutation probability Mr=0.01. Elitist strategy used for saving best solution at each iteration for the next generation. WE distribution parameters $\theta = (\alpha \beta)$ are coded using real coding. It is also called chromosomes and contains randomly generated real valued two component which indicates the WE distribution parameter estimates for each individual in population. Negative signed value of Eq(5) is used for evaluating the fitness of chromosomes. The chromosome with best fitness value at each iteration selected as elite chromosome and kept for next generation. Parent selection for next generation applied using Roulette Wheel Selection which gives high fitness valued chromosomes more chance for selection to the next generation. The difference of less than $\varepsilon = 0.001$ between consecutive iterations in fitness function is determined as the termination criterion. The best fitness valued chromosome at last generation gives the parameter estimates of WE distribution.

All process replicated 1000 times. To assess the performance of the GA and Newton, the simulated bias(Bias) and mean square error(MSE) values given by eq. (10) and eq. (11) are used. Significant differences between the methods are determined by the Wilcoxon signed rank test which results are given in Table 7.

$$Bias(\hat{\theta}) = \frac{\sum_{i=1}^{1000}(\hat{\theta}_i - \theta)}{1000} \quad (10)$$

and

$$MSE(\hat{\theta}) = \frac{\sum_{i=1}^{1000}(\hat{\theta}_i - \theta)^2}{1000} \quad (11)$$

Table 1. Bias and MSE values of scale and shape parameters ($\alpha=1, \beta=0.5$)

State	N	m	Scheme	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
				GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
1	20	6	1	0.146	-0.677	-0.348	-0.236	0.702	9.608	0.174	0.124
2	20	6	2	0.326	-0.276	-0.070	0.008	0.494	0.494	0.083	0.085
3	20	6	3	0.290	-0.092	-0.248	-1.309	0.349	0.660	1.667	1.826
4	20	6	4	0.154	-0.825	-0.277	-0.127	0.467	1.066	0.146	0.094
5	20	6	5	0.156	-0.902	-0.318	-0.189	0.556	0.885	0.163	0.106
6	20	12	1	-0.035	-0.922	-0.211	-0.277	0.746	0.896	0.156	0.129
7	20	12	2	0.153	-0.540	-0.076	-0.108	0.478	0.912	0.098	0.068
8	20	12	3	0.111	-0.917	-0.247	-0.249	0.620	0.907	0.160	0.102
9	20	12	4	0.132	-0.839	-0.217	-0.211	0.539	0.952	0.147	0.088
10	20	12	5	0.103	-0.900	-0.251	-0.230	0.615	0.873	0.154	0.099
11	60	18	1	-0.376	0.037	-0.137	-0.145	0.865	13.825	0.121	0.109
12	60	18	2	-0.214	-0.840	-0.178	-0.127	0.310	0.875	0.107	0.043
13	60	18	3	-0.172	-0.962	-0.274	-0.387	0.665	0.946	0.171	0.175
14	60	18	4	-0.182	-0.974	-0.312	-0.320	0.438	0.950	0.175	0.125
15	60	18	5	-0.178	-0.965	-0.277	-0.368	0.659	0.945	0.174	0.167
16	60	36	1	-0.532	-0.048	0.003	0.083	0.907	6.405	0.105	0.088
17	60	36	2	-0.218	-0.974	-0.210	-0.239	0.379	0.951	0.149	0.077
18	60	36	3	-0.283	-0.914	-0.104	-0.396	0.805	0.883	0.147	0.183
19	60	36	4	-0.234	-0.986	-0.181	-0.393	0.605	0.974	0.172	0.169
20	60	36	5	-0.268	-0.981	-0.095	-0.384	0.722	0.966	0.157	0.168

Table 2. Bias and MSE values of scale and shape parameters ($\alpha=1, \beta=1$)

State	N	m	Scheme	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
				GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
21	20	6	1	0.025	-0.748	-0.422	-0.616	0.397	0.661	0.579	0.417
22	20	6	2	0.419	-0.297	0.048	-0.006	0.342	0.374	0.418	0.232
23	20	6	3	0.109	-0.695	-0.331	-0.468	0.377	0.632	0.499	0.263
24	20	6	4	0.244	-0.547	-0.076	-0.328	0.358	0.510	0.438	0.220
25	20	6	5	0.146	-0.649	-0.178	-0.455	0.377	0.657	0.484	0.251
26	20	12	1	-0.087	-0.883	-0.558	-0.567	0.486	0.801	0.642	0.358
27	20	12	2	0.089	-0.616	-0.155	-0.176	0.311	0.512	0.399	0.220
28	20	12	3	0.024	-0.867	-0.547	-0.580	0.443	0.771	0.590	0.350
29	20	12	4	0.142	-0.772	-0.344	-0.480	0.370	0.636	0.517	0.272
30	20	12	5	0.081	-0.835	-0.476	-0.554	0.414	0.743	0.567	0.327
31	60	18	1	-0.415	-0.933	-0.830	-0.793	0.417	0.872	0.738	0.633
32	60	18	2	-0.336	-0.716	-0.563	-0.222	0.284	0.564	0.373	0.216
33	60	18	3	-0.397	-0.908	-0.783	-0.676	0.367	0.828	0.664	0.458
34	60	18	4	-0.447	-0.775	-0.629	-0.607	0.316	0.628	0.465	0.396
35	60	18	5	-0.416	-0.871	-0.764	-0.666	0.357	0.764	0.624	0.445
36	60	36	1	-0.340	-0.988	-0.683	-0.923	0.649	0.977	0.604	0.863
37	60	36	2	-0.260	-0.914	-0.767	-0.520	0.301	0.840	0.624	0.306
38	60	36	3	-0.216	-0.983	-0.833	-0.783	0.448	0.966	0.760	0.645
39	60	36	4	-0.312	-0.938	-0.825	-0.715	0.341	0.880	0.720	0.519
40	60	36	5	-0.230	-0.982	-0.815	-0.784	0.460	0.964	0.738	0.621

Table 3. Bias and MSE values of scale and shape parameters ($\alpha=1, \beta=2$)

State	N	m	Scheme	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
				GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
41	20	6	1	0.232	-0.221	-0.195	-1.349	0.337	0.431	1.848	2.029
42	20	6	2	0.444	0.169	-0.152	-0.759	0.347	1.719	0.521	0.980
43	20	6	3	0.285	-0.041	-0.157	-1.279	0.332	0.792	1.710	1.781
44	20	6	4	0.346	0.332	-0.093	-1.082	0.328	0.861	1.343	1.364
45	20	6	5	0.298	0.111	-0.159	-1.212	0.338	0.967	1.558	1.668
46	20	12	1	0.160	-0.775	-0.634	-1.556	0.431	0.648	2.510	2.425
47	20	12	2	0.269	-0.604	-0.345	-1.252	0.343	0.423	1.881	1.706
48	20	12	3	0.423	0.564	2.428	2.200	0.641	1.210	0.034	0.655
49	20	12	4	0.272	-0.631	-0.437	-1.349	0.395	0.427	2.068	1.849
50	20	12	5	0.265	-0.701	-0.629	-1.444	0.410	0.502	2.296	2.091
51	60	18	1	-0.481	-0.652	-1.634	-1.708	0.316	0.441	2.727	2.919
52	60	18	2	-0.274	-0.493	-1.362	-1.232	0.189	0.436	1.889	1.742
53	60	18	3	-0.450	-0.637	-1.564	-1.550	0.292	0.543	2.506	2.479
54	60	18	4	-0.310	-0.104	-1.392	-1.176	0.152	0.683	1.987	1.850
55	60	18	5	-0.390	-0.441	-1.503	-1.451	0.225	0.560	2.318	2.311
56	60	36	1	-0.334	-0.941	-1.828	-1.738	0.401	0.887	3.399	3.021
57	60	36	2	-0.356	-0.820	-1.641	-1.542	0.302	0.676	2.726	2.380
58	60	36	3	-0.380	-0.919	-1.795	-1.718	0.366	0.845	3.269	2.954
59	60	36	4	-0.440	-0.790	-1.683	-1.587	0.326	0.628	2.877	2.523
60	60	36	5	-0.311	-0.905	-1.810	-1.602	0.347	0.821	3.315	2.579

Table 4. Bias and MSE values of scale and shape parameters ($\alpha=2, \beta=0.5$)

State	N	m	Scheme	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
				GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
61	20	6	1	-1.116	-1.795	-0.260	-0.229	2.388	3.702	0.140	0.097
62	20	6	2	-0.064	-0.068	0.001	0.046	1.510	4.475	0.051	0.061
63	20	6	3	-1.076	-1.977	-0.133	-0.297	2.567	3.912	0.157	0.109
64	20	6	4	-1.055	-1.367	-0.121	-0.007	1.970	4.609	0.098	0.080
65	20	6	5	-0.871	-0.581	-0.208	-0.256	1.317	2.163	0.182	0.190
66	20	12	1	-0.976	-1.759	-0.187	-0.191	2.231	3.550	0.137	0.128
67	20	12	2	-0.191	-0.313	-0.021	-0.004	1.523	2.855	0.048	0.038
68	20	12	3	-0.936	-1.350	-0.150	-0.080	2.017	3.422	0.106	0.082
69	20	12	4	-0.724	-1.067	-0.116	-0.046	1.815	3.220	0.086	0.048
70	20	12	5	-0.957	-1.377	-0.141	-0.095	1.942	3.267	0.101	0.062
71	60	18	1	-1.095	-1.550	-0.189	-0.325	2.912	7.204	0.147	0.170
72	60	18	2	-0.690	-0.973	-0.077	-0.062	1.765	3.090	0.054	0.027
73	60	18	3	-1.090	-1.955	-0.284	-0.262	2.193	3.840	0.165	0.090
74	60	18	4	-1.293	-1.888	-0.237	-0.168	1.976	3.596	0.136	0.052
75	60	18	5	-1.146	-1.943	-0.290	-0.228	2.213	3.789	0.164	0.072
76	60	36	1	-1.212	-1.256	0.008	-0.311	3.394	7.679	0.116	0.160
77	60	36	2	-1.087	-1.782	-0.170	-0.178	1.643	3.460	0.096	0.049
78	60	36	3	-1.076	-1.977	-0.133	-0.297	2.567	3.912	0.157	0.109
79	60	36	4	-1.177	-1.964	-0.210	-0.264	1.982	3.861	0.163	0.082
80	60	36	5	-1.103	-1.973	-0.133	-0.265	2.281	3.896	0.155	0.085

Table 5. Bias and MSE values of scale and shape parameters ($\alpha=2, \beta=1$)

State	N	m	Scheme	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
				GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
81	20	6	1	-1.195	-1.236	-0.387	-0.438	1.645	2.016	0.273	0.328
82	20	6	2	-0.019	-0.077	0.074	0.133	0.661	0.856	0.122	0.137
83	20	6	3	-1.399	-1.835	-0.750	-0.598	2.157	3.391	0.632	0.415
84	20	6	4	-0.486	-0.415	-0.116	-0.060	1.163	1.417	0.139	0.140
85	20	6	5	-0.875	-0.558	-0.226	-0.268	1.313	2.173	0.191	0.184
86	20	12	1	-1.241	-1.214	-0.574	-0.499	1.783	2.338	0.404	0.339
87	20	12	2	-0.252	-0.217	-0.087	0.160	0.833	0.851	0.113	0.224
88	20	12	3	-1.059	-1.061	-0.440	-0.168	1.506	1.954	0.271	0.426
89	20	12	4	-0.680	-0.724	-0.264	0.010	1.218	1.461	0.162	0.211
90	20	12	5	-0.927	-0.929	-0.384	-0.112	1.364	1.722	0.241	0.381
91	60	18	1	-1.447	-1.590	-0.678	-0.740	2.209	2.812	0.525	0.551
92	60	18	2	-0.831	-0.724	-0.254	0.038	1.201	1.454	0.141	0.187
93	60	18	3	-1.427	-1.650	-0.596	-0.541	2.133	2.838	0.423	0.351
94	60	18	4	-1.237	-1.194	-0.374	-0.238	1.638	1.913	0.212	0.343
95	60	18	5	-1.375	-1.482	-0.528	-0.490	1.976	2.474	0.342	0.367
96	60	36	1	-1.339	-1.930	-0.761	-0.790	2.170	3.731	0.673	0.660
97	60	36	2	-1.321	-1.434	-0.524	-0.166	1.872	2.246	0.331	0.171
98	60	36	3	-1.399	-1.835	-0.750	-0.598	2.157	3.391	0.632	0.415
99	60	36	4	-1.401	-1.513	-0.624	-0.600	2.083	3.828	0.456	0.382
100	60	36	5	-1.362	-1.618	-0.718	-0.295	2.068	2.721	0.571	0.283

Table 6. Bias and MSE values of scale and shape parameters ($\alpha=2, \beta=2$)

State	N	m	Scheme	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
				GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
101	20	6	1	-0.419	-0.285	-0.991	-1.034	0.476	1.156	1.148	1.329
102	20	6	2	-0.021	-0.001	-0.058	-0.121	0.179	0.185	0.233	0.236
103	20	6	3	-1.381	-1.373	-1.600	-1.551	1.981	2.231	2.606	2.442
104	20	6	4	0.114	0.511	-0.467	-0.623	0.412	0.838	0.436	0.618
105	20	6	5	-0.002	1.480	-0.732	-1.000	0.548	4.095	0.743	1.097
106	20	12	1	-0.972	-0.855	-1.326	-1.460	1.171	3.115	1.802	2.194
107	20	12	2	-0.340	-0.420	-0.849	-0.122	0.464	0.830	0.844	0.830
108	20	12	3	-0.780	-0.887	-1.209	-0.830	0.950	1.249	1.520	1.117
109	20	12	4	-0.312	-0.583	-1.018	-0.585	0.474	0.939	1.121	0.804
110	20	12	5	-0.598	-0.802	-1.154	-0.803	0.739	1.052	1.386	0.978
111	60	18	1	-1.023	-0.787	-1.291	-1.614	1.145	0.983	1.741	2.628
112	60	18	2	-0.491	-0.630	-1.016	-0.786	0.636	1.065	1.101	1.077
113	60	18	3	-1.038	-1.019	-1.239	-1.291	1.169	1.518	1.599	1.840
114	60	18	4	-0.490	-0.469	-1.042	-0.998	0.499	0.938	1.186	1.278
115	60	18	5	-0.811	-0.710	-1.137	-1.206	0.842	1.299	1.384	1.692
116	60	36	1	-1.455	-1.688	-1.671	-1.737	2.188	2.857	2.852	3.021
117	60	36	2	-1.246	-1.265	-1.348	-1.012	1.618	2.080	1.860	1.619
118	60	36	3	-1.381	-1.373	-1.600	-1.551	1.981	2.231	2.606	2.442
119	60	36	4	0.532	-0.605	-0.616	-1.644	1.671	4.864	2.488	2.723
120	60	36	5	0.373	-1.228	-0.717	-1.679	1.732	1.620	2.632	2.828

Table 7. MSE and Bias statistics for GA and Newton algorithms

	Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)		Simulated Biases ($\hat{\beta}$)		MSE ($\hat{\alpha}$)		MSE ($\hat{\beta}$)	
	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton	GA	Newton
Mean	-.466	-.867	-.535	-.602	1.023	1.952	.827	.786
Std. Error of Mean	.051	.054	.051	.054	.069	.179	.082	.081
Median	-.366	-.877	-.361	-.474	.654	.975	.447	.346
P value (Wilcoxon)	.000		.738		.000		.001	

Table 8. Censoring schemes used in the simulation study

Scheme No.	$(R_1, R_2, \dots, R_{m-1}, R_m)$
1	$(0, 0 \dots 0, n-m)$
2	$(n-m, 0, 0 \dots, 0)$
3	$(\frac{(n-m)}{2}, 0, 0 \dots 0, \frac{(n-m)}{2})$
4	$(0, 0 \dots \frac{(n-m)}{2}, \frac{(n-m)}{2} \dots 0, 0)$
5	$(\sim \frac{(n-m)}{m}, \sim \frac{(n-m)}{m} \dots \sim \frac{(n-m)}{m}, \sim \frac{(n-m)}{m})$

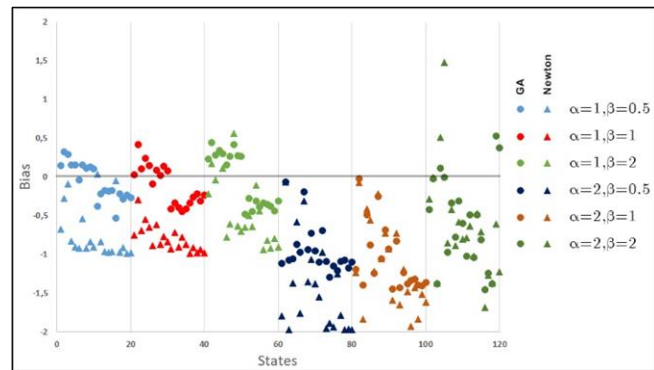


Figure 1. Bias values for scale parameter

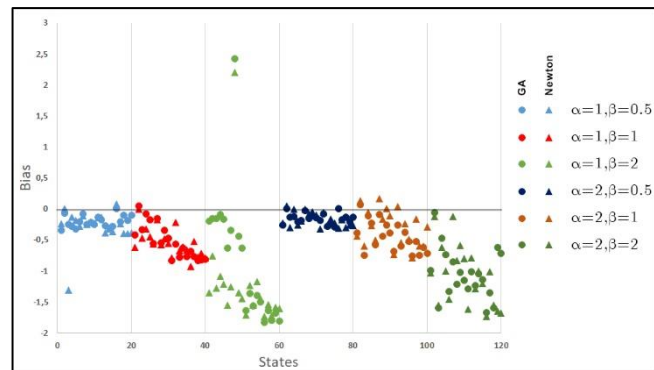


Figure 2. Bias values for shape parameter

The Figure 1-6 that represents the results of Table 1-6 can be briefly summarized as follows. According to the bias comparisons of the scale parameter given in Figure 1, difference between GA and Newton is found statistically significant at 5% significant level by Wilcoxon test ($p=.000<.05$). The mean of simulated biases of GA is closer to zero than Newton, also has less variability as shown in Table 7. Shape parameter biases are quite similar for both methods as shown in Figure 2. Wilcoxon test results showed that shape parameter biases are found similar and there is no

significance difference between two methods ($p=.738>.05$) at 5% significance level.

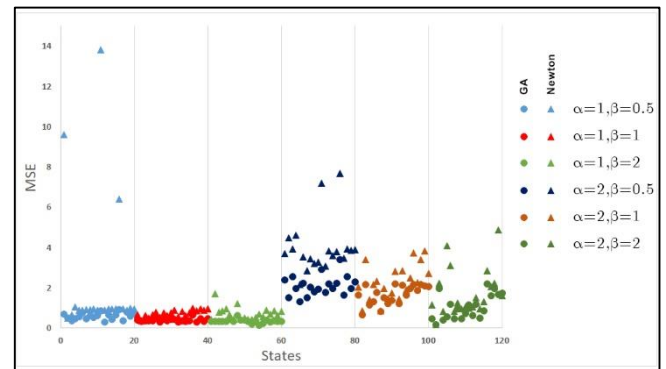


Figure 3. MSE values for scale parameter

According to the MSE comparisons of the scale parameter given in Figure 3, difference between GA and Newton is found statistically significant at 5% significant level by Wilcoxon test ($p=.000<.05$). The mean of MSEs of GA is smaller than Newton, also has less variability as shown in Table 7. Although shape parameter MSEs looks quite similar for both methods as in Figure 4, Wilcoxon test results showed that shape parameter MSEs are found statistically different for two methods ($p=.001<.05$) at 5% significance level. Newton has smaller mean and less variability than GA for shape parameter MSEs.

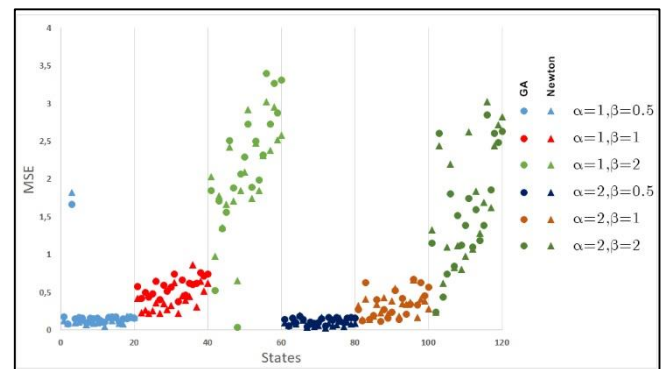


Figure 4. MSE values for shape parameter

Bias comparisons for different censoring schemes of scale and shape parameters according to Table 1-6 are also given in Figure 5-8. Wilcoxon test results for comparisons of methods for 5 different schemes are given in Table 9.

Table 9. P values of Wilcoxon test for schemes

Scheme	1	2	3	4	5
Simulated Biases ($\hat{\alpha}$)	.002	.000	.000	.001	.002
Simulated Biases ($\hat{\beta}$)	.021	.052	.732	.830	.458
MSE ($\hat{\alpha}$)	.000	.000	.000	.000	.000
MSE ($\hat{\beta}$)	.607	.011	.056	.040	.153

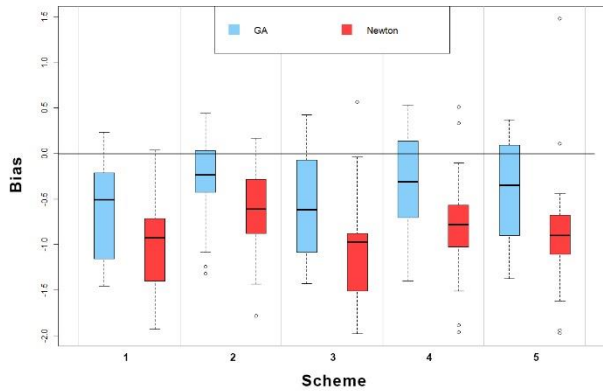


Figure 5. Bias values of scale parameters for different schemes

According to the bias comparisons of the scale parameter given in Figure 5, difference between GA and Newton is found statistically significant at 5% significant level by Wilcoxon test for 5 different censoring schemes. (all p values given at 2nd row of Table 9 are smaller than .05) Bias means of GA are closer to zero than those Newton's for all schemes as seen in Figure 5.

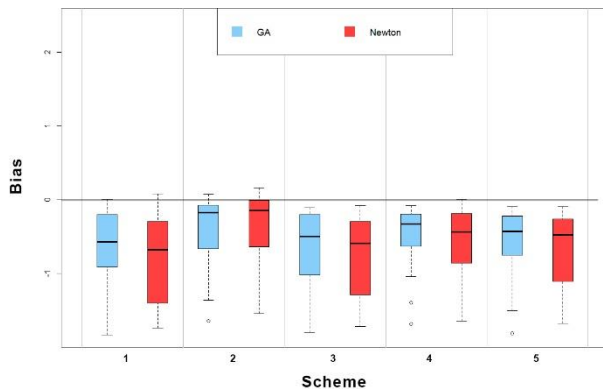


Figure 6. Bias values of shape parameters for different schemes

According to the bias comparisons of the shape parameter given in Figure 6, There is no significance difference between two methods except scheme 1 (p values given at 3rd row of Table 9) ($p=.021<.05$) at 5% significance level. Mean bias of GA is closer to zero than Newton's for scheme 1 as seen in Figure 6.

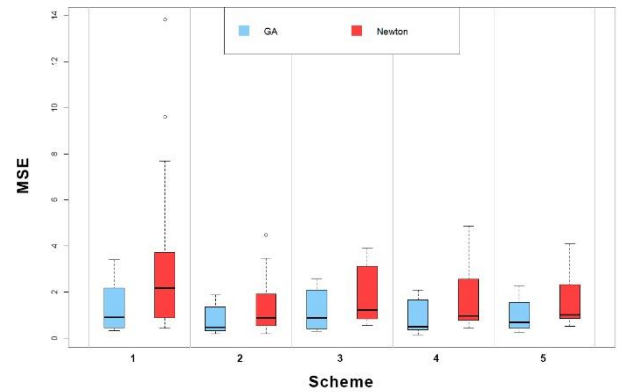


Figure 7. MSE values of scale parameters for different schemes

According to the MSE comparisons of the scale parameter given in Figure 7, difference between GA and Newton is found statistically significant at 5% significant level by Wilcoxon test for 5 different censoring schemes. (p values given in Table 9 row 4 are smaller than .05) GA's mean MSE values are smaller than those Newton's for all schemes as seen in Figure 7.

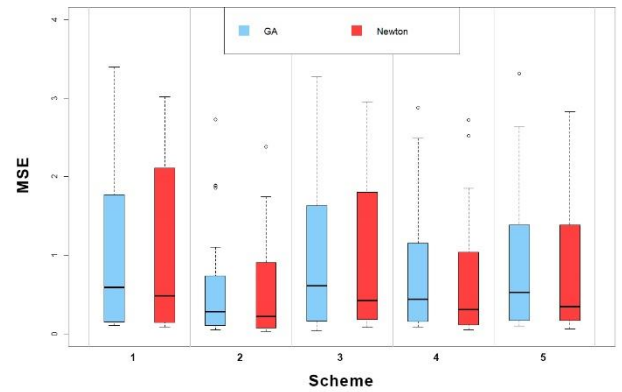


Figure 8. MSE values of shape parameters for different schemes

According to the MSE comparisons of the shape parameter given in Figure 8, difference between GA and Newton is found statistically significant at 5% significant level by Wilcoxon test for schemes 2 and 4. (p values given in 5th row of Table 9) GA's mean MSE values are higher than those Newton's for all schemes in Figure 8.

6. REAL DATA APPLICATION

In this section, we consider the data set representing the time to deterioration of an insulating fluid between the electrodes at a voltage of 34k.v. [21] [1] The data set consist of $m=8$ observation from $n=19$ unit with censoring scheme are $x_{8:19} = (.19 .78 .96 1.31 2.78 4.85 6.50 7.35)$ and $R = (0 0 3 0 3 0 0 5)$.

We use Newton and GA method to obtain the point estimations of the two-parameter WE distribution based on progressive type 2 censoring scheme.

Parameter estimates are found as ($\hat{\alpha}_{GA} = 9.2253$, $\hat{\alpha}_{Newton} = 9.2254$, $\hat{\beta}_{GA} = 0.9743$, $\hat{\beta}_{Newton} = 0.9743$). Scale and shape parameter estimates are similar and compliance with the results given in [21] for same data with ($\hat{\alpha} = 9.2254$, $\hat{\beta} = 0.9743$).

7. RESULTS AND CONCLUSION

MLE is one of the most frequently used parameter estimation methods especially for censored samples. Newton is one of the widely used methods for solving the system of equations especially in maximum likelihood estimation. Even though it is popular, the biggest disadvantage of the Newton method is that it is a valid method for only differentiable functions. GA is very popular and derivative-free learning algorithm. In this study we suggest GA for MLE of progressive T2CS from WE distribution which has more complex likelihood function than full case.

According to simulation results we compared the bias and MSE performance of GA and Newton methods. As a result of study our findings are as follows: GA is better than Newton for scale parameter MLE in terms of Bias and MSE. There is no difference between GA and Newton for shape parameter biases of MLE. Newton is better than GA for shape parameter MSE of MLE.

GA is better than Newton for scale parameter biases and MSEs for all schemes. GA is better than Newton for Shape parameter biases for scheme1. There is no difference between GA and Newton in terms of shape parameter biases for schemes except scheme1.

In terms of shape parameter MSEs Newton is better than GA for scheme 2 and scheme 4 but there is no difference between methods for other schemes.

REFERENCES

[1]. N. Balakrishnan and R. Aggarwala, Progressive censoring: theory, methods, and applications, Springer Science & Business Media, 2000.

[2]. N. Balakrishnan and C. Erhard, The art of progressive censoring, Springer New York, 2014.

[3]. R. Aggarwala, "Progressive interval censoring: some mathematical results with applications to inference," *Communications in Statistics-Theory and Methods*, vol. 39, no. 8-9, pp. 1921-1935, 2001.

[4]. R. Viveros and N. Balakrishnan, "Interval estimation of parameters of life from progressively censored data," *Technometrics*, vol. 36, no. 1, pp. 84-91, 1994.

[5]. N. Balakrishnan, N. Kannan and C. Lin, "Point and interval estimation for Gaussian distribution, based on progressively," *IEEE Transactions on Reliability*, vol. 52, no. 1, pp. 90-95, 2003.

[6]. R. R. Abu Awwad, M. Z. Raqap and M. A.-M. Intesar, "Statistical inference based on progressively type II censored

data from Weibull model," *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, vol. 44, no. 10, pp. 2654-2670, 2015.

[7]. H. K. T. Ng, "Parameter estimation for a modified Weibull distribution, for progressively type-II censored samples," *IEEE Transactions on Reliability*, vol. 54, no. 3, pp. 374-380, 2005.

[8]. Y. Hak-Keung and T. Siu-Keung, "Parameters estimation for weibull distributed lifetimes under progressive censoring with random removealls,," *Journal of Statistical Computation and Simulation*, vol. 55, no. 1-2, pp. 57-71, 1996.

[9]. S.-J. Wu, "Estimations of the parameters of the Weibull distribution with progressively censored data," *Journal of the Japan Statistical Society*, vol. 32, no. 2, pp. 155-163, 2002.

[10]. H. Ng, P. Chan and N. Balakrishnan, "Estimation of parameters from progressively censored data using EM algorithm," *Computational Statistics & Data Analysis*, vol. 39, no. 4, pp. 371-386, 2002.

[11]. M. Nassar, O. Abo-Kasem, D. Sanku and Z. Chunfang, "Analysis of Weibull Distribution Under Adaptive Type-II Progressive Hybrid Censoring Scheme," *The Indian Society for Probability and Statistics*, vol. 19, no. 1, pp. 25-65, 2018.

[12]. S. Ghafouri, A. Habibi Rad and F. Yousefzadeh, "Two-sample prediction for progressively Type-II censored Weibull lifetimes," *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, vol. 46, no. 2, pp. 1381-1400, 2017.

[13]. T. N. Hon Keung, İ. Kınacı, C. Kuş and c. Ping Sing, "Optimal experimental plan for multi-level stress testing with Weibull regression under progressive Type-II extremal censoring," *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, vol. 46, no. 4, pp. 2611-2637, 2017.

[14]. K. S. Sultan, N. H. Alsadat and D. Kundu, "Bayesian and maximum likelihood estimations of the inverse Weibull parameters under progressive type-II censoring," *Journal of Statistical Computation and Simulation*, vol. 84, no. 10, pp. 2248-2265, 2014.

[15]. M. M. A. Sobhi and A. A. Soliman, "Estimation for the exponentiated Weibull model with adaptive Type-II progressive censored schemes," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 40, no. 2, pp. 1180-1192, 2016.

[16]. W. Weibull, "A Statistical distribution function of Wide Applicability," *ASME Journal of applied Mechanics*, pp. 293-297, 1951.

[17]. D. E. Goldberg and J. H. Holland, "Genetic algorithms and machine learning," *Machine learning*, vol. 3, no. 2, pp. 95-99, 1988.

[18]. R. Luis Miguel and N. V. Sahinidis, "Derivative-free optimization: a review of algorithms and comparison of software implementations," *Journal of Global Optimization*, vol. 56, no. 3, pp. 1247-1293, 2013.

[19]. N. Balakrishnan and R.A.Sandhu, "A Simple Simulation algorithm for Generating Progressive Type-II Censored Samples," *The American Statistician*, vol. 2, no. 49, pp. 229-230, 1995.

[20]. M. Burkschat, E. Cramer and U. Kamps, "Optimality criteria and optimal schemes in progressive censoring,"

Communications in Statistics—Theory and Methods, vol. 36, no. 7, pp. 1419-1431, 2007.

[21]. J. Lawless, Statistical models and methods for lifetime data, New York: Wiley, 2003.


[22]. C. G. Broyden, "Quasi-Newton methods and their application to function minimisation," Mathematics of Computation, vol. 21, no. 99, pp. 368-381, 1967.


[23]. D. F. Shanno, "Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization," Mathematics of computation, vol. 24, no. 111, pp. 647-656, 1970.


[24]. R. Fletcher and M. Powell, "A rapidly convergent descent method for minimization," The computer journal, vol. 6, no. 2, pp. 163-168, 1963.

Soya Yağı ile Kömür Yıkama Tesis Atıklarından Temiz Yakıt Üretimi

*¹Hasan Hacıfazlıoğlu, ²Yakup Eker, ³Abdul Vahap Korkmaz

* ¹İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fak., Maden Müh. Böl., hasanh@istanbul.edu.tr, 

²Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kocaeli., yakupeker78@hotmail.com 

³İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fak., Maden Müh. Böl., av.korkmaz06@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 27.06.2018

Kabul Tarihi: 17.10.2018

Öz

Bu çalışmada agloflotasyon deneyleri yapılmış ve Zonguldak'ta faaliyet gösteren bir kömür yıkama tesisinin ince (<500µm) atıkları kullanılmıştır. %33.75 küllü atıklar soya yağı ile karıştırılıp aglomere edildikten sonra bir flotasyon hücresine alınmış ve bu hücre içinde temiz kömür/yakıt yüzdürülerek ayrılmıştır. Yüzen temiz kömürlerin ağırlıkça verimi %56.40 olup, kül içeriği %14.80 bulunmuştur. Net kalorifik değer 3620'den 5072 kcal/kg'a yükseltilmiştir. Ayrıca, fosil bir yakıt olan ve flotasyonda yaygın olarak kullanılan gazyağı ile de testler yapılmış ve sonuçlar soya yağının sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bir kollektör olarak soya yağı verimlilik ve seçicilik yönünden gazyağına göre yaklaşık %20 daha düşük performans göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Aglomerasyon, Agloflotasyon, Atık Kömür, Flotasyon, Soya Yağı

Clean Fuel Production from Coal Washery Plant Wastes with Soybean Oil

*¹Hasan Hacıfazlıoğlu, ²Yakup Eker, ³Abdul Vahap Korkmaz

* ¹Istanbul University-Cerrahpasa, Engineering Faculty, Mining Engineering Department, Istanbul. hasanh@istanbul.edu.tr

²Gebze Technical University, chemistry department, Kocaeli. Yakupeker78@hotmail.com

³Istanbul University-Cerrahpasa, Engineering Faculty, Mining Engineering Department, İstanbul. av.korkmaz06@gmail.com

Abstract

In this study, agloflotation experiments were conducted and fine (<500 µm) wastes from a coal washing plant operating in Zonguldak were used. 33.75% ash wastes were mixed with soybean oil and agglomerated, then taken to a flotation cell and clean coal/fuel was floated in this cell. The yield of the floating clean coal was 56.40% by weight and the content of ash was 14.80%. The net calorific value was increased from 3620 to 5072 kcal / kg. In addition, tests were conducted with kerosene, a fossil fuel and widely used in flotation, and the results were compared with those of soybean oil. Soybean oil as a collector showed about 20% lower performance than the kerosene in terms of efficiency and selectivity.

Keywords: Agglomeration, Agloflotation, Waste Coal, Flotation, Soybean Oil, Waste

1. GİRİŞ

Kömür madenciliği ve kömürün hazırlanması esnasında yüksek miktarlarda ince boyutlu toz kömür ortaya çıkmaktadır. Özellikle Zonguldak havzasında üretilen kömürlerin çok kırılabilir olması nedeniyle toplam üretimin %15-20'si toz (<0.5 mm) kömürlerden oluşmaktadır. Toz kömürlerin zenginleştirilmesi maliyetli ve düşük verimli bir işlemdir. Bu bakımdan kömür işletmecileri genellikle toz kömürü zenginleştirmeden düşük kalorifik değerli olarak satma yoluna giderler. Bu durum, başta çevre sorunları olmak üzere işletmeciler için çeşitli ekonomik kayıplara da

neden olur. Ayrıca, yüksek küllü toz kömürün pazarı kısıtlı olup, bu kömürler atık havuzlarında ya da atık sahalarında yıllarca bekleyebilmektedir. Günümüzde yüksek kül içerikli toz kömürlerin değerlendirilmesi ülke ekonomisi ve gelecekteki enerji hammadde gereksinimleri açısından zorunluluk haline gelmiştir. Önceleri herhangi bir temizleme işlemine girmeden, doğrudan tuğla, çimento gibi sanayi tesislerinde ya da termik santrallerde yakılan toz kömürler, günümüzde çeşitli temizleme işlemlerinden geçirilerek demir-çelik sanayisi gibi yüksek kalorifik değer gerektiren çeşitli alanlarında kullanılabilir. Kömürün kalorifik değeri arttıkça, kömür daha temiz bir yakıt haline gelmekte

ve pazarı genişleyerek satış fiyatı da o derece yükselmektedir. Literatürden de bilindiği gibi, ortalama kül içeriği %50 olan Zonguldak havzasında üretilen tüvenan toz kömürlerden flotasyon yöntemi ile %6-12 küllü temiz kömürler üretilmektedir [1, 2]. Bu çalışmada daha yüksek miktarlarda bağlayıcı yağ (soya yağı) kullanılacağı için agloflotasyon yönteminin flotasyona göre daha başarılı olacağı tahmin edilmektedir.

Flotasyon ya da agloflotasyon işleminin verimini etkileyen en önemli işlem parametresi toplayıcı (bağlayıcı) tipi ve miktarıdır. Toplayıcının uygun seçilememesi ve miktarının uygun olmaması durumunda flotasyon verimi önemli ölçüde düşer. Toplayıcılar hidrokarbon zinciri içeren iyonlaşan ve iyonlaşmayan organik bileşiklerdir. İyonlaşan toplayıcılar polar ve apolar gruplardan oluşur. Bu toplayıcılar polar ucu mineral yüzeyine yapışarak minerale hidrofilik özellik kazandırır. Suda çözünmeyen emülsiyon olarak kullanılan ve mineral yüzeyini kaplayarak o yüzeyi hidrofob hale getiren hidrokarbon yağlardan ibaret bileşikler iyonlaşmayan toplayıcılarıdır. Bunların en önemlileri kömür flotasyonunda da yaygın olarak kullanılan gazyağı, dizel, fuel oil gibi petrol ürünleri ve henüz endüstriyel ölçekte kullanımı bulunmayan doğal bitkisel yağlardır [3-5].

Ülkemizde endüstriyel ölçekte kömüre flotasyon nadiren uygulanmaktadır. Bunun en önemli nedeni; petrol fiyatlarının yüksek olması ve yüksek miktarlarda (0.5-1 kg/t) petrol ürünlerinin (gazyağı, dizel vb.) kullanılmasıdır. Oysa, pek çok ülkede özellikle toz kömürlerin zenginleştirilmesi için flotasyon yöntemi yaygın olarak kullanılır. Çünkü çok ince boyutlu taneleri flotasyona göre daha ekonomik olan klasik gravite yöntemleri (spiraller, masalar gibi) ile zenginleştirmek mümkün değildir. Türkiye'de yılda ortalama 70 milyon ton düzeyinde kömür üretilmekte ve bunun en az 1 milyon tonu çok ince boyutlu olduğu için -özellikle linyit kömürler- atık barajlarına gönderilmektedir. Taş kömürleri ise hiçbir işleme tabi tutulmadan pazarı bulunursa doğrudan termik santral yakıtı olarak değerlendirilmektedir. Ekonomik bir flotasyon yönteminin bulunması durumunda bu kömürlerin kalorifik değeri artırılabilir ve daha temiz yakıtlara dönüştürülerek pazarı genişletilebilir. Son yıllarda bitkisel yağların toplayıcı ya da bağlayıcı olarak kullanılmasyla ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Kömür flotasyonu için petrol ürünlerine alternatif olarak yemeklik bitkisel yağların kullanılabilmesi pek çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir. Ayrıca, kızartma işlemleri sonucunda oluşan atık bitkisel yağların da agloflotasyonda kullanılabilmesi belirtilmektedir [6-11]. Alonso vd. [7] yapmış oldukları bir çalışmada, ham ve rafine bitkisel yağların performansını gazyağı ile karşılaştırmalı olarak ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada, gazyağının bitkisel yağlara göre biraz daha verimli olduğu ancak maliyet yönünden bitkisel yağın çok daha avantajlı olduğu belirtilmiştir. Valdes ve Garcia [8] yüksek küllü kömür atıklarına farklı bitkisel atık yağlarla (zeytin yağı (AB) ve 1:1 ayçiçek+zeytinyağı(JS)) aglomerasyon uygulamış ve kül gideriminde %80'lere varan bir başarı sağlamıştır. Aglomerasyonda yağ konsantrasyonu %5 ile %50 arasında

değiştirilmiş ve yağ konsantrasyonu arttıkça kül giderimi düşmüştür. Organik madde kazanımı ise yağ konsantrasyonu ile birlikte artmıştır. Bitkisel yağların içerisinde uzun zincirli yağ asitleri bulunduğu için bu asitler toplayıcılık yanında köpürtücü görevi de görmüş ve bu yüzden aglomeratlar köpürtücüsüz flotasyon yöntemiyle toplanmıştır. Das ve Reddy [9] Polanga ve Mahua bitkisel yağlarını kömür flotasyonunda kullanmış ve koklaşmayan yüksek küllü kömürün flotasyon yeteneğini arttırmışlardır. Chary ve Distar [11] yağ aglomerasyonunda çeşitli bitkisel yağları (jatropha yağı, karanja yağı, kauçuk tohumu yağı, pamuk tohumu yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, kaster yağı, palmiye yağı, susam ve Hindistan cevizi yağı) kullanarak kömürün temizlenmesi için en uygun olan yağı araştırmışlardır. En yüksek organik madde kazanımı %94.72 ile karanja yağı ile elde edilmiştir. Verimlilik indeksi değeri yönünden en yüksek değeri (%68,50) veren soya yağı olmuştur. Daha sonra sırasıyla en yüksek verimlilik indeksleri karanja (%52.44) ve susam yağı (%50.86) ile elde edilmiştir. Hacıfazlıoğlu ve Senol-Arslan [10] kömür flotasyonunda kolektör olarak ayçiçek yağı kullanmış ve sonuçları gazyağı kolektörü ile karşılaştırmıştır. Ayçiçek yağı ve gazyağı için temas açıları sırasıyla 88 ve 100 derece bulunmuştur. Ayçiçek yağının gazyağına alternatif olarak kullanılabilmesini ancak verimlilik yönünden %20-30 daha düşük performans sağladığını belirtmişlerdir.

Bu çalışmada yapılan agloflotasyon işleminde, petrol ürünü gazyağına alternatif olarak soya yağı bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Soya yağının kullanılma nedeni, ülkemizde üretiliyor olması, üretim maliyetinin düşük olması ve yapılmış olan çoğu çalışmada yüksek verimlilik sağlamış olmasıdır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Tesis Atığının Özellikleri

Deneyel çalışmalarda kullanılan atık numunesi, Zonguldak Çatalağzı beldesinde faaliyet gösteren bir kömür yıkama tesisinin atık havuzundan alınmıştır. %26 nem içeriğine sahip olan numune homojen hale getirildikten sonra konileme-dörtleme ile azaltılarak deneylerde kullanılmıştır. Etüde 105 °C'de tamamen kurutulmuş numuneye uygulanan kısa kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. 1 kg'lık numuneye uygulanan yağ elek analizi sonucunda, tüm malzemenin 500 mikronun altında olduğu ve ortalama tane boyutunun (d_{50}) 30 mikron olduğu tespit edilmiştir.

2.2. Deneylerde İzlenen Yöntem

Agloflotasyon deneyleri, 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Daihan marka HS-120A modeli bir karıştırıcı (stirrer) ile 2000 lt'lik bir reaktör içerisinde, 1500 dev/dk'lık bir karıştırma hızında; 330 gr kuru kömür ve 1320 gr musluk suyu kullanılarak %20 katı oranında aglomerasyon deneyleri yapılmıştır. İkinci aşamada aglomerasyondan elde edilen aglomeratların toplanması için Denver marka flotasyon

makinesi kullanılmıştır. 10 dakikalık bir aglomerasyon süresi sonunda elde edilen aglomeratlı pülp flotasyon hücresine alınmış ve aglomeratlar köpürtücüsüz olarak 1000 dev/dk'lık karıştırma hızında yüzdürülmüştür. Yukarıdaki prosedür, soya yağı ve gazyağı için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Aglomeratların toplandığı flotasyon hücresi (1) ve elde edilen ürünlerin görüntüleri (2) ve filtrasyonu (3) Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Agloflotasyon deney düzeneği ve elde edilen ürünlerin görüntüleri [2]

Tablo 1. Kömür Yıkama Tesis Atığı Kısa Kimyasal Analiz Sonuçları

Analiz	Değeri
Kül (%)	33.75
Uçucu Madde (%)	29.20
Sabit Karbon (%)	37.50
Toplam Kükürt (%)	0.70
Net Kalorifik Değer (kcal/kg)	5390
d ₅₀ (µm)	30

Deneylerde kullanılan soya yağı, yemeklerde kullanılan ve ortalama fiyatı 1.5 \$ olan yağdır. Fıçılarla alınması durumunda yağın litre fiyatı 1 \$'a kadar düşmektedir. İstanbul'da faaliyet gösteren bir petrol ofisinden temin edilen gazyağının litre fiyatı ise 2\$ civarındadır. Yukarıda adı anılan yağlarla yapılan deneylerin agloflotasyon koşulları Tablo 2'de, agloflotasyon anı görüntüleri ise Şekil 2'de gösterilmiştir. Gonyometrede sessile damla yöntemi ile yapılan temas açısı ölçümlerinde gazyağının temas açısı 100, soya yağınınki 89 derece bulunmuştur.

Soya yağı ve gazyağı ile yapılan farklı yağ dozajlarında elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için "yanabilir verim" ve "verimlilik indeksi" formüllerinden faydalanılmıştır. Yanabilir verim ve verimlilik indeksi değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde, M_t temiz kömürün % miktarı, K_t temiz kömürün % külü, M_b beslenen kömürün % miktarı ve K_b beslenen kömürün % kül değeridir.

Tablo 2. Agloflotasyon Deney Koşulları

Parametre	Değeri
Toplayıcı	5, 50,100,200,300 kg/t
Köpürtücü	0 g/t
Karıştırma Hızı	1000 dev./dk
Katı Oranı	%20
Pülp Sıcaklığı	25 °C

$$\text{Yanabilir Verim}(\%) = \frac{M_t \times (100 - K_t)}{M_b \times (100 - K_b)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Verimlilik İndeksi} = \text{Yanabilir verim} \times \frac{\text{Artık külü/Temiz kömür külü}}{\text{Kömür külü}} \quad (2)$$



Şekil 2. Soya yağı ve gazyağının agloflotasyon anı görüntüleri

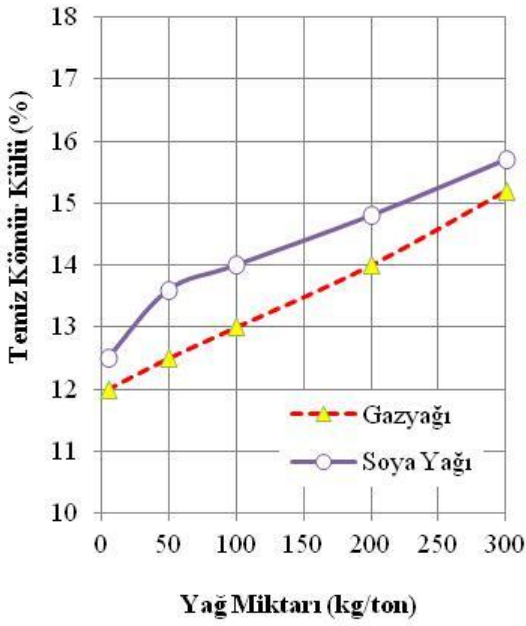
3.BULGULAR

5, 50, 100, 200 ve 300 kg/t yağ miktarlarında ayrı ayrı soya yağı ve gazyağı ile yapılmış olan agloflotasyon çalışmaları sonucunda elde edilen ürünlerin kül, yanabilir verim ve verimlilik indeksi değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3-5'de gösterilmiştir. Şekil 6'da soya yağı ile üretilen temiz kömür ve elde edilen atığın görüntüleri verilmiştir.

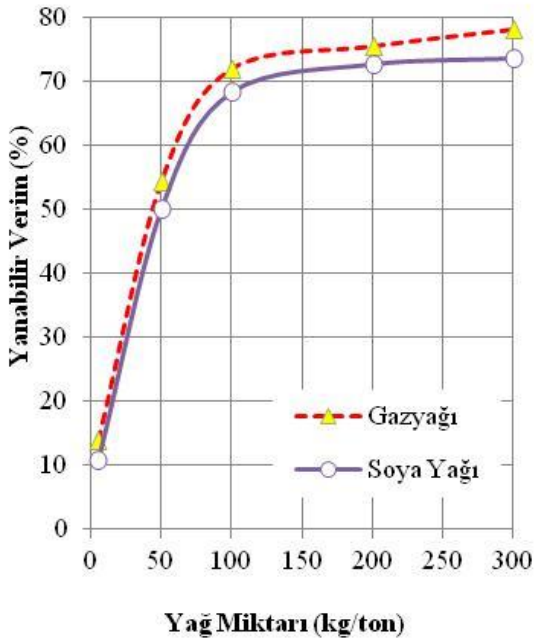
Şekil 3-5'deki verilere göre; en düşük yağ miktarında (5 kg/t); soya yağının ürettiği temiz kömürün külü %12.50, ağırlıkça verimi %8.70 bulunmuştur. Yanabilir verim ve verimlilik indeksi değerleri ise sırasıyla %10.83 ve 30.91'dir. Aynı yağ miktarında gazyağının ürettiği temiz kömürün külü %12.00, ağırlıkça verimi %10.50 bulunmuştur.

Yanabilir verim ve verimlilik indeksi değerleri ise sırasıyla %13.95 ve 42.19'dur. Optimum yağ miktarında (200 kg/t) ya da yüksek yağ miktarlarında (300 kg/t), soya yağının agloflotasyondaki performansı gazyağı ile yaklaşık olarak aynıdır. Soya yağı gazyağına göre %10-%13'lük daha düşük bir verimlilik indeksi değeri vermiştir. Bunun nedeni, soya yağının yapısında bulunan oksijen guruplarıdır [10].

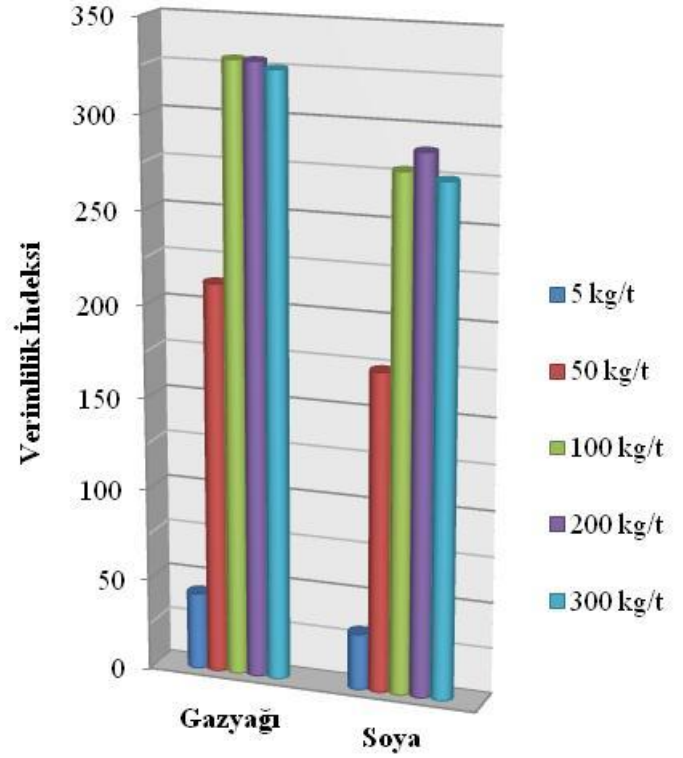
Gazyağı toplayıcısı özellikle düşük konsantrasyonlarda daha verimli iken, soya yağı yüksek konsantrasyonlarda daha iyi sonuçlar vermiştir. Agloflotasyonda soya yağının yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek verim sağladığı söylenebilir.



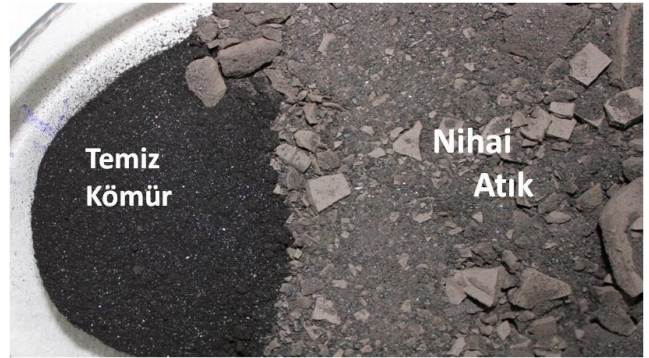
Şekil 3. Yağ miktarına bağlı olarak elde edilen temiz kömürlerin kül değerleri



Şekil 4. Yağ miktarına bağlı olarak elde edilen yanabilir verim değerleri



Şekil 5. Yağ miktarına bağlı olarak verimlilik indeksi değerleri



Şekil 6. Soya yağı ile atık kömürden üretilen temiz kömür ve nihai atığın görüntüsü

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tesis atıklarından flotasyon veya agloflotasyon yolu ile temiz kömür üretiminde gazyağı, dizel, fuel oil gibi genellikle petrol türevi reaktifler kullanılmaktadır. Bu reaktifler maliyetli, tükenbilir ve çevre dostu olmayan reaktiflerdir. Ayrıca petrol ürünleri yenilenemez olup, yakın gelecekte de tükenecektir. Bu çalışmada, agloflotasyonda toplayıcı olarak bitkisel soya yağı kullanılmıştır. Soya yağı ve gazyağı ile ayrı ayrı agloflotasyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar kül, yanabilir verim ve verimlilik indeksi bakımından karşılaştırılmıştır. Deneylerde köpürtücü kullanılmamıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; soya yağı temiz kömür üretebilme kapasitesi bakımından gazyağına alternatif olarak kullanılabilir bir yağdır. Öyle

ki; %33.75 küllü tesis atıklarından %12-%16 küllü temiz kömürler üretebilmektedir. Üretilen bu temiz kömürlerin alt kalorifik değerleri 5000-6000 kcal/kg civarındadır. Ancak soya yağı verimlilik ve seçicilik yönünden gazyağına göre yaklaşık %20 daha düşük performans göstermiştir. Fosil kaynakların hızla tükendiği günümüzde, soya yağının yenilenebilir ve düşük maliyetli olması önemli bir avantajdır. Ancak buradaki en önemli maliyet unsuru yüksek miktarlarda yağ kullanılmasıdır. Yağın geri kazanılmasının mümkün olduğu durumda soya yağı ile agloflotasyon yöntemi ekonomik olabilir. Bu bağlamda, yağın geri kazanımına yönelik çalışmaların yürütülmesi veya atık bitkisel yağlarla çalışmaların yürütülmesi ekonomik olarak daha yapılabilir gözükmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 24358 No'lu proje ile desteklemiştir.

5. KAYNAKÇA

- [1] K. Bilir, "Kömür Flotasyonunda Kullanılan Gazyağı Miktarının Oranların Farkı Testi ile Optimizasyonu", Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 24, 1, 119-130, (2011).
- [2] H. Hacifazlıoğlu and G.H. Gerdan, "Taşkömürü Tozları Flotasyonunda Sıcaklığın Etkisi", Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 5, 1-8, (2016).
- [3] S. Bhattacharya and R.D. Pascoe, "Effect of Temperature on Coal Flotation Performance - A Review,

Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 26, 1, 31-61, (2005).

[4] S.M. Bulatovic, 2007. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores, Elsevier Science, Peterborough, Ontario, Canada, (2007).

[5] S. Atak and R. Tolun, Cevher Hazırlama El Kitabı, Ed.G.Önal, G.Ateşok, K.T.Perek., YMGV, İstanbul, 185-236, (2014).

[6] N. Vasumathi, T.V.J. Kumar, S.S. Rao, S. Parabhakar, G.B. Raju, S.S. Kumar and U. Raman, "Eco Friendly and Cost Effective reagent for coal flotation", International Journal of Engineering Research, 2, 7, 418-423, (2013).

[7] M.I. Alanso, C. Castano and B. Garcia, "Performance of vegetable oils as flotation collectors for the recovery of coal from coal fines wastes", Coal Preparation, 21, 411-420, (2000).

[8] A.F. Valdes and A.B. Garcia, "On the utilization of waste vegetable oil (WVO) as agglomerants to recover coal from coal fines cleaning wastes (CFCW)", Fuel, 85, 607-614, (2006).

[9] B. Das and P. Reddy, "The utilization of non-coking coal by flotation using non-conventional reagents" Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 32(19), 1784-1793, (2010).

[10] H. Hacifazlıoğlu and D. Senol-Arslan, "Sunflower oil as green collector in bituminous coal flotation", Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 39:15, 1602-1609 (2017).

[11] G.H.V.C. Chary and M.G. Dastidar, "Comprehensive study of process parameters affecting oil agglomeration using vegetable oils", Fuel, 106, 285-292, (2013).

Anormal Trafik Tespiti için Veri Madenciliği Algoritmalarının Performans Analizi

*¹ Ünal Çavuşoğlu, ² Sezgin Kaçar

¹ Sakarya Üniversitesi, Bilgisayar ve Bilişim Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Sakarya, unalc@sakarya.edu.tr, 

² Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Sakarya, skacar@sakarya.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 25.04.2018

Kabul Tarihi: 16.11.2018

Öz

Bu çalışmada, bilgisayar ağ trafiğinde tehlike oluşturabilecek zararlı trafiğin tespit edilmesi için kullanılan veri madenciliği algoritmalarının performans değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, farklı özellik çıkarım algoritmaları ile NSL-KDD veri setinden nitelik çıkarım işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda farklı niteliklerden oluşan yeni veri setleri oluşturulmuştur. Bu veri setleri üzerinde farklı veri madenciliği algoritmaları kullanılarak anormal trafik tespiti için testler yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda, farklı veri madenciliği ve özellik çıkarım algoritmalarının performans değerlendirmesi sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Anormal trafik tespit sistemi, veri madenciliği, performans analizi, özellik çıkarım algoritmaları

The Performance Analysis of Data Mining Algorithms for Anomaly Detection

*¹ Ünal Çavuşoğlu, ² Sezgin Kaçar

¹ Sakarya University, Computer and Informatics Faculty, Computer Engineering Department, Sakarya

² Sakarya University, Faculty of Technology, Department of Electrical and Electronics Engineering, Sakarya

unalc@sakarya.edu.tr

skacar@sakarya.edu.tr

Abstract

In this study, performance evaluation of data mining algorithms used to detect harmful computer network traffic is realized. Firstly, feature selection process is performed from the NSL-KDD dataset with different feature selection algorithms. As a result of this process, different datasets are created by combining different attributes. Performance tests are conducted for the detection of anomaly traffic using different data mining algorithms on these data sets. As a result of the tests, performance evaluation of different data mining and feature selection algorithms is presented.

Keywords: Anomaly traffic detection, data mining, performance analysis, feature selection algorithms

1. GİRİŞ

Bilişim ve iletişim teknolojilerinde meydana gelen hızlı gelişmeler ile birlikte, bu sistemlere gerçekleştirilen saldırılar ciddi oranlarda artış göstermektedir. Elektronik sistemlere yapılan saldırıların önlenmesi ve veri güvenliğinin korunması, bireyler ve kurumların en önemli ihtiyaçlarından birisi haline gelmiştir.

Ayrıca günümüzde özellikle internetin yaygınlaşması ile veri boyutları oldukça büyümüştür. Sistemlerin ve veri güvenliğinin sağlanması için birçok farklı yaklaşım ve yöntem üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Veri güvenliğinin sağlanması, verinin erişim iznine sahip olmayan kişilerin veriye erişiminin önlenmesi, veriyi ele geçirmesi ve veri üzerinde değişim gerçekleştirilmesi veya veriyi bozmalarının engellenmesi gibi işlemlerin sağlanması ile mümkün olmaktadır [1-3].

*Sorumlu Yazar: Bilgisayar ve Bilişim Bilimleri Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, unalc@sakarya.edu.tr

Anormal içeriğin tespit edilmesi için tasarlanan saldırı tespit sistemlerinde kullanılan yapılar istatistikî metotlar, bilgi tabanlı uzman sistemler ve makine öğrenmesi teknikleri olmak üzere genel olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. Saldırıların fark edilmesi ve engellenmesinde makine öğrenmesi teknikleri saldırı tespit sistemi tasarımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler sayesinde ağ trafiği üzerinde normal ve anormal yani saldırı olarak etiketlenecek içeriğe sahip veri fark edilerek, sistemin saldırılardan zarar görmesi engellenmeye çalışılmaktadır. Ağ trafiği üzerinde inceleme yapan saldırı tespit sistemleri, iki yaklaşım ile çalışmaktadır. Anormallik tespit sistemleri sistemin normal trafiği ile uyumunu inceleyerek, anormal durumu tespit etmeye çalışmaktadır. Yanlış kullanım tespit sistemleri ise, sistemde kayıtlı olan yanlış kullanım imzaları/kuralları üzerinden işlem gerçekleştirmektedirler. Fakat bu sistemler yeni saldırılara karşı oldukça savunmasız kalmaktadırlar[4-7].

Makine öğrenmesi teknikleri içinde yer alan veri madenciliği algoritmaları da saldırı tespit sistemlerinin tasarımlarında kullanılan en önemli bileşenlerinden birisidir. Veri madenciliği algoritmaları, büyük veri setlerinde depolanan veriyi kullanarak, veri üzerinden anlamlı ve işe yarayacak bilginin çıkarımını sağlamaktadır. Saldırı tespit sistemleri tasarımında da ağ trafiğinde elde edilen veri kullanılarak sistem eğitilmekte ve anormal durumların tespiti için bir tasarım gerçekleştirilmektedir. Veri madenciliği algoritmaları genel olarak sınıflandırma, kümeleme ve birliktelik analizi gibi yaklaşımlarla veri üzerinde işlem gerçekleştirmektedir.

Lee ve arkadaşları bilgisayar ağları üzerinde veri madenciliği yöntemleri kullanarak normal ve anormal trafiğin ayırt edilmesi için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Saldırı tespiti için farklı algoritmaları kullanan uygulamalar geliştirmiş ve sonuçlarını değerlendirmişlerdir[8]. Amor ve arkadaşları, Naive Bayes algoritması ile yeni bir saldırı tespit sistemi tasarlamış ve KDD-99 veri seti üzerinde yapmış olduğu uygulama sonuçlarını karar ağacı algoritmasının sonuçları ile karşılaştırmışlardır[9].

Blowers ve Williams çalışmalarında, makine öğrenme algoritmalarının siber güvenlik operasyonlarında kullanımını detaylı bir şekilde incelemiş ve makine öğrenme tabanlı saldırı tespit sistemleri analiz edilmiştir[10]. Nadiammai ve Hemalatha çalışmalarında anormal davranışların tanımlı olduğu bir saldırı tespit sistemi veri tabanı oluşturmuş ve 4 farklı aşamada işlem gerçekleştiren bir sistem önermişlerdir. KDD-99 veri seti üzerinde testler gerçekleştirmiş ve yüksek başarı oranında tespit gerçekleştirildiğini göstermişlerdir[11].

Patel ve Panchal çalışmalarında, kural tabanlı saldırı tespit sistemi SNORT ve paket başlık ve trafik anormallik tespit sistemlerinin birlikte kullanıldığı hibrit bir saldırı tespit sistemi sunmuşlardır. Sistem tasarımında veri madenciliği algoritması olarak k-ortalama ve sınıflama regresyon ağacı

yöntemleri kullanılmıştır. Önerilen sisteme ait testler KDD-99 veri seti üzerinde yapılmıştır[12]. Li ve arkadaşları veri seti üzerinde kritik öneme sahip niteliklerin belirlenmesini sağlayarak, özellik çıkarımı işlemi gerçekleştirmişlerdir. Önerilen sistemde karar destek makineleri ve karınca koloni algoritmaları kullanılmıştır[13]. Horng ve arkadaşları hiyerarşik kümeleme ve destek vektör makinesinin kullanıldığı bir saldırı tespit sistemi sunmuşlardır. Makalede özellik çıkarım metotlarında kullanılarak başarımın artırılması hedeflenmiştir[14]. Lin ve arkadaşları KNN(K en yakın komşu) sınıflama algoritması ile bir saldırı tespit sistemi önermişlerdir. Sistemin testlerini KDD-99 veri seti üzerinde farklı saldırı tipleri için yapmışlardır[15]. Jiang ve arkadaşları birliktelik kural çıkarımı yaklaşımı ile log kayıtları üzerinden işlemleri gerçekleştiren bir saldırı tespit sistemi tasarlamışlardır. Çalışmada önerilen sistemin başarılı şekilde atakları tespit ederek, saldırıları engellediği vurgulanmıştır. [16].

Kumar ve Bhaskar farklı kümeleme tekniklerinin kullanıldığı bilgisayar ağları üzerinde anormal durumların tanımlanması için bir sistem tasarlamışlardır. Çalışmada veri seti olarak web kayıtları kullanılmıştır [17]. Sharma ve arkadaşları karar ağaçları ve genetik algoritmaların birlikte kullanıldığı bir saldırı tespit sistemi önermişlerdir. Önerilen sistem KDD-99 veri seti üzerinde test edilmiştir ve DoS saldırılarında yüksek başarı oranında tespit yaptığı gösterilmiştir[18].

Bu çalışmada, bilgisayar ağlarında anormal trafiğin tespiti için kullanılan farklı veri madenciliği algoritmalarının performans değerlendirmesi yapılmıştır. Çalışmada farklı özellik çıkarım yöntemleri kullanılarak NSL-KDD veri setinden, daha az nitelik sayısına sahip farklı veri setleri oluşturulmuştur. Bu veri setleri üzerinde farklı veri madenciliği algoritmalarının anormal trafik tespitindeki performans analizleri gerçekleştirilmiştir. Performans test sonuçları karşılaştırılarak, yüksek oranda doğruluk ve kısa zamanda tespit gerçekleştiren algoritmalar belirlenmiştir.

Belirlenen veri setleri ve algoritmalarının yüksek performanslı bir anormal trafik tespit sistemi oluşturmak için kullanılabilmesi ifade edilmiştir. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, farklı özellik çıkarım tekniklerinin, farklı veri madenciliği algoritmaları ile uyumu test edilmiş ve test edilen yöntemler içinden yüksek başarıma sahip olanlar belirlenmiştir. Bu makalenin amacı, işlem yükünün azaltılması ve performansın artırılması için, daha az niteliğe sahip veri setleri oluşturmak ve bu veri setleri üzerinde yüksek oranda başarıma sahip veri madenciliği algoritmalarının tespit edilmesidir.

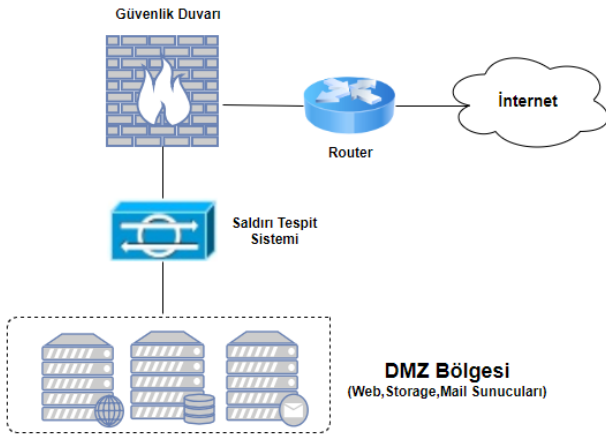
Makalede giriş bölümünün ardından, ikinci bölümde saldırı tespit sistemleri, NSL-KDD veri seti ve Weka programı hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde, test işlemlerinde kullanılan veri madenciliği algoritmaları ve özellik çıkarım teknikleri açıklanmıştır. Sonrasında performans testlerinin nasıl yapıldığı açıklanmış ve

performans testleri gerçekleştirilmiştir. Son bölümde çalışma ile ilgili sonuç ve değerlendirmelere yer verilmiştir.

2. TEORİK ALTYAPI

2.1. Anormal Trafik Tespit Sistemleri

Anormal trafik tespit sistemleri bilgisayar ağları üzerindeki trafiği analiz ederek, zararlı içeriğe sahip olan trafiğin tespit edilmesini sağlamak için kullanılmaktadır. Saldırı tespit sistemleri, saldırı algılama yöntemine göre iki farklı kategoride incelenebilirler. İmza tabanlı sistemler, sistemde kayıtlı olan bilgiye dayanarak gelen veriyi inceler ve tespit gerçekleştirir [19,20]. Anormal davranış tespit sistemlerinde ise sistem üzerinde tanımlanmış, normal ve anormal içeriğe ait örnekler üzerinden geliştirilen bir model ile trafik üzerinde bir tespit gerçekleştirilmektedir. Şekil 1'de saldırı tespit sistemlerine ait genel bir tasarım görülmektedir.



Şekil 1. Anormallik tespit sistemi genel yapısı

Şekil 2'de veri madenciliği algoritmaları kullanılarak tasarlanabilecek olan bir saldırı tespit sistemine ait genel blok diyagram verilmiştir. Bu sistemde örnek bir veri seti trafiği sisteme verilerek, eğitim ve test veri setleri ayrılmaktadır. Eğitim veri seti üzerinde sistemin trafik içeriğini tanıması sağlanmakta ve daha önce sistem tarafından görülmemiş test veri seti ile de sistemin başarımı test edilmektedir. Sisteme verilen veri seti üzerinde kullanılacak olan veriyi daha iyi hale getirmek, veri boyutunu azaltmak için özellik çıkarım algoritmaları kullanılmaktadır.

2.2. NSL-KDD Veri Seti

KDD-CUP99 veri seti [21] bilgisayar ağ trafiğinde anormalliklerin tespit etmek için geliştirilen sistemlerin test edilmesi için yaygın olarak kullanılan bir veri kümesidir. Bu veri seti farklı saldırı tipi ve türlerinde birçok kayıt içermektedir. Fakat bu veri seti üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda veri setinde test edilen sistemlerin başarımını olumsuz etkileyen bazı durumların olduğu tespit edilmiştir. Bu problemin çözümü için, KDD CUP99 veri setindeki bazı kayıtlar elenerek, önerilen sistemlerin testi için NSL-KDD [22] adı verilen yeni bir veri seti kullanımı önerilmiştir. Bu

sayede veri setinin daha küçük parçalara bölünmesi gereksinimi ortadan kaldırılmıştır.

NSL-KDD veri setinde 4 farklı saldırı türü ve normal ağ trafiğine ait örnekler bulunmaktadır. Veri setinde bulunan saldırı türleri şu şekildedir: Hizmet dışı bırakma (DoS-Denial of service) , Bilgi tarama (Probe), Kullanıcının yönetici hesabına yükseltilmesi (User to Root-U2R) ve Uzaktan yerel oturum erişimi (Remote to Local Attack - R2L). NSL-KDD veri setinde farklı saldırı türlerinden oluşan DoS saldırısına ait 45927, U2R saldırısına ait 52, R2L saldırısına ait 995 ve PROBE saldırısına ait 11656 kayıt bulunmaktadır. 67343 adet kayıt ise normal veri trafiğine aittir. Veri seti, normal ve saldırı tiplerine ait toplamda 125973 kayıttan oluşmaktadır. Her bir kayıt, 41 farklı nitelik ve saldırı tipini gösteren 1 sınıf bilgisi birlikte 42 nitelik ile gösterilmektedir. Bu niteliklerde ağ trafiğine ait protokol tipi, servis bilgisi, bayraklar, paket bilgileri, sunucu ve kullanıcı ile ilgili birçok farklı bilgi bulunmaktadır. Tablo 1'de NSL-KDD veri setine ait özellik tablosu görülmektedir.

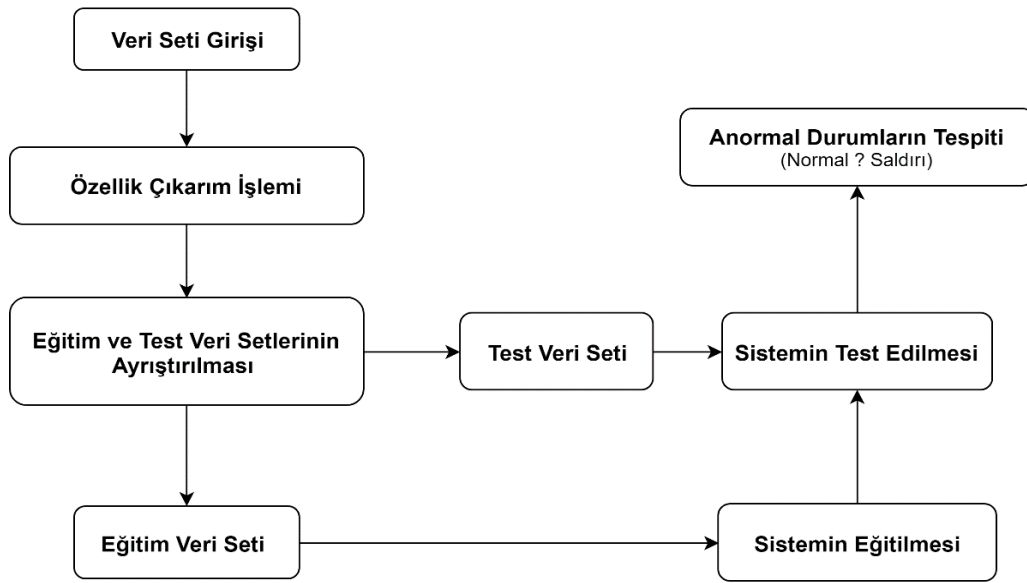
2.3. Weka

Weka [23] Waikato Üniversitesi tarafından geliştirilmiş açık kaynak bir veri madenciliği aracıdır. Weka kullanıcıları sunduğu grafik ara yüz sayesinde tüm işlemlerin çok daha kolay bir şekilde yapılmasını sağlamaktadır. Weka üzerinde veri setleri üzerinde işlem gerçekleştirmek için birçok paket barındırmaktadır. Veri setleri üzerinde önışlem yapılması, sınıflandırma ve kümeleme işlemleri için, birliktelik kurallarının tanımlanması, özellik çıkarımı ve görselleştirme işlemleri için ayrı paketler bulunmaktadır. Veri madenciliği uygulamalarında kullanılan daha birçok uygulama programı bulunmaktadır. Rapid Miner [24] ve R [25] bunlardan en yaygın olarak kullanılan programlar arasındadır. Bu programların birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

3. ANORMAL TRAFİK TESPİTİ TESTLERİ VE PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ

3.1. Anormal Trafik Tespiti

Bu bölümde ağ trafiğindeki anormal durumların tespit edilmesi için, farklı özellik çıkarım ve veri madenciliği algoritmalarının birlikte kullanıldığı sistemlerin testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerin nasıl gerçekleştirildiği detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Şekil 3'te testlerin nasıl gerçekleştirildiğini açıklamak için bir blok diyagram sunulmuştur. Şekil 3'te görüldüğü gibi, ilk olarak, NSL-KDD veri seti üzerinde özellik çıkarım işlemleri uygulanmaktadır. Bu aşamada farklı özellik çıkarım algoritmaları ile testler gerçekleştirilmiştir. Uygun bir özellik çıkarım algoritmasının kullanılması, veri seti üzerindeki başarımın artmasını ve işlem sürelerinin azalmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada elde edilen ve Tablo 3'te verilen karşılaştırma sonuçlarında, performans sonuçlarının iyi ve daha kısa zamanda tamamlandığı gösterilmiştir.



Şekil 2. Veri madenciliği tabanlı anormallik tespit sistemi blok diyagramı

Tablo 1. NSL-KDD veri seti öznelikleri

1	duration	12	logged_in	23	count	34	dst_host_same_srv_rate
2	protocol_type	13	num_compromised	24	srv_count	35	dst_host_diff_srv_rate
3	service	14	root_shell	25	serror_rate	36	dst_host_same_src_port_rate
4	flag	15	su_attempted	26	srv_serror_rate	37	dst_host_srv_diff_host_rate
5	src_bytes	16	num_root	27	error_rate	38	dst_host_serror_rate
6	dst_bytes	17	num_file_creations	28	srv_error_rate	39	dst_host_srv_serror_rate
7	land	18	num_shells	29	same_srv_rate	40	dst_host_rerror_rate
8	wrong_fragment	19	num_access_files	30	diff_srv_rate	41	dst_host_srv_rerror_rate
9	urgent	20	num_outbound_cmds	31	srv_diff_host_rate		
10	hot	21	is_host_login	32	dst_host_count		
11	num_failed_logins	22	is_guest_login	33	dst_host_srv_count		

Bu işlemin ardından, NSL-KDD veri seti eğitim ve test setleri olarak 2'ye ayrılmaktadır. Bu çalışmada veri setinin %66,6'sı eğitim için %33,33'ü test için ayrılmıştır. Eğitim için ayrılan kısım üzerinden sistemin eğitimi gerçekleştirilmiş ve kalan kısım için test verisi olarak kullanılmıştır. Eğitim ve test verisinin ayrılmasında farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Fakat bu çalışmada test için kullanılan veri daha önceki hiçbir şekilde eğitim verisi olarak kullanılmamış ve sadece sistemin testinde kullanılmıştır. Bu şekilde anormal yani saldırı tiplerinden herhangi birine ait olan kayıtların tespiti hedeflenmektedir. Bu makalede Naive Bayes, J-48 Karar ağacı ve K en yakın komşu veri madenciliği algoritmaları ile test işlemleri yapılmış ve algoritmaların başarımları test edilmiştir.

3.2. Özellik Çıkarım Algoritmaları

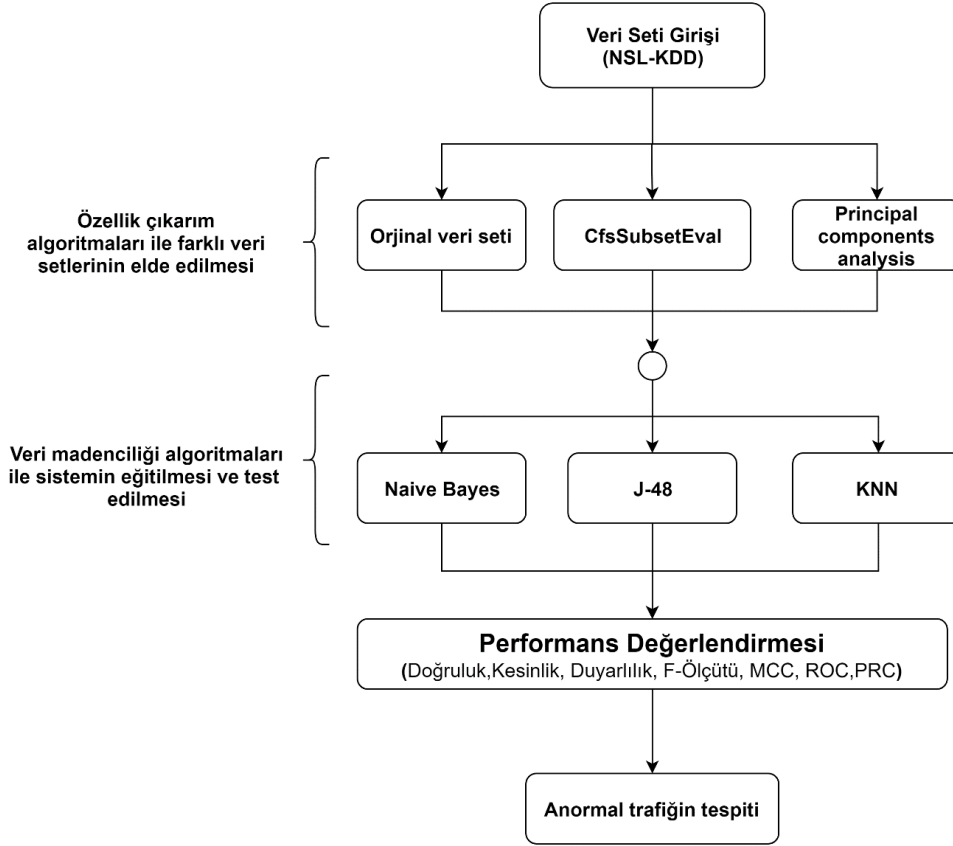
Özellik çıkarım işlemi veri madenciliği uygulamalarında en önemli adımlardan birisidir. Uygun özellik seçim algoritmasının belirlenmesi ve işlemlerde kullanılması,

uygulamanın sonuçlarında başarıyı artıracak bir etkiye sahiptir. Ayrıca veri seti üzerindeki nitelik sayısını azalttığından veya nitelik arasındaki yeni bağlantıları tespit ettiğinden dolayı işlem yükünü hafifletecek bir etkiye de sahiptir[26-28]. Fakat özellik çıkarım işlemleri için kullanılan tek bir yöntem yoktur. Kullanılacak olan yöntem veri setinin durumuna göre çok değişkenlik gösterebilir. Özetle farklı veri setleri için farklı özellik çıkarım algoritmaları daha uygun olabilir. Özellik çıkarım yaklaşımında kullanılan birçok farklı algoritma bulunmaktadır [29-32]. Bu makalede farklı özellik çıkarım metotları denenerek, seçilen en uygun iki tanesi ile veri seti üzerinde işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu algoritmalara ait kısa açıklamalar aşağıda bulunmaktadır.

CfsSubsetEval algoritması [33,34], veri setindeki niteliklerin yüksek derecede sınıf ile olan ilişkisini ve nitelikler arasındaki daha az önemli olanları belirleyerek, nitelikler arasında bir eleme gerçekleştirmektedir. Veri seti için en önemli olan özellikleri tespit edilmesini sağlamaktadır.

CfsSubsetEval bir arama algoritması kullanmaktadır. Algoritmada nitelikler arasından, sınıf etiketi ile en iyi ilişkiye sahip olanların belirlenmesi sağlanmaktadır. Bu durumda belirlenen özellik grubu sınıf etiketi ile yüksek bir bağlantı içermekte fakat diğer niteliklerin daha önemsiz bir

duruma sahip olduğu tespit edilmektedir. Dolayısıyla sınıf etiketi ile yüksek bağlantıya sahip olan nitelik grubunun veri madenciliği işlemlerinde kullanımının başarımı artırması beklenmektedir. Bu çalışmada CfsSubSetEval algoritmasında BestFirst arama algoritması kullanılmıştır.



Şekil 3. Performans testleri blok diyagramı

Bu makalede veri seti üzerinde özellik çıkarımı için kullanılan bir diğer yöntem PCA (Principal components analysis) Temel bileşenler analizi yöntemidir [35,36]. PCA'da birçok niteliğe sahip veri setinin, daha az sayıda nitelik ve niteliklerinin birleşiminden elde edilen değerler ile ifade edilmesi sağlanmaktadır. PCA işlemi sonucunda elde edilen veri setinde daha az boyuta sahip bir yapı elde edilmektedir. Analizde veri setinde yer alan niteliklerin bir biri ile olan bağlantıları tespit edilmektedir. PCA'da işlemler veri setine ait kovaryans matrisinin çıkarılması ile gerçekleştirilmektedir. Elde edilen birden fazla boyutlu yapının bir biri ile olan ilişkisinin tespiti için kullanılmaktadır. Oluşturulan veri setindeki yeni nitelikler, farklı niteliklerin aralarındaki ilişkiye göre birleşiminden oluşmaktadır. PCA veri setindeki nitelikler arasında yüksek korelasyon bulunduğunda gereksiz verilerin elenmesi işlemi yerine getirmektedir. Bu analizde veri setindeki bazı özelliklerin kaybolması durumu söz konusudur fakat işlemler sırasında varyans değeri korunarak kayıpların en aza indirilmesi gerekmektedir.

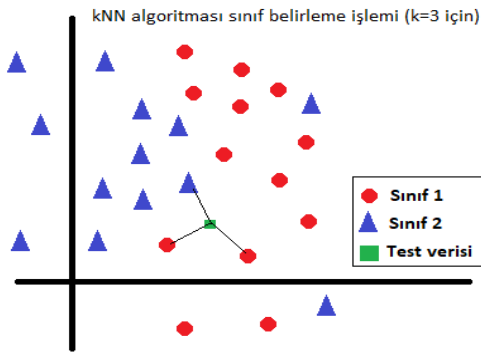
3.3. Veri Madenciliği Algoritmaları

Veri setleri üzerinde veri madenciliği işlemlerini gerçekleştirmek için birçok farklı veri madenciliği algoritması geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları: Bayes [37], Naive Bayes[38], Bulanık mantık[39], Karar ağaçları[40], Yapay Sinir Ağları (YSA)[41] ve Karar Destek Makineleri (SVM) [42], K en yakın komşu (kNN)[43], K-ortalama [44]. Veri madenciliği algoritmaları veri setleri üzerinde çok farklı yaklaşımlar kullanarak işlemleri gerçekleştirmektedir. Bu algoritmaların başarımları üzerinde kullanıldıkları veri setlerinin yapısına göre farklılık göstermektedir. Yüksek oranda başarımlar için ilgili veri setinin yapısına uygun algoritma seçimi gerçekleştirilmelidir[45,46]. Bu bölümde NSL-KDD veri seti üzerinde sınıflandırma işlemleri için kullanılan veri madenciliği algoritmaları kısaca açıklanmıştır.

Naive Bayes sınıflandırma algoritması[38] Bayes teoreminin basitleştirilmiş halini kullanan bir algoritmadır. Algoritma hesaplamada koşullu olasılık kullanılmaktadır. Eğitimi veri seti üzerinde sistem eğitilmekte ve test veri

setinin hangi sınıfa dahil olduğu tespit edilmeye çalışılmaktadır. Naive Bayes algoritması basit bir yapıya sahip olmasına rağmen, oldukça başarılı sonuçlar üretmektedir.

J-48 (C4.5) Karar Ağacı Algoritması literatürde C 4.5 [40] olarak bilinmektedir. ID3 olarak bilinen algoritmanın geliştirilmesi ile ortaya çıkmıştır. ID3 algoritmasından farklı olarak normalizasyon işlemlerinin bu algoritmaya dahil edilmesidir. Algoritmada bilgi kazancı değerleri hesaplanır ve bir oran olarak bu değerler kullanılmaktadır. Karar ağacının oluşturulmasında alt ağaçlar oluşturulur ve bu alt seviyedeki ağaçların farklı seviyelere taşınması mümkündür. Karar ağacı algoritmasında ayrıca veri setinde bulunan problemleri verilerin ağaçtan silinmesi için dal budama işlemi gerçekleştirilmektedir. Ağaç oluşturma işleminde tek bir düğüm tespit edilerek işleme başlanır ve örneklerin tamamı tek bir sınıfta ise ilgili düğüm yaprak olarak tespit edilir ve bir sınıfı temsil eder. Eğer düğümde farklı sınıflara ait özellikler bulunuyorsa, en iyi bölümlenmeyi yapacak özellik belirlenir ve dallanma devam eder. Bütün özelliklerin bilgi kazancı değerleri hesaplanır ve en iyi bilgi kazancı değerine sahip nitelik ağaçta karar düğümü olarak belirlenir. Belirlenen karar düğümünün altında yeni bir alt ağaç oluşturulmak suretiyle işleme devam edilir. Burada belirlenen alt gruplarda, bütün elemanlar için aynı değer elde ediliyorsa, ilerleme durur ve tespit edilen son değer çıkış değeri olarak belirlenir. Eğer alt grupta tek bir düğüm mevcutsa ve ayırt edici bir nitelik tespit edilemiyorsa ilerleme kesilir.



Şekil 4. kNN algoritması sınıf belirleme işlemi

kNN sınıflandırma algoritması [47] eğitilmiş öğrenme algoritmalarından en yaygın olarak kullanılanlarından birisidir. Büyük veri kümelerinde işlem süreleri diğer algoritmalara göre daha uzun sürebilir fakat başarılı sonuçlar üretmektedir. Algoritmada test edilecek olan yani sınıfı belirlenecek olan verinin eğitim kümesindeki her bir örneğe olan uzaklığı hesaplanmaktadır. Burada k sayısı sınıfın belirlenmesinde dikkate alınacak olan en yakın komşu sayısını ifade etmektedir. K değeri 1, 3, 5 gibi tek bir sayı olarak belirlenir ve hesaplanan en yakın komşuların dahil olduğu sınıfa göre yeni örneğin sınıfı belirlenmektedir. K değerinin yüksek veya düşük seçilmesi bazı durumlarda sonuçları olumsuz etkilemektedir. Üzerinde çalışılan veri

setine göre uygun k değerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Şekil 4'te kNN algoritmasında yeni bir örneğe ait sınıf belirleme işlemi görülmektedir. Örnekte K=3 değeri için hesaplama yapılmış ve bu düğüme en yakın 3 komşu belirlenmiştir. Belirlenen en yakın 3 komşudan 2 tanesi sınıf 1'e ait olduğu için test düğümününse sınıf 1'e ait olduğu bu işlem sonucunda belirlenmiştir.

3.4. Performans Testleri

Bu bölümde, farklı özellik çıkarım ve veri madenciliği algoritmaları ile testler gerçekleştirilmiştir. NSL-KDD veri seti üzerinde yüzde ayırım kullanılarak eğitim ve test veri setleri ayrıştırılmıştır. Veri seti üzerinde ilk olarak farklı özellik çıkarım algoritmaları kullanılarak veri seti özelleştirilmiştir. Cfsuveval algoritması kullanılarak, 42 nitelik 7 niteliğe indirgenerek veri seti oluşturulmuştur. PCA algoritması ile de 42 nitelikten 6, 11 ve 21 niteliğe sahip 3 farklı veri üretilmiştir. Bu değerler orijinal veri setinin nitelik sayısının dörtte biri ve yarı sayısına eşit olacak şekilde belirlenmiştir. İki özellik çıkarımı ile elde edilen veri setlerinin yanında, hiçbir özellik çıkarımı işlemi uygulanmaksızın orijinal veri seti ile de testler yapılmıştır. Özellik çıkarımı ile oluşturulan ve orijinal veri setleri üzerinde, Naive Bayes, J48 ve KNN (1-3) veri madenciliği algoritmaları ile testler gerçekleştirilmiştir. Algoritmaların işlem zamanları belirlenmiştir. Tüm testlerde NSL-KDD veri setinin %33,33 olan 42521 örnek üzerinde test yapılmış ve bu değer üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Veri setinin kalan kısmı (% 66,66) eğitim için kullanılmıştır. Testler sonucunda önerilen sistem için hangi algoritmaların daha iyi sonuçlar ürettiği ortaya konulmuştur.

Önerilen sistemin NSL-KDD veri üzerindeki başarımını tespit etmek için aşağıda açıklanan değerlendirme kriterleri [48,49,50] kullanılmıştır. Değerlendirme kriterlerinde kullanılmak üzere ilk başta Tablo 2'de görülen karmaşıklık matrisi elde edilmiştir. Karmaşıklık matrisi üzerinden değerlendirme kriterleri elde edilmiştir.

Tablo 2. Karmaşıklık matrisi

		Tahmin edilen	
		Saldırı	Normal
Gerçek	Saldırı	DP (doğru-pozitif)	YN (yanlış-negatif)
	Normal	YP (yanlış-pozitif)	DN (doğru-negatif)

Karmaşıklık matrisinde hesaplanan değerlerin açıklaması şu şekildedir:

DP (doğru-pozitif): Veri setinde saldırı sınıfında olup, saldırı sınıfında tahmin edilen örnek sayısı.

YN (yanlış-negatif): Veri setinde saldırı sınıfında olup, normal olarak tahmin edilen örnek sayısı.

YP (yanlış-pozitif): Veri setinde normal sınıfında olup, saldırı olarak tahmin edilen örnek sayısı.

DN (doğru-negatif): Veri setinde normal sınıfta olup, normal olarak tahmin edilen örnek sayısı.

Karışıklık matrisi elde edildikten sonra, bu değerler kullanılarak hesaplanan değerlendirme kriterlerin açıklaması aşağıda verilmiştir.

Doğruluk: Bir algoritmasının doğru olarak sınıflandırma yaptığı örnek sayısının, toplam örnek sayısına oranı bu değeri vermektedir. Bu değer hesaplanmasında veri setinden test için ayrılan kısmın sayıları kullanılmaktadır.

$$\text{Doğruluk} = \frac{DP+DN}{DP+YN+YP+DN} \quad (1)$$

Duyarlılık: Veri setinde saldırı sınıfında olan ve saldırı olarak tahmin edilen örnek sayısının, gerçekte saldırı olan tüm örneklere oranı duyarlılık değerini vermektedir.

$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP+YN} \quad (2)$$

Kesinlik: Veri setinde saldırı sınıfında olup saldırı olarak sınıflandırılan değerlerin sayısının, saldırı olarak tahmin edilen tüm örneklerin sayısına oranıdır.

$$\text{Kesinlik} = \frac{DP}{DP+YP} \quad (3)$$

F-Ölçütü: Bu değerlendirme kriterinde kesinlik ve duyarlılık değerleri birlikte kullanılarak yeni bir değer hesaplanmaktadır. Bu değer elde edilen kesinlik ve duyarlılık değerlerin harmonik ortalaması hesaplanarak elde edilmektedir.

$$F\text{-Ölçütü} = 2 \times (\text{kesinlik} \times \text{duyarlılık} / (\text{kesinlik} + \text{duyarlılık})) \quad (4)$$

MCC (Matthews Correlation Coefficients):

MCC[51] özellikle iki sınıfı bulunan veri setleri üzerinde yapılan işlemlerde diğer performans kriterlerine göre daha doğru sonuçlar üretmektedir. Özellikle dengesiz olarak dağılmış veri setleri üzerinde bile en gerçekçi sonucun elde edilmesini sağlamaktadır. MCC değeri aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmaktadır. Hesaplanan değer 1'e yakın olması doğru bir sınıflandırma yapıldığını göstermektedir.

$$MCC = \frac{(DP \times DN) - (YP \times YN)}{\sqrt{(DP + YP) \times (DP + YN) \times (DN + YP) \times (DN + YN)}} \quad (5)$$

ROC:

ROC analizi [52] veri setinde üzerinde gerçekleştirilen sınıflama işleminin performans ölçümünde kullanılan bir diğer önemli analizdir. Bu analizde sınıflandırma işleminin hangi oranda doğru tahminde bulunduğu farklı bir yaklaşım kullanılarak incelenmektedir. ROC eğrisinin elde edilmesinde Duyarlılık ve Özgüllük ile ifade edilen iki kavram kullanılmaktadır. Y ekseninde hesaplanan duyarlılık değeri X ekseninde ise hesaplanan (1- Özgüllük) değeri yer almaktadır. Bu iki değer kesişimleri ile elde edilen noktaların birleşimi ile ROC eğrisi elde edilmektedir.

$$\text{Özgüllük} = DN / (DN + YP) \quad (6)$$

ROC analizinden elde edilen değer, ROC eğrisinin altında kalan alanın büyüklüğünü göstermektedir. ROC testinde 1 en iyi değeri, 0,5 ise başarısız bir sınıflandırma yapıldığını göstermektedir. ROC değeri 1 olduğunda veri seti üzerinde hiçbir yanlış tahmin yapılmadığı anlaşılmaktadır ve bu ROC eğrisi koordinat düzleminde (0,0), (1,0) ve (1,1) noktalarını birleştiren bir doğru çizmektedir. ROC eğrisi $y=x$ fonksiyonuna eğilim gösterdiği kadarıyla başarısız bir işlem gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır.

PRC (Precision-recall Curve):

Bu performans kriterinde iki önemli performans değeri olan duyarlılık ve kesinlik arasında ilişki irdelenmektedir. Her bir kesim noktasında bu iki değer hesaplanarak bir eğri elde edilmektedir. Eğrinin çizilmesinde X ekseninde hesaplanan duyarlılık değeri ve Y ekseninde ise kesinlik değeri bulunmaktadır. Bu iki değer kesişiminden elde edilen noktaların birleşimi ile PRC eğrisi elde edilmektedir. Bu performans kriterinde de 1'e yakın değerlerin elde edilmesi ne kadar doğru bir tahmin yapıldığına ilişkin bir bilgi sağlamaktadır.

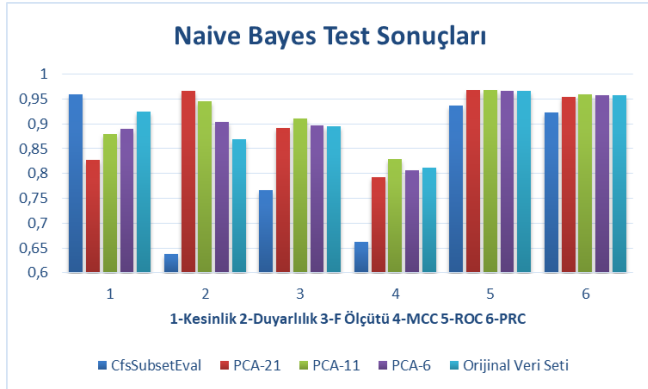
x ekseninde → Duyarlılık

y ekseninde → Kesinlik

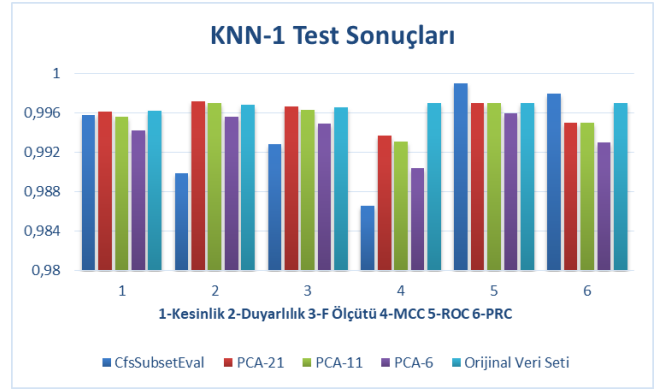
Tablo 3'te farklı özellik çıkarım algoritması ve orijinal veri setleri üzerinde, farklı veri madenciliği algoritmaları kullanılarak gerçekleştirilen testlere ait sonuçlar görülmektedir. Performans kriterleri olarak, doğruluk, kesinlik, duyarlılık, F-ölçütü, MCC, ROC, PRC ve işlem zamanlarına ait değerler tabloda sunulmuştur.

3.4.1. Performans Testleri Sonuçları

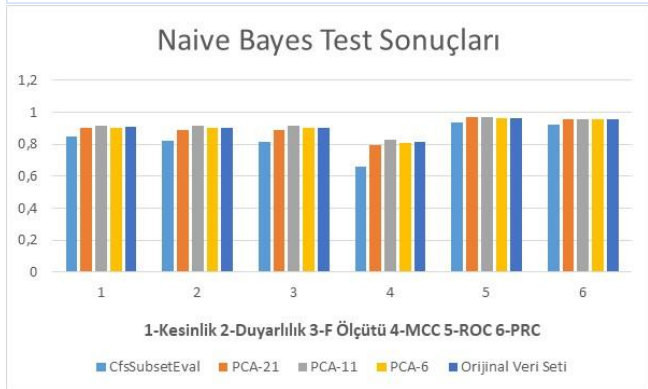
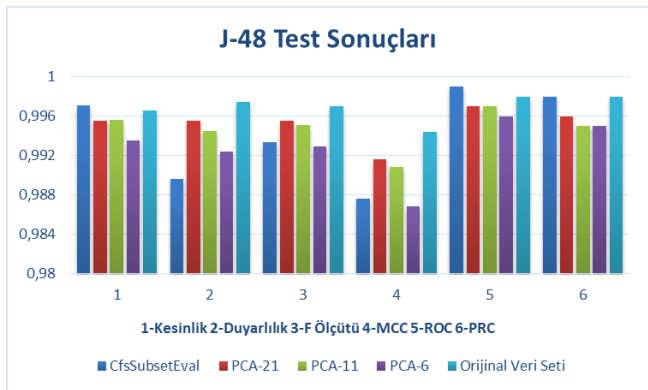
Weka'da farklı veri madenciliği ve özellik çıkarım algoritmaları kullanılarak yapılan test sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde, en yüksek doğruluk oranının orijinal veri seti üzerinde J48 karar ağacı kullanılarak elde edildiği görülmektedir. Tüm veri setleri ve tüm algoritmalar üzerinde Naive Bayes algoritmasının en düşük doğruluk oranına sahip olduğu fakat en düşük işlem zamanına sahip olduğu tespit edilmiştir. KNN algoritmasında 1 ve 3 en yakın komşulukları için gerçekleştirilen testlerde, 1 komşu için doğruluk oranının daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. CfsSubsetEval özellik çıkarım algoritması ile nitelik sayısının 42'den 7'ye düşürülmesi ile indirgenmiş veri seti üzerinde yapılan işlemlerde, Naive Bayes ve J48 karar ağacı algoritmalarının işlem sürelerinin oldukça düşük ve hızlı işlem gerçekleştirdikleri ve Naive Bayes algoritmasında performans değerlerinin düşük olmasına karşın, J48 karar ağacı algoritmasında iyi performans değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.



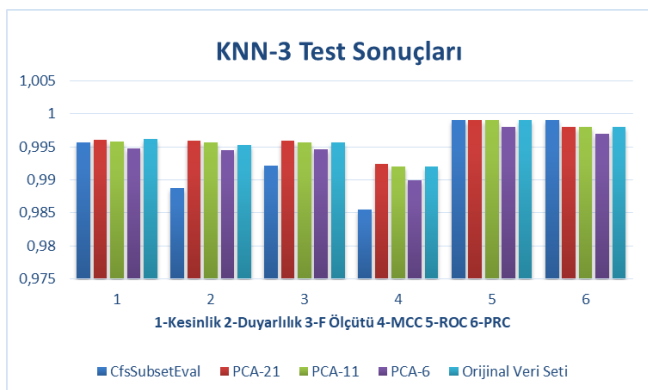
Şekil 5. Naive Bayes Algoritması Test Sonuçları



Şekil 8. KNN Algoritması Test Sonuçları (n=1)



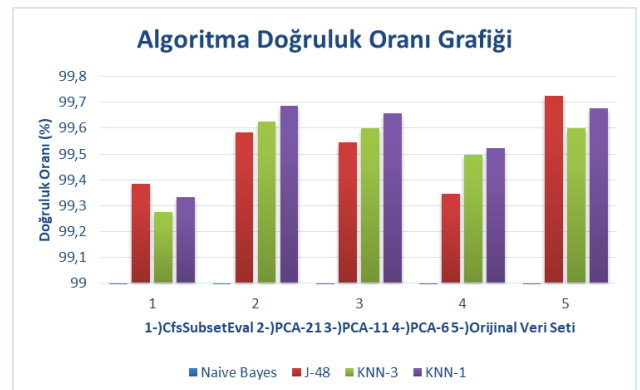
Şekil 6. J-48 Algoritması Test Sonuçları



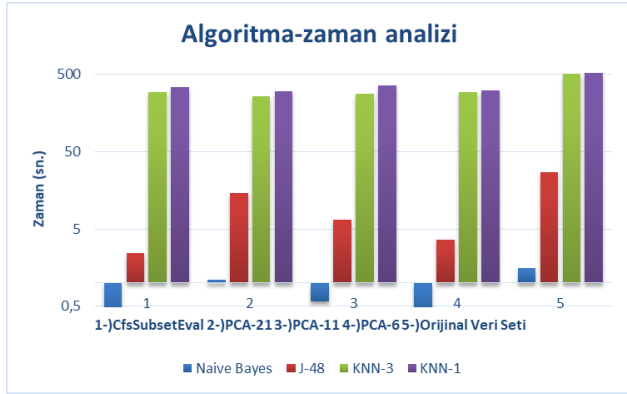
Şekil 7. KNN Algoritması Test Sonuçları (n=3)

PCA özellik çıkarım algoritmasında ise nitelik sayısı farklı değerler üzerinden değerlendirme yapılmıştır. PCA analizi sonucu belirlenen 6, 11 ve 21 nitelik üzerinden testler yapılmıştır. PCA analizi sonucu elde edilen test değerlerinin CfsSubsetEval algoritması kullanılarak elde edilen veri setinden genel olarak daha iyi sonuçlar elde ettiği görülmektedir.

Kesinlik, Duyarlılık, F-Ölçütü, MCC, ROC ve PRC kriterlerine göre Tablo 3'teki sonuçlar incelendiğinde PCA (21 nitelik) ve orijinal veri seti üzerinde KNN(1) algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların diğerlerinden iyi olduğu tespit edilmiştir. Performans sonuçları, işlem zamanı ile birlikte değerlendirildiğinde ise CfsSubsetEval özellik çıkarım algoritması ile edilen veri seti üzerinde J-48 algoritması ile yapılan işlemlerin hem yüksek başarıma hem de çok iyi bir işlem zamanına sahip olduğu görülmektedir. KNN algoritmasının ise diğer algoritmalarla kıyasla oldukça yüksek işlem zamanı gerektirdiği tespit edilmiştir. Şekil 5, 6, 7 ve 8'de farklı veri madenciliği algoritmaları ile gerçekleştirilen testlere ait Kesinlik, Duyarlılık, F-Ölçütü, MCC, ROC ve PRC test sonuçları görülmektedir. Özellik çıkarım algoritmaları ile elde edilen farklı veri setlerine ait sonuçlarda şekillerde görülmektedir.



Şekil 9. Algoritma-Doğruluk Oranı Grafiği



Şekil 10. Algoritma- Zaman Analiz Grafiği

Tablo 3. Performans karşılaştırma tablosu

Algoritmalar		Karmaşıklık matrisi		Doğruluk (%)	Kesinlik	Duyarlılık	F-Ölçütü	MCC	ROC	PRC	Time (sn.)
CfsSubsetEval (7 nitelik)	Naive Bayes	1273	7233	81,8543	0,9594	0,6378	0,7662	0,6625	0,937	0,923	0,31
		539	2232								
	J-48	1976	206	99,3860	0,9971	0,9897	0,9934	0,9877	0,999	0,998	2,47
		57	2280								
	KNN-3	1974	224	99,2762	0,9957	0,9888	0,9922	0,9855	0,999	0,999	296,85
		86	2277								
	KNN-1	1976	203	99,3323	0,9958	0,9898	0,9928	0,9866	0,999	0,998	338,22
		83	2277								
PCA (21 nitelik)	Naive Bayes	1931	652	89,0920	0,8277	0,9673	0,8921	0,7929	0,968	0,955	1,1
		4020	1884								
	J-48	1988	89	99,5844	0,9955	0,9955	0,9955	0,9917	0,997	0,996	14,48
		89	2277								
	KNN-3	1988	82	99,6241	0,9960	0,9959	0,9960	0,9924	0,999	0,998	261,39
		79	2278								
	KNN-1	1991	57	99,6871	0,9961	0,9971	0,9966	0,9937	0,997	0,995	302,65
		77	2278								
PCA (11 nitelik)	Naive Bayes	1887	1097	91,3847	0,8792	0,9451	0,9109	0,8297	0,969	0,959	0,58
		2593	2026								
	J-48	1986	109	99,5447	0,9957	0,9945	0,9951	0,9909	0,997	0,995	6,67
		86	2277								
	KNN-3	1988	87	99,6008	0,9958	0,9956	0,9957	0,9920	0,999	0,998	278,95
		84	2277								
	KNN-1	1990	60	99,6568	0,9956	0,9970	0,9963	0,9931	0,997	0,995	357,49
		87	2277								
PCA (6 nitelik)	Naive Bayes	1806	1907	90,3341	0,8900	0,9045	0,8972	0,8061	0,967	0,958	0,36
		2233	2062								
	J-48	1981	152	99,3463	0,9936	0,9924	0,9930	0,9869	0,996	0,995	3,6
		128	2273								
	KNN-3	1985	110	99,4980	0,9947	0,9945	0,9946	0,9899	0,998	0,997	291,49
		105	2275								
		1988	88								

	KNN-1	116	2274	99,5237	0,9942	0,9956	0,9949	0,9904	0,996	0,993	305,92
Orijinal veri seti (42 nitelik)	Naive Bayes	1735	2615	90,5933	0,9247	0,8690	0,8960	0,8116	0,966	0,958	1,57
		1414	2144								
	J-48	1991	50	99,7245	0,9966	0,9975	0,9970	0,9945	0,998	0,998	27,28
		68	2279								
	KNN-3	1987	95	99,6008	0,9962	0,9952	0,9957	0,9920	0,999	0,998	508,72
		76	2278								
	KNN-1	1990	63	99,6778	0,9962	0,9968	0,9965	0,9970	0,997	0,997	518,76
		75	2278								

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu makalede, bilgisayar ağları üzerinde zararlı içeriğe sahip trafiğin tespit edilmesi ve saldırıların algılanabilmesi için, saldırı tespit sistemlerinde kullanılan veri madenciliği algoritmalarının performans değerlendirmesi yapılmıştır. Testleri gerçekleştirmek için NSL-KDD veri seti seçilmiş olup, bu veri seti üzerinde özellik seçim algoritmaları ile veri belirlenen farklı niteliklerden oluşan veri setleri elde edilmiştir. Farklı özellik çıkarım algoritmaları ile oluşturulan veri setleri üzerinde farklı veri madenciliği algoritmaları ile testler yapılmıştır. Elde edilen performans test sonuçları incelenmiş ve en iyi sonuçların elde edildiği algoritmalar belirlenmiştir. Şekil 9'da farklı veri setleri üzerinde, farklı algoritmalar ile gerçekleştirilen testler sonucunda elde edilen

doğruluk oranları sunulmuştur. Şekil 9 incelendiğinde, en yüksek doğruluk oranının PCA 21 nitelikli ve orijinal veri seti üzerinde kNN-1 ve J-48 algoritmaları ile elde edildiği görülmektedir.

Şekil 10'da ise elde edilen işlem zamanları logaritmik olarak gösterilmiştir. Şekil 10'da görüldüğü gibi Naive Bayes ve J-48 algoritmasının işlem zamanı kNN algoritmasına göre oldukça düşüktür. kNN algoritması hem $n=1$ için hem de $n=3$ için oldukça yüksek işlem zamanlarına sahiptir. Test sonuçlarına göre, J-48 algoritmasının CfsSubsetEval özellik çıkarım algoritması ile elde edilen veri setinde, hem işlem zamanı hem de başarımları açısından oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] R. Deng, P. Zhuang, and H. Liang, "CCPA: Coordinated Cyber-Physical Attacks and Countermeasures in Smart Grid," IEEE Transactions on Smart Grid, vol. 8, no. 5, pp. 2420–2430, 2017.
- [2] S. Wang, A. Zhou, M. Yang, L. Sun, C.-H. Hsu, and F. Yang, "Service Composition in Cyber-Physical-Social Systems," IEEE Transactions on Emerging Topics in Computing, pp. 1–1, 2017.
- [3] L. Qi, W. Dou, Y. Zhou, J. Yu, and C. Hu, "A Context-aware Service Evaluation Approach over Big Data for Cloud Applications," IEEE Transactions on Cloud Computing, pp. 1–1, 2015.
- [4] D. Denning, "An Intrusion-Detection Model," IEEE Transactions on Software Engineering, vol. SE-13, no. 2, pp. 222–232, 1987.
- [5] A. Milenkoski, M. Vieira, S. Kounev, A. Avritzer, and B. D. Payne, "Evaluating Computer Intrusion Detection Systems," ACM Computing Surveys, vol. 48, no. 1, pp. 1–41, 2015.
- [6] V. Chandola, A. Banerjee, and V. Kumar, "Anomaly detection," ACM Computing Surveys, vol. 41, no. 3, pp. 1–58, Jan. 2009.
- [7] K. Julisch, "Data Mining for Intrusion Detection," Advances in Information Security Applications of Data Mining in Computer Security, pp. 33–62, 2002.

- [8] W. Lee, S. Stolfo, and K. Mok, "A data mining framework for building intrusion detection models," Proceedings of the 1999 IEEE Symposium on Security and Privacy (Cat. No.99CB36344).
- [9] N. B. Amor, S. Benferhat, and Z. Elouedi, "Naive Bayes vs decision trees in intrusion detection systems," Proceedings of the 2004 ACM symposium on Applied computing - SAC 04, 2004.
- [10] M. Blowers and J. Williams, "Machine Learning Applied to Cyber Operations," Advances in Information Security Network Science and Cybersecurity, pp. 155–175, 2013.
- [11] G. Nadiammai and M. Hemalatha, "Effective approach toward Intrusion Detection System using data mining techniques," Egyptian Informatics Journal, vol. 15, no. 1, pp. 37–50, 2014.
- [12] J. Patel, K. Panchal, "Effective Intrusion Detection System using Data Mining Technique", Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR), Vol. 2, no. 6, pp 1869- 1878, 2015.
- [13] Y. Li, J. Xia, S. Zhang, J. Yan, X. Ai, and K. Dai, "An efficient intrusion detection system based on support vector machines and gradually feature removal method," Expert Systems with Applications, vol. 39, no. 1, pp. 424–430, 2012.
- [14] S.-J. Horng, M.-Y. Su, Y.-H. Chen, T.-W. Kao, R.-J. Chen, J.-L. Lai, and C. D. Perkasa, "A novel intrusion detection system based on hierarchical clustering and

- support vector machines,” *Expert Systems with Applications*, vol. 38, no. 1, pp. 306–313, 2011.
- [15] W.-C. Lin, S.-W. Ke, and C.-F. Tsai, “CANN: An intrusion detection system based on combining cluster centers and nearest neighbors,” *Knowledge-Based Systems*, vol. 78, pp. 13–21, 2015.
- [16] C.-B. Jiang, I.-H. Liu, Y.-N. Chung, and J.-S. Li, “Novel intrusion prediction mechanism based on honeypot log similarity,” *International Journal of Network Management*, vol. 26, no. 3, pp. 156–175, Dec. 2016.
- [17] B. K. Kumar, A. Bhaskar, “Identifying Network Anomalies Using Clustering Technique in Weblog Data”, *International Journal of Computers & Technology*, Vol. 2 No. 3, 2012.
- [18] V. Sharma and A. Nema, “Innovative Genetic Approach for Intrusion Detection by Using Decision Tree,” 2013 International Conference on Communication Systems and Network Technologies, 2013.
- [19] A. Ashoor, S. Gore , “Intrusion Detection System (IDS): Case Study”, International Conference on Advanced Materials Engineering, 2011.
- [20] J. Stenico, L. Ling, “Network Traffic Monitoring and Analysis”, *The State of the Art in Intrusion Prevention and Detection*, 23-46, 2014.
- [21] The KDD CUP 1999 Data. 1999, <http://kdd.ics.uci.edu/databases/kddcup99/kddcup99.html> (Erişim zamanı; Nisan, 2, 2018)
- [22] NSL-KDD, URL: [http:// unb.ca/cic/datasets/nsl.html](http://unb.ca/cic/datasets/nsl.html) (Erişim zamanı; Nisan, 3, 2018)
- [23] M. Hall, E. Frank, J. Holmes, B. Pfahringer, P. Reutemann, and I. Witten, “The WEKA data mining software: An update,” *ACM SIGKDD Explor. Newslett.*, vol. 11, no. 1, pp. 10–18, 2009.
- [24] R Language Definition, R Core Team, URL: <ftp://155.232.191.133/cran/doc/manuals/r-devel/R-lang.pdf> (Erişim zamanı; Nisan, 3, 2018)
- [25] M. Graczyk, T. Lasota, and B. Trawiński, “Comparative Analysis of Premises Valuation Models Using KEEL, RapidMiner, and WEKA,” *Computational Collective Intelligence. Semantic Web, Social Networks and Multiagent Systems Lecture Notes in Computer Science*, pp. 800–812, 2009.
- [26] M. A. Hall, L. A. Smith, “Practical feature subset selection for machine learning”. In C. McDonald(Ed.), *Computer Science '98 Proceedings*, pp. 181-191, 1998.
- [27] H. Almuallim, T. G. Dietterich, “Efficient algorithms for identifying relevant features”. In *Proc. of the 9th Canadian Conference on Artificial Intelligence*, pp. 38-45, 1991.
- [28] K. Kenji, L. A. Rendell. "The feature selection problem: Traditional methods and a new algorithm." *AAAI'92 Proceedings of the tenth national conference on Artificial intelligence*, pp. 129-134. 1992.
- [29] G. H. John, R. Kohavi, and K. Pfleger, “Irrelevant Features and the Subset Selection Problem,” *Machine Learning Proceedings 1994*, pp. 121–129, 1994.
- [30] R. Kohavi and G. H. John, “Wrappers for feature subset selection,” *Artificial Intelligence*, vol. 97, no. 1-2, pp. 273–324, 1997.
- [31] D. Sanmay. "Filters, wrappers and a boosting-based hybrid for feature selection." In *ICML*, vol. 1, pp. 74-81. 2001.
- [32] M. Dash, K. Choi, P. Scheuermann, and H. Liu, “Feature selection for clustering - a filter solution,” 2002 IEEE International Conference on Data Mining, 2002. Proceedings.
- [33] T. S. Chou, K. K. Yen, and J. Luo, “Network Intrusion Detection Design Using Feature Selection of Soft Computing Paradigms”, *International Journal of Computational Intelligence*, vol. 4, no. 3, pp.196-208, 2008.
- [34] K. Selvakuberan, M. Indradevi, Dr. R. Rajaram “Combined Feature Selection and classification – A novel approach for the categorization of web pages”, *Journal of Information and Computing Science*, Vol. 3, No. 2, pp. 83-89, 2008.
- [35] H. Abdi and L. J. Williams, “Principal component analysis,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, vol. 2, no. 4, pp. 433–459, 2010.
- [36] T. Metsalu and J. Vilo, “ClustVis: a web tool for visualizing clustering of multivariate data using Principal Component Analysis and heatmap,” *Nucleic Acids Research*, vol. 43, no. W1, Dec. 2015.
- [37] S. L. Scott, “A Bayesian paradigm for designing intrusion detection systems,” *Computational Statistics & Data Analysis*, vol. 45, no. 1, pp. 69–83, 2004.
- [38] D. Mladenic, M. Grobelnik, “Feature selection for unbalanced class distribution and naive bayes”, In *ICML Vol. 99*, pp. 258-267, 1999.
- [39] K. Alsubhi, I. Aib, and R. Boutaba, “FuzMet: a fuzzy-logic based alert prioritization engine for intrusion detection systems,” *International Journal of Network Management*, vol. 22, no. 4, pp. 263–284, 2011.
- [40] R. Quinlan, *C4.5: Programs for Machine Learning*. San Mateo, CA, USA: Morgan Kaufmann, 1993.
- [41] J. Cannady, “Artificial neural networks for misuse detection”, In: *Proceedings of the National Information Systems Security Conference*; 368-381, 1998.
- [42] Z. Zhang and H. Shen, “Application of online-training SVMs for real-time intrusion detection with different considerations,” *Computer Communications*, vol. 28, no. 12, pp. 1428–1442, 2005.
- [43] T. Dencœur, “A k-Nearest Neighbor Classification Rule Based on Dempster-Shafer Theory,” *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, vol. 25, no.5, pp. 804-813, 1995.
- [44] J. A. Hartigan, M. A. Wong, “A k-means clustering algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society*”, Series C (Applied Statistics), vol. 28, no. 1, pp.100-108, 1979.
- [45] E. Alpaydin, “Introduction to machine learning,” MIT Press, 2004.
- [46] J. Han, and M. Kamber, “Data mining: concepts and techniques” (2nd ed.). Morgan Kaufmann Publishers, 2006.
- [47] Y. Liao and V. Vemuri, “Use of K-Nearest Neighbor classifier for intrusion detection,” *Computers & Security*, vol. 21, no. 5, pp. 439–448, 2002.
- [48] N. Japkowicz, M. Shah, “Evaluating learning algorithms: a classification perspective”, Cambridge University Press, 2011.

[49] T. R. Patil, S. S. Sherekar, “Performance analysis of Naive Bayes and J48 classification algorithm for data classification”, *International Journal of Computer Science and Applications*, vol. 6, no. 2, pp.256-261, 2013.

[50] X. Deng, Q. Liu, Y. Deng, and S. Mahadevan, “An improved method to construct basic probability assignment based on the confusion matrix for classification problem,” *Information Sciences*, vol. 340-341, pp. 250–261, 2016.


[51] Y. Liu, J. Cheng, C. Yan, X. Wu, and F. Chen, “Research on the Matthews Correlation Coefficients Metrics of Personalized Recommendation Algorithm Evaluation,” *International Journal of Hybrid Information Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 163–172, 2015.


[52] J. A. Swets, “ROC Analysis Applied to the Evaluation of Medical Imaging echniques,” *Investigative Radiology*, vol. 14, no. 2, pp. 109–121, 1979.


Human Papilloma Virüs (HPV) Varlığının Cinsel Aktif Kadınlarda Moleküler Metodlarla Değerlendirilmesi


*¹Mustafa Yöntem, ²Abdullah Gümüş, ³ Remzi Abalı, ⁴Meltem Öznur, ⁵Fatih Erci, ⁶Behiç Selman Erdoğan


¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, myontem@erbakan.edu.tr, 

²Kafkas Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı, Kars, 

³Namık Kemal Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Kadın Doğum Anabilim Dalı, Tekirdağ, 

⁴Namık Kemal Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Patoloji Anabilim Dalı, Tekirdağ, 

⁵Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, ferce@erbakan.edu.tr, 

⁶Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Konya, serdogdu@erbakan.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 16.01.2019

Kabul Tarihi: 09.02.2019

Öz

Bu çalışmada, anormal smear tanısı konan hastalarda, smear ve biyopsi materyallerinde PCR yöntemi ile HPV DNA analizi yapılarak sonuçların biyopsi tanısıyla karşılaştırılması amaçlanmıştır. Çalışma, yaşları 26 ile 74 arasında değişen 24 hasta üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ele alınan vakalardan patolojik değerlendirme sonucunda H-SIL, L-SIL veya ASCUS ile anormal smear tanısı konmuş hastalara kolposkopik biyopsi yapılarak örnekler elde edilmiş ve moleküler testler ile HPV varlığı araştırılmıştır. Kolposkopi öncesinde hastalara anket uygulanarak demografik bilgiler elde edilmiş ve HPV enfeksiyonuna neden olabilecek faktörlerin varlığı incelenmiştir. Anormal smear sonucuna sahip hastalardan alınan patolojik örneklerde, biyopsi tanısı %33'ünde serviks CA, %4'ünde H-SIL, %13'ünde L-SIL ve %50'si normal olarak bulunmuştur. Ayrıca, normal smear sonucuna sahip tüm hastaların %33'ünde HPV DNA belirlenmiş ve belirlenen HPV alt tipleri (HPV 16, HPV 18, HPV 31 ve HPV 58) arasında en yüksek oranda izlenen alt tipin HPV 16 olduğu tespit edilmiştir. HPV 16 bulunan 5 hastadan 4'ünün biyopsi tanısının serviks CA olduğu tespit edilmiş, kalan 1 hastanın ise H-SIL olduğu görülmüştür. Ayrıca, partner sayısı 1'den fazla olan kişilerde HPV pozitiflik oranının yüksek olduğu görülürken, HPV pozitif vakaların tamamının gravide sayısının üç veya üzeri olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada patolojik tanı yöntemleri ve mikrobiyolojik inceleme sonuçlarının tanıya katkısı ortaya konulmuş, tarama programlarının ve erken teşhisin önemi bir kez daha ortaya çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: HPV, servikal intraepitelyal neoplazi, serviks kanseri, smear.

Evaluation of Human Papilloma Virus (HPV) Existance with Molecular Methods in Sexually Active Women

*¹Mustafa Yontem, ²Abdullah Gumus, ³ Remzi Abalı, ⁴Meltem Öznur, ⁵Fatih Erci, ⁶Behiç Selman Erdoğan

¹Necmettin Erbakan University, Faculty of Science, Department of Biotechnology, Konya, myontem@erbakan.edu.tr

²Kafkas University, Faculty of Medicine, Department of Medical Microbiology, Kars

³Namık Kemal University, Faculty of Medicine, Department of Gynecology, Tekirdag

⁴Namık Kemal University, Faculty of Medicine, Department of Pathology, Tekirdag

⁵Necmettin Erbakan University, Faculty of Science, Department of Biotechnology, Konya, ferce@erbakan.edu.tr

⁶Necmettin Erbakan University, Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics, Konya, serdogdu@erbakan.edu.tr

Abstract

The aim of this study was to determine HPV DNA by PCR in smear and biopsy materials in patients with abnormal smear and to compare the results with biopsy. The study included 24 patients aged 26 to 74 years. Patients with H-SIL, L-SIL or ASCUS

Sorumlu Yazar: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, myontem@erbakan.edu.tr, +90 536 360 59 54

Doi: 10.21541/apjes.513783

who were diagnosed with abnormal smear during the pathological evaluation were evaluated and the presence of HPV was investigated with molecular tests. Demographic information was obtained from patients before colposcopy and the presence of factors that may cause HPV infection were examined. In pathological specimens taken from patients with abnormal smear results, biopsy was diagnosed as cervical CA in 33%, H-SIL in 4%, L-SIL in 13%, and normal in 50% of patients. HPV DNA was determined, and it was observed that HPV 16 was the highest prevalence of HPV subtypes (HPV 16, HPV 18, HPV 31 and HPV 58). Of the 5 patients with HPV 16, 4 were found to have cervical CA, while the remaining 1 was H-SIL. In addition, the HPV positivity rate was higher in people with more than 1 partner, whereas the number of HPV positive cases was three or more in gravity. In this study; the contribution of pathological diagnostic methods and microbiological results to the diagnosis, and the importance of the scanning programs and early diagnosis was revealed.

Keywords: Cervical cancer, cervical intraepithelial neoplasia, HPV, smear.

1. GİRİŞ

Serviks kanseri, son derece etkili önleme ve tarama yöntemlerine rağmen dünya çapında kadınlar için önemli bir halk sağlığı sorunudur [1]. Her yıl dünyada 528.000 yeni hasta ve 266.000 ölüm vakası ile kansere bağlı ölümlerin önde gelen nedenlerinden biri olup görülme sıklığı diğer tüm jinekolojik tümörlerden daha fazladır. Olguların %95'i karsinojenik insan papilloma virüsünün (HPV) kalıcı enfeksiyonlarından kaynaklanır [2-4]. İnsan papilloma virüsleri Papillomaviridae familyasına ait çift zincirli DNA virüsleridir [5]. Servikal neoplaziler ve diğer anogenital ve orofaringeal kanserlerden sorumlu olan 13 yüksek riskli tip dahil olmak üzere 100'den fazla insan papilloma virüsü türü tanımlanmıştır [6]. HPV tip 16 ve 18 tüm servikal kanserin yaklaşık % 70'ini oluşturur ve bu enfeksiyona sahip olan kadınların yaklaşık % 24'ünde tip 16; % 9 civarında ise Tip 18 tespit edilmiştir [7].

HPV'lerin onkojenik potansiyeli, HPV yaşam döngüsünün erken aşamalarında (E6 ve E7) ekspresye edilen ve sırasıyla konakçı-tümör süpresör proteinleri p53 ve pRb'ye bağlanan ve bunları inaktive eden iki onkoproteine atfedilmektedir [8]. HPV enfeksiyonu etiyolojik olarak anüs, serviks, orofarinks, penis, vajina ve vulva kanserlerinin bir alt kümesi ile ilişkilidir ve bu kanserlerdeki rolü, moleküler ve epidemiyolojik araştırmalardan elde edilen kapsamlı kanıtlarla desteklenmiştir [9, 10].

Prekanseroz lezyonların erken teşhisi ve tedavisi servikal kanserde ilerlemeyi engelleyebilir. Bu lezyonların tanımlanması esas olarak servikal hücrelerin sitolojik taraması ile gerçekleştirilmektedir. HPV DNA'sını tespit eden ve yüksek riskli HPV tiplerini düşük riskli HPV tiplerinden ayıran hassas ve spesifik moleküler teknikler sitolojiye yardımcı olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek riskli HPV tiplerinin daha erken saptanması, enfekte hastalarda triyaj, tedavi ve takibi geliştirebilir. Günümüzde, HPV DNA testinin en belirgin rolü, sınırdan veya hafif anormal sitolojik test sonuçları olan hastalarda tanısal doğruluğu arttırmak ve gereksiz kolposkopiye sınırlamaktır [11].

HPV, serviks kanseri için gerekli bir neden olmakla birlikte, tek başına yeterli bir neden değildir. Bu nedenle, servikal HPV enfeksiyonu ile birlikte kanser oluşumu için diğer kofaktörler gereklidir. Hormonal kontraseptiflerin uzun

sürekli kullanımı, yüksek parite, tütün kullanımı ve HIV ile ko-enfeksiyonu belirlenen kofaktörler olarak tanımlanmıştır. Ayrıca *Chlamydia trachomatis* (CT) ve *Herpes simplex* virüs tip-2 (HSV-2) ile birlikte enfeksiyon, immüno-supresyon ve bazı diyet eksiklikleri diğer olası kofaktörler olarak sıralanabilir [12].

HPV enfeksiyonu, dünya genelinde en yaygın cinsel yolla bulaşan enfeksiyondur ve her iki cinsiyetten cinsel olarak aktif olan bireyler, yaşamları boyunca bir noktada bu enfeksiyona yakalanırlar [13]. Onkojenik HPV suşlarına karşı immünize olan aşıların geliştirilmesi ile servikal kanser önlenmesinde büyük adımlar atılmıştır [14]. Sitoloji tabanlı tarama yöntemlerine ek olarak (Papanicolaou veya "Pap" testi), yüksek riskli HPV enfeksiyonlarını tespit eden tarama testleri, prekanseroz lezyonların ve serviks kanserinin erken teşhis ve tedavisine yol açabilecek değerli bir araç haline gelmişlerdir. En önemli karsinojenik HPV tiplerine karşı etkili profilaktik aşılar mevcuttur. Ancak aşılardan kişilerin sayısı düşük kalmaktadır. Erken serviks kanseri cerrahi veya radyasyon ile tedavi edilebilmesine rağmen, metastatik servikal kanser tedavi edilemez ve yeni tedavi yaklaşımları gereklidir [15].

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Vakaların Seçimi ve Numunelerin Alınması

Çalışma grubu, Kadın Hastalıkları ve Doğum Polikliniğine başvuran ve rutin smear testi yaptıran hastalardan oluşturuldu. Yaşları 26 ila 74 arasında değişen (ort. 44) anormal smear tanısı konmuş 24 hasta, çalışma grubuna dahil edildi. Hastalardan Bilgilendirilmiş Gönüllü Onam Formu alınmasını takiben hastaya ait demografik bilgilerin derlenmesi ve HPV enfeksiyonu açısından risk oluşturacak faktörlerin belirlenmesi için anket yapıldı. Kolposkopi ile yapılan patolojik inceleme sonucunda H-SIL (High Grade Squamous Intraepithelial), L-SIL (Low Grade Squamous Intraepithelial) ya da ASCUS (Atypical Squamous Cells of Undetermined Significance) pozitif olan hastalardan biyopsi örnekleri alındı.

2.2. Numunelerin İncelenmesi

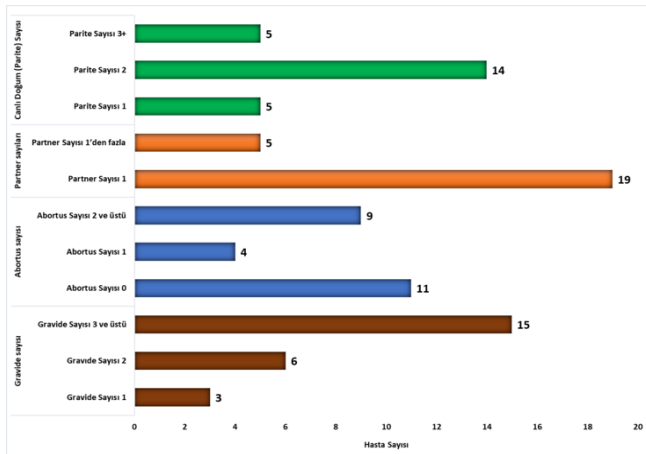
HPV'nin tip düzeyinde tanısında pek çok yöntem kullanılmaktadır. Serolojik analizler, doku kesitlerinde

virüsün majör kapsit proteinlerini araştırma imkânı verir. Ancak çapraz reaksiyonlar nedeniyle HPV tanısında bir önemi bulunmamaktadır [16]. Bunun yanı sıra blotlama metodları da tanı amaçlı kullanılabilir. Polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) ve Hybrid capture en sık tercih edilen yöntemlerdir. Hybrid capture 2 yöntemi, FDA tarafından da onay almış ikinci kuşak bir hibridizasyon metodudur. PCR temelli yöntemler ise oldukça yüksek duyarlılıkta sonuç vermesi, 40'tan fazla HPV tipini ayırt edebilme üstünlüğüne sahip olması ve kısıtlı sayıda örneklerde bile tatmin edici sonuçlar vermesi açısından daha avantajlıdır [17]. Bu çalışmada, HPV kültürü yapılmadığından ve serolojik yöntemlerin klinik tanıda önemi olmadığından PCR esaslı yöntem tercih edilmiştir.

Servikovajinal smear örnekleri geleneksel yöntemle hazırlanarak Bethesda sistemine göre değerlendirilmiştir. Biyopsi numuneleri fiksasyon ve tespit işlemlerinin ardından histopatolojik olarak incelenmiştir. Hastaların servikal sürüntü ve biyopsi numunelerinden EZ1 Advanced (QIAGEN) otomatize DNA izolasyon cihazı ile elde edilen viral DNA örnekleri PCR işlemine tabi tutularak virüs genomu araştırılmış ve pozitif sonuç veren örneklerden virüsün tipi belirlenmiştir. Digene HC2 HPV DNA Testi (QIAGEN) kullanılarak 13 yüksek riskli HPV tipinin (16/18/31/33/35/39/45/51/52/56/58/59/68) kalitatif saptaması 96'lık mikropalakada gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

Kadın Hastalıkları ve Doğum Polikliniğine başvuran hastalardan çalışma grubuna dahil edilen 24 kişiye ait demografik bilgiler Şekil 1 ve Tablo 1'de belirtilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada yer alan vakaların parite, partner, abortus ve gravide sayıları

Hastaların ilk koit yaşının 16-29 (ort. 20) arasında olduğu; çalışma grubunda yer alan vakaların yarısının 20 yaş üzerinde ilk koit yaşadıkları tespit edildi. Hastaların ilk gebelik (parite) yaşının 16-28 arasında olduğu; parite sayısı 1 olan 5, 2 olan 14, 3 ve üzeri olan ise 15 hasta olduğu tespit edildi. Partner sayısı 1 olan 19 hasta, 2 ve üzeri olan 5 hasta; hiç abortus yapmamış 11 hasta, abortus sayısı 1 olan 4 hasta,

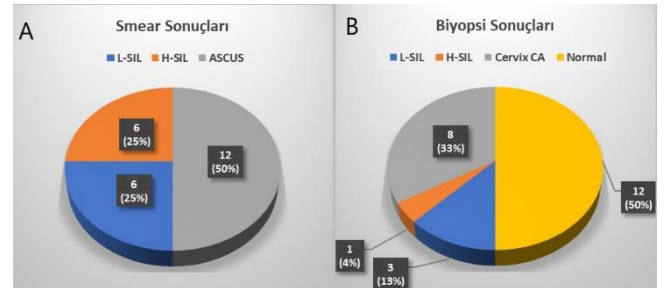
2 ve üzeri olan ise 9 hasta olduğu bulundu. Gravide sayısı ile HPV pozitiflik oranlarına bakıldığında ise HPV pozitif olan hastaların tamamının 3 ve üzeri olduğu gözlemlendi.

Tablo 1. Hastaların yaş ve HPV enfeksiyonu yönünden değerlendirilmesi

Yaş grupları	Hasta sayısı (%)	HPV (+) sayısı (%)
20-29	3 (12,50)	-
30-39	7 (29,16)	3 (37,5)
40-49	7 (29,16)	1 (12,5)
50-59	3 (12,50)	1 (12,5)
60+	4 (16,66)	3 (37,5)
Toplam Hasta Sayısı	24	8

Şişmanın servikal kanser üzerindeki olumsuz etkisi göz önüne alındığında, çalışmamızda HPV DNA pozitif olan 8 hastanın 3'ünün sigara içtiği, 5'inin ise içmediği tespit edildi.

Smear ve kolposkopik biyopsi örneklerinden elde edilen sonuçlar Tablo 2 ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Elde edilen smear sonuçlarından hastaların %50'sinin normal, %13'ünün L-SIL, %4'ünün H-SIL ve geriye kalan %33'ünün de rahim ağzı kanseri olduğu sonucuna ulaşıldı.



Şekil 2. Çalışmada yer alan vakaların A. Smear B. Biyopsi sonuçları

Tablo 2. Biyopsi tanısına göre HPV tiplerinin tanımı

	Cervix CA	H-SIL	L-SIL	Normal
HPV 16	4	1	-	-
HPV 18	-	-	-	1
HPV 31	-	1	-	-
HPV 58	1	-	-	-

Biyopsi sonuçlarına göre; pozitif HPV olan hastalardan HPV tip 16 olan 5 hastanın 4'ünün serviks CA, 1 hastanın ise H-SIL olduğu belirlendi. Diğer taraftan HPV tip 18 olan hastanın biyopsi sonucunun normal, HPV subtip 31 olan hastanın ise H-SIL olduğu ve HPV subtip 58 olan hastaya serviks CA tanısı konduğu tespit edildi.

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

HPV, dünya çapında hem erkek hem de kadınlarda cinsel yolla bulaşan hastalıkların en yaygın nedenlerinden biridir. HPV enfeksiyonunun, zararsız lezyonlardan kansere kadar pek çok durumla ilişkili olduğu bilinmektedir [11]. Serviks kanseri, dünya genelinde kadınlarda en sık görülen ikinci kanser türüdür. Ortaya çıkışına ve patogenezi için bilgiler sürekli olarak artmaktadır. Yakın dönemde yapılmış çalışmalar, HPV enfeksiyonunun serviks kanserinin temel sebebi olduğunu ortaya koymaktadır. Kalıcı enfeksiyonlara yol açan yaklaşık 15 karsinojen HPV türünün ise hemen hemen bütün vakaların altında yatan neden olduğu iddia edilmektedir [6, 18].

HPV enfeksiyonunun neden olduğu rahim kanserinin histopatolojik ilerleyişi diğer kanser türlerine göre farklıdır. Sitolojik anormallik olsun ya da olmasın, servikal HPV enfeksiyonlarının büyük bir kısmı virüs bulaştıktan sonraki 1-2 yıl boyunca hücrel immün sistem tarafından baskılanır. Enfeksiyon ve prekanser ilk mikroskopik kanıtının ortaya çıkması 5 yıl gibi kısa bir sürede gerçekleşebilir [3, 19]. Prekanser dönem, genetik anormalliklere sahip ancak farklılaşmamış hücrelerin neredeyse servikal epitelyumun tam kalınlığının yerini almasıyla karakterizedir. Sigara, multiparite, beslenme, uzun süre doğum kontrol haplarının kullanımı, karsinojen HPV tipleri ile enfekte olmuş kadınlarda prekanser ve kanser riskini iki ya da üç katına kadar çıkarabilmektedir [20, 21]. Prekanserin ortalama teşhis yaşı 25 ila 35 yaşlar arasındadır. İnvaziv servikal kanserin piki diğer yetişkin kanser türlerine kıyasla daha erken görülüp 35-55 yaş arasındaki bireylerde bir plato oluşturur[3].

PCR, HPV'nin gen düzeyinde tanımlanmasında ve klinik tanıda büyük kolaylık sağlayan bir yöntemdir. Az miktarda örnek bile yüksek doğrulukta sonuç vermesi, izole edilen virütik genomun karsinojen özellikte olup olmadığını tanımlamada çok daha avantajlı olmasından dolayı birçok araştırmacı gibi biz de bu metodu tercih ettik. Yapmış olduğumuz literatür taramasında da servikal kanserli hastalarda PCR temelli metodlarla yüksek oranda HPV pozitiflik olduğunun iddia edildiği tespit edilmiştir [20-22]. Bizim çalışmamızda servikal kanser tanısı konmuş 5 hastanın 5'inde, H-SIL tanılı 6 hastanın 2'sinde, L-SIL tanılı 6 hastanın hiçbirisinde ve ASCUS tanılı 12 hastanın 1'inde yüksek riskli HPV pozitif bulunmuştur. Ayrıca HPV 16, 18, 31, 33, 35, 39, 45, 51, 52, 56, 58, 59, 68, 73 ve 82 türlerinin (azalan frekansa göre) yüksek riskli (karsinojen); HPV 26, 53 ve 66 türlerinin de muhtemel karsinojen türler olarak değerlendirilmelerinin mümkün olduğu ifade edilmiştir (21). Yapmış olduğumuz literatür taramasında ırkın HPV prevalansını etkilediği, beyazlara kıyasla siyahi genç erkekler ile HPV prevalansı arasında önemli bir ilişkinin bulunduğu ifade edilirken [23], sigara kullanımının da yüksek riskli HPV pozitiflikle güçlü bir ilişkisinin olduğu ve servikal kanser riskini artırdığı iddia edilmektedir [21, 24, 25]. Bizim çalışmamızda HPV DNA pozitif olan 8 hastanın 3'ünün sigara kullanıyor olması bu bulguları

desteklemektedir. Ancak başka bir çalışmada ise HPV'den bağımsız olarak, tütün içindeki kotinin ve nikotin gibi kimyasal karsinojenlerin, karsinojenik nitrozaminleri aktive ederek ve DNA hasarına neden olarak mitojenik bir etki gösterdiği ve ayrıca servikal epitelyumda lokal bağışıklık savunmasını bozabildiğinin iddia edilmektedir [20].

Sonuç olarak;

- Servikal kanser lezyonlarının ortaya çıkmasında HPV'nin önemli bir faktör olduğu,
- Sigara, beslenme, doğum kontrol hapları ve yüksek doğum sayısı, cinsel yaşam tercihi (her iki cinsiyet için çok eşlilik) ve kişisel hijyen gibi etkenlerin de servikal kanser insidansını artırdığı,
- Servikal kanserin patogenezi, koruyucu hekimlik ve erken tanının önemli olduğu kanaatine varıldı.


REFERANSLAR


- [1].W.-J. Koh et al., "Cervical cancer, version 2.2015," Journal of the National Comprehensive Cancer Network, vol. 13, no. 4, pp. 395-404, 2015.
- [2].J. Ferlay et al., "Cancer incidence and mortality worldwide: sources, methods and major patterns in GLOBOCAN 2012," International journal of cancer, vol. 136, no. 5, pp. E359-E386, 2015.
- [3].M. Schiffman, N. Wentzensen, S. Wacholder, W. Kinney, J. C. Gage, and P. E. Castle, "Human papillomavirus testing in the prevention of cervical cancer," Journal of the National cancer institute, vol. 103, no. 5, pp. 368-383, 2011.
- [4].S. K. Kjær, K. Frederiksen, C. Munk, and T. Iftner, "Long-term absolute risk of cervical intraepithelial neoplasia grade 3 or worse following human papillomavirus infection: role of persistence," Journal of the National Cancer Institute, vol. 102, no. 19, pp. 1478-1488, 2010.
- [5].E.-M. De Villiers, C. Fauquet, T. R. Broker, H.-U. Bernard, and H. zur Hausen, "Classification of papillomaviruses," Virology, vol. 324, no. 1, pp. 17-27, 2004.
- [6].E. J. Crosbie, M. H. Einstein, S. Franceschi, and H. C. Kitchener, "Human papillomavirus and cervical cancer," The Lancet, vol. 382, no. 9895, pp. 889-899, 2013.
- [7].S. De Sanjosé et al., "Worldwide prevalence and genotype distribution of cervical human papillomavirus DNA in women with normal cytology: a meta-analysis," The Lancet infectious diseases, vol. 7, no. 7, pp. 453-459, 2007.
- [8].K. Münger and P. M. Howley, "Human papillomavirus immortalization and transformation functions," Virus research, vol. 89, no. 2, pp. 213-228, 2002.
- [9].A. K. Chaturvedi, "Beyond cervical cancer: burden of other HPV-related cancers among men and women," Journal of Adolescent Health, vol. 46, no. 4, pp. S20-S26, 2010.
- [10].M. L. Gillison, A. K. Chaturvedi, and D. R. Lowy, "HPV prophylactic vaccines and the potential prevention of noncervical cancers in both men and women," Cancer, vol. 113, no. S10, pp. 3036-3046, 2008.
- [11].E. M. Burd, "Human papillomavirus and cervical cancer," Clinical microbiology reviews, vol. 16, no. 1, pp. 1-17, 2003.


- [12].N. Munoz, X. Castellsagué, A. B. de González, and L. Gissmann, "HPV in the etiology of human cancer," *Vaccine*, vol. 24, pp. S1-S10, 2006.
- [13].E. F. Dunne et al., "Prevalence of HPV infection among females in the United States," *Jama*, vol. 297, no. 8, pp. 813-819, 2007.
- [14].M. Arbyn and J. Dillner, "Review of current knowledge on HPV vaccination: an appendix to the European Guidelines for Quality Assurance in Cervical Cancer Screening," *Journal of Clinical Virology*, vol. 38, no. 3, pp. 189-197, 2007.
- [15].C. G. A. R. Network, "Integrated genomic and molecular characterization of cervical cancer," *Nature*, vol. 543, no. 7645, p. 378, 2017.
- [16].A. Ağaçfıdan, "Cinsel yolla bulağan hastalıklarda laboratuvarında tanı olanakları," *ANKEM Dergisi*, vol. 26, pp. 189-197, 2012.
- [17].F. Sahiner, "Current problems and recent advances in the molecular diagnosis of genital human papillomavirus infections," *Mikrobiyol Bul*, vol. 48, no. 4, pp. 689-706, 2014.
- [18].M. Schiffman, P. E. Castle, J. Jeronimo, A. C. Rodriguez, and S. Wacholder, "Human papillomavirus and cervical cancer," *The Lancet*, vol. 370, no. 9590, pp. 890-907, 2007.
- [19].C. B. Woodman et al., "Natural history of cervical human papillomavirus infection in young women: a longitudinal cohort study," *The Lancet*, vol. 357, no. 9271, pp. 1831-1836, 2001.
- [20].L. Kjøllberg et al., "Smoking, diet, pregnancy and oral contraceptive use as risk factors for cervical intra-epithelial neoplasia in relation to human papillomavirus infection," *British journal of cancer*, vol. 82, no. 7, p. 1332, 2000.
- [21].H. Yetimlar, A. Köksal, M. İnceoğlu, and B. Kasap, "Premalign ve malign servikal lezyonlu hastalarda HPV enfeksiyonu," *Türk Jinekoloji ve Obstetrik Derneği Dergisi*, vol. 6, no. 4, p. 273, 2009.
- [22].N. Muñoz et al., "Epidemiologic classification of human papillomavirus types associated with cervical cancer," *New England Journal of Medicine*, vol. 348, no. 6, pp. 518-527, 2003.
- [23].L. E. Manhart et al., "Human papillomavirus infection among sexually active young women in the United States: implications for developing a vaccination strategy," *Sexually transmitted diseases*, vol. 33, no. 8, pp. 502-508, 2006.
- [24].E. Mazarico, R. Gómez, L. Guirado, N. Lorente, and E. Gonzalez-Bosquet, "Relationship between smoking, HPV infection, and risk of cervical cancer," *Eur. J. Gynaec. Oncol.-ISSN*, vol. 392, p. 2936, 2015.
- [25].R. C. Eldridge et al., "Smoking and subsequent human papillomavirus infection: A mediation analysis," *Annals of epidemiology*, vol. 27, no. 11, pp. 724-730. e1, 2017.

Sismik Tekstil ile Güçlendirilmiş Düşey Delikli Yığma Tuğla ve Bims Blokların Üç Noktalı Kesme Deneyi

*¹Berna İstegün, ²Ayşenur Subaşı, ³Erkan Çelebi

¹ Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, bernaistegun@sakarya.edu.tr 

² Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, aysenursubasi@hotmail.com 

³Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, ecelebi@sakarya.edu.tr 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 03.12.2018

Kabul Tarihi: 12.02.2019

Öz

Bu çalışmanın amacı yığma yapı birimlerinin güçlendirme uygulamalarından sonra kırılma durumunu ve kesme kapasitesini ölçmektir. Deneysel araştırmalar yalıtım sıvası ile sismik kumaş kullanarak güçlendirmenin etkilerini göstermek için yürütülmüştür. Güçlendirilmiş sistem, alkali dayanımlı cam elyaf (AR) ve polipropilen liflerden örülmüş çok eksenli sismik tekstil malzemesinden oluşmakta olup; sıvanın malzeme içeriği geliştirilmiş cam kürecik esaslıdır. Üç noktalı kesme deneyleri için tuğla ve bims bloklardan toplam 12 numune üretilerek söz konusu numunelerin bazıları sismik tekstil malzemesi ile güçlendirilmiştir. Güçlendirme işlemi, deney numunesinin tek tarafına 2 cm kalınlığında olacak şekilde uygulanmıştır. Bütün deneyler Sakarya Üniversitesi'nin yapı mekaniği laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kuvvet kapasitesi 50 kN olan ve 1.5 mm/dk yükleme hızına sahip düşey yük kontrollü silindirin yer değiştirme ölçen mekanik özelliği, kesme gerilmesi etkisindeki yığma blok-harç ara yüzeylerinde meydana gelen kayma miktarı ve çatlak davranışları hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmanın sonuçları, tüm test numuneleri için kuvvet-deplasman ilişkileri açısından karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Güçlendirilmemiş numuneler ile gerçekleştirilen deneylerde, eleman-harç ara yüzeyleri boyunca kayma kırılmasının olduğu gözlemlenmiştir. Sismik kumaş ve cam kürecik esaslı yalıtım sıvası uygulanarak güçlendirilen yığma elemanlarda ise dayanımın ve süneklik kapasitesinin önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Güçlendirme, sismik kumaş, yığma yapı

Triplet Shear Tests on Brick and Pumice Blocks Strengthened by Seismic Textile

*¹Berna Istegun, ²Aysenur Subasi, ³Erkan Celebi

¹ Sakarya University, Institute of Science, Department of Civil Engineering, Sakarya, Turkey, bernaistegun@sakarya.edu.tr

² Sakarya University, Institute of Science, Department of Civil Engineering, Sakarya, Turkey, aysenursubasi@hotmail.com

³Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Turkey, ecelebi@sakarya.edu.tr

Abstract

The goal of this study is to evaluate the shear capacity and the crack pattern of the masonry building units after reinforcing application. Experimental researchs were executed to indicate the effect of strengthening by using the seismic fabric and the relevant specific plaster consisting of expanded glass granular. The reinforcement system is formed both multiaxial textile comprising of alkali resistant glass-polypropylene fibrous and mentioned plaster. For triplet shear tests on perforated bricks and pumice blocks a total of twelve specimens were produced. The plaster having thickness of 2 cm and reinforcing fabric was applied only unilaterally of the samples. All experiments in this study were performed at Sakarya University's structural mechanics laboratory. The displacement-measuring feature of the vertical load-controlled cylinder with a force capacity of 50 kN and a loading speed of 1.5 mm/min was used to obtain information about the amount of slip and cracking behavior occurring in the block-mortar interface due to shear stress. The results of this experimental study were compared in terms of force-displacement relationships for all test samples. It was detected from the final situation of all non-retrofitted specimens had a slip failure along the element-mortar interfaces. It is concluded that the ductility capacity and shear strength increased considerably via seismic fabric and relevant plaster combination.

Keywords: Retrofitting, seismic fabric, masonry wall

*Sorumlu Yazar: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, bernaistegun@sakarya.edu.tr, Tel +90 264 295 57 31

**Bu çalışma ISHAD2018'de sunulan bildiriden türetilmiştir.

1. GİRİŞ

Son yıllarda yaşanan şiddetli depremlerin neden olduğu ölümlerin ve ölümcül yaralanmaların çoğu; yığma yapıların ana bileşeni olan duvarların hasar görmesi veya çökmesi sonucu meydana gelmiştir. Yığma yapılar; taşıyıcı sistemleri olan duvarlarının, süneklikten yoksun olmaları ve yeterli kesme gerilmesi-kayma dayanımı kapasitesine sahip olmamaları sebebiyle depremlerden önemli ölçüde etkilenmişlerdir. Ancak mevcut yapıların depreme dayanıklılığını, stabilitesini ve süneklik kapasitelerini etkin güçlendirme yöntemleri ile arttırmak mümkündür. Kompozit sismik tekstil malzemelerinin duvar yüzeyine harici olarak uygulanması, bahsi geçen yapıların güçlendirilmesinde sık kullanılan etkili yöntemlerden biridir.

Karlsruhe Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında on yıllık bir çalışma sonucu, alkali dirençli cam ve polipropilen liflerden oluşan hibrit çok eksenli sismik kumaş geliştirilerek, yığma duvarlar üzerinde çok sayıda deney gerçekleştirilmiştir [1]. Uygulanan yükler altında, güçlendirilmiş yığma duvar numunesinin davranışını ve oluşan çatlak modellerini daha iyi analiz edebilmek amacıyla, araştırmacılar tarafından birçok deney düzeneği ve farklı duvar malzemeleri kullanılmıştır [2]. Deneysel programlar, küçük ölçekli duvar numunelerinin yanı sıra; 1:1 ölçeğiyle hazırlanmış gerçek duvar boyutlarındaki numuneleri de içermektedir. Küçük ölçekli testler kapsamında çeşitli kesme deney yöntemleri kullanılarak; dayanım parametreleri, kesme gerilmeleri altında duvar derzlerinin davranışı ve oluşan çatlak modelleri incelenmiştir [3].

Bu çalışmada, kompozit sismik kumaş kullanılarak güçlendirilen ve güçlendirme olmaksızın ele alınan düşey boşluklu tuğla duvar numuneleri ile bims blok duvar numunelerinin statik düşey yükleme altındaki mekanik davranışlarının incelenmesi ve çatlak formlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Yığma birim ve harç ara yüzeyinin kesme performansının belirlenebilmesi amacıyla, söz konusu sismik kumaş, geliştirilmiş cam kürecik esaslı yapıştırma sıvası kullanılarak numune yüzeyine tek taraflı olarak uygulanmıştır. Sıva kalınlığı 2 cm olarak dikkate alınmıştır. Referans olarak değerlendirilen güçlendirilmemiş numuneler uygulanan üç noktalı kesme deneyleri ile ayrıca incelenerek, elde edilen deney sonuçları kuvvet-yer değiştirme ilişkileri ve kayma dayanımı parametreleri karşılaştırılabilir olarak verilmiştir.

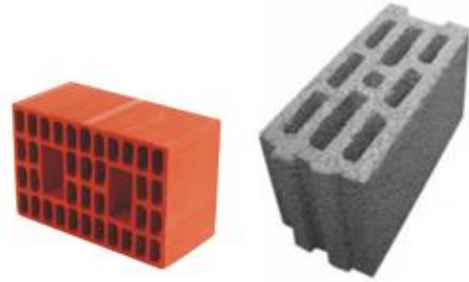
2. MATERYAL VE METOD

Sakarya Üniversitesi'nin yapı malzemesi laboratuvarında yükleme hızı 1.5 mm/dk olan basma-çekme test cihazı kullanılarak yürütülen deneylerde; üçlü blok numuneler düşey yüke tabi tutulup, tuğla ve bims duvar-harç ara yüzeyinden kaymaya zorlanmıştır. Eğilme momentinin etkisini azaltmak ve uygulanan yükü düzgün bir şekilde aktarabilmek amacıyla, üçlü numunenin orta tuğlası üzerine çelik levha yerleştirilmiştir. Her iki uçtaki tuğla/bims elemanlar ise rijit iki L profil tarafından desteklenerek

ankastre mesnet koşullarının oluşturulması sağlanmıştır. Bims duvar durumundaki mesnet koşullarının tuğla duvar durumundaki mesnet koşullarına eşdeğer olabilmesi için bu iki L profil gijon demirlerle sıkıştırılıp birbirlerine sabitlenmiştir. Bims bloklar ile oluşturulan numunelerin genişliği cihaz açıklığından büyük olduğu için ilgili numuneler test cihazına tuğla elemanların yerleştirildiği doğrultunun aksi doğrultuda konuşlandırılmıştır. Bunun sonucu olarak düzeneğin havada kalan kısımları 10×10 cm'lik ağaç ayaklar ve teleskopik direkler ile desteklenmiştir. Deneysel çalışmanın sonuçları, 50 kN düşey kuvvet kapasitesine sahip yük silindirene entegre edilmiş bir yer değiştirme sensörü tarafından kaydedilmiştir.

2.1. Test Numunelerinin Ve Deney Düzeneklerinin Özellikleri

Test numunelerinde kullanılan düşey delikli tuğla ve bims blok Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Test numunelerinde kullanılan düşey delikli tuğla ve bims blok

Tuğla ve bims bloğa ait teknik özellikler ise Tablo 1'de verilmiştir. Bahsi geçen yığma bloklara ait basınç dayanımı değerleri tuğla için 6-15 MPa, bims için 1.2-2.5 MPa değerleri arasında değişmekte olup, tabloda ifade edilen dayanım verileri deneysel çalışmalardan elde edilen ortalama değerlerdir.

Tablo 1. Tuğla ve Bims Özellikleri

	BİRİM	TUĞLA	BİMS
Ebat	cm	19×29×13.5	19×39×18.5
Sarfiyat	adet/m ²	22-35	12.5-13
Basınç Dayanımı	N/mm ²	10	1.5
Isıl Direnç	W/mK	0.32	0.22
Yangına Dayanım	-	A1	A1
Tolerans	-	T1	D1
Kategori	-	T1	D1
Brüt Kuru Birim Hacim Kütlesi	kN/m ³	6.86	5.39
Net Kuru Birim Hacim Kütlesi	kN/m ³	17.65	7.35

Üretilen 12 adet numune Şekil 2'de gösterilen üçerli bloklardan oluşturulmuştur. İlgili numunelerin geliştirilmiş cam kürecik esaslı yapıştırma sıvası kullanılmak suretiyle 6

tanesi güçlendirilmiş olup, kalan üçer adet numune referans olarak ele alınmıştır.



Şekil 2. Deneysel çalışmada kullanılan üçlü test numuneleri

Söz konusu güçlendirme işlemi, Şekil 3'te gösterildiği üzere alkali dirençli cam elyaf ve polipropilen liflerden oluşan çok eksenli hibrit sismik tekstil malzemesi ve özel yapıştırma sıvasının bir kombinasyonudur. İlgili kompozit kumaşa ait düşey, yatay ve diyagonal doğrultuda (60°) çekme mukavemetinin ortalama değerleri ise sırasıyla 53.6 N/mm, 42.0 N/mm ve 14.4 N/mm'dir.

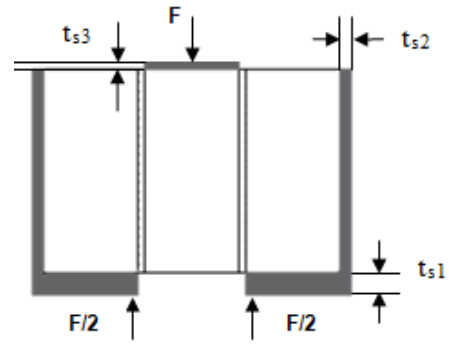
Üçlü numunelerin oluşturulması amacıyla kullanılan derz malzemesi çimento harcı olup, çimento/kum hacimsel oranı 1/4'tür. Güçlendirme işlemi için öncelikle üçlü numune yüzeyine ince bir tabaka olacak şekilde genleştirilmiş cam kürecik esaslı sıva uygulanmış daha sonra ise sismik kumaş yapıştırılarak bu kumaşın üzeri tekrar ilgili özel sıva ile sıvanmıştır. Bu işlem tüm numuneler için benzer şekilde olup numunelerin tek yüzeyi güçlendirilmiş ve sıva kalınlığı 2 cm olacak şekilde uygulama yapılmıştır.



Şekil 3. Çok eksenli sismik hibrit tekstil malzemesi

Deneysel çalışmanın amacı, kompozit sismik kumaş ile güçlendirilmiş düşey boşluklu tuğla duvar elemanlarının kesme kuvveti altında mekanik karakteristikleri ve çatlak formlarının belirlenmesi ve elde edilen verilerin güçlendirilmemiş referans numuneler ile karşılaştırmalı olarak incelenmesidir.

Üç noktalı kesme deneyinin şematik gösterimi Şekil 4'te verilmiş olup, düşey delikli tuğla deneylerinde kullanılan L profil ve levha kalınlıkları $t_{s1}=30$ mm, $t_{s2}=12$ mm, $t_{s3}=12$ mm'dir. Bims blok deneylerinde kullanılan levha kalınlıkları ise $t_{s1}=35$ mm, $t_{s2}=20$ mm, $t_{s3}=15$ mm'dir.



Şekil 4. Deney düzeneği

Çalışma kapsamında yürütülen 12 adet deney, Şekil 5'te verilen basma-çekme test cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Basma-çekme test cihazı

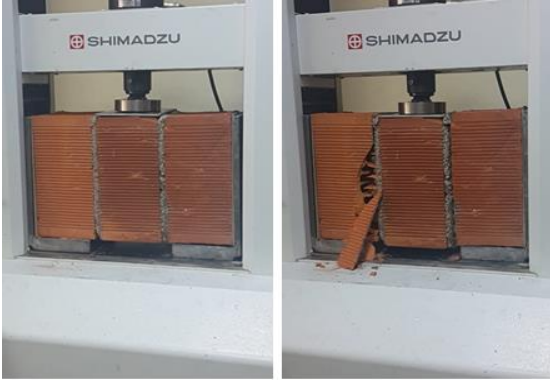
2.2. Deney Programı Ve Sayısal Bulgular

Oluşturulan her bir üçlü deney grubu için bir isimlendirme yapılmış olup, Tablo 2'de bu kodlara yer verilmiştir.

Tablo 2. Duvar Numunelerinin Kodları

Duvar Kodu	Güçlendirme Durumu	Duvar Tipi	Sıva Tipi
D1R00	Referans	Tuğla	Sıvasız
D3R00	Referans	Bims	Sıvasız
D1G03	Var	Tuğla	Cam kürecik esaslı sıva
D31G03	Var	Bims	Cam kürecik esaslı sıva

Referans olarak değerlendirilen güçlendirilmemiş tuğla numuneler D1R00 olarak isimlendirilmiştir. Bu gruba ait üç adet numune üzerinde gerçekleştirilen deneylerde, kuvvet-yer değiştirme eğrileri elde edilmiştir. D1R00 grubuna ait 1. numunenin deney öncesi ve kesme kuvvetine maruz bırakıldıktan sonraki durumu Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. D1R00 grubuna ait 1. numunenin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

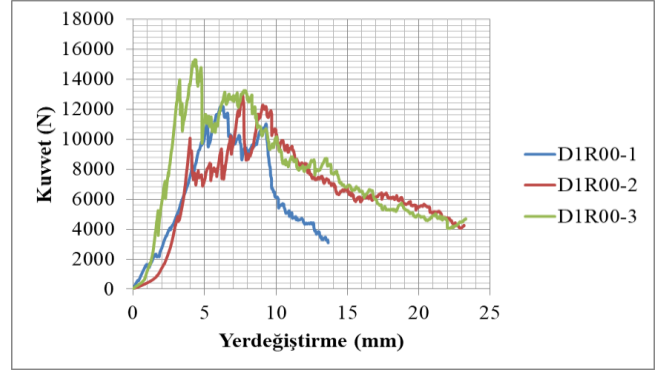
Deney yaklaşık 9 dakika sürmüş ve derzlerde başlayan kırılma, tuğla duvar elemanlarının da çatlayarak kırılmasına sebep olmuştur. Taşınabilen maksimum kesme kuvveti 12 kN mertebelerine ulaştıktan sonra numune yatay yük taşıma kapasitesini büyük oranda yitirmiştir. Numune yüzeyinde çok fazla kılcal çatlak gözlenmemiş, ani kırılmalar ile sistem göçme mekanizmasına ulaşmıştır.

Her gruba ait üç numune olması sebebiyle D1R00-1, D1R00-2 ve D1R00-3 şeklinde isimlendirme yapılmıştır. D1R00-1 numunesi için üç noktalı kesme deneyi altında elde edilen maksimum kuvvet 12200 N olmuştur. Bu sete ait 2. ve 3. numuneler de benzer şekilde test edilmiş ve çatlak formları Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. D1R00 grubuna ait 2. ve 3. numunelerin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

Kesme kuvvetine maruz bırakılan ikinci numunede sağ tarafta bulunan tuğla tamamen parçalanmış ve ortadaki tuğla derz düzleminden kayarak gevrek bir göçme mekanizması oluşmuştur. D1R00 deney setine ait son numunede ise ilk çatlaklar sağ tarafta bulunan tuğlanın alt kısmında meydana gelmiştir. Kesme kuvveti maksimum değeri olan 15 kN seviyelerine ulaştıktan sonra numunenin yatay yük taşıma kapasitesinde ani bir düşüş gözlenmiş ve ortadaki tuğlada oluşan çatlaklar oldukça genişlemiştir. Kullanılan tuğlaların 135 mm olması gereken kenarları, üretim kaynaklı kusurdan ötürü daha küçük olduğundan; numune L profillere yerleştirilirken, derz düzlemi L profilin bittiği noktaya denk gelmemiş ve mesnede oturan sağ tuğlanın derze yakın köşesinde gerilme yığılmaları meydana geldiğinden kırılmalar gözlenmiştir. D1R00-2 ve D1R00-3 numuneleri için ise maksimum kesme kuvveti değerleri 12920 N ve 15316 N olarak ölçülmüştür. Kuvvet-yer değiştirme ilişkileri Şekil 8’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 8. D1R00 numunelerinin kuvvet-yer değiştirme ilişkilerinin karşılaştırılması

D1R00-1 numunesi için f_v kayma gerilmesi EN 1052-3’e [4] göre Denklem 1’de verildiği gibi hesaplanmıştır. Burada F_{max} maksimum kesme kuvveti değerini, A ise tuğla duvar-harç ara yüzey alanını ifade etmektedir.

$$f_v = F_{max} / 2A \quad (1)$$

$$f_v = 12200 / (2 \times 190 \times 290) = 0.111 \text{ MPa}$$

D1R00-2 ve D1R00-3 numuneleri için de f_v kayma gerilmesi değerleri sırasıyla 0.117 ve 0.139 MPa olarak hesaplanmıştır.

Güçlendirilmemiş bims numunelerin isimlendirilmesinde ise D3R00 kodu kullanılmıştır. Bu gruba ait üç adet numune üzerinde gerçekleştirilen deneylerde, kuvvet-yer değiştirme eğrileri elde edilmiştir. D3R00 grubuna ait 1. numunenin yükleme öncesi ve kesme kuvvetine maruz bırakıldıktan sonraki durumları Şekil 9’da verilmiştir.



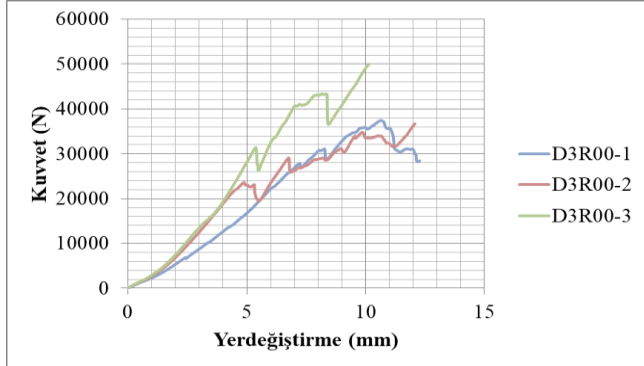
Şekil 9. D3R00 grubuna ait 1. numunenin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

Güçlendirme olmaksızın dikkate alınan bims grubuna ait numunelerde; D3R00-1 için üç noktalı kesme deneyi altında 31073 N olarak belirlenen maksimum kuvvet, D3R00-2 için 23607 N ve D3R00-3 için 31384 N olarak elde edilmiştir. Bu sete ait 2. ve 3. numunelerin çatlak formları da Şekil 10’da gösterilmiştir.



Şekil 10. D3R00 grubuna ait 2. ve 3. numunelerin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

Referans olarak değerlendirilen bims grubu numunelerinin maksimum kesme kuvvetlerine karşılık gelen f_v kayma gerilmesi değerleri ise sırası ile 0.210 MPa, 0.159 MPa ve 0.212 MPa olarak hesaplanmıştır. Kuvvet-yerdeğiştirme ilişkileri Şekil 11’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 11. D3R00 numunelerinin kuvvet-yerdeğiştirme ilişkilerinin karşılaştırılması

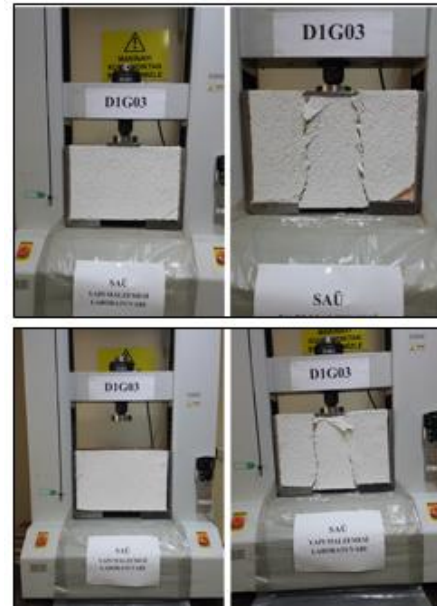
Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında; geliştirilmiş cam kürecik esaslı yapıştırma sıvası aracılığıyla numune yüzeyine tek taraflı uygulanan çok eksenli sismik tekstil malzemesinin, kesme kapasitesine etkisi incelenmiştir. Burada, 2 cm kalınlığındaki güçlendirme tabakasının tek taraflı uygulanması ile oluşturulan tuğla ve bims blok numuneleri sırasıyla D1G03 ve D31G03 olarak adlandırılmıştır. Düşey yük etkisinde incelenen D1G03 grubuna ait ilk numunenin deney öncesi görünümü ve meydana gelen çatlak formu Şekil 12’deki gibidir.

Bu deneyde ilk gözle görülebilen çatlak, yük 20000 N mertebelerindeyken sağ alt derz başlangıç noktasında oluşmuştur. Maksimum kesme kuvveti değeri olan 23032 N’a ulaşıldıktan sonra yükte ani bir düşüş meydana gelmiş

ve sağ alttaki çatlak yukarıya doğru genişleyerek ilerlerken sol alt derz düzleminde de kılcal çatlaklar görülmeye başlanmıştır. Deprem kumaşının bağlayıcı sıva ve dolayısıyla tuğla bloklar ile iyi aderans göstermesi ve sismik tekstilin parçalanmayarak numuneyi artan yük etkisinde tutması, kayma davranışının aniden (gevrek) olmasını engellemiş, enerji ön yüzeyde görülen kılcal çatlaklarla sünek bir şekilde tüketilmiştir. D1G03-1 kodlu numune için maksimum kesme kuvvetine karşılık gelen kayma gerilmesi değeri ise 0.209 MPa olarak hesaplanmıştır. Geriye kalan güçlendirilmiş deney numuneleri de test edilerek, kırılma biçimleri Şekil 13’te gösterilmiştir.



Şekil 12. D1G03 setine ait ilk numunenin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

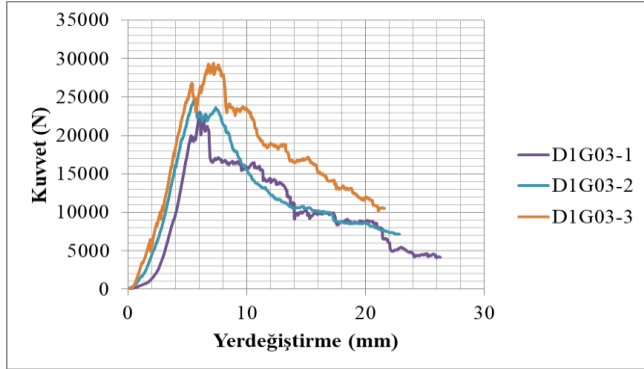


Şekil 13. D1G03-2 ve D1G03-3 numunelerinin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

D1G03-2 numunesi maksimum 24548 N kesme kuvvetini taşıyabilmiş, bu yük değerine ulaştıktan sonra ön yüzeyde diyagonal ve düşey çatlaklar meydana gelmiştir. Kuvvette ani bir düşüş meydana gelmemiş, numune kalıcı deplasmanlar yaparak ve oluşan çatlakların genişlemesi suretiyle göçme mekanizmasına ulaşmıştır. Deney setine ait son numunenin mekanik davranışı da oluşan çatlak formları bakımından aynı sete ait diğer numuneler ile benzerlik

göstermektedir. Son numune için ölçülen maksimum kesme kuvveti değeri ise yaklaşık 29400 N'dur.

Söz konusu kuvvet değerlerine karşılık gelen f_v kayma gerilmesi değerleri sırası ile 0.223 MPa ve 0.267 MPa olarak belirlenmiştir. Kuvvet-yerdeğiştirme ilişkileri Şekil 14'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 14. D1G03 numunelerinin kuvvet-yerdeğiştirme ilişkilerinin karşılaştırılması

Güçlendirilmiş bims numuneleri olan D31G03 numune grubuna ait 1. numunede deney sonrası meydana gelen çatlak formları Şekil 15'te gösterilmiştir.



Şekil 15. D31G03 setine ait ilk numunenin deney öncesi ve sonrasındaki durumu

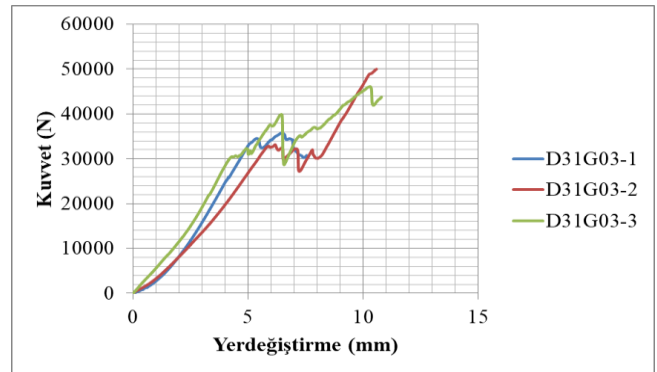
D31G03-1 kodlu numune için maksimum kesme kuvvetinin değeri 35829 N olarak ölçülmüş ve buna karşılık gelen kayma gerilmesi değeri 0.242 MPa olarak hesaplanmıştır. Diğer güçlendirilmiş deney numuneleri de test edilerek, kırılma biçimleri Şekil 16'da gösterilmiştir.

D31G03-2 ve D31G03-3 numuneleri için de aynı yol izlenerek çatlak biçimleri, maksimum kesme kuvveti ve dayanım parametreleri saptanmıştır.

D31G03-2 için 33164 N ve D31G03-3 için 40040 N olan kesme kuvvetlerine karşılık gelen f_v değerleri sırası ile 0.224 MPa ve 0.270 MPa olarak hesaplanmıştır. Kuvvet-yerdeğiştirme ilişkileri Şekil 17'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 16. D31G03-2 ve D31G03-3 numunelerinin deney öncesi ve sonrasındaki durumu



Şekil 17. D31G03 numunelerinin kuvvet-yerdeğiştirme ilişkilerinin karşılaştırılması

3. SONUÇLAR

Bütün numunelere ait maksimum kesme kuvvetleri ve kayma gerilmeleri Tablo 3'te ifade edilmiştir.

Tablo 3. Numunelerin Maksimum Kesme Kuvveti ve Kayma Gerilmesi Değerleri

Duvar Kodu	F_{max} (N)	f_v (MPa)
D1R00-1	12200	0.111
D1R00-2	12920	0.117
D1R00-3	15316	0.139
D3R00-1	31073	0.210
D3R00-2	23607	0.159
D3R00-3	31384	0.212
D1G03-1	23032	0.209
D1G03-2	24548	0.223
D1G03-3	29400	0.267
D31G03-1	35829	0.242
D31G03-2	33164	0.224
D31G03-3	40040	0.270

Tüm numunelerin kayma gerilmeleri elde edildikten sonra numune gruplarını karşılaştırabilmek için ortalama kayma dayanımları ve karakteristik kayma dayanımları hesaplanmıştır.

$$fv_m = \frac{\sum_{i=1}^n fv_n}{n} \quad (2)$$

$$fv_k = 0.8 \times fv_m \quad (3)$$

fv_m : Ortalama kayma dayanımı

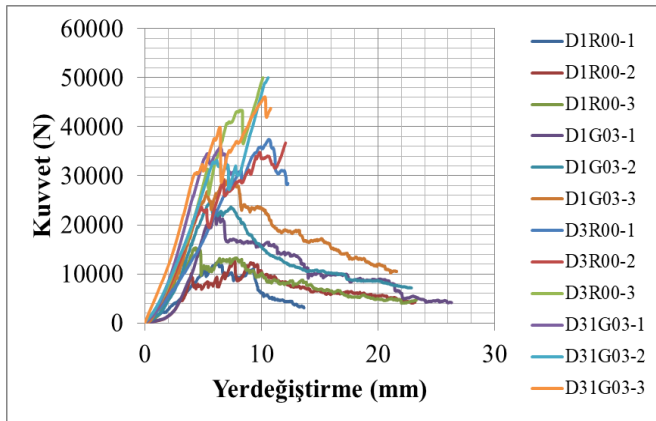
fv_k : Karakteristik kayma dayanımı

Ortalama ve karakteristik dayanımlar Denklem 2 ve 3'te belirtilen formüller ile hesaplanarak Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. Ortalama ve Karakteristik Kayma Dayanımları

Duvar Kodu	fv_m (MPa)	fv_k (MPa)
D1R00	0.122	0.098
D3R00	0.194	0.155
D1G03	0.233	0.186
D31G03	0.245	0.196

Tüm numunelerin kuvvet-deplasman ilişkilerinin karşılaştırılması Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 18. Tüm numunelerin kuvvet-yerdeğiştirme ilişkilerinin karşılaştırılması

4. TARTIŞMA


Bu çalışmada, sismik tekstil malzemesi ile güçlendirilen tuğla ve bims duvar numunelerinin üç noktalı kesme deneyleri ile mekanik davranışları incelenmiştir. Ayrıca güçlendirme işlemine tabi tutulmadan ele alınan numunelerle karşılaştırmalar yapılarak, ülkemizdeki mühendislik hizmeti almamış ve kültürel mirasımızın önemli öğeleri olan yığma yapı stoğunun olası depremleri minimum hasarla atlatabilmesi için güçlendirmenin önemine odaklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen bilgiler ışığında, alkali dirençli cam ve polipropilen esaslı kompozit malzemenin süneklik kapasitesini önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Söz konusu malzemenin numune yüzeyine tatbik edilmesini sağlayan cam kürecik esaslı yapıştırma sıvası da enerji yutma kapasitesi üzerinde etkilidir. Referans numunelerde yapılan deneyler bimsin süneklik kapasitesinin tuğladan daha yüksek olduğunu göstermiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Wallner C. Erdbebengerechtes verstärken von mauerwerk durch faserverbundwerkstoffe experimentelle und numerische untersuchungen. Ph. D. Thesis. Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [2] Oliveira DVC. Experimental and numerical analysis of blocky masonry structures under cyclic loading. Ph. D. Thesis. University of Minho, Portugal, 2003.
- [3] Lourenço PB, Barros JO, Oliveira JT. Shear testing of stack bonded masonry. Construction and Building Materials 2004; 18:125-132.
- [4] EN 1052-3, European norms for methods of test for masonry-Part 3: Determination of initial shear strength; 1996.
- [5] İstegün B. Kompozit sismik kumaş ile güçlendirilmiş taşıyıcı duvar elemanlarının üç noktalı kesme deneyleri ile performanslarının değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 2018.
- [6] Papanicolaou CG, Triantafyllou TC, Karlos K, Papathanasiou M. Textile-reinforced mortar (TRM) versus FRP as strengthening material of URM walls: in-plane cyclic loading. Materials and Structures 2007; 40(10): 1081-1097.
- [7] Rizzo S. Triplet shear tests on pumice blocks BLG19 with and without the seismic retrofitting system Röfix SismaCalce. Final Report. Department Reinforced Concrete, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany, 2015.

Yüksek Sıcaklıkta Uzun Bir Süre Çekirdekleştirilen Kolloidal CdSe Kuantum Noktalarının Sentezi ve Optik Karakterizasyonu

*¹Çağdaş Allahverdi

¹Toros Üniversitesi, 45 Evler Kampüsü, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar ve Yazılım Mühendisliği Bölümü, Nanomalzeme Üretim Laboratuvarı, Bahçelievler Mahallesi 16. Cadde No: 77, 33140 Yenışehir/Mersin, Türkiye, cagdas.allahverdi@toros.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 04.02.2018

Accepted Date: 18.12.2018

Öz

Kolloidal CdSe kuantum noktaları, koordine olmayan oktadesen çözücü içerisinde sıcak-enjeksiyon tekniği kullanılarak yaklaşık 300°C'de 15 s çekirdekleştirildi ve 272°C'de 245 dakikaya kadar büyütüldü. CdSe kuantum noktalarının sentezinde stearik asit bir kaplama ajanı olarak kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan çekirdeklenme zamanı literatürdekilere göre oldukça uzundu ve optik özelliklere olan etkisi incelendi. Birinci eksiton soğurma ve karşılık gelen rekombinasyon tepeleri, sırasıyla, optik soğurma ve fotoluminesans spektrumlarında gözlemlendi. Stokes kayma değeri 70 meV'ye kadar değişti. 20 dakika için büyütülen numunenin optik soğurma ve fotoluminesans spektrumlarında bir tepe ve omuz yapısı elde edildi. Yüksek sıcaklık altında yeterince uzun bir sürede çekirdekleştirilen bu kuantum noktalarının çift büyüklük dağılımına sahip olabileceği gösterildi. CdSe kuantum noktalarının görüntüleri geçirgenlik elektron mikroskopi vasıtasıyla elde edildi. Resimleri, ImageJ görüntü işleme programı ile işlendi. 12 dakika büyütülen CdSe kuantum noktalarının ortalama büyüklüğü 2.63 nm olarak bulundu. Büyüklük dağılımı tekil dağılımlı kuantum noktalarına nazaran 4.6 kat arttı. Cd ve Se elementlerine ait X-ışınları enerji geçiş tepeleri enerji dağılımlı X-ışınları spektrumlarında gözlemlendi. Bu kuantum noktalarını saran stearik asit moleküllerinin simetrik ve asimetrik titreşim modları Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi kullanılarak, sırasıyla, 2848 cm⁻¹ ve 2914 cm⁻¹ civarında belirlendi.

Anahtar Kelimeler: CdSe kuantum noktaları, optik soğurma, fotoluminesans, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, geçirgenlik elektron mikroskopi

Synthesis and Optical Characterization of Colloidal CdSe Quantum Dots Nucleated for A Long Time at High Temperature

*¹Çağdaş Allahverdi

¹Toros University, 45 Evler Campus, Faculty of Engineering, Department of Computer and Software Engineering, Nanomaterial Production Laboratory, Bahçelievler Mahallesi 16. Cadde No: 77, 33140 Yenisehir/Mersin, Turkey, cagdas.allahverdi@toros.edu.tr

Abstract

Colloidal CdSe quantum dots were nucleated at about 300°C for 15 s and growth at 272°C up to 245 min in non-coordinating solvent octadecene by using hot-injection technique. Stearic acid was used as a capping agent in the synthesis of CdSe quantum dots. The nucleation time used in this study was considerably longer than those in the literature and its effect on the optical properties was examined. The first excitonic absorption and corresponding recombination peaks were observed in their optical absorption and photoluminescence spectra, respectively. The value of Stokes shift changed up to 70 meV. A peak and shoulder structure was obtained in the optical absorption and photoluminescence spectra of the sample growth for 20 min. It was indicated that CdSe quantum dots which are nucleated at high temperature for a sufficiently long period may have double size distribution. The images of CdSe quantum dots were obtained via transmission electron microscopy. Their images were processed with the image processing program ImageJ. The average size of CdSe quantum dots growth for 12 min was found as 2.63 nm. The size dispersion increased 4.6 times with respect to that of the monodisperse quantum dots. The X-ray energy transition peaks belong

*¹Corresponding author Toros University, 45 Evler Campus, Faculty of Engineering, Department of Computer and Software Engineering, Nanomaterial Production Laboratory, Bahçelievler Mahallesi 16. Cadde No:77, 33140, Yenisehir/Mersin, Turkey. Ecagdas.allahverdi@toros.edu.tr, (+90)-542-786-4562.

to Cd and Se elements were observed in their energy dispersive X-ray spectra. Symmetric and asymmetric vibrational modes of stearic acid molecules capping these quantum dots were determined at about 2848 cm^{-1} and 2914 cm^{-1} , respectively, by using Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: CdSe quantum dots, optical absorption, photoluminescence, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy

1. INTRODUCTION

Since the early 1980s, colloidal quantum dots, also known as semiconductor nanocrystals, have attracted more attention because of their zero-dimensional quantum size effect [1]. As a consequence of the quantum size effect, the optical band gap of the quantum dots can be precisely adjusted by changing their size and size distribution [2]. By this way, monochromatic and efficient light emission can be obtained at a desired wavelength dependent on composition, crystallinity and surface properties of the quantum dots. This kind of light emission has high importance for light emitting diode (LED) based devices [3]. Therefore, synthesis techniques to be used and determination of optical, morphological and crystallographic properties of quantum dots are very significant. Synthesis and characterization of cadmium selenide (CdSe) quantum dots are highly worked owing to the fact that it is a model system for many-body physics and its commercial importance for the LED industry [4-6]. G. G. Yordanov et al. reported that the average size and concentration of CdSe quantum dots synthesized in non-coordinating solvent are closely related to the coordinating ligand concentration [7]. In their different study, the effect of solvent matrix on growth process was examined and stated that the nucleation and growth of CdSe quantum dots were slower when coordinating solvent was used instead of non-coordinating one [8]. Q. Dai et al. showed that the ligand of selenium (Se) such as trioctylphosphine (TOP) is required for the synthesis of CdSe quantum dots in contrary to CdS quantum dots [9]. The temperature is an other valuable parameter to be able to control the growth kinetics. Higher temperature provides faster growth rate and better crystallinity. For this reason, the quantum dots synthesized in nonaqueous solvents are more crystalline than those in aqueous solvents. However, new approaches to synthesize CdSe quantum dots in aqueous medium are developed due to decrease toxicity and synthesis cost [10, 11]. L. Qu et al. made in situ observation of the nucleation and growth process of CdSe quantum dots [12]. They classified the crystallization process of the quantum dots into four steps monitoring their photoluminescence (PL) spectrum. These are i) continuous nucleation: obvious tail occurs on the short wavelength side of the PL spectrum, ii) growth and focusing of size distribution: the PL spectrum narrows, iii) stable stage: gradually broadening of the PL and no notable shift in the peak position, and iv) Ostwald ripening: the PL spectrum broadens significantly and becomes asymmetric.

In this work, stearic acid coated CdSe quantum dots in a non-coordinating solvent octadecene were synthesized by using hot-injection method [13]. The nucleation process of the quantum dots was not minimized by reducing the solvent

temperature rapidly after the injection as in the hot-injection methods used in the literature [14, 15]. On the contrary, this process was extended to be able to induce a polydispersity. For this reason, CdSe quantum dots were initially nucleated at 302°C and then exposed to 300°C for 15 s. The average diameter of the CdSe quantum dots was found to be about 2.63 nm by using transmission electron microscopy (TEM) and image processing. The double size distribution was determined in the optical absorption (OA) and photoluminescence (PL) spectra of 20 min heat treated sample. Their compositional and surface molecules were investigated via energy dispersive X-ray (EDX) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Chemicals used to synthesize CdSe quantum dots were bought from Sigma-Aldrich, Inc. These chemicals are cadmium oxide (CdO; $\geq 99.99\%$), selenium (Se; 99.99%), stearic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$; 95%), 1-octadecene ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$; 90%) and trioctylphosphine ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$; 90%). The precipitation and purification processes of CdSe quantum dots were carried out by using methanol (CH_3OH ; $\geq 99.99\%$). The quantum dots were diluted in toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; $\geq 99.99\%$) after the purification.

2.2. Synthesis

As shown in Figure 1, cadmium oxide (0.1334 g) was mixed with octadecene (25.9682 g) and stearic acid (0.8796 g) in a three-neck round-bottom flask equipped with an injection inlet, a reflux condenser and a glass thermocouple probe. This first step for the synthesis of quantum dots was marked with QA (Quantum dots synthesis: first step A) in Figure 1. The mixture was stirred vigorously for 15 min under argon atmosphere about 28°C . The temperature of the mixture was raised to 302°C . The clear solution was obtained during the temperature increase. In other flask, selenium (0.5121 g) was mixed with trioctylphosphine (4.8109 g) under argon and this mixture was heated up to 154°C (QB). Then, it was cooled down to room temperature. 2 mL of this trioctylphosphine-selenide (TOP-Se) solution was quickly loaded into the injection port (QC) and fast injected into the clear cadmium solution (QD). Upon injection, light yellow color was appeared and its color was changed from light yellow to light red (QE). The temperature was kept about 300°C for 15 s and decreased to 272°C and the reaction was maintained for different durations which are 12 min (sample

s12), 20 min (sample s20), 190 min (sample s190) and 245 min (sample s245). The quantum dot solution was poured into a Teflon beaker cooled with liquid nitrogen at the end of the reaction. The photograph of sample s12 in a glass vial is seen in Figure 2. As shown in Results and Discussion section, this sample has the highest absorption and emission

intensity among the samples. The CdSe quantum dots were washed with methanol and then precipitated from the solution at 3000 rpm for 5 min. This centrifugation process is repeated three times for each sample. Finally, the quantum dots were dispersed in toluene solvent for optical characterization.

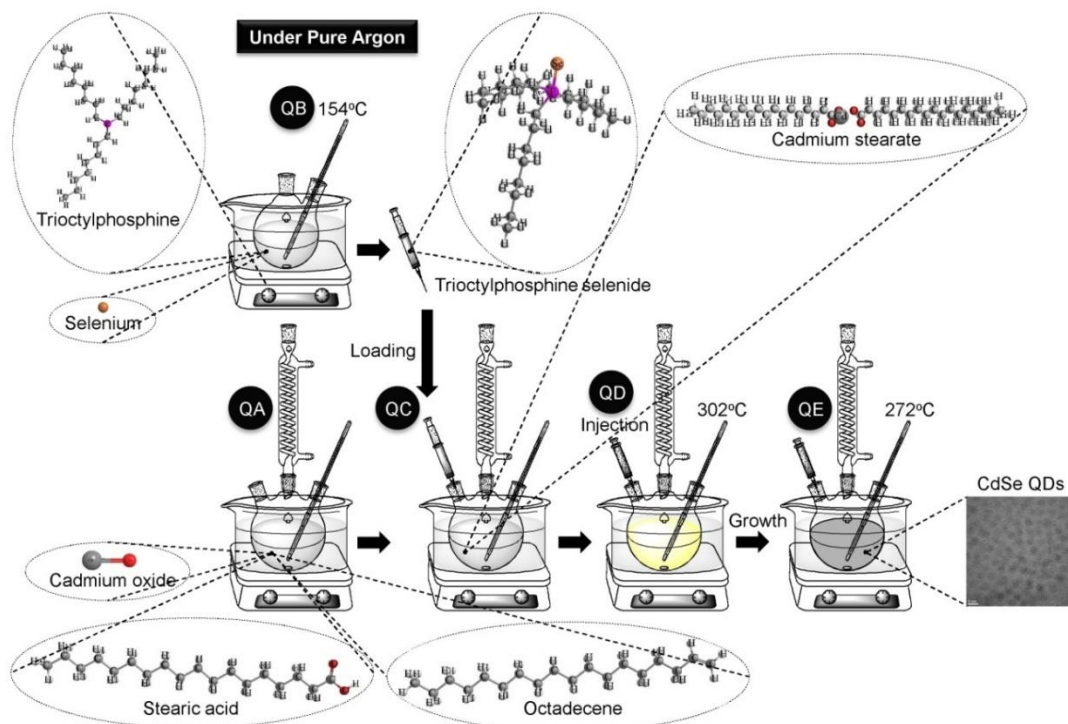


Figure 1. Synthesis of stearic acid coated CdSe quantum dots. The synthesis steps are labeled with QA, QB, QC, QD and QE, respectively.



Figure 2. The photograph of sample s12 in a glass vial under fluorescent lamp light.

2.3. Optical Characterization

The compositional, morphological and optical properties of synthesized CdSe quantum dots were investigated with

EDX, OA, PL, FTIR and TEM. The OA measurement was made using a homemade setup consisting of a tungsten halogen lamp powered with a constant current-voltage source, two optical lenses to focus light onto the sample and to collect and refocus light from the sample into the entrance slit of the Cornerstone™ 130 1/8m monochromator equipped with a silicon detector and a multifunction optical power meter.

The optical absorption spectra were recorded in the visible wavelength range from 500 nm to 700 nm. The photograph of the OA measurement setup is given in Figure 3. The PL of the samples was measured with Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer between 475-675 nm.

The surface ligands of CdSe quantum dots were determined via FTIR spectrum recorded in the range of 650-4000 cm^{-1} . Their morphology was examined using a JEOL JEM-2100F high resolution TEM with 4.2 MP Orius™ CCD camera, which is operated at 200 kV. ImageJ which is an open source image-processing program was used to precisely determine size distribution of the quantum dots observed in TEM images.

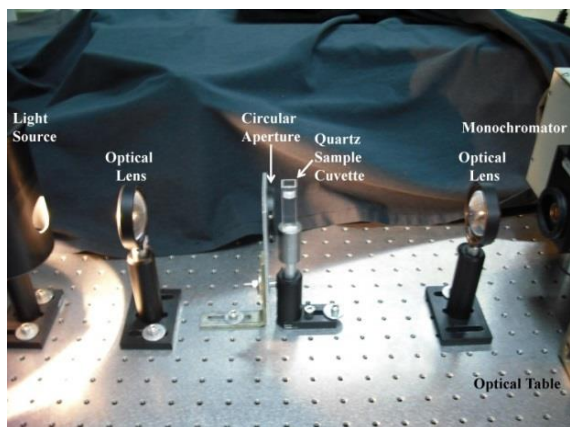


Figure 3. Homemade ultraviolet-visible (UV-Vis) OA setup constructed on an optical table.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 4, the optical density of the samples is shown. The absorption peak of s12 appears at 566.5 nm. This peak is often called as first exciton peak [16]. The optical density of the peak decreases and one peak and one shoulder are seen in the spectrum of s20. The peak is at 567.1 nm and the shoulder is at 597.2 nm. However, the first exciton peak and a lower wavelength shoulder are occurred at 553.5 nm and 522 nm for s190, respectively. Then, this structure moves to longer wavelengths and finally turns into a shoulder at 584 nm. As a result, the first exciton peak shifts from 553.5 nm to 584 nm due to the quantum confinement effect [16, 17].

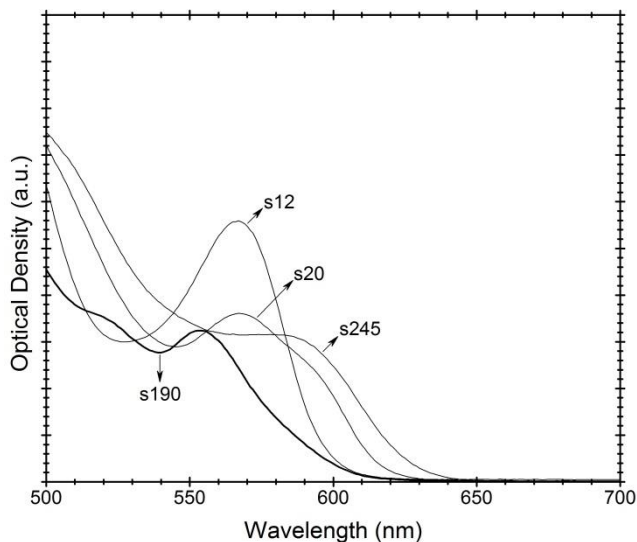


Figure 4. OA spectra of the samples. 12 min, 20 min, 190 min and 245 min samples are shown with the labels s12, s20, s190 and s245, respectively.

The PL spectra of the samples are shown in Figure 5. The

PL peaks (shown with solid curves) are curve fitted by using Gaussian curves (shown with dashed curves). According to the dashed curves, the PL peak of s12 positioned at 576.4 nm is separated into one peak and one shoulder structure for s20 and then this structure turns into one peak at 571.2 nm for s190. Two peaks are seen for s245 again. In other words, single size distribution is seen for s12 and s190 while there is a double size distribution for s20 and s245.

The PL intensity diminishes with the growth time. The increment of reaction time causes departure of the ligand from the surface of the quantum dots and it weakens the PL intensity because of deterioration in the surface passivation [18]. However, there is no a considerable shift in the PL peak position. In Figure 6, OA (shown with filled squares) and PL (shown with open circles) peak positions are plotted against the growth time. The curve fitting parameters obtained for the samples are summarized in Table 1.

The colloidal quantum dots whose size dispersion is smaller than 10% are called as monodisperse [19]. The full width at half maximum (FWHM) of photoluminescence of the monodisperse CdSe quantum dots is smaller than 45 nm and they are accepted as pure color emitters [20, 21]. As seen in Table 1, the FWHM of the sample s12 is slightly greater than 45 nm. In addition, its calculated size dispersity from image analysis is ~46% (1.20 nm/2.63 nm) and it shows that the sample is not monodisperse.

Therefore, it can be stated that the prolonged nucleation time induces considerably polydispersity in the sample. When small weights of these CdSe quantum dots are used in making of organic solar cell devices, the power conversion efficiency of the device increases due to high crystallinity and polydispersity of the quantum dots [22].

The nonresonant Stokes shift of CdSe quantum dots at room temperature is also given in Table 1. The nonresonant Stokes shift is the energy difference between the first excitonic absorption peak and its photoluminescence peak. The internal crystal field and electron-hole exchange energy of CdSe quantum dots create this shift [23, 24].

Kuno et al. reported that the nonresonant Stokes shift at room temperature for surface modified CdSe nanocrystals between 2-4 nm in diameter could take value from ~25 meV to ~115 meV [25]. Similar results were also reported by other groups [26, 27].

The Stokes shifts calculated in Table 1 are consistent with those in the literature. The photograph of sample s12 under 366 nm UV light is given in Figure 7. The strong PL emission of CdSe quantum dots can be seen with naked eye.

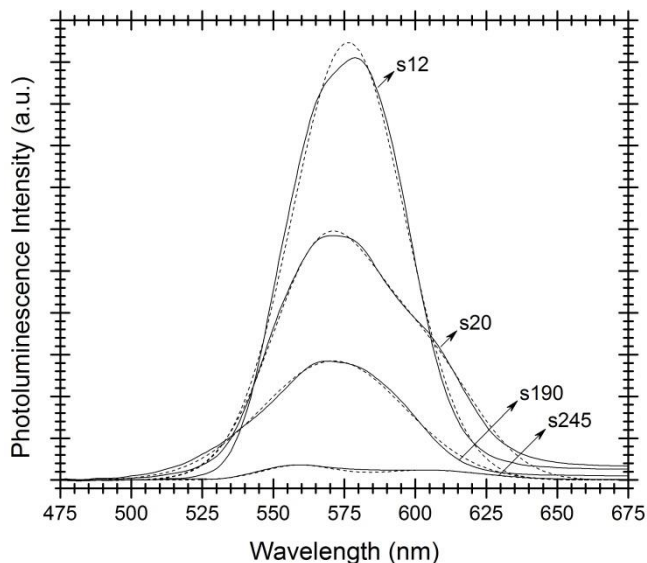


Figure 5. PL spectra of the samples. Solid curves (—) show experimental PL values for the samples. Their curve fittings are shown with dashed curves (---).

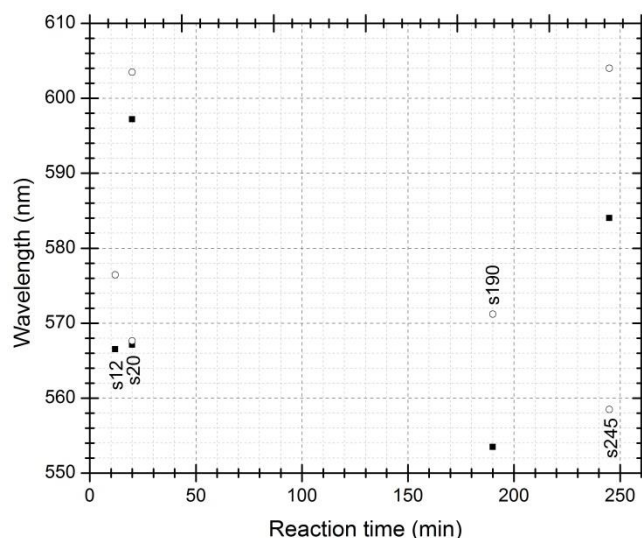


Figure 6. OA and PL peak positions of the samples against the reaction time. OA and PL peak wavelengths are shown with filled squares (■) and open circles (○), respectively.

Table 1. The physical parameters obtained via curve fitting of OA and PL peaks of the samples by using Gaussian function(s).

Sample	Optical Absorption (First Exciton Peak)		Photoluminescence		Stokes Shift	
	Gaussian curve(s)*	FWHM** (nm)	Gaussian curve(s)*	FWHM** (nm)	(nm)	(meV)
s12	a ₀ =0.558 a ₁ =566.500 a ₂ =15.050	35.440	a ₀ =523.360 a ₁ =576.439 a ₂ =19.790	46.602	9.939	-38
s20	a ₀ =0.360 a ₁ =567.100 a ₂ =19.720	46.437	a ₀ =273.314 a ₁ =567.624 a ₂ =18.474	43.504	0.524	-2
	a ₀ =0.098 a ₁ =597.200 a ₂ =9.600	22.606	a ₀ =136.014 a ₁ =603.466 a ₂ =18.474	43.504	6.266	-22
s190	a ₀ =0.324 a ₁ =553.460 a ₂ =16.840	39.655	a ₀ =142.500 a ₁ =571.187 a ₂ =25.105	59.117	17.727	-70
s245	a ₀ =0.312 a ₁ =584.000 a ₂ =21.120	49.734	a ₀ =17.075 a ₁ =558.500 a ₂ =12.543	29.537	-25.500	97
			a ₀ =11.885 a ₁ =604.000 a ₂ =19.970	47.026	20.000	-70

*Total Gaussian function is $\sum_{i=1}^{n=1,2} a_{0i} e^{-0.5 \left(\frac{x-a_{1i}}{a_{2i}} \right)^2}$. a₀, a₁ and a₂ are peak intensity, wavelength and standard deviation, respectively.
 **FWHM is full width at half maximum.



Figure 7. The photograph of sample s12 in a glass vial under 366 nm UV light.

The TEM photos of s12 are seen in Figure 8(a, b, c). The quantum dots have nearly spherical-shape in these images. A selected area electron diffraction (SAED) pattern of these quantum dots is given in Figure 8d. The histogram of the

quantum dot diameter obtained from Figure 8a which includes non-overlapping 1766 particles is plotted in Figure 8e. The average quantum dot diameter of s12 is found to be approximately 2.90 nm with regard to this histogram. Gaussian size distribution of the quantum dots is evident in this sample (see red Gaussian curve in Figure 8e). Therefore, the average quantum dot diameter of s12 is given as 2.63 ± 1.20 nm by using this Gaussian size distribution. The EDX analysis of s12 indicates elemental cadmium (Cd) and selenium (Se) from the quantum dots in Figure 8(f, g). The other elements determined in the spectrum (carbon (C), oxygen (O), silicon (Si) and phosphor (P)) are owing to either ligands of the quantum dots or impurities in raw precursors. However, Copper (Cu) peaks are largely due to the used TEM grid supporting the sample. The FTIR spectrum of sample s190 is shown with that of stearic acid in Figure 9. As seen in the figure, the symmetric and asymmetric stretching vibrations of CH_2 groups of stearic acid are around 2848 cm^{-1} and 2914 cm^{-1} , respectively [28]. These vibration modes are also observed in the spectrum of s190, which means that CdSe quantum dots are coated with stearic acid.

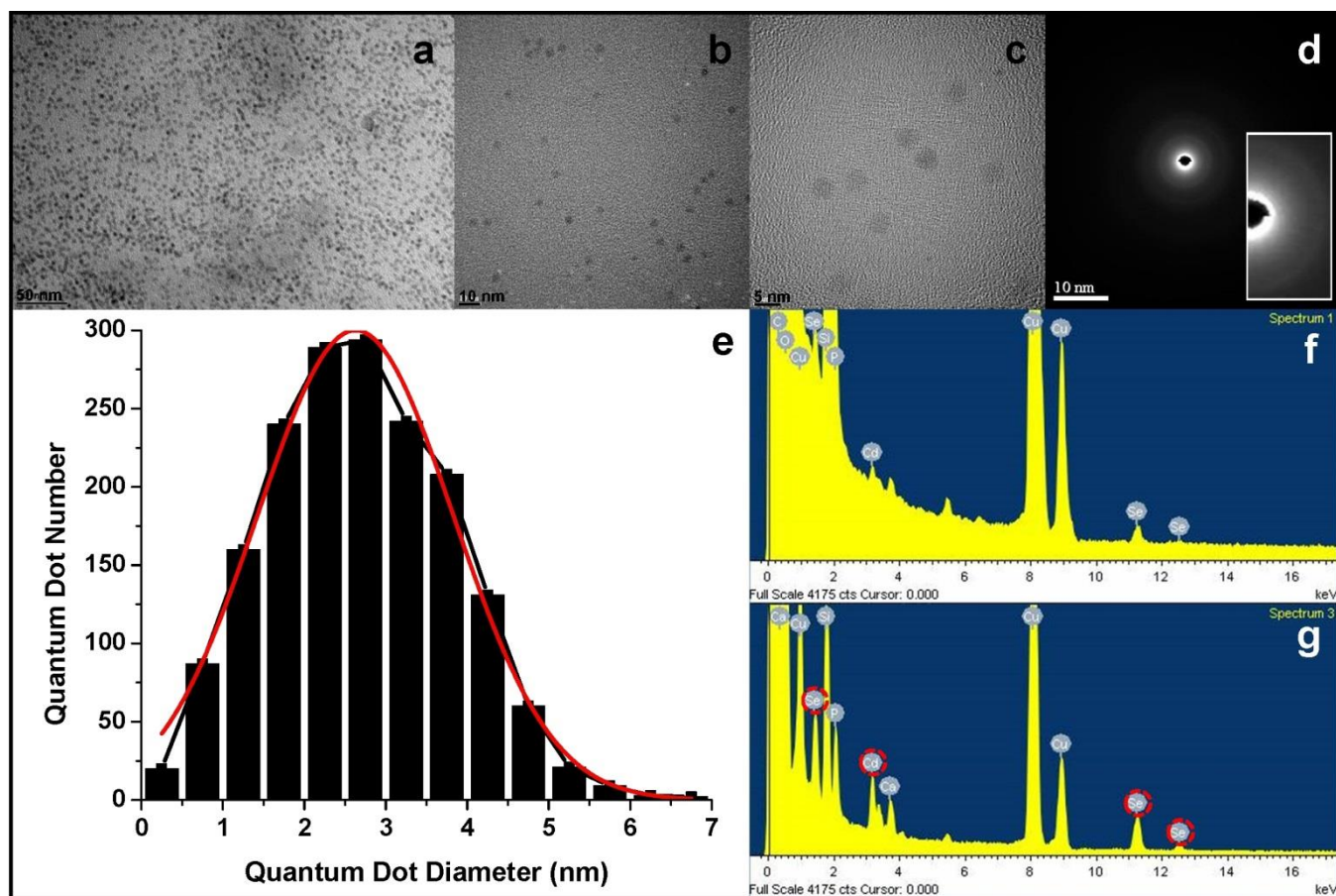


Figure 8. TEM images (a, b, c), SAED pattern (d), size distribution (e) and EDX spectra of sample s12 (f, g).

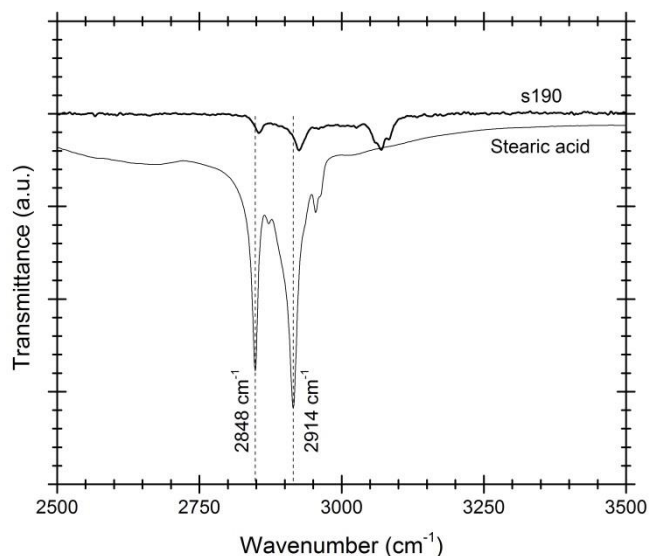


Figure 9. FTIR spectra of sample s190 and stearic acid sample.

4. CONCLUSION

Colloidal CdSe quantum dots are synthesized in a non-coordinating solvent octadecene by using hot-injection method. The spherical shape of CdSe quantum dots is observed under TEM and their average diameter and standard deviation are found to be 2.63 ± 1.20 nm. Cd and Se elements constituting the structure of these quantum dots are determined by the EDX analysis. Stearic acid molecules coating CdSe quantum dots are observed in their FTIR spectrum. The PL emission band which corresponds to electron-hole recombination is observed around 576 nm. The synthesis procedure given in this paper can be easily modified to produce CdSe quantum dots having different size, distribution and shape, which is important for the display industry. In other study, the crystal structure of CdSe quantum dots is going to be revealed by X-ray powder diffraction.

ACKNOWLEDGMENT

This research has been financially supported by Toros University Research Fund under the contract no: 2015-01-01-01-BAP-MUHF. I am thankful to Photonics Laboratory in Yildiz Technical University for optical absorption measurements, Organic Electronics Laboratory in Yildiz Technical University for Fourier transform infrared measurements, Molecular Spectroscopy Laboratory in Istanbul Technical University for photoluminescence measurements and Materials Research Laboratory in Muğla Sıtkı Koçman University for transmission electron microscopy.

REFERENCES

[1]. P. Guyot-Sionnest, "Colloidal quantum dots", *C. R. Physique*, vol. 9, pp. 777–787, 2008.

[2]. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 8706–8715, 1993.

[3]. V. Wood and V. Bulović, "Colloidal quantum dot light-emitting devices", *Nano Rev.*, vol. 1, pp. 1-7, 2010.

[4]. A. Franceschetti, H. Fu, L. W. Wang and A. Zunger, "Many-body pseudopotential theory of excitons in InP and CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 1819-1829, 1999.

[5]. T. Erdem and H. V. Demir, "Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays", *Nanophotonics*, vol. 2, pp. 57–81, 2013.

[6]. K. T. Shimizu, M. Böhmer, D. Estrada, S. Gangwal, S. Grabowski, H. Bechtel, E. Kang, K. J. Vampola, D. Chamberlin, O. B. Shchekin and J. Bhardwaj, "Toward commercial realization of quantum dot based white light-emitting diodes for general illumination", *Photonics Research*, vol. 5, pp. A1-A6, 2017.

[7]. G. G. Yordanov, H. Yoshimura and C. D. Dushkin, "Fine control of the growth and optical properties of CdSe quantum dots by varying the amount of stearic acid in a liquid paraffin matrix", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 322, pp. 177–182, 2008.

[8]. G. G. Yordanov, C. D. Dushkin, G. D. Gicheva, B. H. Bochev and E. Adachi, "Synthesis of high-quality semiconductor nanoparticles in a composite hot-matrix", *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, pp. 229–232, 2005.

[9]. Q. Dai, D. Li, S. Jiang, H. Chen, Y. Wang, S. Kan, B. Liu, Q. Cui and G. Zou, "Synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals directly open to air: Monomer reactivity tuned by the selenium ligand", *J. Cryst. Growth*, vol. 292, pp. 14–18, 2006.

[10]. S. M. Farkhani and A. Valizadeh, "Review: three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots", *IET Nanobiotechnology*, vol. 8, pp. 59–76, 2014.

[11]. M. Z. Hu and T. Zhu, "Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, pp. 1-15, 2015.

[12]. L. Qu, W. W. Yu and X. Peng, "In Situ Observation of the Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals", *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 465-469, 2004.

[13]. C. de M. Donegá, P. Liljeroth and D. Vanmaekelbergh, "Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals", *Small*, vol. 1, pp. 1152-1162, 2005.

[14]. S. Mahajan, M. Rani, R. B. Dubey and J. Mahajan, "Synthesis of CdSe crystal using hot injection method", *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, vol. 2, pp. 518-521, 2013.


[15]. H. Q. Nguyen, "Synthesis and optical properties of CdSe nanocrystals and CdSe/ZnS core/shell nanostructures in non-coordinating solvents", *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, pp. 1-4, 2010.

[16]. A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi and Y. Tachibana, "Origin of surface trap states in CdS quantum dots: Relationship between size dependent photoluminescence


- and sulfur vacancy trap states”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 2850-2858, 2015.
- [17]. M. H. Yükselici, “Growth kinetics of CdSe nanoparticles in glass”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, pp. 1153–1162, 2002.
- [18]. L.-Y. Chen, H.-L. Chou, C.-H. Chen and C.-H. Tseng, “Surface Modification of CdSe and CdS Quantum Dots- Experimental and Density Function Theory Investigation” in *Nanocrystals – Synthesis, Characterization and Applications*, S. Neralla, Rijeka: InTechOpen, 2012, pp. 149-168.
- [19]. J. Yang, T. Ling, W.-T. Wu, H. Liu, M.-R. Gao, C. Ling, L. Li and X.-W. Du, “A top-down strategy towards monodisperse colloidal lead sulphide quantum dots”, *Nature Communications*, vol. 4, pp. 1-6, 2013.
- [20]. H. Rong, Y. Xiaogang, T. Hongye, G. Feng, C. Daxiang and G. Hongchen, “Synthesis and characterization of monodisperse CdSe quantum dots in different organic solvents”, *Front. Chem. China*, vol. 4, pp. 378–383, 2006.
- [21]. D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, “Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture”, *Nano Lett.*, vol. 1, pp. 207-211, 2001.
- [22]. F. Ongul, S. A. Yuksel, C. Allahverdi, S. Bozar, M. Kazici and S. Gunes, “Influences of CdSe NCs on the photovoltaic parameters of BHJ organic solar cells”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 194, pp. 50–56, 2018.
- [23]. Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris and M. Bawendi, “Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states”, *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 4843-4856, 1996.
- [24]. I. I. Dobinda, “Photoluminescence excitation spectroscopy of CdSe/ZnS quantum dots”, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, vol.6, pp. 381-387, 2007.
- [25]. M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec and M. G. Bawendi, “The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: probing the luminescing state”, *J. Chem. Phys.*, vol. 106, pp. 9869-9882, 1997.
- [26]. E. Valcheva, G. Yordanov, H. Yoshimura, T. Ivanov and K. Kirilov, “Low temperature studies of the photoluminescence from colloidal CdSe nanocrystals prepared by the hot injection method in liquid paraffin”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 461, pp. 158–166, 2014.
- [27]. M. D. Garrett, A. D. Dukes III, J. R. McBride, N. J. Smith, S. J. Pennycook and S. J. Rosenthal, “Band edge recombination in CdSe, CdS and CdS_xSe_{1-x} alloy nanocrystals observed by ultrafast fluorescence upconversion: the effect of surface trap states”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 12736–12746, 2008.
- [28]. Z. E. Shoeb, S. M. Hammad and A. A. Yousef, “Oleochemicals I: Studies on the preparation and the structure of lithium soaps”, *Grasas y Aceites*, vol. 50, pp. 426-434, 1999.

Kum Kalıba Dökülen Farklı Alüminyum Alaşımlarının Dökümünde AL₅Ti₁B ve AL₁₀Sr İlavesinin Mikroyapı Özelliklere Etkisinin İncelenmesi

*¹İbrahim Arslan, ²Esmâ Gavgalı, ³Murat Çolak

¹Bayburt Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Bayburt, Türkiye, ibrahimarslan@bayburt.edu.tr, 

²Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bayburt, Türkiye, esmagavgalı@bayburt.edu.tr, 

³Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bayburt, Türkiye, mcolak@bayburt.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 18.05.2018

Kabul Tarihi: 16.11.2018

Öz

Alüminyum alaşımları ağırlıkça hafif olması, yüksek korozyon dayanımı ve alaşımlandırılarak yapı çeliklerinden bile daha fazla mukavemet değerleri kazandırılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte artan ihtiyaç ve kalite beklentileri doğrultusunda çalışmalar yapılması gerekmektedir. Alüminyum dökümlerinde nihai ürün kalitesini artırmaya yönelik Ti-B ile tane inceltme, modifikasyon çalışmaları dökümhaneler arasında oldukça yaygın uygulamalardır. Ancak farklı kimyasal bileşimlere sahip Alüminyum alaşımlarının tane inceltme ve modifikasyon işlemlerine tepkileri değişkenlik göstermektedir. Bu çalışmada Etial standardı 110, 140, 160, 177 alüminyum alaşımlarının ilavesiz olarak, Al₅Ti₁B tane inceltici ilaveli ve Al₁₀Sr modifiye edici ilaveli kum kalıba dökümünde mikroyapı özellikler üzerindeki değişim incelenmiştir. Çalışmada spektrometro ile kimyasal bileşim belirleme, mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlarda tane inceltici ilavesi ile alaşımlarda tane yapısının daha da incelendiği ve kaba dentirik yapısının bozunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca modifiye edicinin etkisinin yapı içerisindeki Ötektik Si içeriğine bağlı olarak olumlu yönde değiştiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: alüminyum döküm, kum kalıba döküm, tane inceltme, modifikasyon.

Investigation of The Effect of Adding AL₅Ti₁B and AL₁₀Sr on Mechanical Properties for Casting Of Different Aluminum Alloys Used in Sand Molding

*¹İbrahim Arslan, ²Esmâ Gavgalı, ³Murat Çolak

¹Bayburt University, Technical Sciences Vocational School, Bayburt, Turkey, ibrahimarslan@bayburt.edu.tr

²Bayburt University, Faculty of Engineering, Bayburt, Turkey, esmagavgalı@bayburt.edu.tr

³Bayburt University, Faculty of Engineering, Bayburt, Turkey, mcolak@bayburt.edu.tr

Abstract

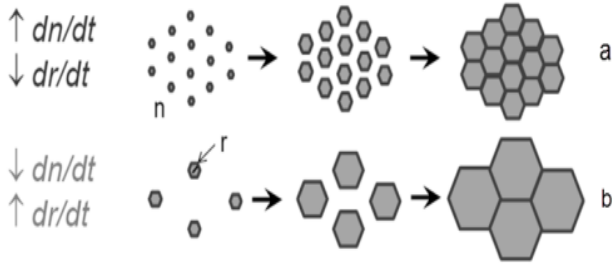
Since they are light in weight, have high corrosion resistance and can be alloyed to give strength values even higher than structural steels, aluminum alloys are used in many sectors. With the developing technology, it is necessary to work in line with the increasing quality expectations. In aluminum castings, modification studies are common practice such as grain refining with Ti-B among foundries to improve the final product quality. However, the reactivity to grain refinement and modification processes in Aluminum alloys with different chemical components varies. In this study, the change in mechanical properties of the Al₅Ti₁B sintered addition and Al₁₀Sr modifying additive sand mold casting was investigated without the addition of the aluminum alloys 110, 140, 160, 177 of the Etial standard. In the study, chemical composition determination by spectrometer, microstructure studies were examined. As a result of the experiments, it was determined that when grain refiner was added, the particle structure was further thinner and the coarse dendritic structure disappeared. It is also clearly seen that the effect of the modifier varies positively depending on the content of the eutectic Si in the structure.

Keywords: aluminum casting, sand casting, grain refinement, modification.

1. GİRİŞ

Alüminyum döküm alaşımları, yüksek mukavemet, korozyon dayanımı, yüksek termal iletkenlik, iyi işlenebilirlik, süneklik ve hafiflik gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı başta otomotiv olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmakta ve kullanımı her geçen gün daha da artmaktadır. Alüminyum alaşımlarına duyulan ilgi ile birlikte kalite beklentileri de artmakta, maliyetlerinin düşmesi beklenmektedir. Bu amaçla alüminyum alaşımlarının mikro yapı ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir [1].

Dökümlerin nihai özelliklerindeki en önemli aşama katılaşma aşamasıdır. Dökümlerin katılaşması çekirdeklenme ile başlayıp büyüme ile devam etmektedir. Bu sebeple nihai döküm iç yapısında ince taneli bir yapı elde etmek için katılaşma esnasında yüksek bir çekirdeklenme hızı ve sonrasında çekirdeklenen tanelerin yavaş büyüme gerektirir. Çekirdeklenme kalıp duvarlarından başlayabileceği gibi alaşıma bilinçli olarak katılan heterojen çekirdeklerle de sağlanabilir [2]. Şekil 1'de yüksek çekirdeklenme ve yavaş soğuma sonucu oluşan tane yapısı ile düşük çekirdeklenme ve hızlı büyüme sonucu oluşan tane yapıları şematik olarak verilerek karşılaştırmaları yapılmıştır.



Şekil 1. a) Yüksek çekirdeklenme ve yavaş büyüme sonucu oluşan ince taneli, b) düşük çekirdeklenme ve hızlı büyüme sonucu oluşan kaba taneli yapı görüntüsü ($\frac{dn}{dt}$ = zamana bağlı olarak değişen çekirdek çapı değişimi) [3]

Alüminyumda tane inceltme uygulamaları, sıvı metale bir miktar titanyum ve bor ilavesi ile gerçekleştirilir. Böylece döküm tane yapısında önemli ölçüde küçülme sağlanarak, alaşımların dökülebilirliği, mukavemeti, sızdırmazlık ve döküm kalitesi artırılabilir [3-7]. Tane inceltici olarak kabul gören titanyum (Ti) ve bor (B) elementleri az miktarlarda bile alüminyuma ilave edildiğinde hızlı bir şekilde ve önemli derecede tane inceltme etkisi göstermektedir [4-9].

Tane inceltme özellikle, ikinci faz partiküllerinin dağılımını değiştirdiğinden döküm parçalarının mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Tane inceltme sayesinde ince ve eş eksenli tanelerden oluşan, homojen bir döküm yapısı elde edilir. Tane inceltilmemiş yapıda uzun kanat şeklinde alüminyum tanelerinin oluştuğu görülmektedir. Sıvı

metalde bulunan veya katılaşma sırasında oluşan gevrek intermetalik bileşikler ve porozite bu iri tanelerin aralarına dizilerek bu tanelere dik gelen uzama kabiliyetini zayıflatacaktır. Diğer yandan küçük, düzenli ve eş eksenli bir tane yapısına sahip olan tane inceltilmiş bir alaşımda mekanik özellikler daha izotropiktir ve alaşım daha mukavemettir [10-13]. Dökümhane pratikleri arasında tane inceltme işleminin yanı sıra ve modifikasyon çalışmaları da yaygınca uygulama alanı bulmaktadır.

Al-Si alaşımlarına çeşitli alkali metallerin (Na, Sr, K vb.) ilavesi ile yapı içerisindeki ötektik silisyum tanelerinin boyut ve dağılımlarının değişmesine modifikasyon denir. Modifikasyon işlemi element ilavesi ile olabileceği gibi, hızlı katılaşma, katılaşma esnasında uygulanan vibrasyon, yüksek basınç etkisiyle ve ısı işlem ile küreleştirme sonucu da olabilmektedir. Döküm yapısının modifiye edilmesi ötektik Si yapısının lamelli yapıdan fiberimsi yapıya dönüşmüş olmasıdır [14-17].

Modifiye işlemi için en pratik ve yaygın uygulama, element ilavesi ile modifikasyon işlemidir ve en etkili modifikasyon Na, Sr ve Sb ile yapılabilmektedir [14,16]. Na ve Sr başlangıç etkileri çok iyidir, ancak sodyumun oksidasyon ve buhar basıncı kayıplarından dolayı etkileri geçicidir. Ayrıca stronsiyumla modifiye edilen alaşımların yüzde uzama değeri ve dökülebilirlikleri sodyum ile modifiye edilen alaşımlardan daha yüksektir [16]. Yapılan bir çalışmada; Sr ilavesinin sadece Si kristallerinin ötektik dönüşüme etkileri dışında α -Al dentritlerinin yapısını da olumlu yönde değiştirdiği ve artan soğuma hızlarında etkinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir [18]. Stronsiyum ilavesi genelde %10 Sr içeren Al10Sr mastır alaşımları şeklinde sıvı alüminyuma katılmaktadır.

Al-Si yapılarında kaba şekilde bulunan ve kırılmayı kolaylaştıran silisyum plakaları, modifiye işlemi ile birlikte daha ince taneli ve yuvarlak hale gelir. Bu durum, alaşımların mekanik özelliklerini, özellikle kopma uzamasını geliştirmektedir [14,19]. Örnek olarak T6 ısı işlemi uygulanmış A356 alüminyum alaşımı, 179MPa akma dayanımı, 226 MPa çekme dayanımı ve %4,8 uzamaya sahip iken, Sr ile modifikasyon sonucu alaşıma ait akma dayanımı 207 MPa, çekme dayanımı 297 MPa ve uzaması da % 8 değerine ulaşmıştır [15].

Bu çalışmada silindirik şekilde hazırlanan kum kalıp içerisinde Etial standardı 110, 140, 160, 177 alüminyum alaşımlarının dökümü gerçekleştirilmiştir. Dökümlerde alaşımlar ilavesiz olarak, Al5Ti1B tane inceltici ilaveli ve Al10Sr Modifiye edici ilaveli olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Döküm sonrası farklı alaşımların tane inceltici ve modifiye edicinin etkisi ile mekanik ve mikroyapı özellikleri üzerindeki değişim incelenmiştir. Çalışmada spektrometre ile kimyasal bileşim belirleme, mikro yapı incelemeleri, çekme dayanımı testleri yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Alaşım Seçimi ve Deney Tasarımı

Deneylerde kullanılacak alaşım seçimi yapılırken kimyasal bileşim esas alınmıştır. Kimyasal bileşimlerdeki farklılıklar katılaşmayı doğrudan etkilediğinden çalışmalarda döküm sektöründe yaygın kullanılan tüm alüminyum döküm alaşımları hakkında bilgi sahibi olunabilmesi için gerekli ve yeterli alaşım seçimi yapılmaya çalışılmıştır. Böylelikle yapılan çalışmalar sonucunda genel olarak Alüminyum alaşımları hakkında fikir sahibi olunması amaçlanmıştır. Deneylerde kullanılması planlanan Alüminyum döküm alaşımları ve kimyasal bileşim içerikleri Tablo 1'de verilmiştir.

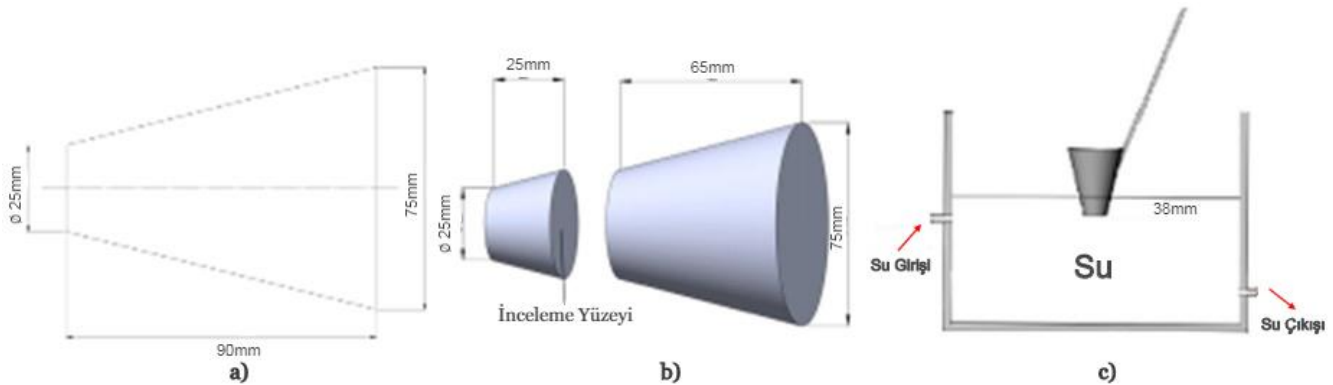
Tablo 1. Deneylerde kullanılan alaşımların Etinorm standardına göre kimyasal bileşimleri (% A.ğ.) [20]

Alaşım	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sn
Etial 110	0,70	4,00 - 6,00	2,00 - 4,00	0,20- 0,60	0,15	0,20	0,20	0,05
Etial 140	0,60	11,50 - 13,50	0,10	0,40	0,10	0,10	0,15	0,05
Etial 160	1,00	7,50 - 9,00	3,00 - 4,00	0,50	0,30	1,00	0,20	0,10
Etial 177	0,20	6,60 - 7,40	0,02	0,03	0,30 - 0,45	0,04	0,08 - 0,14	0,05

Döküm deney parametreleri, Tablo 2.de verilmiştir. Dökümhane uygulamalarında tane inceltici katılmaksızın modifiye edici ilavesinin kullanımı çok yaygın olmadığından deney şartları buna uygun olarak belirlenmiştir. Tablo 3.de yapılan dökümler 3'er adet yapılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Tablo 2. Deney parametreleri

Alaşım Çeşidi				Mastır Alaşımı İlavesi İşlemleri
Etial 110	Etial 140	Etial 160	Etial 177	İlave yok
				AlTiB ilaveli
				AlTiB ve AlSr ilaveli



Şekil 2. a) ALCAN tane inceltme test numunesi ölçüleri, b) İnceleme yüzeyi, c) Soğutma düzeneği [11]

Tablo 3. Deney parametrelerine uygun yapılması gereken döküm deneyleri

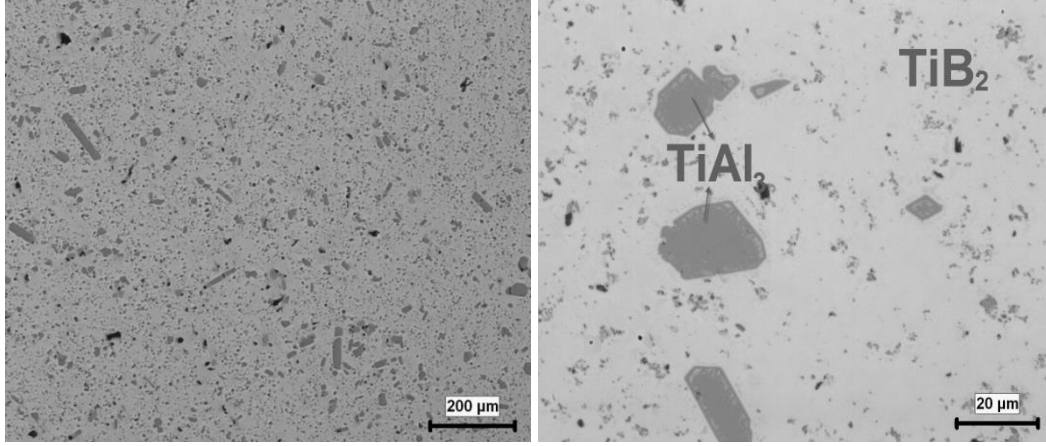
	Alaşım Çeşidi	Tane İlavesi	İnceltici	Modifiye İlavesi	Edici
1	Etial 110	İlave yok		İlave yok	
2	Etial 110	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		İlave yok	
3	Etial 110	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		% 0,1 Sr ilaveli (AlSr)	
4	Etial 140	İlave yok		İlave yok	
5	Etial 140	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		İlave yok	
6	Etial 140	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		% 0,1 Sr ilaveli (AlSr)	
7	Etial 160	İlave yok		İlave yok	
8	Etial 160	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		İlave yok	
9	Etial 160	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		% 0,1 Sr ilaveli (AlSr)	
10	Etial 177	İlave yok		İlave yok	
11	Etial 177	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		İlave yok	
12	Etial 177	% 0,2 Ti ilaveli (AlTiB)		% 0,1 Sr ilaveli (AlSr)	

2.2. Tane İnceltme Testlerinin Yapılması

Dökümlerde tane inceltme işleminin kontrolü ve prosesin uygunluğunun tespit edilebilmesi için ALCAN [21] standart tane inceltme testleri yapılmıştır. Böylece kullanılan tane inceltici mastır alaşımı, ilave miktarı ve bekletme süresinin uygunluğu test edilmiştir. Bunun için ilk olarak tane inceltici ilavesiz alaşımda tane boyutunu belirlemek için Şekil 2'de ölçüleri verilen konik çelik pota içerisine 700 °C'de döküm yapılmıştır. Döküm yapılan kalıp Şekil 2.b'de şematik görünümü verilen sabit su yüksekliğinde soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde tane inceltici ilavesiz döküm numunesi elde edilmiştir.

Tane inceltici olarak %5 Ti ve %1 B içeren Al5Ti1B mastır alaşımı kullanılmıştır. Tane inceltici olarak kullanılan Al5Ti1B mastır alaşımı içerisinde Ti ve B esaslı partikülleri içermekte ve bunların mikroyapıdaki boyut ve dağılımları

tane inceltme etkisi açısından önem taşımaktadır. Bu sebeple mastır alaşımının mikro yapısı incelenmiştir. Şekil 3'de 50X ve 500X büyütmelerde çekilen Al5Ti1B alaşımı mikro yapı resimleri verilmiştir.

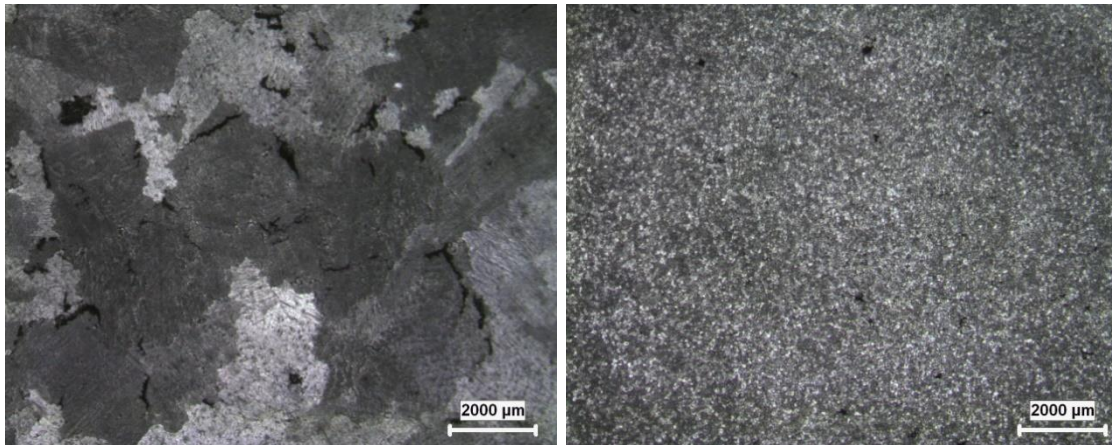


Şekil 3. Al5Ti1B mastır alaşımı mikro yapı resimleri

Şekil 3'de görüldüğü gibi yapı içerisinde TiB_2 ve $TiAl_3$ oldukları literatürde rapor edilen partiküller [5, 22] homojen bir şekilde dağılım sergilemektedir. TiB_2 partiküllerinin boyutu $1 \mu m$ civarında iken, $TiAl_3$ partiküllerinin ortalama boyları $20 \mu m$ seviyelerindedir. Bu partiküllerin yapı içerisinde kümeleşmeden homojen bir şekilde dağılım sergilemesi, boyutları etkili bir tane inceltme ve döküm yüzey kalitesini geliştirmek için önemlidir.

Ergiyik alaşıma ağırlıkça %0,2 Ti etki edecek şekilde Al5Ti1B tane inceltici mastır alaşımı ilave edilerek sıcaklığı $720 \text{ }^\circ\text{C}$ olan sıvı metalin içerisine sıvı metal miktarına uygun

tartılan Al5Ti1B mastır alaşımının daldırılması şeklinde yapılmıştır. Tane inceltici ilavesini takiben literatürde en etkili süre olduğu tespit edilen 15-25 dakika sonrasında koni kalıba döküm yapılmıştır [23]. Tane inceltme deney kalıbı Şekil 3.c'de görüldüğü gibi soğutularak numune elde edilmiştir. İncelenmek üzere kesilen numuneler metalografik olarak zımparalama ve parlatma işlemleri sonrası dağlama Paulton çözeltisi (%60 HCl, %30 HNO₃, %5HF, %5H₂O) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'de tane inceltici ilavesiz ve tane inceltici ilavesinden 20 dakika sonra dökülen alüminyum alaşımı makro yapı görüntüleri mevcuttur.



Şekil 4. a) İlavesiz, b) Al5Ti1B mastır alaşımı ilave edilmiş alüminyum alaşımının ALCAN testi ile elde edilen makro yapıları

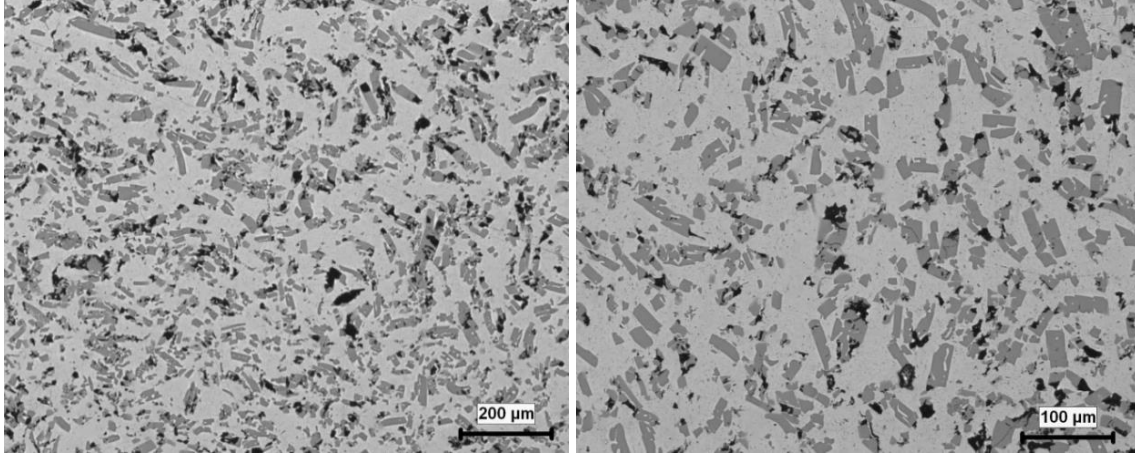
Şekil 4'de görüldüğü gibi tane inceltici ilave etmeden yapılan koni dökümünde oluşan taneler iri ve uzunlamasına büyüme gösterirken, tane inceltici ilavesi ile yapılan dökümlerde Al5Ti1B alaşımı etkisini göstererek tane

boyutlarının küçüldüğü ve tanelerin eş eksenli biçimde ortaya çıktığı gözlenmektedir. Tane inceltme deneylerinde yeterli bir tane inceltme görülmesi bu çalışmada kullanılan mastır alaşımının etkili olduğunu göstermiştir.

2.3. Al-Si Alaşımlarında Ötektik Silisyumun Modifikasyonu

Döküm deneylerinde modifiye işleminin uygunluğunun tespit edilebilmesi için test dökümleri yapılmıştır. Modifiye edici olarak ağırlıkça %10 Sr içeren Al10Sr master alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan alaşımın içyapısı ve yapı

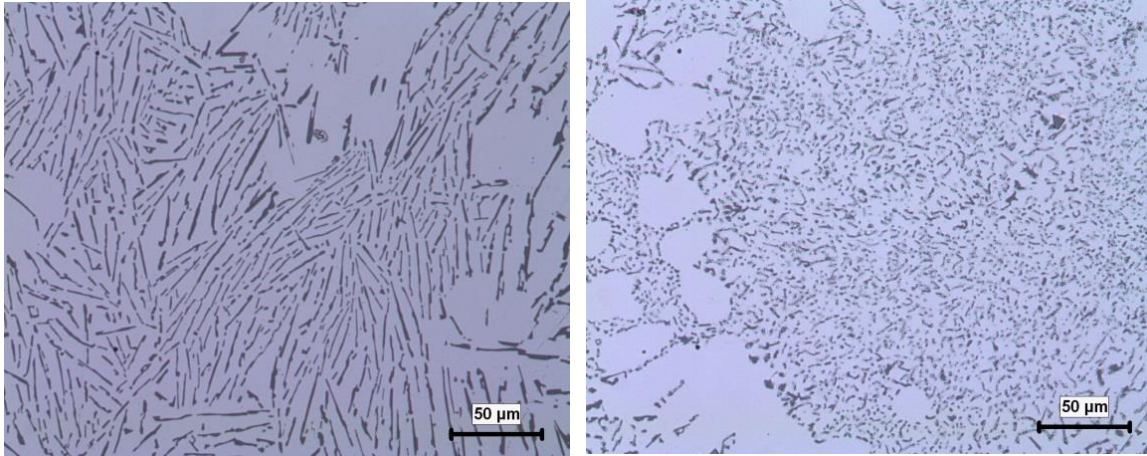
içerisindeki partiküllerin boyutları proses kontrolü açısından önemli olduğundan, alınan numune üzerinden incelemeler yapılmıştır. Şekil 5'te Al10Sr master alaşımının mikroyapı resimleri verilmiştir. Al10Sr mikroyapısı içerisindeki partiküllerin kümelenme olmadan homojen bir şekilde dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5. Al10Sr master alaşımı mikroyapı resmi

Modifiye işleminin etkinliğinin kontrolü için ilk olarak modifiye edici ilavesiz olarak sonrasında %0,1 Sr etki edecek şekilde Al10Sr master alaşımı ilave edilmiştir. İlaveden sonra alaşımın tam olarak ergimesi için yaklaşık 10 dakika beklendikten sonra dökümler yapılmıştır. İlavesiz ve

Al10Sr ilaveli olarak yapılan döküm numuneler metalografik hazırlık ve dağlama işlemi sonrası mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Şekil 6'da modifiye edici ilavesiz ve Al10Sr ilaveli ötektik Etial 140 alaşımı dökümlerinden elde edilen numunelerin mikro yapısı görülmektedir.



Şekil 6. a) Modifiye edici ilave edilmemiş, b) Al10Sr ilave edilmiş Etial 140 alaşımı mikroyapı görüntüleri

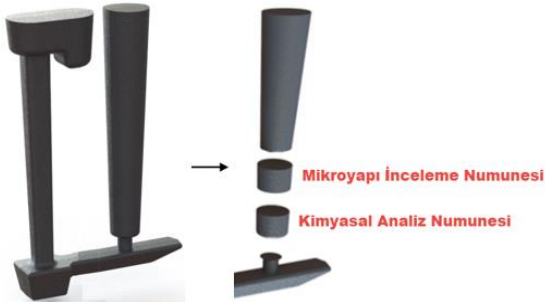
Modifiye işlemi öncesi yapı içerisindeki ötektik silisyum kristallerinin Sr etkisiyle lamelli yapıdan fiberimsi yapıya dönüştükleri tespit edilmiştir.

Modifiye deneylerinde Şekil 6'da görüldüğü ötektik Si kristallerinin lamelli yapıdan fiberimsi yapıya geçtiğinden deneylerde kullanılan master alaşımının etkin bir modifikasyon sağladığı tespit edilmiştir.

2.4. Kalıpların Hazırlanması ve Döküm Çalışmaları

Kum kalıba döküm yönteminde kalıp hazırlanması için model plakası imal edilmiştir. Model plakası çift taraflı olarak açma derece içerisinde kalıplanabilecek şekilde derece içerisinde hazırlanmıştır. Şekil 7'de model plakası görüntüsü ve inceleme için numune alına bölgeler gösterilmiştir. Ergitme işlemleri 10 kW gücünde, 8 kg.

alüminyum ergitme kapasitesine sahip çan tipi bir elektrik direnç ocağı ve SiC pota kullanımı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. Kalıplama tasarımı ve incelenmek üzere numune alınan bölgeler görüntüsü

2.5. Dökümlerin İncelenmesi

Deneylerde alaşımın belirtilen standarda uygunluğunun kontrolü ve katılan alaşım element içeriklerinin uygunluğunun kontrolü için dökümlerden Şekil 7'de belirtilen yerlerden alınan numunelerden spektrometre cihazı ile kimyasal analiz testi yapılmıştır. Ayrıca dökümlerden mikroyapı ve çekme testi için numuneler alınmıştır.

Deneylerde kullanılan alaşım farklarının, döküm yöntemlerinin, alaşım ilavelerinin dökümlerin içyapı üzerinde etkilerinin incelenmesi için alınan numuneler 180-400-800-1200-2500 gritlik zımpara ile kaba ve ince

zımparalamanın ardından sırasıyla 3µm, 1µm alümina süspansiyonu ile parlatılmış ve nihai olarak 0,05 µm' lik colloidal silika ile parlatılmıştır. Parlatma sonrası numuneler Keller çözeltisi[24] (95 ml saf su, 2,5 ml HNO₃, 1,5 ml HCl, 1,0 ml HF) ile dağlanarak mikroyapı incelemelerine tabi tutulmuştur.

Dağlama sonrası numuneler optik mikroskop incelemelerinde kullanılmıştır. Optik mikroskop incelemeleri, Nikon Eclipse L 150 A tip mikroskobunda yapılmıştır. Fotoğraf çekimleri bu mikroskoba bağlı çalışan bir Clemex dijital kamera ile alınan görüntüler üzerinden Clemex Vision Lite görüntü analiz yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Kimyasal Bileşim Uygunluğunun Kontrolü

Döküm deneylerinde kullanılan alaşımlar ve katılan ilave mastır alaşım seviyelerinin uygunluğunun kontrolü için alınan numunelere ait kimyasal bileşim analiz sonuçları Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4.deki kimyasal bileşim değerleri incelendiğinde alaşımların standart bileşim aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Tane inceltici ve modifiye edici ilaveli deneylerde Ti ve Sr hedef oranlarının külçe alaşımdaki değerlere göre yükseldiği ve uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 4. Kum kalıba döküm deneyleri kimyasal bileşim sonuçları (% Ağ.)

D.No	Alaşım	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	B	Sr	Al
1	E110	5,030	0,363	2,790	0,374	0,012	0,014	0,009	0,001	0,001	Kalan
2	E110-TiB	4,980	0,328	2,710	0,346	0,009	0,015	0,178	0,007	0,001	Kalan
3	E110-TiB+Sr	4,820	0,309	2,640	0,339	0,009	0,015	0,179	0,008	0,181	Kalan
4	E140	11,85	0,371	0,024	0,002	0,004	0,009	0,008	0,001	0,002	Kalan
5	E140-TiB	12,36	0,415	0,009	0,001	0,003	0,009	0,182	0,006	0,001	Kalan
6	E140-TiB+Sr	11,94	0,461	0,008	0,002	0,004	0,011	0,194	0,005	0,166	Kalan
7	E160	8,480	0,248	3,370	0,112	0,198	0,013	0,011	0,001	0,004	Kalan
8	E160-TiB	8,600	0,221	3,130	0,105	0,188	0,015	0,194	0,009	0,003	Kalan
9	E160-TiB+Sr	8,370	0,249	3,460	0,113	0,206	0,016	0,175	0,002	0,192	Kalan
10	E177	7,020	0,171	0,004	0,003	0,377	0,014	0,010	0,002	0,003	Kalan
11	E177-TiB	6,730	0,172	0,003	0,003	0,370	0,016	0,182	0,010	0,004	Kalan
12	E177-TiB+Sr	6,840	0,160	0,004	0,003	0,360	0,016	0,208	0,009	0,205	Kalan

Tane inceltme amacıyla Ti ilavesinin %0,2 oranında katılması hedeflenmişti, yapılan incelemelerde Ti ilavesinde kritik eşik değeri %0,15 Ti miktarı olduğundan bu oranın bütün deneylerde sağlanmış olduğu tespit edilmiştir.

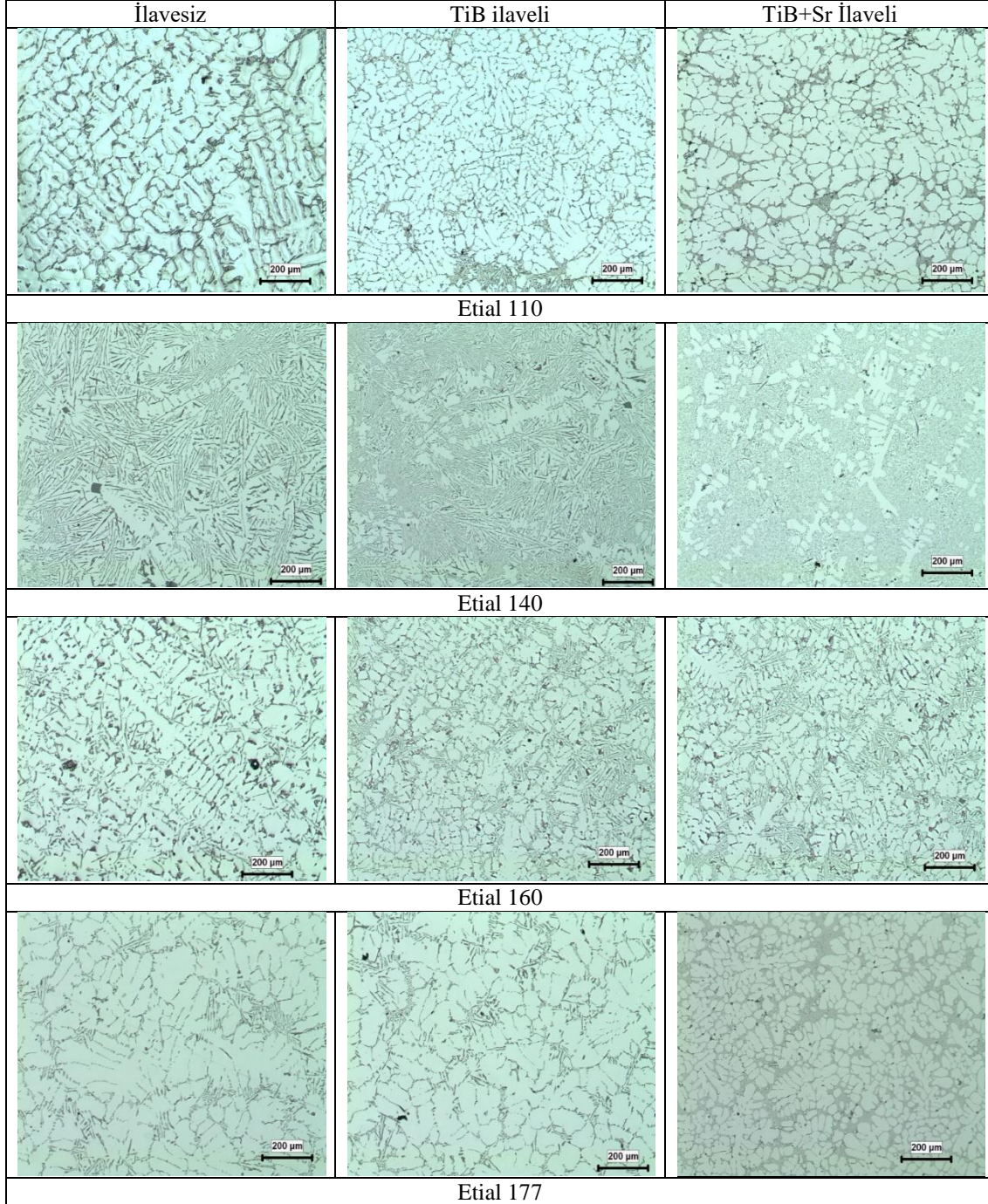
Benzer şekilde ötektik silisyumun modifiye edilmesi amacıyla ilave edilen Al10Sr alaşımı ile alaşımlarda minimum %0,1 Sr hedeflenmişti, deneylerde Sr miktarının beklenen değere yakın çıktığı gözlenmiştir.

3.2. Mikroyapı İnceleme Sonuçları

Döküm numunelerden, farklı alaşım ve alaşım elementi ilavesine bağlı olarak değişen içyapı sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Mikroyapı resimleri 50 X büyütmede çekilmiştir. Şekil 8'de de görüldüğü gibi farklı alaşımlara ait döküm numunelerin içyapıları kimyasal bileşime bağlı olarak çeşitli şekilde katılma sergilemiştir. Bileşiminde Si içeren alaşımlar ötektik öncesi α ve ötektik $\alpha + Si$ yapısı

içermektedir. %12 Si içeriğine sahip olan Etial 140 alaşımında ise ötektik yapı $\alpha + \text{Si}$ şeklindedir. Ayrıca şekilden tane inceltici ilavesi ile döküm yapısında ortaya çıkan dentritik ve kaba yapının kısmen incelendiği anlaşılmaktadır. Numune alındığı yer bakımından katılaşma zamanı çok kısa olduğundan ve yapı arasındaki fark çok bariz bir şekilde ortaya çıkmamıştır. Ayrıca modifiye edici ilavesi ise döküm içyapısında oluşan Si kristallerinin biçim

ve boyutlarında değişikliğe sebep olmuştur. Bu durum özellikle ötektik Etial 140 alaşımının mikro yapı resminde bariz bir şekilde belli olmaktadır. Uzun ve keskin köşeli Si kristalleri Al10Sr alaşım elementi ilavesi ile modifiye olmuş ve yapıda ince ve homojen bir şekilde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum Si içeriği ötektik bileşime yakın olan Etial 177 alaşımlarında da fark edilmektedir.



Şekil 8. Döküm numunelerine ait mikroyapı resimleri

4. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, Etial 110, Etial 140, Etial 160 ve Etial 177 standardı alüminyum döküm alaşımlarının ilavesiz, tane

inceltici ve Modifiye edici ilaveli döküm koşullarında mikroyapı üzerinde değişiklikler incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen genel sonuçları aşağıdaki gibi maddeler halinde sıralamak mümkündür;


- Dökümlerde tane inceltme işleminin etkisinin kontrolü ve uygunluğunun tespit edilebilmesi için ALCAN standart tane inceltme testleri uygulanmıştır. Test sonuçları en iyi tane inceltme etkisinin alaşımlara ağırlıkça % 0,2 Ti ilavesi ve 20 dk. bekletme süresi ile elde edilebildiğini göstermiştir.
- Döküm deneylerinde modifiye edici olarak ağırlıkça %10 Sr içeren Al10Sr mastır alaşımı kullanılmıştır. Ötektik silisyum içeren döküm alaşımlarında en iyi sonucun alaşımlara ağırlıkça % 0,1 Sr ilavesi ile elde edildiği tespit edilmiştir.
- Alüminyum alaşımları kimyasal bileşimlerine bağlı olarak çeşitli şekilde katılaşma sergilemiştir. Bileşiminde Si içeren alaşımlar ötektik öncesi α ve ötektik $\alpha + \text{Si}$ yapısı içerdiği anlaşılmıştır.
- Ötektik (%12 Si içeriğine sahip olan) Etial 140 alaşımının katılaşması sonucu içyapıda ötektik yapı $\alpha + \text{Si}$ şeklinde olduğu gözlenmiştir.
- Alaşımların her birinde tane inceltici ilavesi ile döküm yapısında ortaya çıkan dentritik ve kaba yapının bozunarak daha ince taneli bir yapı ortaya çıktığı tespit edilmiştir.
- Al10Sr modifiye edici ilavesi ise döküm içyapısında oluşan Si kristallerinin biçim ve boyutlarında değişikliğe sebep olduğu lamel şeklinde yapısının fiberimsi yapıya döndüğü gözlenmiştir.


KAYNAKLAR


- [1] Birol, Y., Çakır, O. ve Alageyik, F. "Elektromanyetik Karıştırma İle Tiksotropik Alüminyum Biyet Üretimi", 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, s. 1704-1712, 2006.
- [2] Birol, Y., "Grain refining aluminium foundry alloys", Proc. IIAC, p. 1-12, 2012.
- [3] Birol, Y., "Alüminyum Alaşımlarında Tane İnceltme", 6.Uluslararası Döküm Kongresi, İstanbul, 13 Eylül 2012.
- [4] Sigworth, G.K., Kuhn, T.A., "Refinement of Aluminium Casting Alloys", AFS Transactions, Vol.115, pp.1-12, 2007.
- [5] Fan, Z., Wang, Y., Zhang, Y., Qin, T., Zhou, X.R., Thompson, G.E., Pennycook, T., Hashimoto, T., "Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system", Acta Materialia 84, 292-304, 2015.
- [6] Wang, X., Liu, Z., Dai, W., Han, Q., "On the Understanding of Aluminum Grain Refinement by Al-Ti-B Type Master Alloys, Metallurgical and Materials Transactions B", DOI: 10.1007/s11663-014-0252-3, 2014.
- [7] Ibarra, D.G., "Control of Grain Refinement of Aluminum-Silicon Alloys by Thermal Analysis", Department of Mining and Metallurgical Engineering McGill University, Montreal Canada 1-38, 1999.
- [8] London & Scandinavian Metallurgical Co., "Recent Advances in Understanding the Mechanism of Alluminium Grain Refinement by TiBAl Master Alloys", 1996.
- [9] London & Scandinavian Metallurgical Co., "Grain Refinement of Aluminium - Silicon Foundry Alloys", 1998.
- [10] Cibula, A., "The Mechanism of Grain Refinement of Sand Castings in Aluminum Alloys", J. Inst. Met. Vol. 76, p. 321-360, 1949.
- [11] Murty, B.S., Kori, S.A., Chakraborty, M., "Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying", Int. Mater. Rev. 47, 3-29, 2002.
- [12] McCartney, D.G., "Grain refining of aluminium and its alloys", Int. Mater. Rev. Vol. 34, p. 247-260, 1989.
- [13] Hardman, A., Hayes, F.H., "Al-Ti-B Grain refining alloys from Al, B₂O₃ and TiO₂", Mater. Sci. Forum Vol. 217-222, p. 247, 1996.
- [14] Kim, J., Choi, J., Lee, C., Yoon, E., "A Study on The Variation of Solidification of A356 Aluminum Alloys with Sr Addition", Kluwer Academic Publishers, Pp 1395-1397, 2000.
- [15] Kaufmann, J.G., Rooy, E.L., "Aluminum Alloy Castings, Properties, Processes, and Applications", ASM International, American Foundry Society, USA, 2005.
- [16] Sigworth, G.K., "Theoretical and partial aspects of the modification of aluminium-silicon alloys", A.F.S. Transactions 66, 1983.
- [17] Kanani, N., Abbaschian, G.R., Gainesville, F.L., "Modification of -aluminium silicon alloys", Aluminium, 8, 505, 1984.
- [18] Nogita K., McDonald S.D., Dahle A.K., "Aluminium phosphide as a eutectic grain nucleus in hypoeutectic Al-Si alloys", Mater. Trans. 45, 323-326. 2004.
- [19] Chen, Z., Zhang, R., "Effect of strontium on Primary Dentrite and Eutectic Temperature of A357 Aluminium Alloy", China Foundry Vol 7 No:2,149-152, 2010.
- [20] <http://www.etialuminyum.com/>, Erişim Tarihi: 18.06.2017.
- [21] Aluminum Association, "Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners: TP-1", (The Aluminium Association, Washington DC). (1987)
- [22] Birol, Y., "The effect of holding conditions in the conventional halide salt process on the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys". Journal of Alloys and Compounds, 427(1-2), 142-147. doi:10.1016/j.jallcom.2006.03.002. (2007).
- [23] Çolak, M., Kayıkcı, R., "AlTiB Mastır Alaşımı İlavesinin Etial160 Döküm Alaşımı Üzerinde Tane İnceltme Etkisinin İncelenmesi", 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), 13-15 Mayıs 2009.
- [24] Lia, R.X., Lia, R.D., Zhaob, Y.H., Hec, L.Z., Lia, C.X., Guanc, H.R., Hu, Z.Q., "Age-hardening behavior of cast Al-Si base alloy", Materials Letters, 58, 2096-2101, 2004.

Amorf Yarıiletken InTe İnce Filminin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

*¹Handan Aydın, ²Fahrettin Yakuphanoglu, ³Cihat Aydın

¹Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Tunceli, Türkiye
haydin@munzur.edu.tr, 

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ, Türkiye
fyhan@hotmail.com, 

³Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mersin, Türkiye
cihataydin@mersin.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 10.07.2018

Kabul Tarihi: 02.01.2019

Öz

Bu çalışmada, InTe amorf yarıiletken malzemenin, X ışını difraksiyonu, elektriksel iletkenliği, optik ve dielektrik özellikleri araştırıldı. X-ışını difraksiyon sonuçları InTe numunesinin amorf yapıya sahip olduğunu gösterir. Numunenin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı araştırıldı ve bulunan sonuçlar numunenin bir amorf yarıiletken olduğunu doğrular. InTe numunesi fotoiletkenlik özellik gösterir. Numunenin optik band aralığı ve optik sabitleri geçirgenlik ve yansıma spektrumları kullanılarak hesaplandı. Numunede doğrudan optik geçişler meydana geldi. Numunenin kırılma indisi dispersiyon eğrisi tek osilatör modeline uydu. Numunenin dielektrik özellikleri frekansın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Dielektrik parametrelerin sıcaklık ve frekansla değiştiği bulundu. Elektrik modulus eğrileri dielektrik relaksasyon olayını analiz etmek için kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: InTe, Elektriksel İletkenlik, Amorf Yarıiletken, Dielektrik Sabiti.

Fabrication and Characterization of Amorphous Semiconductor InTe Thin Film

*¹Handan Aydın, ²Fahrettin Yakuphanoglu, ³Cihat Aydın

¹Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Munzur University, Tunceli, Turkey
haydin@munzur.edu.tr

²Department of Physics, Faculty of Science, Fırat University, Elazığ, Turkey
fyhan@hotmail.com

³Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Mersin University, Mersin, Turkey
cihataydin@mersin.edu.tr

Abstract

In this study, X-ray diffraction, electrical conductivity, optical and dielectrical properties of the InTe amorphous semiconductor material have been investigated. X-ray diffraction results show that InTe sample has an amorphous structure. Temperature dependence of electrical conductivity of the sample has been investigated and the obtained results confirm that InTe is an amorphous semiconductor. The InTe sample shows photoconductivity behavior. The optical band gap and optical constants of the sample were calculated using transmittance and reflectance spectra. In the sample, the direct optical transitions take place. The refractive index dispersion curve of the sample obeys the single oscillator model. The dielectrical properties of the sample have been investigated as a function of frequency and temperature. It was found that the dielectrical parameters were changed with temperature and frequency. The electrical modulus curves were used to analyze the dielectrical relaxation processes.

Keywords: InTe, Electrical Conductivity, Amorphous Semiconductor, Dielectric constant.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, amorf yarıiletkenler güneş pili, ince film transistör, elektrofotografik yazıcı, fotodedektör, elektronik

anahtar ve bellek birimi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yapılan çalışmalar kristal yarıiletkenlerle, uygun koşullarda hazırlanan amorf yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerinin birbirine

Sorumlu Yazar: ¹Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Tunceli, Türkiye, haydin@munzur.edu.tr, +90 428 213 17 94/2518

Doi: 10.21541/apjes.442306

benzediğini göstermiştir. Amorf yarıiletken malzemeleri elde etmek, kristal yarıiletken malzemeleri elde etmekten daha kolay ve maliyeti daha ucuz olduğu için bu konuda yapılan çalışmalar giderek artmaktadır [1]. Amorf yarıiletken filmlerin mikroelektronik teknolojisinde uygulama alanları gün geçtikçe artmıştır [2]. Amorf filmler, genelde öz dirençleri yüksek olan As, Se, Te, S, Si ve Ge gibi elementlerle hazırlanırlar [3-4].

Amorf yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerinin kristal yarıiletkenlerin özelliklerine benzerlik gösterdiği ilk olarak amorf Selenyum ile kristal Selenyum karşılaştırılması ile ortaya çıkarılmıştır [5]. Amorf Selenyum, 20. yüzyılın ilk yarısında Selenyum doğrultucularının fabrikasyonunda teknolojik olarak öneminin artmasının yanı sıra ilk fotokopyalama yöntemi kalkojen camlarla gerçekleştirilmiştir ve “xerography” adı verilen bu tekniğin ilk uygulaması 1956 yılında fotoiletken malzeme olarak Selenyum kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu malzemeler halen fotokopi makinelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir süre sonra amorf kalkojen camların anahtarlama ve bellek özellikleri bu alanda çalışan Ovshinsky tarafından 1968 yılında tespit edilmiştir. Doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) iletkenlik ölçümleri, cam sistemlerinde kusur etkileri ve iletkenlik mekanizmasını anlayabilmek için yaygın olarak kullanılırlar. Çok iyi bilinen $\sigma_{AC(W)} = AW^S$ denklemi bu iletkenlik mekanizmasının türünü açıklamak için kullanılmaktadır. AC iletim mekanizmasını tanımlamak için Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT) modeli [6,7], Bariyer Sıçrama (CBH) (Correlated Barrier Hopping) modeli [8,9] ve Büyük Polaron Tünelleme (QLPT) modeli [10] gibi birçok model önerilmiştir.

Son zamanlarda amorf yapıda dielektrik davranış gösteren ferroelektrik malzemeler geliştirilmektedirler [11,12]. Çünkü bunların optoelektronik özellikleri İndiyum kalkojenlerinin araştırmalarında büyük önem kazandı [13].

In_2Te_3 çok ilginç elektriksel ve optiksel özelliklere sahip bir $A_2^{III}X_3^{VI}$ bileşiği [14,15] ve çinko sülfür yapısına sahiptir [16,17]. Birçok araştırmacı ince filmlerinin elektriksel özelliklerini araştırmıştır [18]. AC iletkenlik ölçümleri kalkojen yarıiletkenlerin dielektrik özelliklerini ve elektriksel iletkenlik mekanizmalarını açıklamak için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada, hazırlanan InTe ince filminin elektriksel iletkenlik, optik ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinden numunenin elektronik parametreleri hesaplanarak, elektriksel iletkenlik mekanizması belirlenmiştir. Numunenin fotoiletkenlik özellikleri farklı aydınlanma şiddetleri altında belirlenmiştir. Optik geçirgenlik ve optik yansıma spektrumlarından numunenin optik band aralığı ve optik sabitleri hesaplanmıştır. Kırılma indisi dispersiyon özellikleri tek osilatör modeli ile açıklanmıştır [19]. Dielektrik ölçümlerde ise, InTe ince filminin dielektrik sabitleri ve dielektrik relaksasyonu mekanizması belirlenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

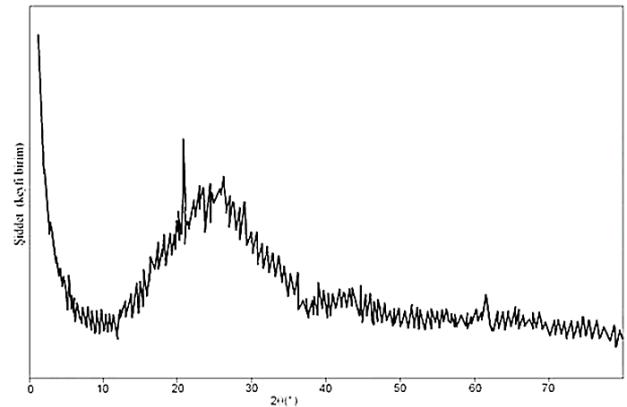
2.1. Numunenin Hazırlanması

İndiyum ve Teleryum tozları eşit atomik ağırlıklarda (%99 saflıkta) karıştırıldı ve daha sonra 10^{-5} Torr'luk bir vakumda bir quartz tüpe yerleştirildi ve tüpün ağzı kapatıldı. Kapatılan quartz tüp, bir fırına yerleştirildi ve sıcaklık 1073 K olarak ayarlandı. Numune 24 saat bu sıcaklıkta bekletildi ve daha sonra bileşik yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutuldu. InTe külçesi tüp içerisinden çıkartıldı. Daha sonra elde edilen InTe külçesinden bir parça alınarak termal buharlaştırma sistemine yerleştirildi ve 2×10^{-5} Torr vakumda bir cam üzerine buharlaştırıldı. Filmin kalınlığı Multiple Beam Interference (MBI) tekniği kullanılarak ölçüldü ve hazırlanan filmin kalınlığı 270 nm olarak bulundu.

3. BULGULAR

3.1. X-Işını Difraksiyon Ölçümleri

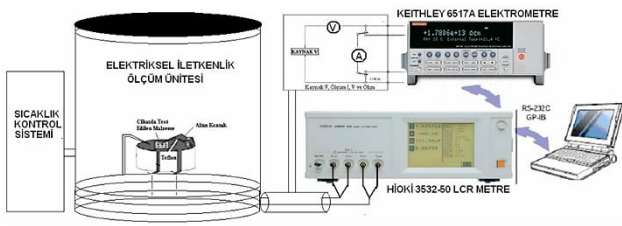
İnce filmin X-ışını spektrumu, Rigaku Geigerflex spektrometresi kullanılarak alındı. InTe ince filminin X-ışını difraksiyon deseni şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'deki spektrum geniş bir yayvan pik vermektedir. Bu pik numunenin amorf yapıya sahip olduğunu gösterir.



Şekil 1. InTe ince filmi X-ışını difraksiyon deseni.

3.2. İletkenlik Sıcaklık Ölçümleri

Yüksek dirençli malzemelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldığında, ortamın akımları ölçümlerde hatalara neden olabilir. Ortam akımları statik veya piezoelektrik etkilerle malzemelerde yük depolanmasına neden olabilir. Ortam akımları uygulanan voltajla uyarılmış akımdan büyük veya eşit olmalıdır. Bu problem Değişken Polarite Metoduyla giderebilmektedir. Değişken Polarite Metodunda pozitif polariteli bir voltaj malzemeye uygulanır, daha sonra akım, belirlenmiş bir gecikmeden sonra ölçülür. Sonra voltajın polaritesi ters çevrilir ve akım aynı gecikme kullanılarak tekrar ölçülür. Bu işlem sonunda malzemenin iletkenliği belirlenir. İletkenlik ölçümleri değişken polarite metoduyla bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. İletkenlik ölçümleri için şekil 2'de verilen deney düzeneği kullanılarak yapıldı.

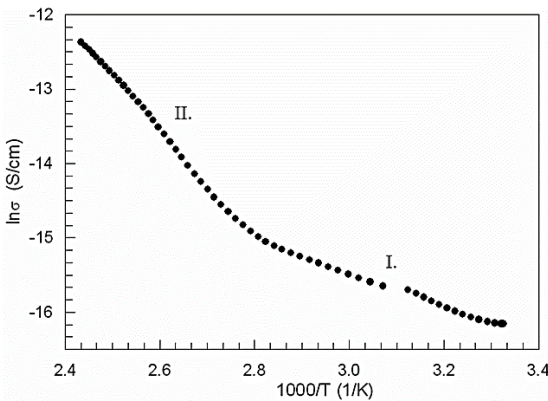


Şekil 2. Deney düzeneği

InTe ince filmin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı şekil 3' te verildi. Grafik yardımıyla ince filmin elektronik parametreleri ve iletkenlik mekanizması belirlendi. İletkenlik eğrileri Arrhenius eşitliği olarak bilinen:[31]

$$\sigma_{DC} = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

denklem yardımıyla analiz edilmiştir. Denklem 1' de verilen σ_1 ; üstel fonksiyon, k ; Boltzman Sabiti ve E_a ise Aktivasyon enerjisini temsil etmektedir. Elde edilen veriler ışığında tüm numuneler için $\ln\sigma-1000/T$ değişim grafikleri şekil 3' te gösterilmiştir. InTe numunesinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı grafiğinden görüldüğü gibi numunede tek bir iletkenlik mekanizması meydana gelmemekte ve numune farklı iki iletkenlik bölgesi (I. ve II.) göstermektedir. Numunenin iletkenlik mekanizması taşıyıcı yüklerin termal uyarılmasıyla meydana gelmektedir [20]. I ve II iletken bölgeler için aktivasyon enerjisi I. ve II. Bölgelerin eğiminden hesaplanarak tablo 1' de verildi. InTe filminin 27.6 °C sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği 9.6×10^{-8} S/cm olarak bulundu. İletkenlik sonuçları InTe filminin yarıiletken yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. InTe numunesinin $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.

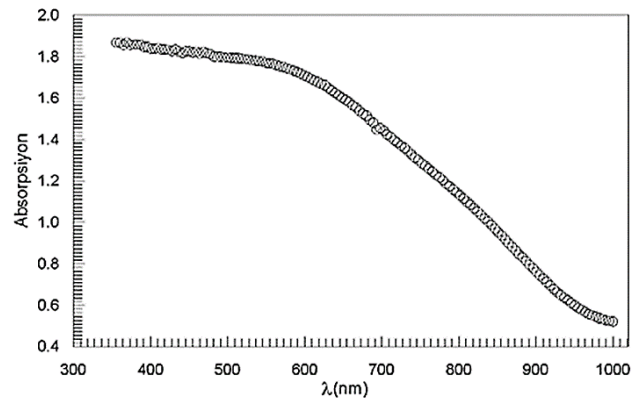
3.3. Optik Soğurma Ölçümleri

InTe filminin yasak enerji aralığının belirlemek için bilgisayar kontrollü ve dalgaboyu 200–1100 nm aralığında olan UV-Vis Shimadzu 1240 spektrometresi kullanıldı. Numunenin optik soğurma spektrumu oda sıcaklığında UV-Vis spektrometresi ile alındı. İnce filmin soğurma spektrumu oda sıcaklığında 200-1100 nm dalgaboyu aralığında alındı ve

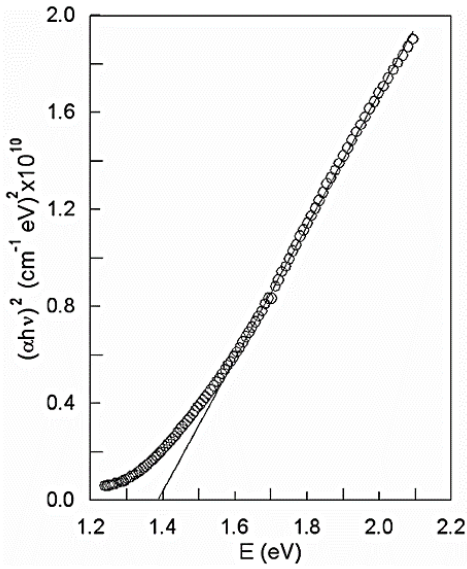
soğurma spektrumu şekil 4' te verildi. Elde edilen soğurma spektrumundan filmin yasak enerji aralığının hesaplanmasında [29,30]:

$$ahv = A(hv - E_g)^m \quad (2)$$

formülü kullanılmıştır. Burada, a ; soğurma katsayısı, $h\nu$; foton enerjisi, E_g ; Yasak Enerji Aralığı ve A ; sabittir. m değeri 2 ise materyal dolaylı band aralığına, eğer $\frac{1}{2}$ ise materyal doğrudan band aralığına sahiptir. Elde edilen grafiklerde m yerine $\frac{1}{2}$ konulduğunda en iyi lineerlik belirlenmiştir. Böylece yarıiletken ince film numunelerin doğrudan band geçişine sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, numunenin band yapısı $(ah\nu)^2-f(E)$ ilişkisine uymaktadır (şekil 5). Bu grafiğin eğiminden yasak enerji aralığı hesaplanarak tablo 1' de verildi. InTe filminin doğrudan band yapısına sahip olduğu görüldü [21]. Yani $k=0$ durumunda valans bandının maksimumu, iletim bandının minimuma karşılık gelmektedir [22-24]. Amorf malzemelerde düzensizlik ve uygulanan elektrik alan sonucunda filmlerin enerji bandlarında, bükülmeler yani band kuyruklanması oluşur. Band kuyruklanması özellikle amorf yarıiletkenlerde meydana gelir ve bu da tuzak seviyelerinin genişliğine karşılık gelir. Soğurma spektrumundan yararlanarak InTe filminin $\ln\alpha-f(E)$ grafiği çizildi (şekil 6) ve çizilen grafiğin eğimlerinden, ince film için Urbach enerjisi hesaplandı ve tablo 1' de verildi. Optik soğurma ölçümleri genel olarak kimyacılar tarafından kimyasal bileşik içinde bulunan bileşenleri belirlemek için kullanılırken yarıiletken endüstrisinde, optik bant aralığı hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Yalnız optik geçirgenlik ölçümlerinden (T) yararlanarak [25] veya optik yansımaya ölçümlerinden R yararlanarak [26] yarıiletkenin optik soğurma katsayısının dalgaboyu (veya foton enerjisi) ile değişimi belirlenebilir. Numune için elde edilen geçirgenlik ve yansımaya spektrumları sırasıyla şekil 8 ve 9' da verildi.



Şekil 4. InTe numunesinin optik soğurma spektrumu.

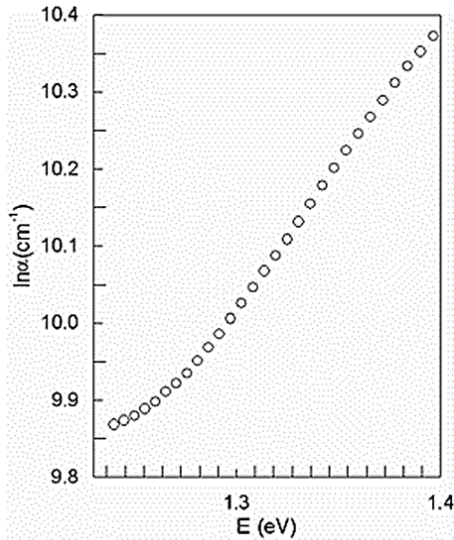


Şekil 5. InTe numunesinin $(\alpha hv)^2 - E$ grafiği.

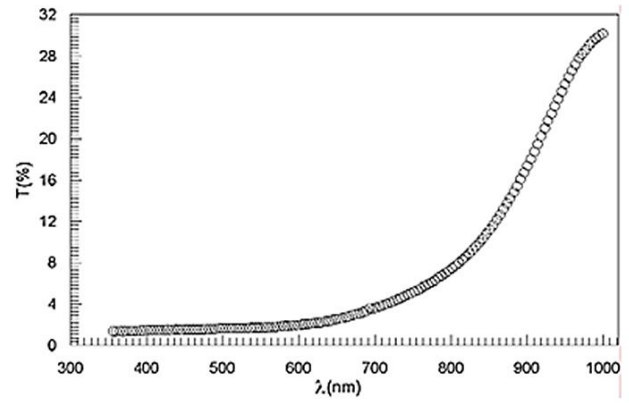
Bu spektrumlardan yararlanılarak numune için kırılma indisinin dalgaboyuna bağlılığı elde edildi ve şekil 9' da gösterildi. Kırılma indisi artan dalgaboyu ile azalmakta yani normal dispersiyon özelliği sergilemektedir. InTe filminin kırılma indisinin dispersiyon özelliğini analiz etmek için tek osilatör modeli kullanıldı. Dispersiyon teorisi, düşük emilim bölgesinde, kırılma indisinin (n) etkili tek salınım modeline göre aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir: [32]

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2} \quad (3)$$

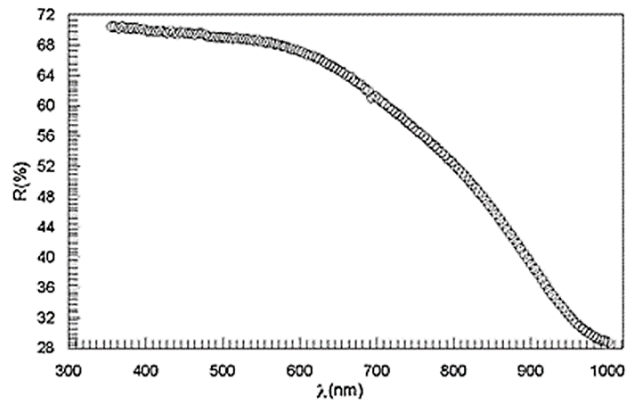
Bu denklemde E_o ; salınım enerjisi, E_d ; dispersiyon enerjisi ve $h\nu$; foton enerjisidir. Numunelere ait E_o ve E_d değerleri Şekil 10' da verilen $(n^2-1)^{-1}$ 'ye karşı E^2 grafikleri yardımıyla hesaplanmış ve bu değerler Tablo 1' de verilmiştir. Bunun için InTe ince filminin $(n^2-1)^{-1} - (h\nu)^2$ grafiği çizildi (şekil 10).



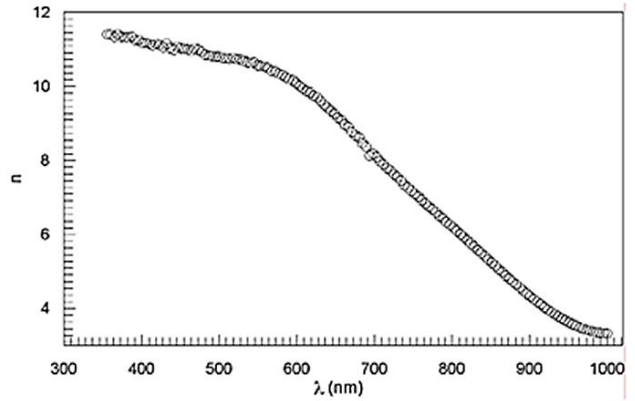
Şekil 6. InTe numunesinin $\ln\alpha - E$ grafiği.



Şekil 7. InTe numunesinin optik geçirgenlik spektrumu.



Şekil 8. InTe numunesinin optik yansımaya spektrumu.



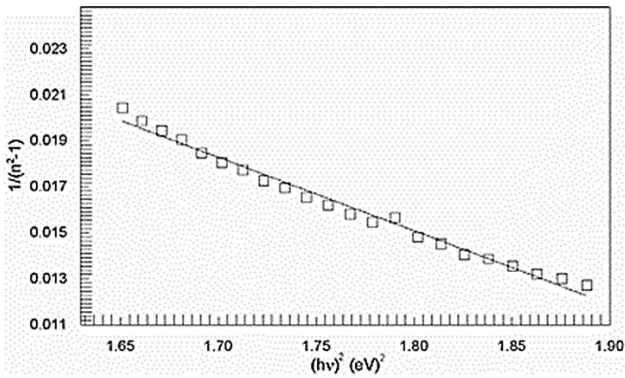
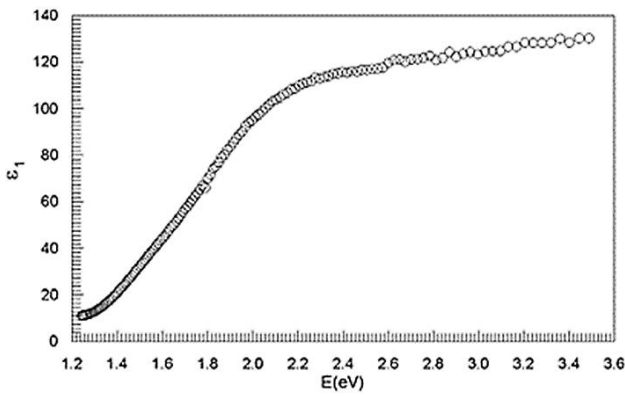
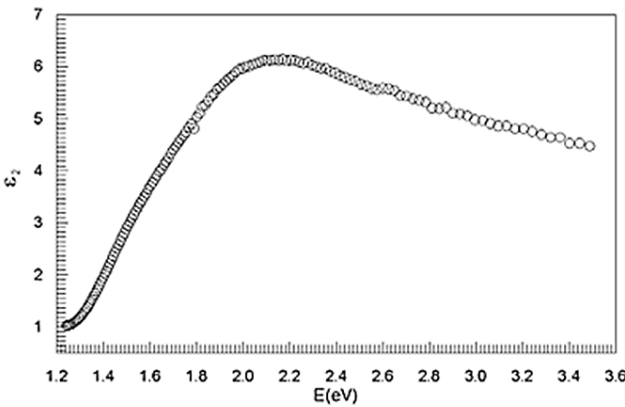
Şekil 9. InTe numunesi için kırılma indisinin dalgaboyuna bağlılığı.

Dielektrik sabiti, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ şeklinde yani, kompleks dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımları olarak tanımlanır. Bu durum aşağıdaki şekilde ifade edilir: [32]

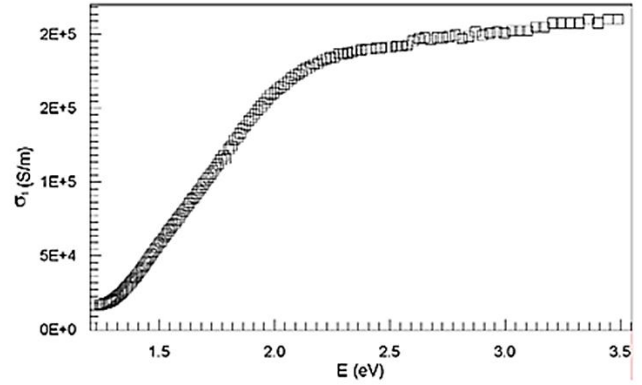
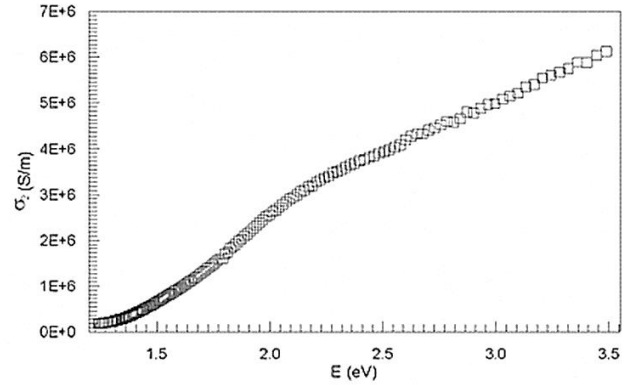
$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

ve

$$\epsilon_2 = 2nk$$

Şekil 10. InTe numunesinin $(n^2-1)^{-1}-(hv)^2$ grafiği.Şekil 11. InTe numunesinin ϵ_1 -E grafiği.Şekil 12. InTe numunesinin ϵ_2 -E grafiği.

Dielektrik bağımlılığı Şekil 11 ve Şekil 12’de gösterilmektedir. InTe filminin optik dielektrik sabiti hesaplandı. Kompleks dielektrik sabitinin gerçel (ϵ_1) ve sanal kısımlarının (ϵ_2) foton enerjisiyle ($h\nu$) değişim grafikleri sırasıyla şekil 11 ve 12’de verildi. Şekil 11’de görüldüğü gibi ϵ_1 foton enerjisiyle artmaktadır. Şekil 12’de ise dielektrik sabitinin sanal kısmı foton enerjisiyle artmakta ve belirli bir enerji değerinden sonra azalmaktadır. InTe numunesi için kompleks iletkenliğin reel ve sanal kısımlarının enerjiye bağımlılığı sırasıyla şekil 13 ve 14’de gösterilmektedir. Optik iletkenlik enerjiyle artmaktadır [27].

Şekil 13. InTe numunesinin σ_1 -E grafiği.Şekil 14. InTe numunesinin σ_2 -E grafiği.

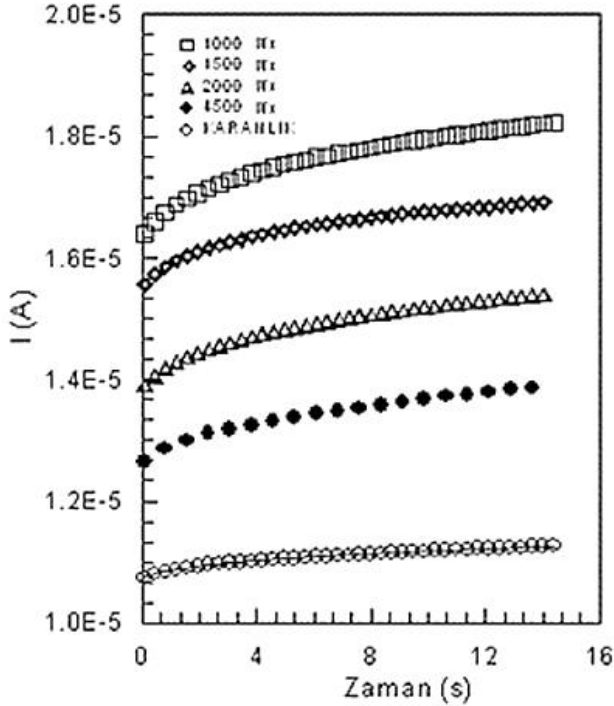
Tablo 1. InTe numunesinin optiksel parametreleri

E_g (eV)	1.38
E_o (eV)	1.50
E_d (eV)	19.93
E_u (eV)	0.27
ΔE_1 (eV)	0.19
ΔE_2 (eV)	0.64
n_∞	3.78
λ_o (nm)	826.6
S_o (m ⁻²)	1.94×10^{13}

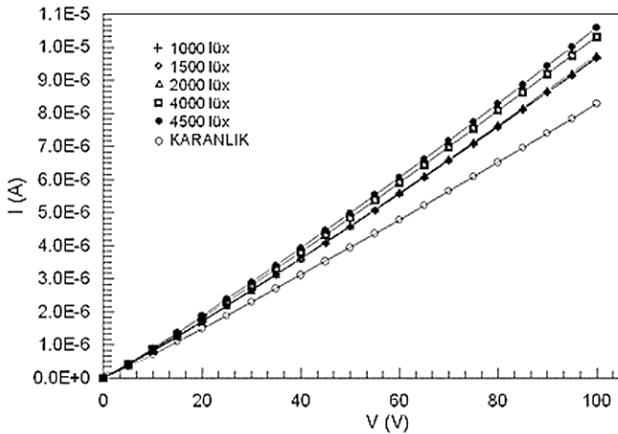
3.4. Fotoiletkenlik Ölçümleri

Fotoiletkenlik ölçümleri 6517A KEITHLEY elektrometresi ile yapıldı. InTe filmi iletkenlik ölçüm düzeneğine yerleştirildi. Elektrometre ve dijital kart yardımıyla farklı aydınlanmalar altında 200 Watt’lık bir beyaz ışık kullanılarak akım-zaman ve akım-voltaj ölçümleri yapıldı.

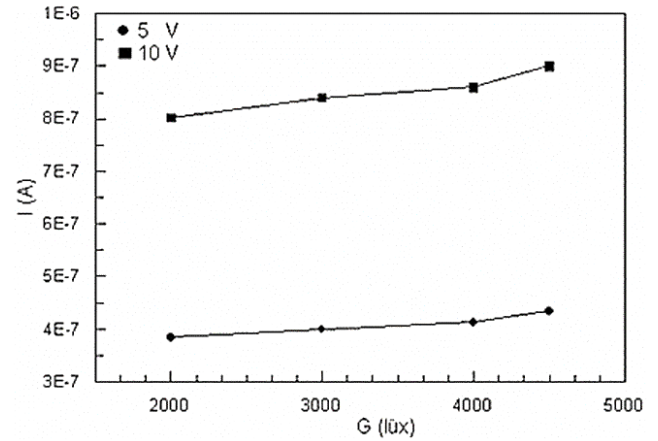
InTe ince filminin akım-zaman ve akım-voltaj grafikleri sırasıyla şekil 15 ve 16'da gösterilmiştir. Karanlık ve farklı aydınlanmalar altında ölçümler yapıldı. Kısa süreli akım grafiklerinde akım artan aydınlanma şiddeti ile artmaktadır. Grafiklerde kısa süreli akımlardaki yükseliş bölgesi verilmektedir. Akımdaki artış numunenin yasak enerji aralığındaki tuzak seviyelerindeki değişimi göstermektedir.



Şekil 15. InTe ince filminin farklı ışık şiddetlerinde akımın zaman ile değişimi.



Şekil 16. InTe ince filminin farklı ışık şiddetlerinde I-V grafiği.

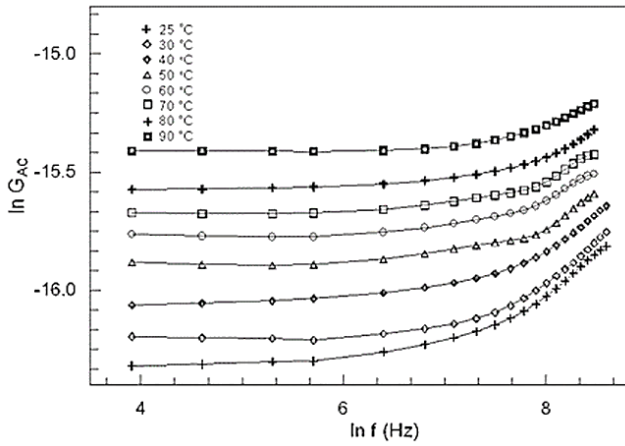


Şekil 17. InTe ince filminin I-G grafiği.

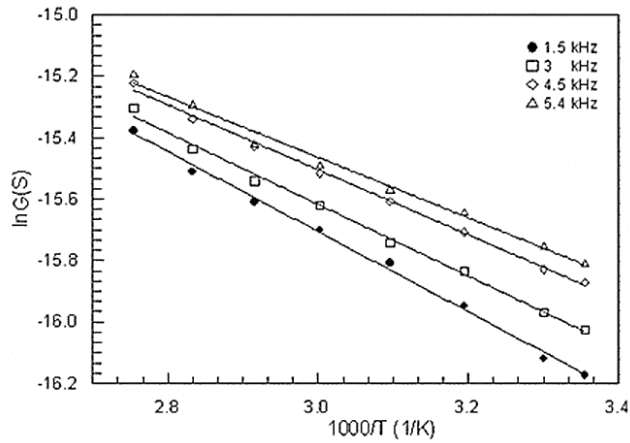
Akım-voltaj grafiklerinde ise, akım artan aydınlanma ile artmakta yani numune foto iletkenlik özelliği sergilemektedir (şekil 16). Akım-aydınlanma şiddetine bağlılığı ise farklı voltaj için şekil 17'de verildi. Akım aydınlanma şiddetinin bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Akımın aydınlanma şiddetiyle değişimi $I \propto G^{0.128}$ ve $I \propto G^{0.136}$ şeklinde bulundu.

3.5. Dielektrik Ölçümleri

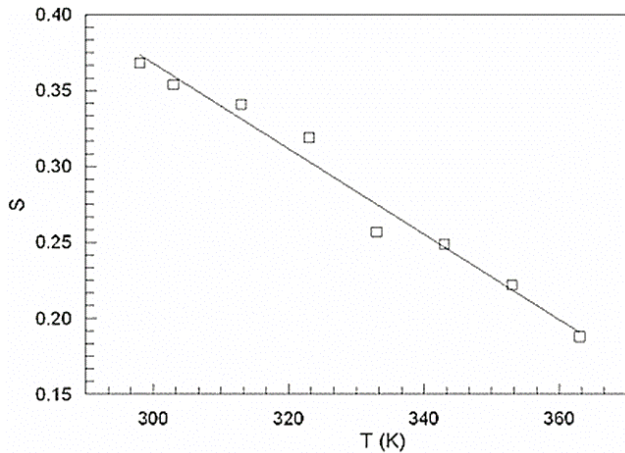
Dielektrik ölçümleri HIOKI 3532-50 LCR cihazıyla farklı sıcaklıklarda yapıldı. Otomatik olarak datalar bilgisayara aktarıldı. Elde edilen verilerle InTe filminin dielektrik özellikleri analiz edildi. InTe ince filminin alternatif akım (AC) iletkenliğinin frekansla ve sıcaklıkla değişimi şekil 18 ve 19'da gösterilmiştir. Şekil 18'den görüldüğü gibi düşük frekanslarda iletkenlik frekansla değişmemektedir. Bu değişim numune için doğru akım iletkenliğine karşı gelmektedir. Yüksek frekanslarda ise numunenin AC iletkenliği $\sigma \omega^s$ bağıntısına uymaktadır. Şekil 19'da görüldüğü gibi AC iletkenlik sıcaklıkla artmakta ve frekansla termal aktivasyon enerjisini değeri değişmektedir. Numunenin AC iletkenlik mekanizmasını belirlemek için şekil 18'deki eğrilerin eğiminden s değeri hesaplandı. s'nin sıcaklığa bağlılığı şekil 20'de verildi. s değerleri artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu da numunede CBH (Correlated Barrier Hopping) iletkenlik mekanizmasının meydana geldiğini gösterir [28].



Şekil 18. InTe ince filminin farklı sıcaklıklarda AC iletkenlik grafiği.

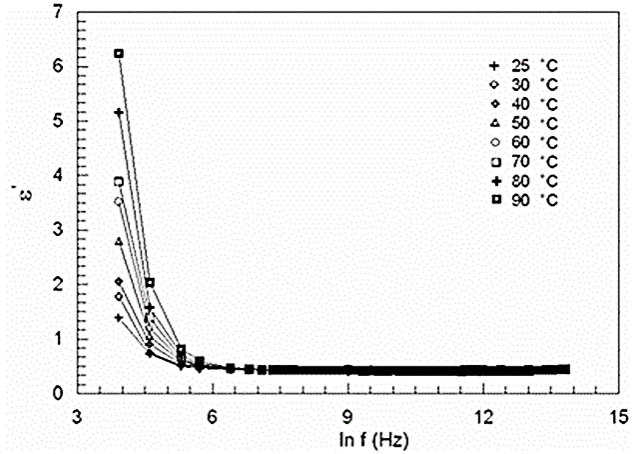


Şekil 19. InTe ince filminin AC iletkenlik grafiği.

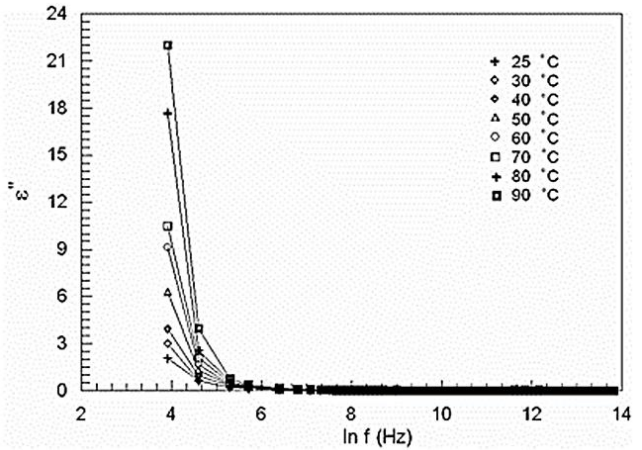


Şekil 20. InTe numunesi için farklı sıcaklıklarda s-T değişimi.

Dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları, farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak elde edilmiştir. Bunların frekansla ve sıcaklıkla değişimleri sırasıyla şekil 21 ve 22’de gösterilmiştir. Numunenin dielektrik sabiti frekansla azalmakta ve sıcaklıkla ise artmaktadır. Dielektrik sabitinin reel kısmında benzer davranışı göstermektedir.

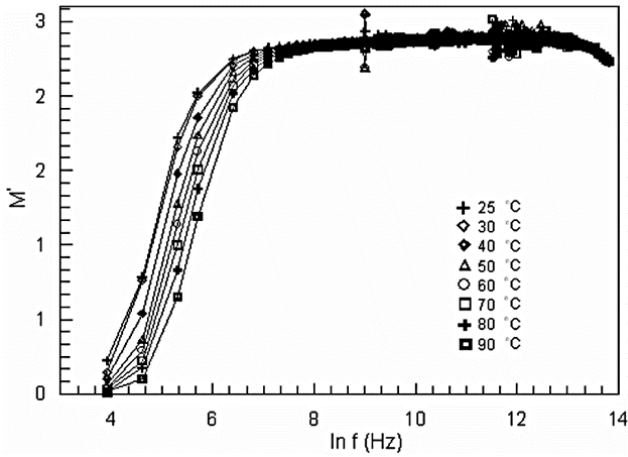


Şekil 21. InTe ince filminin farklı sıcaklıklarda ε'-lnf grafiği.

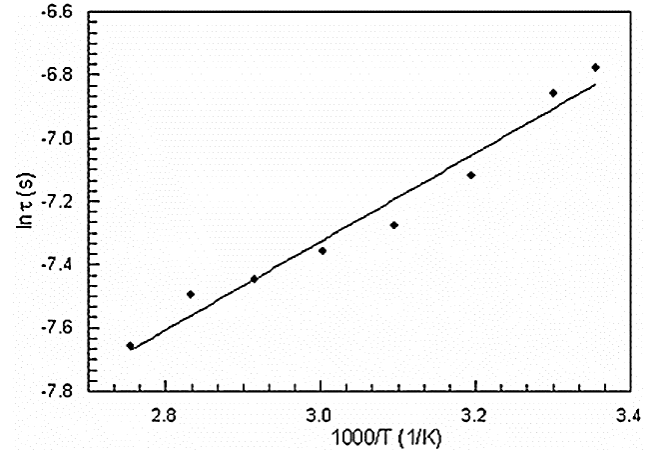


Şekil 22. InTe ince filminin farklı sıcaklıklarda ε''-lnf grafiği.

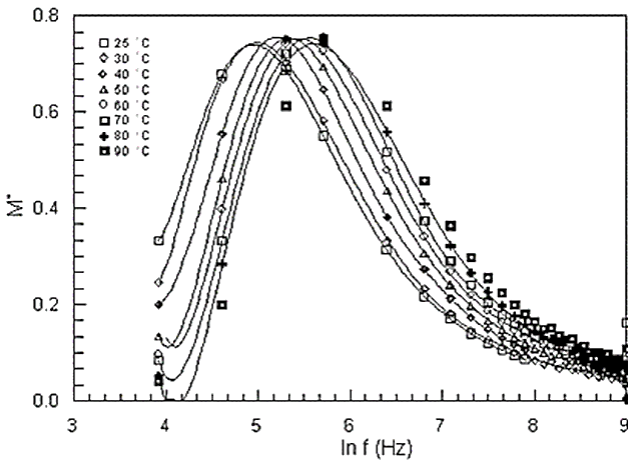
Elektrik modulusun gerçel ve sanal kısımları, farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak elde edildi. Bu parametrelerdeki değişimler sırasıyla şekil 23 ve 24’te gösterilmiştir. Şekil 23’ten görüldüğü gibi M' frekansla artmakta ve yüksek frekans bölgesinde sabit bir değere ulaşmaktadır.



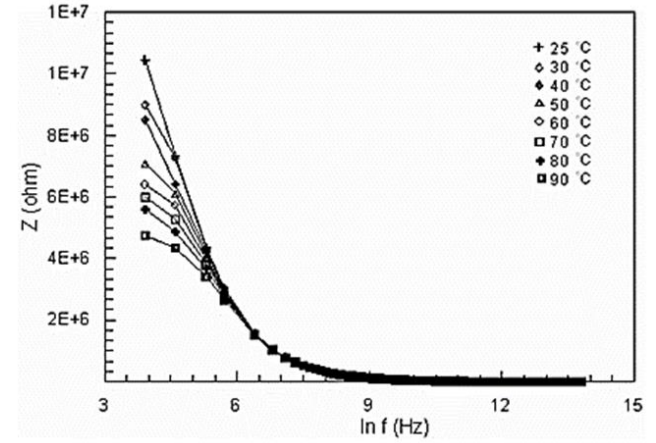
Şekil 23. InTe ince filminin farklı sıcaklıklarda M' - $\ln f$ grafiği.



Şekil 25. InTe numunesinin $\ln \tau$ - $1000/T$ grafiği.

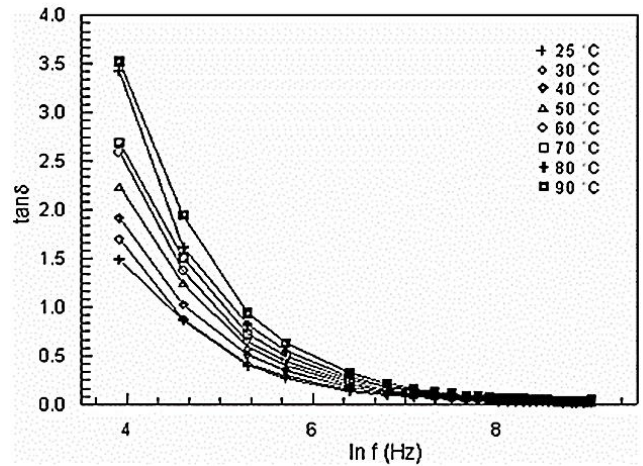


Şekil 24. InTe ince filminin farklı sıcaklıklarda M'' - $\ln f$ grafiği.



Şekil 26. InTe ince filminin farklı sıcaklıklarda Z - $\ln f$ grafiği.

Numunenin M'' - $\ln f$ grafiği ise bir pik göstermekte ve bu pikin pozisyonu sıcaklıkla değişmektedir. Bu değişimde numunede sıcaklığa bağlı bir relaksasyon olayının meydana geldiğini göstermektedir. Bu piklerden yararlanarak, relaksasyon zamanı farklı sıcaklıklar için hesaplandı. Relaksasyon zamanının sıcaklığa bağlılığı şekil 25'te verildi ve bu grafiğin eğiminden relaksasyon olayının aktivasyon enerjisi değeri hesaplandı ve 0.12 eV olarak bulundu. Numunenin empedansının frekansa ve sıcaklığa bağlılığı araştırıldı ve elde edilen grafik şekil 26'da verildi. Şekilden görüldüğü gibi düşük frekans bölgesinde empedans sıcaklıkla azalmaktadır. Farklı sıcaklıklarda dielektrik kayıp faktörünün $\tan \delta$ 'nin frekansla değişimi şekil 27'de gösterildi. Dielektrik kayıp değeri frekansla azalmakta olup, fakat sıcaklıkla artmaktadır.



Şekil 27. InTe ince filminin $\tan \delta$ - $\ln f$ grafiği.

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada InTe ince filminin elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik, optik ve dielektrik özellikleri araştırıldı. Numunenin kristal yapısı X-ışını difraksiyonu ölçümüyle belirlendi ve X-ışını ölçümlerinden numunenin amorf yapıya sahip olduğu görüldü. Numunenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak araştırıldı. Elektriksel ölçümler sonucunda numunenin yarıiletken özellik sergilediği görüldü. Elektriksel iletkenlik eğrisi iki farklı iletkenlik bölgesi gösterdi ve numunede termal uyarımlı iletkenlik mekanizmasının baskın olduğu görüldü. InTe ince filminin optik özellikleri optik soğurma yoluyla araştırıldı. Numunenin optik band aralığı ve lokalize enerji seviyelerinin genişliği soğurma spektrumunda belirlendi ve numunenin doğrudan band yapısına sahip olduğu görüldü. Yapılan optik ölçümler sonucunda, InTe ince filminin yasak enerji aralığı 1.38 eV ve Urbach enerjisi de 0.27 eV olarak bulundu. Numunenin optik sabitleri, geçirgenlik ve yansıma spektrumlarından hesaplandı ve optik sabitlerin dalgaboyuna ve frekansa bağlılığı araştırıldı. Numunenin kırılma indisi normal dispersiyon özelliği göstermekte ve kırılma indisi dispersiyonu tek osilatör modeline uymaktadır. Numunenin optik iletkenliği hesaplandı ve kompleks iletkenliğin reel ve sanal kısımlarının foton enerjisiyle arttığı görüldü. InTe ince filminin fotoiletkenlik ölçümleri farklı ışık şiddetlerinde yapıldı. Akım-voltaj ve akım-zaman karakteristikleri numunenin fotoiletkenlik özelliğe sahip olduğunu gösterdi. İnce filmin alternatif akım iletkenliği (AC) farklı sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak araştırıldı ve AC iletkenlik sonuçları numunede CBH (Correlated Barrier Hopping) iletkenlik mekanizmasının meydana geldiğini göstermektedir. Numunenin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları frekans ve sıcaklıkla değişmektedir. Dielektrik sabiti sıcaklıkla artmaktadır. Çünkü sıcaklık arttığında elektrik dipollerin yönelimi kolaylaşır ve bunun sonucunda dielektrik sabiti artar. Dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlılığı herhangi bir relaksasyon piki göstermedi. Böylelikle dielektrik relaksasyon (gevşeme) işlemini analiz etmek için dielektrik modulus sonuçları kullanıldı. Elektrik modulusun reel kısmı frekansla artmakta ve yüksek frekanslarda sabit bir değere ulaşmakta, fakat düşük frekanslarda ise sifıra yaklaşmaktadır. Elektrik modulusun sanal kısmının frekansa bağlılığı bir dielektrik relaksasyon piki göstermektedir. Bu pik sıcaklık artışıyla yüksek frekans bölgesine kaymakta yani numunede sıcaklığa bağlı bir dielektrik relaksasyon meydana gelmektedir. Sonuçta hazırlanan InTe ince filmi amorf bir yarıiletken malzemedir ve fiziksel özellikleri sıcaklıkla ve frekansla değişmektedir.

TEŞEKKÜR


Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FUBAP-1170 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar, maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür eder.

KAYNAKÇA

- [1]E.Ü. Gündem, , Electrical and Optical Properties of Amorphous Semiconducting aSi:/A-SiN x : H Multilayer Films, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- [2]J.D. Machenzie, “Electronic conduction in non-crystalline solids” J. Non-Cryst. Solids, vol. 2, pp 16-26, January 1970
- [3]H.K. Rockstad, “Hopping conduction and optical properties of amorphous chalcogenide films” J. Non-Cryst. Solids, vol. 2, pp 192-202, January 1970.
- [4]A. Masuda, Y.Yonezawa, A. Morimoto, M. Kumeda, and T. Shimizu, Influence of Pb incorporation on light-induced phenomena in amorphous Ge_{100-x-y}Pb_xSi_y thin films”, J. NonCryst. Solids, vol. 7, no:2-3, pp 121-135, September 1997.
- [5]J. Stuke, “Review of optical and electrical properties of amorphous semiconductors” J. Non-Cryst. Solids, vol. 4, pp 1-26, April 1970
- [6]M. Pollak and T.H. Geballe, “Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon”, Phys. Rev., vol. 122, pp 1742-1754, June 1961.
- [7]I.G. Austin, , and N.F. Mott,“Polarons in crystalline and non-crystalline materials”, Adv. Phys., vol. 18, no 71, p.41-102, January 1969.
- [8]G.E Pike,, “AC Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity”, Phys. Rev. B, vol. 6, pp 1572, August 1972.
- [9]S.R. Elliott, “A theory of AC conduction in chalcogenide glasses”, Philos. Mag. B, vol.36, pp 1291-1304. July 1977.
- [10]A.R Long., “Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors”, Adv. Phys., vol. 31, pp 553-637, June 1982.
- [11]T. Mitsuyu, K. Wasa, “High Dielectric Constant Films of Amorphous LiNbO₃ Prepared by Sputtering Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 20, no 1, pp L 48, December 1980
- [12]N. Easwaran, C. Balasubramanian, , S.A.K. Narayandass, , D. Mangalaraj, “Dielectric and AC Conduction Properties of Thermally Evaporated Lithium Niobate Thin Films” Phys. Stat. Sol., vol. 129, pp 443, February 1992
- [13]G. Shang, , K. Kunze, , M.J. Hampden, ,” Low-temperature chemical vapor deposition of indium sulfide thin films using a novel single-source indium thiocarboxylate compound as precursor”, Smith. Chem. Vapor. Electron Depos., vol. 2, pp 242, November 1996
- [14]C. Julien, , A. Chevy, , D. Siapkas, “Optical properties of In₂Se₃ phases” , Phys stat Sol A, vol. 118, pp 553, April 1990.
- [15]M. Yudasaka, T. Matasyoka, K.Nakanishi, “Indium selenide film formation by the double-source evaporation of indium and selenium”, Thin Solid Films, vol. 146, pp 65, January 1987.
- [16]A.I Zaslavskii., V.M. Sergeeva, “The Polymorphism Of In₂Te₃”, Sov. Phys. Solid state, vol. 2, pp 2556, March 1961.
- [17]G.L . Bleris, T.Karakostas, N.A. Economov, R. De Ridder, “The ordered state of In₂Te₃ and its relation to the transition state”, Phys. Stat. Sol. A, vol. 50,pp 579, July 1978.

- [18]M.A.Afifi, E. Abd. El-Wahabb, A.E. Bekheet, H.E. Atyia, , “Effect of Annealing on the ac conductivity and the dielectric properties of In₂Te₃ thin films”, *Acta Phys. A*, vol. 28, pp 403, September 2000.
- [19]F.A. Jenkins, , H.E. White, *Fundamentals of Optics*, McGraw-Hill, New York, 1957.
- [20]M. Okutan, E. Basaran, H.I. Bakan, F. Yakuphanoglu, “AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO₂”, *Physica B*, vol. 364, pp 300-305, November 2005.
- [21]F. Yakuphanoglu, M. Arslan, S.Z. Yıldız, “Determination and analysis of the dispersive optical constants of the 2,9,16,23 tetraneopentoxypthalocyaninatozinc (II) charge transfer complex with 2,3-dichloro-5,6-dicyano- p - enzoquinone thin film”. Volume 27, Issue 6, Pages 1153-1158, March 2005.
- [22]N. F. Mott, , E.A. Davis, , *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*: Clarendon Pres- Oxford, 595p, 1979.
- [23]H. Oumous and H. Hadiri, “Optical and Electrical Properties of Annealed CdS Thin Films Obtained From a Chemical Solution”, *This Solid Films*, vol. 386, pp 87-90, september 2001.
- [24]J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductours*, Prentice-Hall, Inc. Englewood cliffs, New Jersey, 1971.
- [25]G.D. Cody, “A Comparison of the Optical Absorption edge of Crystalline and Amorphous Silicon, *Semiconductors and Semimetals*”, (Academic Press, Orlando), Vol.21B, p.11, December 1984.
- [26]F. Yakuphanoglu, A. Cukurovali, İ. Yilmaz, “Refractive index and optical absorption properties of the complexes of a cyclobutane containing thiazolyl hydrazone ligand”, *Optical Materials*, Vol. 27, pp 1363-1368, April 2005.
- [27]D.A. Minkov, “Calculation of the Optical Constants of Thin Layer Upon a Transparent Substrate from the Reflection Spectrum”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 22, pp 1157- 1161, May 1989.
- [28]F. Yakuphanoglu, Y. Aydoğdu, U. Schatzschneider, E. Rentschler, “DC and AC conductivity and dielectric properties of the metal-radical compound: Aqua [bis(2-dimethylaminomethyl-4-NIT-phenolato)]copper(II), *Solid State Communications*, vol 128, pp 63-67, october 2003
- [29]H. Aydin, A. Tataroglu, A. Al-Ghamdi Ahmed, F. Yakuphanoglu, F. El-Tantawy, W.A Farooq, “A novel type heterojunction photodiodes formed junctions of Au/LiZnSnO and LiZnSnO/p-Si in series”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 625, pp 18-25, july 2015.
- [30]M. Soyulu, H. Aydin, A. A. Al-Ghamdi, W. A Farooq, F. Yakuphanoglu, “Study of optical and electrical assessments of the quaternary MgZnSnO system containing different Mg content”, *J Mater Sci: Mater Electron.*, vol 25, pp 4235-4245, march 2014.
- [31]C. Aydin, N.M. Khusayfan, A.A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, W.A. Farooq, F. Yakuphanoglu, “Facile synthesis, electrical and optical properties of Cu-doped GaN nanorods by sol-gel technique”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol 78, pp 68-75, February 2016.
- [32]H. Aydin, Sh.A. Mansour, C.Aydin, A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, F. El-Tantaw , F. Yakuphanoglu, “Optical properties of nanostructure boron doped NiO thin films”, *J Sol-Gel Sci Technol*, vol 64, pp 728-733, may 2012.

Energy Harvesting from Knee Motion Using Piezoelectric Patch Transducers

*¹Mustafa İlker Beyaz¹Antalya Bilim University, Department of Electrical and Electronics Engineering,
mibeyaz@antalya.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 30.07.2018

Accepted Date: 15.03.2019

Abstract

This paper presents a piezoelectric energy harvesting device that generates electrical power from knee motion during human gait. The device is composed of two MEMS-based piezoelectric patch transducers optimized for placement around knee joints with minimal footprint. Simulations were performed on COMSOL software to reveal maximum performance that can be achieved under normal walking conditions. The internal capacitance of the patch transducers was measured to be 80 nF, while the resistance was on the order of 470 kΩ. The patch transducers were inserted in a knee brace worn by a volunteer subject, and were characterized for voltage and power generation. During walking, the maximum open circuit voltage and rms power were measured to be 14 V and 6.2 μW, respectively. These values were observed to increase up to 14.4 V and 12 μW during a moderate running activity. The level of power achieved in the experiments shows the potential of this device as an independent onboard power component and as a continuous battery charger for wearable electronic devices.

Keywords: energy harvesting, piezoelectricity, knee motion, human gait, Power MEMS

1. INTRODUCTION

The advancements in microelectronics and sensing technologies have led to the proliferation of wearable devices such as smart watches, smart glasses, heart rate monitors, motion trackers, and biometric sensors. With the emerging internet of things technology, the applications of wearable devices are expected to expand particularly on consumer and biomedical electronics in the near future [1]. Such devices are generally powered by batteries having limited operation lifetimes, which mandates frequent recharge cycles and therefore restricts device functionalities [1-2]. To overcome this limitation, significant research efforts have been dedicated to the development of energy harvesters that can convert diverse forms of environmental energy into electricity, and support or completely replace batteries in wearable devices [3].

Compared to other ambient sources such as external vibrations, solar and radio frequency radiation, harvesting power from human body suits better for wearable devices as human activities possess abundant amounts of power [4-5], and the power can be generated on demand. Accordingly, many studies have been focused on generating power by utilizing various energy forms on human body. As an example, Moro *et al.* have demonstrated piezoelectric cantilevers mounted in shoe heels to generate power from human walking. The cantilevers were manufactured in a bimorph structure using lead zirconate titanate (PZT), and generated an average power on the order of 400 μW [6]. Shen *et al.* reported a similar device based on a linear magnetic architecture fixed on the side of a shoe. Charging

of a 1.2 V-battery was demonstrated during walking [7]. Body heat and the resulting thermal gradients have also been exploited to generate power. Wang *et al.* reported wearable thermoelectric generators that consist of many thermopiles connected in series. When worn around the wrist, the device generated an open circuit voltage and output power of 0.15 V and 0.3 nW, respectively [8]. Similar devices with flexible properties have also been demonstrated with maximum power on the order of several microwatts [9-10].

Knee joints are normally subject to a heavy load and generate up to 36 W of biomechanical power for the body [3]. Therefore, this part of the body shows great potential for energy harvesting during gait motion. Donelan *et al.* presented a biomechanical energy harvester that mainly comprises a dc motor, a gear train and a one-way clutch in a knee brace configuration. An average power of 5 W was measured on subjects walking at a speed of 1.5 m/s [11]. Frequency upconversion methods were proposed to drive piezoelectric cantilevers for power harvesting using the low-frequency knee motion. In this technique, mechanical structures are fixed around the knee joints to obtain a relative angular motion. At each step, this motion is transferred to the cantilevers through mechanical or magnetic interactions, resulting in high frequency oscillations and power generation [12-15]. A maximum of 4.5 mW was reported during walking at a speed of 7 km/h [15]. The biomechanical knee-joint energy harvesters mentioned above are generally large in size, rigid, and therefore not comfortable to be worn [16-18]. Accordingly, flexible and patch-type piezoelectric generators are developed. De Pasquale *et al.* have reported such a piezoelectric fiber composite transducer for elbow

*¹Corresponding Author: Mustafa İlker Beyaz, Antalya Bilim University, Department of Electrical and Electronics Engineering, mibeyaz@antalya.edu.tr, +902422450367

and knee joints, and mounted it on a test setup simulating joint motion. The maximum peak-to-peak open circuit voltage and instantaneous power were on the order of 5 V and 40 μ W, respectively [16]. A related study utilized a MEMS (microelectromechanical systems) based MFC patch transducer and reported an average 2.6 μ W during a simulated running activity [17]. A conceptually similar device was presented in [18] using a PVDF film transducer, and placed in a tight suit to harvest power from various body joints. The maximum rms power was measured to be 2 μ W obtained from the knees [18]. Finally, Kim *et al.* demonstrated a helical piezoelectric harvester fixed around four different body joints, namely shoulder, arm, knee, and hip. An open circuit voltage of 3.1 V was measured during walking around the knee area [19].

The patch piezoelectric energy harvesters reported so far were geared towards power generation from multiple body joints at the same time rather than knees specifically. This inevitably decreases the power output, and leads to a less efficient operation. In this work, we present a MEMS-based piezoelectric energy harvesting device optimized for power generation from knee joints exclusively. Composed of two piezoelectric patches, the size and arrangement of the device were designed to effectively harvest the mechanical energy around the knee while occupying minimal space. This paper reports the design, implementation, and characterization of the device during walking and running activities.

2. DESIGN AND SIMULATIONS

The device is designed by considering the knee kinematics during walking and running activities. The knee area has two main bending sites on the front and back side. Accordingly, the device utilizes two piezoelectric patches located on the two bending sites for harvesting more of the available mechanical power. Taking advantage of two bending sites simultaneously is one of the main novel design features that distinguishes this work from others in the literature. A schematic drawing of the patches is shown in Figure 1a. The size is also an important parameter in the device design. A large device may be inconvenient for the user to wear, while a smaller device may not induce a high voltage. The knee area measures around 10 cm in length depending on the overall body size. However, the bending site that actually induces high stress and voltage on the piezoelectric patch is even smaller. Accordingly, the patch length should be chosen just enough to cover the bending site to facilitate power generation, while taking minimum space and avoiding user discomfort. Considering these requirements and the commercial availability, the patches are selected to be soft PZT-based P-876.A12 MEMS piezoelectric patch transducers from PI Ceramic company. The patches are composed of two metal layers surrounding the piezoelectric material in between, and measure 6.1 cm \times 3.5 cm \times 500 μ m in length, width, and thickness respectively. The actual piezoelectric material measures slightly smaller as 5 cm \times 3 cm \times 200 μ m, which falls within the realm of Power MEMS technology, with a d_{33} piezoelectric coefficient of 400 pC/N.

A picture of the piezoelectric patch transducer with soldered wires is shown in Figure 1b.

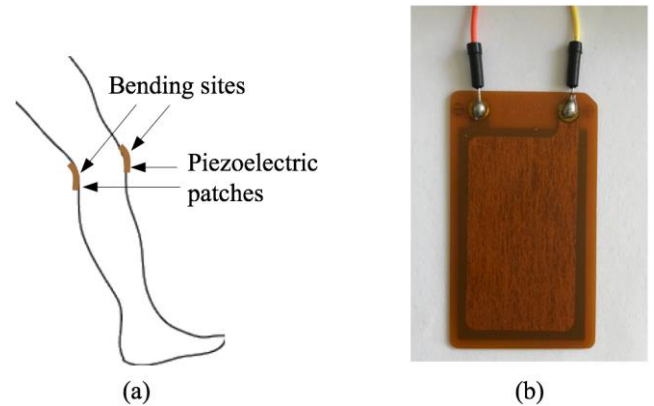


Figure 1. (a) Schematic drawing of the patch transducers located on the bending sites at the knee area, (b) Photograph of a piezoelectric patch transducer.

The kinematics of the knee joint during walking and running activities is extremely complicated [16], and therefore it is difficult to precisely estimate the device performance. However, the maximum angular displacement of the knee joint is shown to be around 60 degrees during walking [20]. This data is used to simulate piezoelectric voltage induction on the patches using the Piezoelectric Devices module of the COMSOL software.

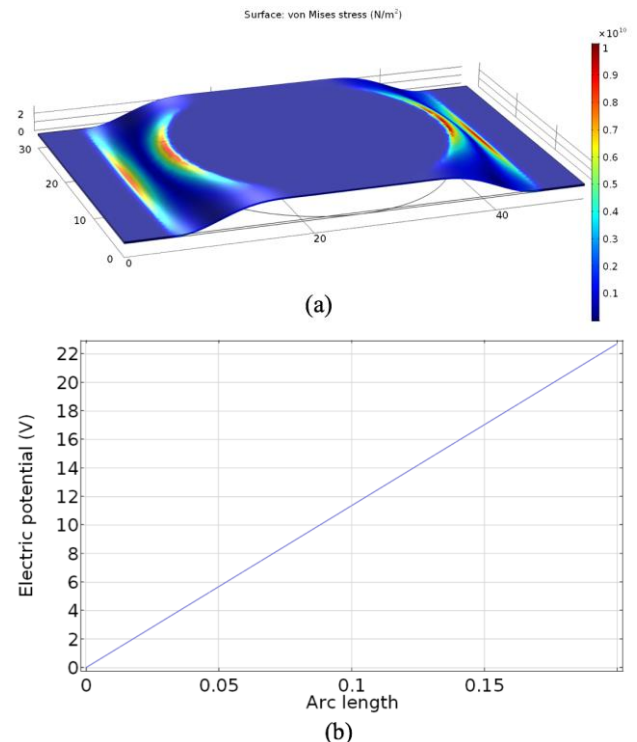


Figure 2. Simulation results of (a) the stress distribution on the piezoelectric patch at 60 degrees bending angle, (b) the voltage induced across the thickness of the piezoelectric material.

Initially, the piezoelectric material was drawn with the exact dimensions and material properties to create the simulation

model. The two ends of the patch and its central part touching the middle of the knee were fixed. Finally, the structure is bent by 60 degrees in the software. The stress distribution on the patch and the resulting voltage across the thickness of the material are shown in Figure 2a-b, respectively. The simulations demonstrate that the patches can provide an open circuit voltage of 22.7 V during walking.

3. TESTING AND DISCUSSIONS

The internal capacitance and resistance of the piezoelectric patches were measured initially using a multimeter and an oscilloscope, and determined to be on the order of 80 nF and 470 kΩ, respectively. Next, the patches were fixed to a thin plastic backplate for mechanical support against possible fracture. The patches together with the backplates were then placed inside a knee brace for walking and running tests. The knee brace was worn by a volunteer subject in such a way that the locations of the patches were on top of the bending sites as in Fig. 1a. The subject was asked to perform walking and running activities, while the voltages induced on the patches were measured and recorded by a Tektronix MDO3024 oscilloscope. Open circuit voltages collected separately from the two patches are shown in Figures 3-6.

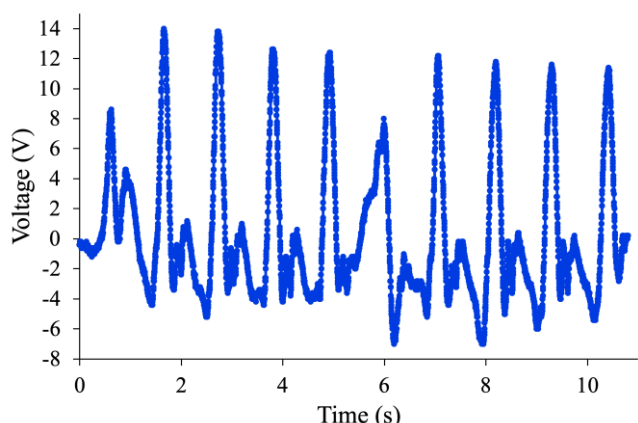


Figure 3. Open circuit voltage induced on the patch at the front side of the knee during walking.

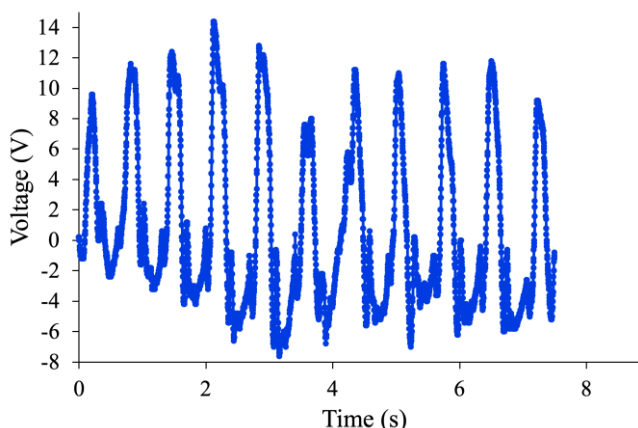


Figure 4. Open circuit voltage induced on the patch at the front side of the knee during running.

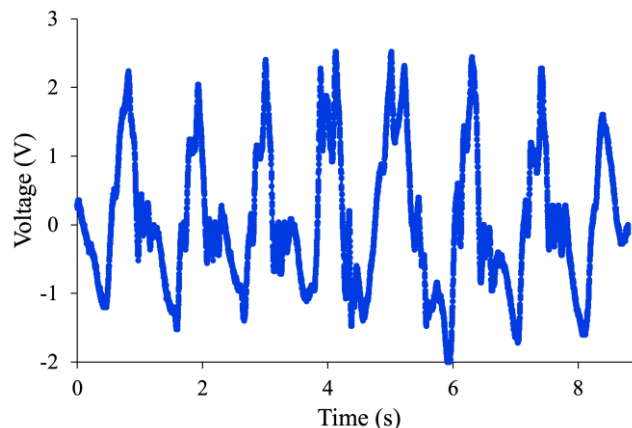


Figure 5. Open circuit voltage induced on the patch at the back side of the knee during walking.

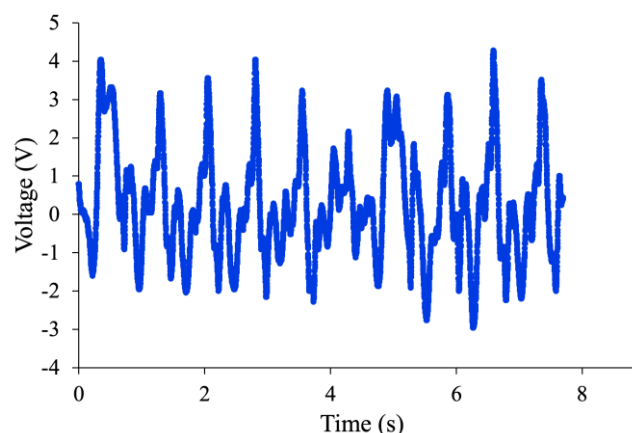


Figure 6. Open circuit voltage induced on the patch at the back side of the knee during running.

Throughout all these tests, the subject was moving normally without any forced steps, and at moderate speeds of around 3 km/h and 5 km/h during walking and running. The irregularities in the waveforms are associated with the natural fluctuations in the gait. Maximum amplitudes, peak-to-peak values and rms (root mean square) values of the open circuit voltages are summarized in Table 1.

Table 1. The summary of open circuit voltage values (in volts) obtained during walking and running.

Patch location	Activity	V_{max}	V_{ppmax}	V_{rms}
Front side	Walking	14	18.8	4.68
	Running	14.4	21	5.59
Back side	Walking	2.48	4.56	1.02
	Running	4.28	7.24	1.47

In all the cases, the maximum voltages were achieved by the patch located at the front side of the knee. Moreover, a phase difference always existed between the two patches, which avoided their serial connection to further amplify voltage. The amplitude and phase difference between the voltages on the two patches are attributed to the slightly imperfect placement of the patches on the bending sites and the complicated kinematics of the knee joint that lead to asymmetric bending motion on both sides. The maximum

voltages were measured to be 14 V and 14.4 V during walking and running on the front patch. Since the knee bending angle does not change much in these two activities, the voltage values are close to each other. The rms values are also calculated to be 4.68 V and 5.59 V, respectively. The voltages on the back patch were measured to be 2.48 V, 4.28 V, 1.02 V rms and 1.47 V rms in the above order. The maximum 14 V achieved during walking is about 61% of the theoretically achievable 22.7 V shown in the simulations. The difference is believed due to a number of possible reasons including (i) a knee bending angle smaller than 60 degrees, (ii) imperfect placement of the patch transducers leading to a smaller stress on the piezoelectric material, and (iii) the use of the backplate again decreasing the stress on the piezoelectric material. The combination of all these likely reasons have direct negative effect on the induced voltage, leading to the values on Table 1. After open circuit voltage tests, the same experimental procedure is repeated by connecting a 470 kΩ resistor to the terminals of the patch transducers. This resistance value is chosen to realize matched load condition and generate maximum power. Voltage waveforms induced on the resistor during walking and running are given in Figures 7-10.

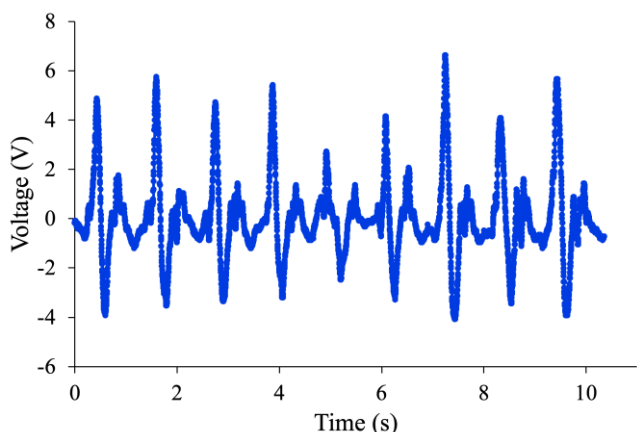


Figure 7. Voltage on the resistor induced by the patch at the front side of the knee during walking.

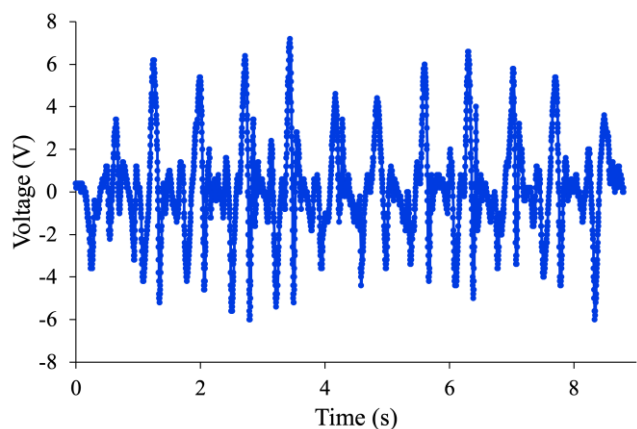


Figure 8. Voltage on the resistor induced by the patch at the front side of the knee during running.

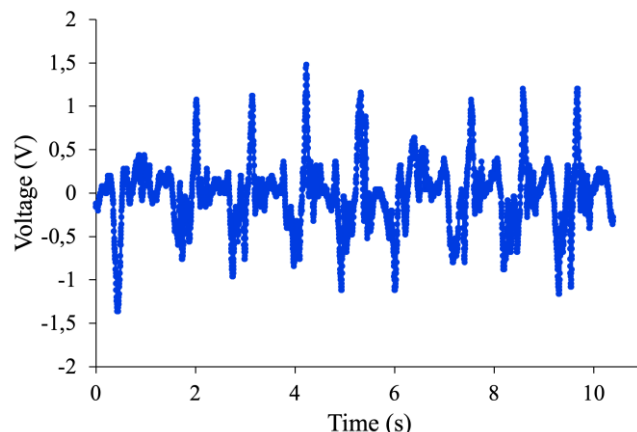


Figure 9. Voltage on the resistor induced by the patch at the back side of the knee during walking.

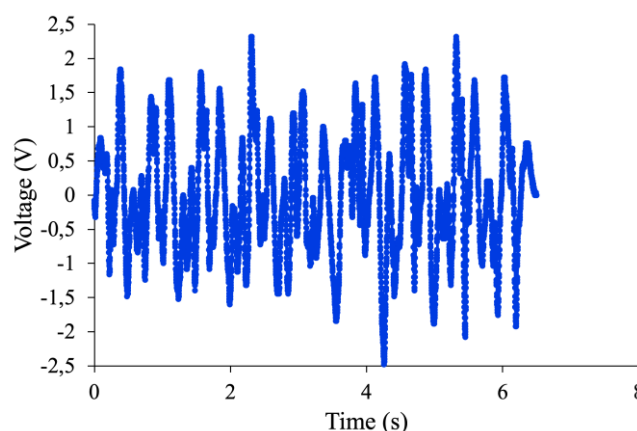


Figure 10. Voltage on the resistor induced by the patch at the back side of the knee during running.

As expected, the voltage amplitudes on the resistor is roughly half of that obtained in the open circuit tests. After determining the rms voltage in each experiment, the maximum instantaneous and rms power values are calculated and given in Table 2. The results show that an instantaneous power up to 98.5 μW and 123.4 μW can be obtained from the combination of the patch transducers during walking and running, respectively. The device utilizing two patch transducers simultaneously produces total rms output powers of 6.2 μW and 12 μW during the same activities.

Table 2. The summary of power values obtained on the resistor during walking and running.

Patch location	Activity	P_{max} (μW)	P_{rms} (μW)
Front side	Walking	93.8	5.9
	Running	110.3	10.2
Back side	Walking	4.7	0.3
	Running	13.1	1.8

The open circuit voltage amplitudes, instantaneous and rms powers achieved in the experiments are all higher compared to the previously reported patch piezoelectric energy harvesters developed for scavenging power from the knee joints. This clearly proves that the MEMS-based energy

harvesting device with piezoelectric patch transducers presented in this work has a higher performance and suits better for power harvesting from the knees during walking and running. However, there are still some aspects of this device that can be further improved. In all the experiments, the plastic backplate was used as a protective layer to receive part of the stress as the knee bends. Although this secures the piezoelectric material against fractures, it also decreases the stress, and hence the induced voltage, on the patch transducer. In future implementations, the backplate can be completely eliminated by employing a thicker patch transducer that can absorb all the mechanical energy and produce higher voltages while withstanding high bending angles. This will possibly increase the user comfort as well. In parallel, the extension and contraction along the sides of the knee can also be exploited to generate power. In this respect, the device can be constructed by using additional piezoelectric transducers located on the left and right sides of the knee. When combined with a smart circuit that can handle phase differences, all the patch transducers can be connected in series to generate a large voltage, which can be more advantageous when producing a DC voltage for powering wearable electronic devices or charging batteries. Finally, a narrow, elastic and easily removable clothing can be designed for attaching the device instead of integrating it in a knee brace for a more comfortable user experience.

4. CONCLUSION

A MEMS-based energy harvesting device with piezoelectric patch transducers was developed to generate power from knee motion. Compared to similar devices previously reported in the literature, the novelty and advantage of the energy harvester presented here lie in the optimization and arrangement of the transducers exclusively for the knee dynamics, leading to enhanced power output. The device was designed to utilize two patch transducers with minimal footprint located around the bending sites of the knee to effectively harvest the mechanical energy during normal gait. Simulations were performed to calculate maximum theoretical voltages that can be obtained on the patches. The device was placed inside a knee brace worn by a volunteer subject, and tested under normal walking and running conditions. A maximum open circuit voltage of 14 V and 14.4 V was obtained from the patch at the front side of the knee during moderate walking and running at speeds around 3 km/h and 5 km/h, respectively. When a 470 k Ω load resistor was connected, the device was demonstrated to provide instantaneous power levels up to 98.5 μ W and 123.4 μ W during the same activities. Finally, the rms output power was calculated to be 6.2 μ W when walking and 12 μ W when running. These results are higher than previously reported similar patch piezoelectric energy harvesters developed for knee joints. Aspects of this work that can be further improved for even higher performance and more user comfort are discussed. The results achieved in this work demonstrate the feasibility of this device as an onboard power component for wearable electronic devices, and as a means to continuously recharge their batteries.

REFERENCES

- [1]. Y. Kuang, Z. Yang, and M. Zhu, "Design and characterization of a piezoelectric knee-joint energy harvester with frequency up-conversion through magnetic plucking", *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, 085029, 2016.
- [2]. E. Iranmanesh, A. Rasheed, W. Li, and K. Wang, "A wearable piezoelectric energy harvester rectified by a dual-gate thin-film transistor", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 65, no 2, pp. 542-546, February 2018.
- [3]. Y.M. Choi, M. G. Lee, and Y. Jeon, "Wearable biomechanical energy harvesting technologies", *Energies*, vol. 10, 1483, September 2017.
- [4]. T. Starner, "Human-powered wearable computing", *IBM Syst. J.*, vol. 35, no. 3-4, pp. 618-629, 1996
- [5]. A. Cadei, A. Dionisi, E. Sardini, and M. Serpelloni, "Kinetic and thermal energy harvesters for implantable medical devices and biomedical autonomous sensors," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 25, 012003, 2014.
- [6]. L. Moro and D. Benasciutti, "Harvested power and sensitivity analysis of vibrating shoe-mounted piezoelectric cantilevers", *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, 115011, 2010.
- [7]. J. X. Shen, C. F. Wang, P. C. K. Luk, D. M. Miao, D. Shi, and C. Xu, "A shoe-equipped linear generator for energy harvesting", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 49, no. 2, pp. 990-996, March/April 2013.
- [8]. Z. Whang, V. Leonov, P. Fiorini, and C. V. Hoof, "Realization of a wearable miniaturized thermoelectric generator for human body applications", *Sens. Actuators A Phys.*, vol. 156, pp. 95-102, 2009.
- [9]. L. Francioso, C. De Pascali, I. Farella, C. Martucci, P. Creti, and P. Siciliano, "Flexible thermoelectric generator for wearable biometric sensors", *Proc. IEEE Sensors 2010 Conf.*, HI, USA, pp. 747-750, 2010.
- [10]. S. E. Jo, M. K. Kim, M. S. Kim, and Y. J. Kim, "Flexible thermoelectric generator for human body heat harvesting", *Electron. Lett.*, vol. 48, no. 16, pp. 1013-1015, August 2012.
- [11]. J. M. Donelan, Q. Li, V. Naing, J. A. Hoffer, D. J. Weber, and A. D. Kuo, "Biomechanical energy harvesting: generating electricity during walking with minimal user effort", *Science*, 319, 807, 2008.
- [12]. M. Pozzi and M. Zhu, "Plucked piezoelectric bimorphs for knee-joint energy harvesting: modelling and experimental validation", *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, 055007, 2011.
- [13]. M. Pozzi and M. Zhu, "Characterization of a rotary piezoelectric energy harvester based on plucking excitation for knee-joint wearable applications", *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, 055004, 2012.
- [14]. Y. Kuang and M. Zhu, "Characterization of a knee-joint energy harvester powering a wireless communication sensing node", *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, 055013, 2016.
- [15]. Y. Kuang, T. Ruan, Z. J. Chew, and M. Zhu, "Energy harvesting during human walking to power a wireless sensor node", *Sens. Actuators A Phys.*, vol. 254, pp. 69-77, 2017.
- [16]. G. De Pasquale and A. Soma, "Energy harvesting from human motion with piezo fibers for the body

monitoring by MEMS sensors”, Proc. Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), Barcelona, Spain, 13672479, April 2013.

[17]. G. Bassani, A. Filippeschi, and E. Ruffaldi, “Human motion energy harvesting using a piezoelectric mfc patch”, Proc. Annual International Conference on the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Milan, Italy, pp. 5070-5073, August 2015.

[18]. A. Proto, K. Vlach, S. Conforto, V. Kasik, D. Bibbo, D. Vala, I. Bernabucci, M. Penhaker, and M. Schmid,


“Using pvdf films as flexible piezoelectric generators for biomechanical energy harvesting”, Clinician and Technology, vol. 47, pp. 5-10, 2017.

[19]. M. Kim and K. S. Yun, “Helical piezoelectric energy harvester and its application to energy harvesting garments”, Micromachines, 8, 115, 2017.

[20]. R. Riemer and A. Shapiro, “Biomechanical energy harvesting from human motion: theory, state of the art, design guidelines, and future directions”, J. Neuroeng. Rehabil., vol. 8:22, 2011.

Sürekli Optimizasyon Problemleri için Çoklu Arama Stratejisi Kullanan Fil Sürü Optimizasyonu

Hüseyin Haklı

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya
hhakli@erbakan.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 29.08.2018

Kabul Tarihi: 15.03.2019

Öz

Fillerin sosyal davranışlarını taklit eden fil sürü optimizasyonu (EHO), yakın zamanda önerilen sürü zekası ve popülasyon tabanlı bir optimizasyon algoritmasıdır. EHO, yerel arama konusunda iyi bir yeteneğe sahip olmasına rağmen popülasyon çeşitliliğini erken kaybetmesi nedeniyle global aramada etkili olamamaktadır. Temel EHO yönteminde, yeni bireylerin oluşturulması için tek bir çözüm arama denklemi kullanılmaktadır. Bu nedenle, arama uzayının etkili bir şekilde araştırılmasında ve farklı karakteristikteki problemlerin çözümünde yetersiz kalmaktadır. Bu çalışmada, bu sorunların üstesinden gelmek ve keşif ve faydalanma arasındaki dengeyi sağlayabilmek için en çok bilinen optimizasyon tekniklerinin arama stratejilerinden esinlenilerek çoklu arama stratejisi kullanan fil sürü optimizasyonu (Multi-EHO) önerilmiştir. Önerilen yöntem ile temel EHO'nun karşılaştırılması için farklı karakteristikteki 15 fonksiyona sahip CEC2015 test seti kullanılmıştır. Ayrıca Multi-EHO'nun performansını doğrulamak için, önerilen yöntem son yıllarda önerilen gri kurt algoritması (GWO) ve balina optimizasyonu algoritması (WOA) ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, önerilen yöntemin diğer yöntemlere göre daha başarılı ve daha sağlam bir performansa sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Fil sürü optimizasyonu, sürekli optimizasyon, arama stratejileri, çoklu arama stratejisi

Elephant Herding Optimization Using Multi-Search Strategy for Continuous Optimization Problems

Huseyin Hakli

Department of Computer Engineering, Faculty of Engineering-Architecture, Necmettin Erbakan University, Konya
hhakli@erbakan.edu.tr

Abstract

The elephant herding optimization (EHO), which imitates social behaviors of the elephants, is recently proposed a swarm intelligence and population-based optimization algorithm. Although EHO is a good at local search, it is not effective on the global search due to the rapid loss of population diversity. In the basic EHO method, a single solution search equation is used for the generating the new individuals. Therefore, it is insufficient on the solving the problems which have different characteristics and the exploring the search space effectively. In this study, in order to overcome these problems and to provide a balance between exploration and exploitation, elephant herding optimization using multi-search strategy (Multi-EHO) has been proposed which inspired by the search strategies of the most well-known optimization techniques. For the comparison of the proposed method and the basic EHO, the CEC2015 benchmark set with 15 different functions is used. In addition, to validate the performance of Multi-EHO, the proposed method is compared with the grey wolf optimizer (GWO) and the whale optimization algorithm (WOA) proposed in recent years. Experimental results show that the proposed method has more successful and more robust performance than other methods.

Keywords: Elephant herding optimization, continuous optimization, search strategies, multi-search strategy

1. GİRİŞ

Son yıllarda, karmaşık ve zor yapıdaki lineer olmayan

problemler, bir optimizasyon problemi şeklinde formüle edilerek doğa-esinli algoritmalar ile kabul edilebilir bir süre içinde çözülmektedir [1, 2]. Doğa esinli algoritmaların en

*¹Sorumlu yazar : Hüseyin Haklı, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya - hhakli@erbakan.edu.tr

çok bilinenleri yapay arı kolonisi (ABC) [3], parçacık sürü optimizasyonu (PSO) [4] ve karınca kolonisi algoritmasının (ACO) [5] yanında, doğadaki canlıların davranış ve yaşayış biçimlerinden ilham alınarak birçok yeni algoritma önerilmeye devam edilmektedir. Son zamanlarda ortaya çıkan algoritmalar ise doğadaki gri kurtların liderlik hiyerarşisini ve avlanma mekanizmasını taklit eden gri kurt optimizasyonu (GWO) [6], kambur balinaların sosyal davranışlarından esinlenen balina optimizasyonu algoritması (WOA) [7] ve fil gruplarının sürü ve toplanma davranışlarını benzeten fil sürü optimizasyonu (EHO) [8] örnek olarak gösterilebilir.

Wang ve ark. tarafından 2015 yılında önerilen EHO hakkında literatür sınırlı olmasına rağmen, EHO birçok farklı problemin çözümünde kullanılmıştır. Strumberger ve ark. statik drone konum probleminin çözümünde EHO algoritmasından yararlanmışlardır [9]. Simülasyon sonuçları, dikkate alınan drone sayısı düşünüldüğünde EHO'nun hedefleri koruma konusunda başarılı sonuçlar elde ettiğini göstermiştir. EHO, çoklu imge eşikleme problemine ise Tuba ve ark. tarafından uygulanmıştır [10]. EHO diğer dört farklı sürü zekası yöntemi ile standart test resimleri üzerinde karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre EHO diğer yaklaşımlara göre daha başarılı bulunmuştur. Çok güçlü bir sınıflandırma tekniği olan destek vektör makinelerinin (SVM) doğruluğu, öğrenme parametrelerine yüksek bağımlılık göstermesi nedeniyle, EHO algoritması ile SVM parametre ayarlaması gerçekleştirilmiştir [11]. Ayrıca EHO, insansız hava aracı yol planlaması [12], çizelgeleme [13], yük frekansı kontrolü [14] gibi problemlerin çözümünde kullanılmıştır. EHO'nun uygulanmasına yönelik çalışmaların yanı sıra performans analizi ve iyileştirilmesi üzerine de çalışmalar bulunmaktadır. Temel EHO algoritması, Tuba ve ark. tarafından CEC2013 test fonksiyonları üzerinde analiz edilmiş ve iyi bir karakteristiğe sahip olduğu görülmüştür [15].

Parashar ve ark., en iyi fil pozisyonunun güncellenmesi esnasında, temel EHO'dan farklı bir şekilde sadece merkez klan pozisyonunu kullanmak yerine, bir önceki en iyi fil pozisyonunu klanın merkez pozisyonuna ekleyerek değiştirilmiş fil sürü optimizasyonunu önermiştir [16]. Bir diğer çalışma da ise, Parashar ve ark. çalışmasına benzer olarak mevcut en iyi fil pozisyonunun merkez klan pozisyonuna eklenmesi ile en iyi fil pozisyonunun güncellenmesinin yanında, yeni oluşturulan bebek fil pozisyonlarının arama uzayında rasgele belirlenmesi yerine o klandaki yerel en iyi pozisyona göre oluşturulması olmak üzere EHO algoritmasına iki ayrı iyileştirme eklenmiştir [17]. Tuba ve ark. 2018 yılında, EHO algoritmasına iki farklı kaotik harita uygulayarak, rasgele çözümler ile başlangıç popülasyonu oluşturmak yerine kaotik haritalar ile tekrarlanmayan sayılar üretmek daha gelişmiş aramalar yapmasını sağlamışlardır [18].

Popülasyon tabanlı bir sürü-zekası tekniği olan EHO, fillerin sosyal yaşam davranışlarından etkilenerek popülasyonu ayrı klanlara bölmektedir. Her klan için aynı arama denklemi

kullanılmakta ve bu denkleme mevcut filin pozisyonu dışında o klana ait en iyi fil pozisyonlarını dikkate almaktadır. EHO algoritmasında, her klana ait en iyi çözüm ise o klana ait merkez pozisyon ile güncellenmektedir. Bu işlemler sayesinde EHO güçlü bir yerel aramaya sahip olmaktadır. Ancak yeni fillerin belirlenmesinde en iyi çözümden etkilenen tek bir arama denklemi global arama için yetersiz kalırken, en iyi fil pozisyonlarının merkez fil pozisyonuna yaklaştırılması popülasyon çeşitliğini azaltmaktadır. Bu çalışmada, bu sorunların üstesinden gelmek için çoklu arama stratejisi kullanan fil sürü optimizasyonu (Multi-EHO) önerilmiştir.

Önerilen yöntemde, ABC, PSO ve diferansiyel evrim algoritması (DE) [19] gibi bilinen optimizasyon algoritmalarının arama stratejilerinden faydalanılarak her klan için farklı bir arama denklemi belirlenmiştir. Ayrıca en iyi fil pozisyonunu klana ait merkez pozisyondan güncelleme işlemi ise göz ardı edilmiştir. Önerilen yöntemin performansı farklı karakteristikteki problemlere sahip CEC2015 test fonksiyonları üzerinde incelenmiş ve Multi-EHO, temel EHO'nun yanı sıra yeni ortaya çıkan GOA ve WOA yöntemleri ile de karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın aşağıdaki bölümleri şöyledir: Bölüm 2, temel EHO algoritmasını kapsamaktadır. Önerilen yöntem Bölüm 3'te açıklanmıştır. Deneysel sonuçlar ve karşılaştırmalar Bölüm 4'te incelenmiştir ve sonuç Bölüm 5'te sunulmuştur.

2. TEMEL FİL SÜRÜ OPTİMİZASYON YÖNTEMİ

Fil gruplarının bazı temel sürü davranışları, optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılabilmesi için basitleştirilerek dikkate alınmıştır [20]:

- Bir fil popülasyonu klanların birleşiminden oluşur ve her klan sabit sayıda file sahiptir.
- Sabit sayıda erkek filler, aile gruplarını terk edecek ve her neslin başlangıcında ana fil grubundan uzak bir şekilde yalnız yaşayacaklardır.
- Her klandaki filler bir maderşahinin liderliğinde yaşamaktadır.

Belirtilen davranışlar bir optimizasyon algoritması için benzetildiğinde, her bir fil bir aday çözümü temsil etmektedir. Popülasyon kendi içinde alt gruplara bölünerek klanları oluşturur. Ayrıca her klanda en iyi uygunluk değerine sahip fil maderşahi olarak adlandırılır. Her iterasyon sonunda o klanda bulunan en kötü fil ise sürüden ayrılarak, arama uzayında kendine yeni bir pozisyon belirlemektedir.

EHO algoritmasında klan güncelleme ve ayrılma olmak üzere iki temel işlem bulunmaktadır. Klan güncelleme işlemi, her fil için kendi pozisyonu ve o klana ait maderşahinin pozisyonunu kullanılarak gerçekleştirilmekte ve Denklem (1)'de gösterilmektedir [8, 20].

$$X_{\text{yeni},ci}^j = X_{ci}^j + \alpha \times (X_{\text{eni},ci}^j - X_{ci}^j) \times r \quad (1)$$

Denklem (1) 'de X_{ci}^j ci. klanına ait j . filin pozisyonunu temsil etmekteyken, $X_{eniye.ci}^j$ ci. klandaki maderşahinin pozisyonunu göstermektedir. $X_{yeni.ci}^j$ ise mevcut filin yeni pozisyonunu ifade etmektedir. Maderşahinin, güncellenen yeni pozisyonun üzerindeki etkisini belirleyen α ölçek faktörü iken, r ise normal dağılıma göre $[0,1]$ aralığında üretilen rasgele bir sayıyı temsil etmektedir. Denklem (1) ile o klandaki maderşahinin pozisyonunu güncellendiğinde, herhangi bir değişiklik olmayacaktır. Bu nedenle her klandaki maderşahinin pozisyon güncellenmesi Denklem (2) ile yapılmaktadır.

$$X_{yeni.ci}^j = \beta \times X_{ci}^{merkez} \quad (2)$$

Denklem (2)'de β , güncellenen yeni pozisyon üzerindeki X_{ci}^{merkez} 'nin etkisini belirleyen bir faktör iken, X_{ci}^{merkez} ise ci. klanına ait fillerin ortalama pozisyonlarını göstermektedir. X_{ci}^{merkez} 'nin hesaplama işlemi Denklem (3)'de verilmektedir.

$$X_{ci}^{merkez,d} = \frac{1}{n_{ci}} \times \sum_{j=1}^{n_{ci}} X_{ci}^{j,d} \quad (3)$$

Denklem (3)'de n_{ci} , ci. klandaki fil sayısını, $X_{ci}^{j,d}$ ise ci. klanına ait j . filin d . boyutunu temsil etmektedir. Denklem (3) ile her boyut için o klandaki merkez pozisyon hesaplanarak X_{ci}^{merkez} bulunmaktadır. Klan güncelleme tamamlandıktan sonra, ayrılma işleminde klandaki en kötü uygunluk değerine sahip fil Denklem (4) ile arama uzayında yeni bir pozisyona atanmaktadır.

$$X_{enkötü.ci} = X_{min} + (X_{mak} - X_{min} + 1) \times rand \quad (4)$$

$X_{enkötü.ci}$ ci. klandaki en kötü uygunluk değerine sahip fili temsil ederken X_{min} ve X_{mak} arama uzayındaki alt ve üst sınır değerleri ifade etmektedir. Ayrılma işleminin tamamlanması ile klanlar birleştirilerek elde edilen fil popülasyonu uygunluk değerine göre sıralanmaktadır. Elitizm işlemi ile mevcut popülasyondan belirlenen sayıda elit filler, yeni oluşturulan popülasyondaki en kötü uygunluk değerine sahip filler yerine kopyalanır. Klan güncelleme ve elitizm işlemleri arasındaki adımlar durdurma kriteri sağlanana kadar tekrar edilir, durdurma kriteri sağlandığında ise algoritma sonlandırılır.

3. ÇOKLU ARAMA STRATEJİSİ KULLANAN FİL SÜRÜ OPTİMİZASYON YÖNTEMİ

Bir optimizasyon tekniğinin performansının belirlenmesinde, çözüm arama stratejisi önemli bir rol oynamaktadır [21]. Arama stratejisinin önceliğine göre bazı yöntemler global arama bazı yöntemler ise yerel arama konusunda ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle keşif ve

aydalanma arasındaki dengeyi sağlayacak bir arama stratejisi belirlemek önemlidir [22]. Ayrıca, sürecin tüm aşamalarında tek bir arama stratejisi kullanmak yerine farklı arama stratejilerini bir arada kullanmanın daha başarılı olabileceği öngörülmüş ve farklı yöntemler için çoklu arama stratejileri uygulanmıştır [21-24]. Temel EHO yönteminde, her klan için tek bir arama denklemi kullanılmakta ve bu arama stratejisi de yerel arama konusunda başarılıyken, global arama konusunda zayıf kalmaktadır. Bu çalışmada, temel EHO yönteminin global arama başarısını arttırmak ve yerel aramadaki yeteneğini sürdürebilmek için temel EHO'nun kendi arama stratejisinin yanı sıra ABC, PSO ve DE yöntemlerinin arama stratejilerinden esinlenerek çoklu arama stratejisi kullanılmıştır. Denklem (1) dışında kullanılan diğer arama stratejileri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Kullanılan arama stratejileri ve esinlenen yöntemler

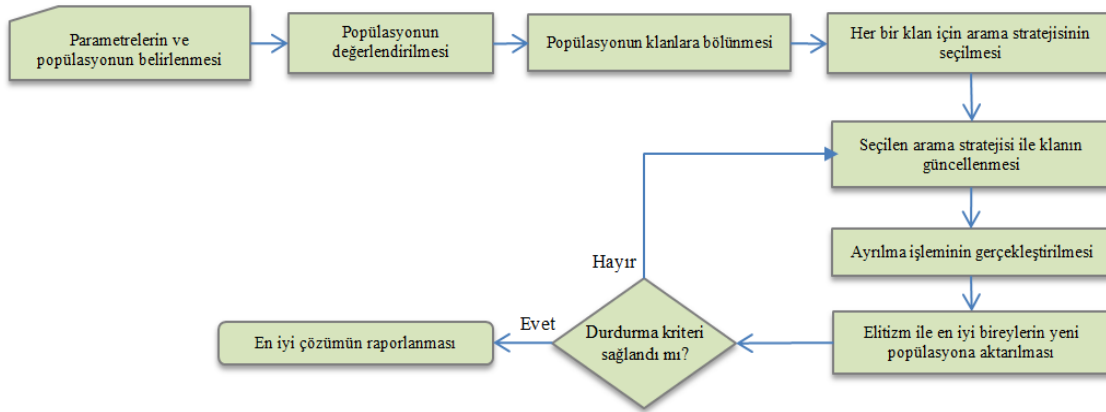
Esinlenen Yöntem	Denklem
ABC	$X_{yeni.ci}^{j,d} = X_{ci}^{j,d} + \Phi \times (X_{ci}^{j,d} - X_{ci}^{k,d}) \quad (5)$
PSO	$X_{yeni.ci}^j = X_{ci}^j + c_1 \text{rand} \times (X_{eniye.ci}^j - X_{ci}^j) \dots + c_2 \text{rand} \times (X_{eniye}^j - X_{ci}^j) \quad (6)$
DE/Best/1	$X_{yeni.ci}^{j,d} = X_{eniye.ci}^{j,d} + \Phi \times (X_{ci}^{k,d} - X_{ci}^{r,d}) \quad (7)$
DE/Rand/1	$X_{yeni.ci}^{j,d} = X_{ci}^{k,d} + \Phi \times (X_{ci}^{j,d} - X_{ci}^{r,d}) \quad (8)$

Denklem (5), (7) ve (8)'de $X_{yeni.ci}^{j,d}$, ci. klandaki j . filin d . boyutunun yeni değerini temsil ederken, Φ ise $[-1,1]$ aralığında üretilen rasgele bir sayıyı simgelemektedir. Bu üç denklemde de tüm boyutları güncellenmek yerine sadece rasgele seçilen bir boyut değeri güncellenmektedir. Ayrıca bu denklemlerde verilen j , k ve r indisleri farklı filleri göstermekte ve bu nedenle birbirine eşit olmamaktadır. Denklem (6)'da $X_{eniye.ci}^j$ ci. klanına ait en iyi fil pozisyonunu (maderşahi), X_{eniye}^j ise tüm popülasyondaki en iyi bireyi göstermektedir. c_1 ve c_2 hızlandırma katsayıları olarak adlandırılmaktadır. Denklem (7)'deki $X_{eniye.ci}^d$ ise ci. klanına ait maderşahinin d . boyutundaki değeri temsil etmektedir.

ABC yönteminin arama stratejisi keşif konusunda daha başarılı iken, PSO ise yerel aramayı çok daha etkin bir şekilde yapabilmektedir. DE/best/1, doğrudan klandaki en iyi pozisyonun etrafında arama yapması nedeniyle faydalanma yeteneğini güçlendirirken, DE/rand/1 ise mevcut bireyin yanında rasgele bireyler ile güncelleme yaparak global aramayı destekler. Temel EHO'nun arama stratejisi de faydalanma konusunda daha iyiyken, popülasyon çeşitliliğini erken kaybetmektedir. Kullanılan farklı arama stratejileri ile global ve yerel arama arasında başarılı bir

uzlaşma sağlanması hedeflenmiştir. Çoklu arama stratejisinde karar verilmesi gereken iki temel konu bulunmaktadır. Arama stratejilerinin eş zamanlı mı yoksa ayrı ayrı mı kullanılacağına ve arama stratejilerinin seçiminin nasıl sağlanacağına karar verilmelidir. Bu çalışmada arama stratejileri ayrı ayrı kullanılmıştır. Bunun en önemli nedeni eğer bir bireyin pozisyon güncellenmesi esnasında beş farklı denklem eş zamanlı olarak kullanılırsa, fonksiyon değerlendirme sayısı da beş kere kullanılmış olacaktır. Ayrıca hesaplama süresi de buna bağlı olarak artacaktır. Diğer durum için ise temel EHO'nun klanlara

ayrılan yapısının avantajı kullanılmış, her klanla bir denklem atanarak seçilme işlemi yöntem başında gerçekleştirilmiştir. Her bir klan için belirlenen arama stratejisi iterasyon sırasında değişmemekte ve algoritma sonlanana kadar aynı şekilde kalmaktadır. Önerilen yöntemde, temel EHO'nun maderşahinin güncellenmesi için kullandığı Denklem (2) ve Denklem (3), klandaki merkez pozisyonun tutarsızlığı ve dezavantajı üzerindeki tartışmalar [16, 17, 25] nedeniyle tercih edilmemiştir. Şekil 1'de önerilen yöntemin akış şeması verilmektedir.



Şekil 1. Önerilen yöntemin akış şeması

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Önerilen yöntemin performansını ve doğruluğunu incelemek için, önerilen yöntem temel EHO ve diğer yöntemler GWO ve WOA ile karşılaştırıldı. Deneyler CEC2015 [26] test fonksiyonları üzerinde gerçekleştirildi ve bu fonksiyonların karakteristikleri ve özellikleri Bölüm 4.1'de verildi. Bölüm 4.2' de algoritmaların kontrol parametreleri verilirken, diğer bölümlerde ise deneysel sonuçlar ve yakınsama grafikleri sunuldu.

4.1. CEC2015 Test Fonksiyonları

Bu çalışmada yöntemlerin performanslarını değerlendirmek için CEC2015 setinde bulunan 15 farklı karakteristikteki test fonksiyonları kullanılmıştır. Bu fonksiyonlar, Liang ve ark. [26] tarafından tek amaçlı optimizasyon algoritmalarını tutarlı bir şekilde karşılaştırmak için önerilmiştir. Tüm fonksiyonlar için arama uzayı $[-100,100]$ aralığında sınırlandırılmıştır. Test setinde bulunan fonksiyonlardan, F1 ve F2 tek modlu (unimodal), F3-F5 basit çok modlu (multimodal), F6-F8 hibrit ve F9-F15 aralığı ise bileşik (composition) karakteristiktedir.

Tüm test fonksiyonları minimizasyon problemidir ve tüm fonksiyonların optimumu [26] referansında verildiği gibi kaydırılır. Deneylerde ve karşılaştırmalarda, boyut sayısı 30 belirlenirken, durdurma kriteri olarak ise maksimum fonksiyon değerlendirme sayısı kullanılmıştır.

4.2. Parametre Ayarları

Deneylerde kullanılan yöntemlerin parametre ayarları, orijinal çalışmalarına uygun şekilde belirlenmiştir. Temel EHO yönteminde α ve β sırasıyla 0.5 ve 0.1 olarak ayarlanmış, klan sayısı ise 5 olarak belirlenmiştir [20]. Elitizm ile bir sonraki popülasyona aktarılacak elit birey sayısı ise 2 olarak seçilmiştir. Önerilen yöntemde de belirtilen parametreler aynı şekilde kullanılırken, maderşahi için kullanılan merkez pozisyon denklemleri göz ardı edildiği için β parametresi önerilen yöntem için dikkate alınmamıştır. Multi-EHO' da temel EHO denkleminin yanı sıra kullanılan Denklem (6)'da ki c_1 ve c_2 parametreleri sabit ve 1.5 olarak belirlenmiştir. Multi-EHO' da klan sayısı, temel EHO'nun orijinal çalışmasında olduğu gibi 5 olarak seçilmiş bu nedenle her bir klanla bir arama stratejisi atanmıştır. Klanlar, tüm süreç boyunca kendilerine atanan arama stratejisi ile güncellenmiştir.

Karşılaştırmalarda kullanılan tüm yöntemlerde popülasyon sayısı 40, maksimum fonksiyon değerlendirme sayısı ise $3E+5$ olarak ayarlanmıştır.

4.3. Multi-EHO ve temel EHO yöntemlerinin karşılaştırılması

Önerilen yöntem üzerinde yapılan iyileştirmelerin etkisini gösterebilmek için ilk olarak temel EHO ile karşılaştırılması yapılmıştır. Yöntemler CEC2015' teki test fonksiyonları için

belirtilen şartlarda 25 kez çalıştırılmış, bu çalıştırmalar sonucu elde edilen ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 2’de paylaşılmıştır. Fonksiyonlar için en iyi çözümü veren ortalama ve standart sapma değerleri kalın yazı tipi ile gösterilmiştir. Ayrıca sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını test edebilmek için iki yöntemin 25 çalıştırma sonuçlarına Wilcoxon testi uygulanmıştır. Tablo 2’de verilen sonuçlar için Wilcoxon testi 0.05 anlamlılık düzeyinde ise +, olmaması durumunda ise – işareti kullanılmıştır.

Tablo 2. Multi-EHO ve temel EHO’nun karşılaştırması

Fonksiyon	EHO		Multi-EHO		
	Ort.	Std.Sap.	Ort.	Std.Sap.	
F1	2.53E+10	2.47E+09	4.54E+03	6.82E+03	+
F2	3.53E+04	3.10E+03	3.79E+04	1.02E+04	-
F3	3.61E+01	1.32E+00	3.19E+01	4.12E+00	+
F4	6.65E+03	3.08E+02	4.16E-01	4.74E-01	+
F5	2.59E+00	2.22E-01	1.30E+00	5.38E-01	+
F6	3.85E+00	1.96E-01	5.16E-01	1.27E-01	+
F7	6.56E+01	1.28E+01	4.61E-01	2.84E-01	+
F8	6.46E+05	2.49E+05	4.13E+01	1.74E+01	+
F9	1.30E+01	1.36E-01	1.27E+01	3.70E-01	+
F10	7.91E+06	2.77E+06	8.83E+04	6.14E+04	+
F11	1.09E+02	1.64E+01	3.80E+01	2.85E+01	+
F12	9.08E+02	1.78E+02	7.46E+02	2.51E+02	+
F13	5.63E+02	3.28E+01	3.28E+02	1.62E-11	+
F14	2.99E+02	9.18E+00	2.48E+02	3.20E+01	+
F15	1.21E+03	7.45E+01	1.18E+03	8.13E+01	-

Tablo 2 incelendiğinde önerilen yöntemin 15 test fonksiyonunun 14’ünde daha iyi sonuçlar elde ederek temel EHO’ya göre üstün olduğu görülmektedir. Çoklu arama stratejisi sayesinde farklı karakteristikteki problemler içinde başarısını sürdürmektedir. Özellikle F1, F4 ve F8 fonksiyonlarında iki yöntemin ortalama sonuçları arasındaki büyük fark göze çarpmaktadır. Tablo 2’de verilen Wilcoxon test sonuçları değerlendirildiğinde sadece F2 ve F15 hariç tüm fonksiyonlar için sonuçların istatistiksel olarak anlamlı olduğu gözlemlenmektedir.

Önerilen yöntemde çoklu arama stratejisinin eş zamanlı olarak değil her klan için bir denklem şeklinde kullanılması nedeniyle temel EHO ve Multi-EHO ‘nun hesaplama zamanları arasında büyük bir fark oluşması beklenmemektedir. Bu ifadeyi doğrulamak için iki yönteme ait 25 çalıştırma sonucu elde edilen ortalama hesaplama zamanları Tablo 3’de gösterilmektedir. Tablo 3’de verilen hesaplama zamanları değerlendirildiğinde, Multi-EHO’nun daha az hesaplama zamanı ile çalıştığı görülmektedir. Bunun

nedeni ise temel EHO yönteminde her klandaki maderşahinin pozisyon güncelleme işleminde kullanılacak olan merkez pozisyonunun hesaplanması olarak gösterilebilir.

Tablo 3. Multi-EHO ve temel EHO’nun hesaplama zamanları

Fonksiyon	EHO	Multi-EHO
F1	22.92	17.87
F2	23.26	18.08
F3	48.64	42.60
F4	25.81	17.88
F5	39.26	31.85
F6	24.99	18.31
F7	25.62	18.09
F8	25.53	18.38
F9	26.15	18.69
F10	26.78	18.69
F11	30.49	24.10
F12	26.34	20.52
F13	28.24	21.64
F14	27.89	20.28
F15	57.34	46.05
Toplam	459.27	353.02
Ortalama	30.62	23.53

4.4. Multi-EHO ve diğer yöntemlerin karşılaştırılması

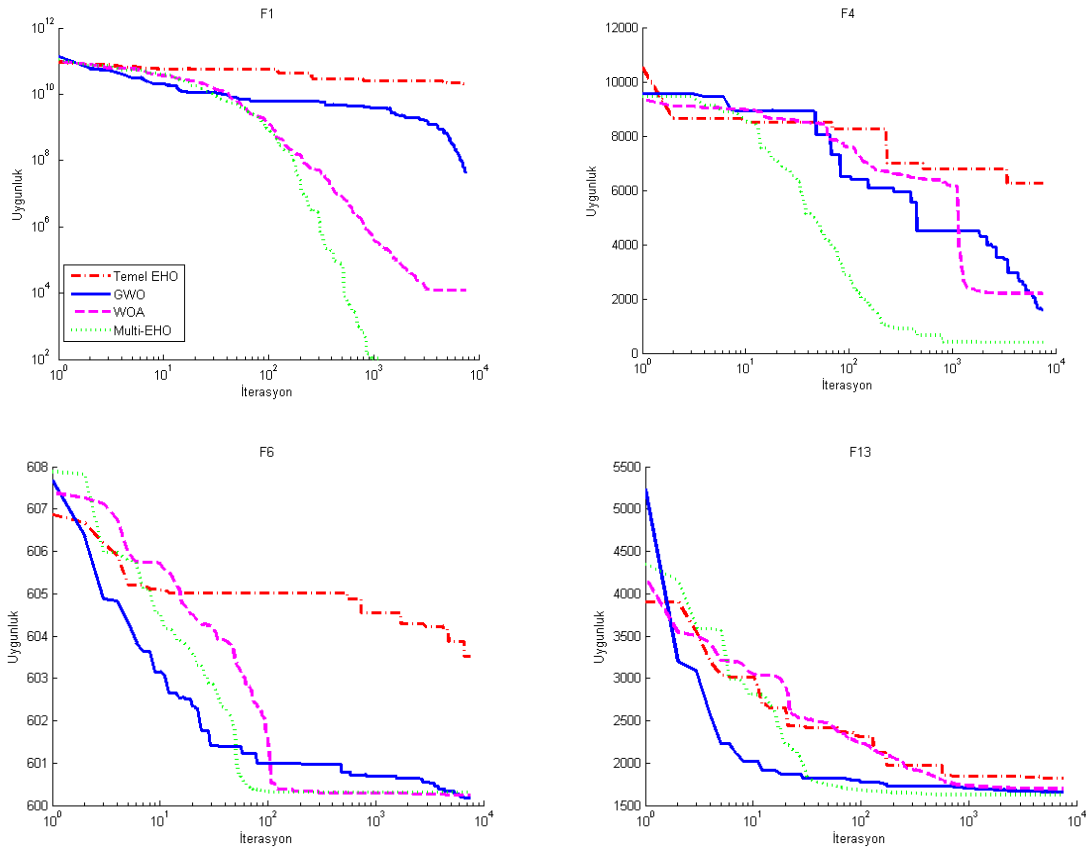
Multi-EHO’nun temel EHO’ya karşı elde ettiği başarılı performansı doğrulamak için, Multi-EHO son yıllarda önerilen iki yeni algoritma GWO [6] ve WOA [7] ile karşılaştırılmıştır. Yöntemlere ait 25 çalıştırma sonucu elde edilen ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 4’te verilmektedir. Fonksiyonlar için elde edilen en iyi ortalama ve standart sapma değerleri kalın yazı tipi ile gösterilmiştir. Tablo 4 genel olarak incelendiğinde, WOA yönteminin diğer iki yönteme göre geride kaldığı ve sadece bir fonksiyon için en başarılı sonucu elde ettiği görülmektedir. Multi-EHO ise F1, F4, F5, F8, F10 ve F13 numaralı fonksiyonlarda diğer algoritmalara göre daha iyi performans sergilemektedir.

Yöntemlerin performanslarını açıkça karşılaştırabilmek için, Tablo 4’te verilen sonuçlara Friedman sıra testi uygulanarak teste ait sonuçlar aynı tabloda gösterilmiştir. Friedman testine göre 1.70 puan ile yöntemler arasında ilk sırayı Multi-EHO almaktadır. Önerilen yöntemden sonra az bir farkla GWO yöntemi gelirken, son sırada ise WOA algoritması yer almaktadır.

Yöntemlerin yakınsama performanslarını değerlendirmek için, farklı karakteristikteki F1, F4, F6, ve F13 fonksiyonlarına ait yakınsama grafikleri Şekil 2’de gösterilmektedir.

Tablo 4. Multi-EHO ve diğer yöntemlerin karşılaştırılması

Fonksiyon	GWO		WOA		Multi-EHO	
	Ort.	Std.Sap.	Ort.	Std.Sap.	Ort	Std.Sap.
F1	8.35E+08	8.08E+08	4.77E+05	9.73E+05	4.54E+03	6.82E+03
F2	2.46E+04	5.93E+03	1.49E+05	2.72E+04	3.79E+04	1.02E+04
F3	1.53E+01	3.06E+00	3.54E+01	3.75E+00	3.19E+01	4.12E+00
F4	2.22E+03	6.35E+02	3.96E+03	9.35E+02	4.16E-01	4.74E-01
F5	2.42E+00	7.03E-01	1.62E+00	3.99E-01	1.30E+00	5.38E-01
F6	2.75E-01	7.05E-02	5.12E-01	1.11E-01	5.16E-01	1.27E-01
F7	7.77E-01	1.53E+00	3.64E-01	1.83E-01	4.61E-01	2.84E-01
F8	1.68E+02	3.33E+02	6.82E+01	2.67E+01	4.13E+01	1.74E+01
F9	1.13E+01	5.58E-01	1.31E+01	4.17E-01	1.27E+01	3.70E-01
F10	3.83E+05	3.28E+05	2.29E+06	1.55E+06	8.83E+04	6.14E+04
F11	1.95E+01	2.92E+00	4.06E+01	3.03E+01	3.80E+01	2.85E+01
F12	1.66E+02	8.31E+01	8.27E+02	3.37E+02	7.46E+02	2.51E+02
F13	3.86E+02	2.40E+01	4.65E+02	3.44E+01	3.28E+02	1.62E-11
F14	2.31E+02	6.56E+00	2.61E+02	2.45E+01	2.48E+02	3.20E+01
F15	6.71E+02	8.22E+01	1.18E+03	1.74E+02	1.18E+03	8.13E+01
Friedman Puan	1.73		2.57		1.70	
Sıra	2		3		1	

**Şekil 2.** Yöntemlere ait yakınsama grafikleri

Şekil 2 incelendiğinde, özellikle tek modlu yapıdaki F1 fonksiyonu için Multi-EHO'nun yerel aramayı çok daha iyi yaparak daha hızlı yakınsadığı görülmektedir. F1 fonksiyonunda temel EHO'nun çözümü neredeyse hiç iyileştiremediği gözlemlenmektedir. Önerilen yöntem, çok modlu karakteristiğe sahip F4 fonksiyonunda iterasyonun sonlarına doğru bir durağanlık yaşasa da diğer yöntemlere göre daha başarılı bir performansa sahiptir. F6 fonksiyonunda, GWO diğer yöntemlere göre daha erken yakınsamasına rağmen WOA ve Multi-EHO yöntemlerine iterasyonun ortalarında yakalanmıştır. Buna rağmen çözüm iyileştirmeye devam ederek diğer yöntemleri geride bırakmıştır. F13 fonksiyonun da ise GWO ve önerilen yöntem performans olarak öne çıkarken, temel EHO'nun ara durağanlıklar yaşadığı gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, yeni bir optimizasyon algoritması olan fil sürü optimizasyonunun tek bir arama stratejisi kullanması nedeniyle arama uzayını etkin araştıramaması ve global arama konusundaki yetersiz kalması sorunlarının üstesinden gelmek için çoklu arama stratejisi kullanan fil sürü optimizasyonu önerilmiştir. Arama stratejileri belirlenirken, yerel arama konusunda ön plana çıkan PSO ve global arama yeteneği iyi olan ABC algoritmalarının yanı sıra farklı arama stratejileri bulunan DE yönteminden yararlanılmıştır. Önerilen yöntemde, çoklu arama stratejisi uygulanırken her bir klana bir strateji atanmış böylece popülasyon içinde her grubun arama uzayını farklı şekillerde araştırması sağlanmıştır. Multi-EHO'nun farklı karakteristikteki problem üzerindeki performansını değerlendirmek için CEC2015 test seti kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem temel EHO hem de yeni çıkan iki farklı optimizasyon tekniği ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, önerilen yöntemin temel EHO'ya göre çok üstün bir performansa sahip olduğunu ve GWO ve WOA yöntemlerine göre daha başarılı olduğunu göstermiştir. Bu çalışma ve buna benzer çalışmalardan yola çıkılarak, optimizasyon teknikleri için tek bir arama stratejisi yerine çoklu arama stratejisi uygulanmasının algoritmaların performansını olumlu yönde iyileştirdiği ve geliştirdiği söylenebilir.

Gelecek çalışmalar için ise, farklı arama stratejileri kullanılarak Multi-EHO ile performans karşılaştırılması yapılabilir ve diğer sürü zekası yöntemler için çoklu arama stratejisi uygulanabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

[1] H. Hakli and H. Uguz, "A novel particle swarm optimization algorithm with Levy flight," *Applied Soft Computing*, vol. 23, pp. 333-345, Oct 2014.

- [2] I. Strumberger, N. Bacanin, and M. Tuba, "Hybridized Elephant Herding Optimization Algorithm for Constrained Optimization," *Cham*, 2018, pp. 158-166.
- [3] D. Karaboga, "An idea based on honey bee swarm for numerical optimization," *Technical Report-TR06*, Erciyes University, Engineering Faculty, Comput. Eng.Dep.2005.
- [4] J. Kennedy and R. Eberhart, "Particle swarm optimization," presented at the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science, Nagoya, Japan, 1995.
- [5] M. Dorigo and G. D. Caro, "Ant colony optimization: a new meta-heuristic," presented at the Proceedings of the 1999 Congress on Evolutionary Computation, Washington, DC., 1999.
- [6] S. Mirjalili, S. M. Mirjalili, and A. Lewis, "Grey Wolf Optimizer," *Advances in Engineering Software*, vol. 69, pp. 46-61, Mar 2014.
- [7] S. Mirjalili and A. Lewis, "The Whale Optimization Algorithm," *Advances in Engineering Software*, vol. 95, pp. 51-67, May 2016.
- [8] G. G. Wang, S. Deb, and L. D. Coelho, "Elephant Herding Optimization," *2015 3rd International Symposium on Computational and Business Intelligence (Iscbi 2015)*, pp. 1-5, 2015.
- [9] I. Strumberger, N. Bacanin, S. Tomic, M. Beko, and M. Tuba, "Static Drone Placement by Elephant Herding Optimization Algorithm," *2017 25th Telecommunication Forum (Telfor)*, pp. 808-811, 2017.
- [10] E. Tuba, A. Alihodzic, and M. Tuba, "Multilevel Image Thresholding Using Elephant Herding Optimization Algorithm," *2017 14th International Conference on Engineering of Modern Electric Systems (Emes)*, pp. 240-243, 2017.
- [11] E. Tuba and Z. Stanimirovic, "Elephant Herding Optimization Algorithm for Support Vector Machine Parameters Tuning," *Proceedings of the 9th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence - Ecai 2017*, 2017.
- [12] A. Alihodzic, E. Tuba, R. Capor-Hrosik, E. Dolicanin, and M. Tuba, "Unmanned Aerial Vehicle Path Planning Problem by Adjusted Elephant Herding Optimization," *2017 25th Telecommunication Forum (Telfor)*, pp. 804-807, 2017.
- [13] M. A. Sarwar, B. Amin, N. Ayub, S. H. Faraz, S. U. R. Khan, and N. Javaid, "Scheduling of Appliances in Home Energy Management System Using Elephant Herding Optimization and Enhanced Differential Evolution," *Advances in Intelligent Networking and Collaborative Systems, Incos-2017*, vol. 8, pp. 132-142, 2018.
- [14] D. K. Sambariya and R. Fagna, "A Robust PID Controller for Load Frequency Control of Single Area Re-heat Thermal Power Plant using Elephant Herding Optimization Techniques," *2017 Ieee International Conference on Information, Communication, Instrumentation and Control (Icic)*, 2017.
- [15] V. Tuba, M. Beko, and M. Tuba, "Performance of Elephant Herding Optimization Algorithm on CEC 2013 real parameter single objective optimization," *WSEAS*

TRANSACTIONS on SYSTEMS, vol. 16, pp. 100-105, 2017.

[16] S. Parashar, A. Swarnkar, K. R. Niazi, and N. Gupta, "A modified elephant herding optimization for economic generation co-ordination of DERs and BESS in grid connected microgrid," *Journal of Engineering-Joe*, Nov 15 2017.

[17] N. K. Meena, S. Parashar, A. Swarnkar, N. Gupta, and K. R. Niazi, "Improved Elephant Herding Optimization for Multiobjective DER Accommodation in Distribution Systems," *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, vol. PP, 2017.

[18] E. Tuba, R. Capor-Hrosik, A. Alihodzic, R. Jovanovic, and M. Tuba, "Chaotic Elephant Herding Optimization Algorithm," presented at the IEEE 16th World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics, Kosice, Slovakia, 2018.

[19] R. Storn and K. Price, "Differential evolution-A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces," Berkeley: ICSI, 1995.

[20] G. G. Wang, S. Deb, X. Z. Gao, and L. D. Coelho, "A new metaheuristic optimisation algorithm motivated by elephant herding behaviour," *International Journal of Bio-Inspired Computation*, vol. 8, pp. 394-409, 2016.

[21] H. Wang, Z. J. Wu, S. Rahnamayan, H. Sun, Y. Liu, and J. S. Pan, "Multi-strategy ensemble artificial bee colony

algorithm," *Information Sciences*, vol. 279, pp. 587-603, Sep 20 2014.

[22] M. S. Kiran, H. Hakli, M. Gunduz, and H. Uguz, "Artificial bee colony algorithm with variable search strategy for continuous optimization," *Information Sciences*, vol. 300, pp. 140-157, Apr 10 2015.

[23] H. Hakli, "A modified cuckoo search using different search strategies," *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering*, vol. 4 (Special Issue), pp. 190-194, 2016.

[24] Y. Wang, B. Li, T. Weise, J. Y. Wang, B. Yuan, and Q. J. Tian, "Self-adaptive learning based particle swarm optimization," *Information Sciences*, vol. 181, pp. 4515-4538, Oct 15 2011.


[25] H. Hakli, "An improved elephant herding optimization by balancing local and global search for continuous optimization," presented at the 15th International Conference on Informatics and Information Technologies, CIIT 2018, Mavrovo, Macedonia, 2018.

[26] J. J. Liang, B. Y. Qu, P. N. Suganthan, and Q. Chen, "Problem Definitions and Evaluation Criteria for the CEC 2015 Competition on Learning-based Real-Parameter Single Objective Optimization," *Computational Intelligence Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou China And Technical Report, Nanyang Technological University, Singapore* 2014.


Endüstriyel Delme Artığı ile Üretilmiş Cam Elyaf Takviyeli Çimento Bazlı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

*¹Yusuf Arslan, ²Sadık Alper Yıldız

¹Düzce Üniversitesi, Düzce Meslek Yüksekokulu, Düzce

yusufarslan@duzce.edu.tr, 

²Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Karaman

sayildizel@kmu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 29.08.2018

Kabul Tarihi: 15.03.2019

Öz

Bu çalışmada endüstriyel delme artıkları ile üretilmiş cam elyaf takviyeli betonların mekanik performansı ele alınmıştır. Çapları 5 mm ve 7 mm olan iki tür zımba ile delme artığı kompozit üretiminde kullanılmıştır. Cam elyaflar ağırlıkça %3 olarak, delme artıkları ise yine ağırlıkça %1, %1,5 ve %2 olarak kompozit karışımlarına eklenmiştir. Üretilen numuneler üzerinde basınç, çekme dayanımları ve büzülme testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, donma ve çözünme etkisi de incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre zımba ile delme artığının ağırlıkça %1,5 oranında kullanılmasının kompozitlerin basınç ve çekme gerilmeleri özelliklerini iyileştirdiği ortaya çıkmıştır. Büzülme davranışı incelendiğinde ise ağırlıkça %2 oranında delme artığı kullanılmasının bu davranış altındaki etkileri azalttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Delme artığı, çimento bazlı kompozit, cam elyaf

Mechanical Performances of Glass Fiber Reinforced Cementitious Composites Made with Punching Scrap

*¹ Yusuf Arslan, ² Sadık Alper Yıldız

¹Duzce University, Duzce Vocational School, Duzce

yusufarslan@duzce.edu.tr

²Karamanoğlu Mehmetbey University, Engineering Faculty, Karaman

sayildizel@kmu.edu.tr

Abstract

This paper deals with the mechanical performances of glass fiber reinforced cementitious composites made with industrial punching scrap. Two types of scraps with diameters of 5 mm and 7 mm were used in the production of cementitious composite. The glass fibers were added at the ratio of 3 % by weight, and scrap were mixed with the weight ratios of 1%, 1.5% and 2%. Pressure, flexural strength, and shrinkage tests were carried out on the produced samples. In addition, freezing and thawing effects were also investigated. According to the results of the study, it was found that using scrap 1.5% by weight improves the properties of the pressure and flexural strength properties of the composites. It was also observed that using scrap 2% by weight waste reduces the effects, when the shrinkage behavior was examined.

Keywords: Punching scrap, cementitious composite, glass fiber

1. GİRİŞ

Çimento bazlı kompozitlerde fiber kullanımının en önemli avantajları çekme dayanımını ve enerji yutma kapasitesini arttırmasıdır [1,2]. Kompozit yapı yüke maruz kaldığında, mikro çatlaklar açılıp yayılarak elastik olmayan deformasyonlara yol açmaktadır [3]. Kısa ve rastgele

dağılmış fiberler kompozit yapılarda mikro çatlakların açılmasını ve yayılmasını engelleyici etki yapmaktadır [4].

Kompozitlerdeki fiber oranı kritik seviyeye kadar yükseldikçe dayanım ve tokluk gibi mekanik özellikler iyileşmektedir. Ancak yüksek oranda kullanım kıvam kaybı ve topaklaşma gibi sorunlara da yol açabilmektedir. Bu nedenle kritik fiber oranının belirlenmesinin yanında,

*¹Sorumlu yazar: Düzce Üniversitesi Meslek Yüksekokulu, Makine Teknolojileri Bölümü, Düzce

kompozit karışımların erken dönem özellikleri de dikkate alınmalıdır [5]. Çimento bazlı kompozit üretiminde de diğer üretim dallarında olduğu gibi bu faktörlerin değerlendirilmesi büyük bir titizlikle gerçekleştirilmelidir.

Çimento bazlı kompozitler uygulamada birçok fiber türü ile güçlendirilmektedir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan fiber türü yüksek elastisite modülü malzeme özelliği ile çeliktir. Diğer yandan çelik fiberlerin korozyona karşı olumsuz etkisi ve ölü ağırlığı artırıcı katkısı olumsuz anlamda değerlendirilmektedir [6]. Cam fiberler ise çimento bazlı kompozitlerde geniş olarak kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalara göre cam fiber eklenmesi, taze harcın işlenebilirliğini azaltmakta ve bu durum artılan fiber oranı ile dengelenerek, sertleşmiş kompozitin dayanımlarına olan olumsuz etkisi ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır [7,8]. Cam fiber takviyesinin çekme, darbe ve eğilme dayanımlarını artırıcı etkisi birçok çalışma ile kanıtlanmıştır [9,10].

Zımba makinaları, otomotiv, elektrik, elektronik, kimyasal ve diğer yüksek verimli endüstriyel ürünlerdeki sac metal parçaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sac metal endüstrisi giderek rekabetçi bir küresel pazarla karşı karşıyadır. Bu nedenle, bu pazarda rekabet edebilmek için daha uzun takım ömrü, daha yüksek strok oranları ve daha kaliteli parçalar elde etmek elzem hale gelmiştir. Sadece üretim girdilerinin optimizasyonu değil, üretim artıklarının değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır [11,12].

İş parçasının kalitesi ve doğruluğu, takım tasarımı, zımba malzemesi özellikleri, delme koşulları ve özellikle zımba aşınması gibi birçok faktöre bağlı olarak değerlendirilir. Sac metal kalıplarında işlem sırasında ortaya çıkan artıkların mümkünse geri dönüşme sokulması, mümkün değilse başka alanlarda değerlendirilmesi üretim maliyetini azaltıcı ikincil faktörlerdendir.

Delme işleminde takım aşınması, iş parçalarının daha kötü geometrisi için önemli bir nedendir. Ayrıca, aşınma aynı zamanda delme-kesme kalıbının arızalanmasıyla sonuçlanır, bu da kalıp performansının beklenmedik bir şekilde sona ermesine ve delme işleminin artan üretim maliyetlerine neden olur. Delme işleminde, kesme boşluğu, delme hızı, takım geometrisi, yağlama ve malzemenin mekanik özellikleri gibi bazı faktörler, son iş parçası kesme kenarı geometrisinin kalitesini etkilemektedir [13]. Yüksek kalite de üretilen son ürünlere rağmen, zımba ile delme artıklarının değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Zımba artıklarının beton içerisinde güçlendirme elemanı olarak kullanılmasını hedefleyen çalışma sayısı literatürde çok sınırlıdır. Cam elyaf takviyeli çimento bazlı kompozitlerde kullanıma dair herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma ile zımba artıklarının değerlendirilmesi sağlanabileceği gibi cam elyaf takviyeli

kompozitlerde kullanılmalarının önünün açılması düşünülmektedir.

2. MALZEME VE METOD

AISI 304 östenitik paslanmaz çelik delme artıkları bu çalışma kapsamında %1, %1,5 ve %2 olmak üzere ağırlıkça üç oranda kullanılmıştır. Çapları 5 mm (Şekil-1) ve 7 mm (Şekil-2), kalınlıkları 1,2 mm olan delme artıklarına ait kimyasal bileşim ve mekanik özellikler Tablo 1 ve Tablo 2 de sırasıyla sunulmuştur.



Şekil 1. 5 mm' lik AISI 304 paslanmaz çelik delme artığı



Şekil 2. 7 mm 'lik AISI 304 paslanmaz çelik delme artığı

Tablo 1. AISI 304 paslanmaz çelik kimyasal bileşimi

Malzeme (% wt.)	AISI 304
C	0,58
Mn	1,62
Si	0,15
Cr	19,06
S	0,03
P	0,09
Ni	9,67
Denge / Fe	68,81

Tablo 2. AISI 304 paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri

Çekme Gerilmesi (N/mm ²)	505
Akma Gerilmesi (N/mm ²)	215
Sertlik (HRB)	70
Yoğunluk (gr/cm ³)	8

Bağlayıcı olarak CEM I 52.5 R tipi Portland çimentosu tercih edilmiştir. Çimentonun kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. CEM I 52.5 R çimentosunun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal özellikler (%)	
SiO ₂	21,6
Al ₂ O ₃	4,03
Fe ₂ O ₃	0,27
CaO	65,6
MgO	1,3
Na ₂ O	0,3
K ₂ O	0,35
SO ₃	3,30
Serbest CaO	1,60
Kızdırma kaybı	3,2
Fiziksel özellikler	
Özgül Ağırlık	3,06
Özgül yüzey (cm ² /gr.)	4600
Beyazlık (%)	85,5

Alkali dayanımlı cam fiberler ağırlıkça %3 oranında hazırlanan karışımlara eklenmiştir. Kullanılan cam fiberlere ait olan malzeme özellikleri Tablo 4'deki gibidir.

Tablo 4. Alkali dayanımlı cam fiber özellikleri

Eğilme dayanımı (MPa)	20-28
Elastik limit (MPa)	7-11
Basınç dayanımı (MPa)	50-80
Elastisite modülü (GPa)	10-20
Isıl iletkenlik (W/mK)	0.034-0.04
Yoğunluk (kg/cm ³)	1870-2100

Kompozit karışım dizaynı sırasında agrega olarak 80 ile 100 arasında AFS değerine sahip silis kumu tercih edilmiştir. Agregaya ait malzeme özellikleri Tablo 5'te sunulmuştur.

Tablo 5. Silis kumu özellikleri

Fiziksel özellikler	
Özgül ağırlık (t/m ³)	2,69
Kil içeriği (%)	0,6-0,8
AFS değeri	87,8
Kimyasal bileşim (%)	
SiO ₂	98,55
Fe ₂ O ₃	0,13
MgO	0,03
CaO	0,01
K ₂ O	0,09
Na ₂ O	0,02
Al ₂ O ₃	1,11

Polikarboksil bazlı 3. jenerasyon hiper akışkanlaştırıcı ve içme suyu bu çalışma kapsamında kullanılmıştır. Deneysel çalışmaya ait setler Tablo 6'da verilmiştir. Referans karışım silis kumu, çimento, cam fiber, su ve hiper akışkanlaştırıcıdan oluşmaktadır. Tüm karışımlarda 12 mm'lik cam fiberler ağırlıkça %3 oranında sabit olarak kullanılmıştır. Cam fiberler ve zımba ile delme artıkları eklenmeden diğer bileşenler 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Fiber ve delme artıkları eklendikten sonra

ise tekrar 2 dakika boyunca 250 dk./rpm hızla karıştırılmıştır. İkinci karıştırmanın düşük hızda yapılmasının sebebi ise cam fiberlerin karıştırma esnasında kırılmasının engellenmesidir.

Tablo 6. Deneysel setleri

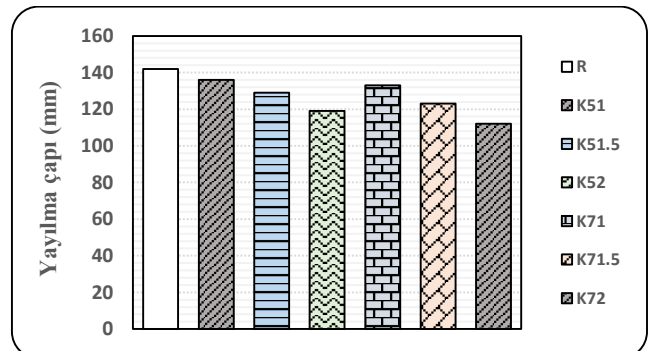
Döküm nu.	Cam Fiber İçeriği	S/Ç	Delme Artığı İçeriği (5 mm)	Delme Artığı İçeriği (7 mm)
R	%3	0,5	-	-
K ₅₁	%3	0,5	%1	%1
K _{51.5}	%3	0,5	%1,5	%1,5
K ₅₂	%3	0,5	%2	%2
K ₇₁	%3	0,5	%1	%1
K _{71.5}	%3	0,5	%1,5	%1,5
K ₇₂	%3	0,5	%2	%2

Tablo 6'da görüldüğü gibi R referans numuneyi, K delme artığı katkılı numuneleri; K_{ab}'de ise a zımba çapını, b ise ağırlıkça karışma eklenen yüzdesini göstermektedir.

Basınç testleri için 40 x 40 x 40 mm boyutlarında küp kalıplar; eğilme testleri için ise 160 x 40 x 40 mm boyutlarında dikdörtgen prizması kalıplar tercih edilmiştir. Basınç ve eğilme testleri TS EN 1170-5 uyarınca 1, 7 ve 28 günlük olarak gerçekleştirilmiştir. Yayılma testleri ise silindir bir aparat yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Donma ve çözünme çevrimleri ise ASTM C 666 uyarınca yapılmıştır. Donma ve çözünme kabindeki numunelerin yerleri belli aralıklarla değiştirilerek, test kabini içerisindeki tüm olumsuz koşullardan bütün numunelerin etkilenmesi sağlanmıştır. Büzülme değerleri ise lazer tabanlı büzülme test cihazı ile ilk 24 saate kaydedilmiştir. Su emme testleri ise 28 gün kür süresinin takiben 40 x 40 x 40 mm'lik numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

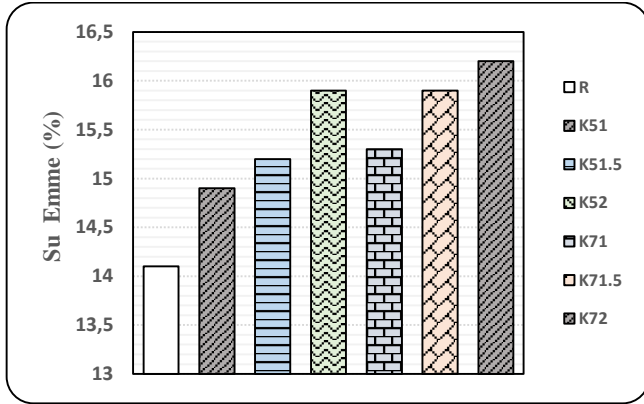
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yayılma testi sonucu elde edilen ve taze haldeki kompozit karışıma ait değerler Şekil 3'de verilmiştir.

**Şekil 3.** Kompozit karışımları yayılma çapları

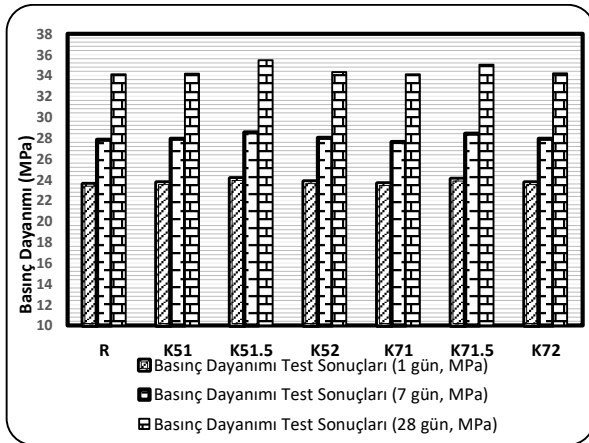
Gerçekleştirilen kıvam test sonuçlarına göre delme artığı çapı ve miktarı arttıkça yayılma çapları düşmüştür. Bu düşüşün karışımların işlenebilirliği üzerine negatif etkisi olmuştur. Bu durum artan delme artığı miktarının, fiberlerin

ve delme artıklarının kompozit karışımı içerisindeki dengesiz ve düzensiz dağılmasına neden olması ile açıklanabilmektedir.



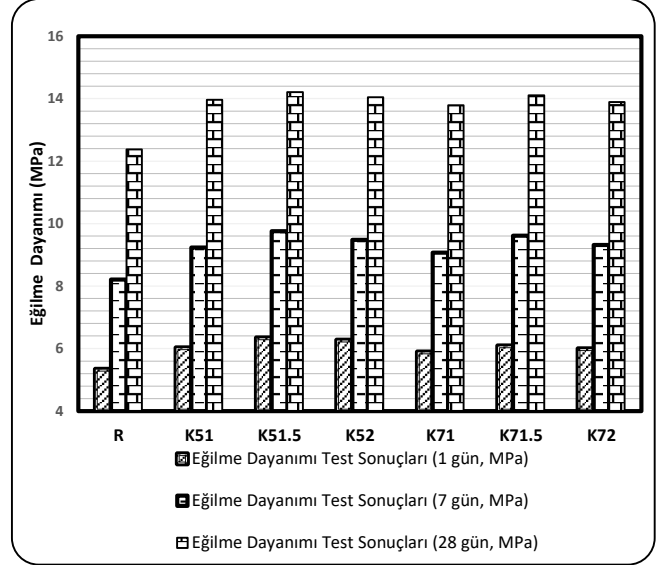
Şekil 4. Su emme test sonuçları

Su emme test sonuçları Şekil 4’de sunulmuştur. Bu test sonuçlarına göre delme artık çapının ve ağırlıkça içeriğinin artması, marjinal olarak referans numuneye göre su emme miktarlarının da artmasına neden olmuştur. K₇₂ numunesi %16,2’lik test sonucuyla en yüksek su emme değerine sahip olmuştur.



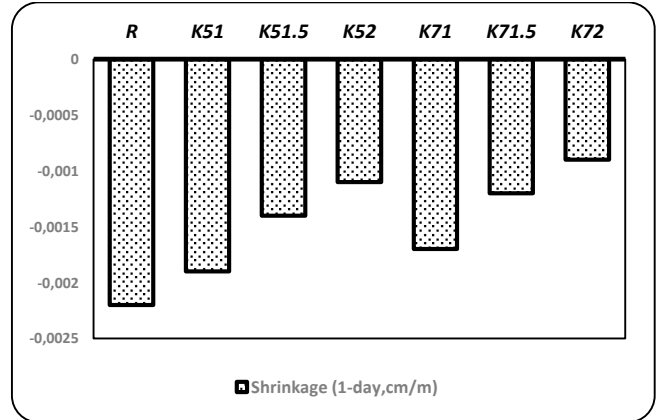
Şekil 5. Basınç dayanımı test sonuçları

1,7 ve 28 günlük basınç dayanımı test sonuçları Şekil 5’de verilmiştir. Test sonuçlarına göre zımba ile delme artığı eklenmesi kompozitlerin basınç altındaki etkisi altındaki davranışlarını biraz iyileştirmiştir. Özellikle 5 mm çapındaki ve ağırlıkça %1,5 delme artığına sahip karışım en iyi performansı göstermiştir. Ağırlıkça %1,5’ten fazla delme artığı kullanılması, zımba ile delme artıklarının ve fiberlerinin kompozit karışımı içerisinde düzenli bir dağılım göstermesini engellemiş ve lokal topaklanmalara sebep olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar taze durum testlerinden olan yayılma sonuçları ile uyumludur. Bu durum basınç altında daha fazla gerilmenin matris üzerinde odaklanmasını sağlamaktadır.



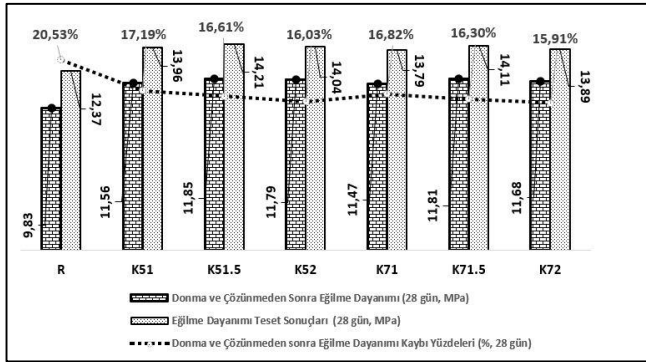
Şekil 6. Eğilme dayanımı test sonuçları

Eğilme test sonuçları Şekil 6’da görüldüğü gibidir. Zımba ile delme artıklarının eklenmesi eğilme dayanımlarını ciddi derecede arttırmıştır. En büyük eğilme dayanımı değeri 14,21 MPa’lık test sonucuyla K_{51.5} numunesiyle elde edilmiştir. Eğilme test sonuçları, karışımların %1,5’luk delme artığı içeriğini aşmasıyla düşüş eğilimi göstermiştir. Test sonuçları delme artıklarının cam fiber ile birlikte kullanılmasının eğilme gerilmelerine karşı kompozitin özelliklerini geliştirdiği göstermiştir.



Şekil 7. Büzülme testi sonuçları

Büzülme test sonuçları Şekil 7’de verilmiştir. Referans numune ile karşılaştırıldığında, zımba ile delme artık ilavesinin kompozitlerin büzülme etkisi altındaki davranışını belirli limitler dahilinde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, endüstriyel delme artığı içeriği arttıkça daha iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür.



Şekil 8. Donma ve çözünme çevrimleri sonucu eğilme dayanımı kaybı

Donma ve çözünme çevrimleri sonucunda elde edilen eğilme test sonuçları Şekil 8’de verilmiştir. Donma çözünme çevrimleri sonrasında, en az etkilenen numuneler, endüstriyel delme atık oranı ağırlıkça %2 içeriğine sahip olanlar olarak elde edilmiştir. Zımba ile delme artığı içeriği olan kompozitler, referans numuneye göre daha iyi performans göstermişlerdir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında endüstriyel zımba ile delme artıklarının, cam elyaf takviyeli çimento bazlı kompozitlerin mekanik davranışları üzerine etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Endüstriyel zımba ile delme artıklarının, çalışma kapsamında incelenen kompozitlerin muhtevasına eklenmesi su emme değerlerinin artmasına sebep olmuştur. Bu nedenle orta ve uzun vadede durabilite problemlerine karşı önlem alınması sonucu ortaya çıkmıştır.
- Endüstriyel delme artıklarının eğilme dayanımına ciddi derecede katkı sağladığı tespit edilmiştir.
- Kompozitlerin basınç dayanımlarının ise gözle görünür derecede iyileşmesi delme artıkları ile sağlanmıştır.
- Büzülme etkisi altındaki kompozit davranışı, delme artıkları ile belirli limitler dahilinde iyileştirilmiştir.
- Donma ve çözünme etkisine karşı en uygun zımba ile delme artığı oranı ağırlıkça %2 olarak tespit edilmiştir.
- Delme artıklarının değerlendirilmesi sağlanarak,

atık olması halindeki çevresel olumsuz etkileri azaltılmasına örnek teşkil etmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Bentur, A., and S. Mindess. Fibre reinforced cementitious composites. CRC Press, 2014.
- [2] Halpin, J. C. Primer on Composite Materials Analysis, (Revised). Routledge, 2017.
- [3] Kasagani, H., and C. B. K. Rao. "Effect of graded fibers on stress strain behaviour of Glass Fiber Reinforced Concrete in tension." Construction and Building Materials 183 (2018): 592-604.
- [4] Betterman, L. R., C. Ouyang, and S. P. Shah. "Fiber-matrix interaction in microfiber-reinforced mortar." Advanced Cement Based Materials 2.2 (1995): 53-61.
- [5] Song, P. S., and S. Hwang. "Mechanical properties of high-strength steel fiber-reinforced concrete." Construction and Building Materials 18.9 (2004): 669-673.
- [6] Neville, A.M., Brooks, J.J., (1987) Concrete Technology Longman Scientific and Technical, p.285.
- [7] Dehghan, A., Karl P., and A. Shvarzman. Recycled glass fiber reinforced polymer additions to Portland cement concrete. Construction and Building Materials 146, 2017: 238-250.
- [8] Sathanandam, T., Low carbon building: Experimental insight on the use of fly ash and glass fibre for making geopolymer concrete. Sustainable Environment Research 27.3 (2017): 146-153.
- [9] Mastali, M., A. Dalvand, and A. R. Sattarifar. The impact resistance and mechanical properties of reinforced self-compacting concrete with recycled glass fibre reinforced polymers. Journal of Cleaner Production, 124 2016: 312-324.
- [10] Vijayalakshmi, M., and A. S. S. Sekar. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. Construction and Building Materials 46, 2013: 1-7.
- [11] Marcondes, P.V.D., Eto, A.M., P.A.C. Beltrão, P.C. Borges, A smart stamping tool for punching and broaching combination, Journal of Materials Processing Technology, 206(2008) 184–193.
- [12] Hatanaka N., Yamaguchi K., Takakura N. and Iizuka T. Simulation of sheared edge formation process in blanking of sheet metals, Journal of Materials Processing Technology, 140,2003: 628–634.
- [13] Yağır, M. O., & Mete, O. H., Proses azaltıcı kalıp tasarımında endüstriyel bir ürünün delme ve kılavuz çekme işlemlerinin nümerik model analizi. Sakarya University Journal of Science, 21(2), 2017,131-140.

Fren Balatası Üretimi için Zirkonya Esaslı Yeni Kompozisyonların Geliştirilmesi

*¹Arife Yurdakul, ²Nurdan Baştürk

^{1,2}Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Alanya, Antalya, Türkiye

*¹arife.yurdakul@alanya.edu.tr,  ²basturknurdan@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 05.09.2018

Kabul Tarihi: 29.01.2019

Öz

Bu çalışmada, fren balatası üretiminde günümüzde tercih edilen toksik esaslı malzeme bileşenlerinin yerine saflığı yüksek, düşük maliyetli ve en önemlisi insan sağlığı açısından zararlı olmayan tozları kullanmak amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, fren balatası üretiminde genellikle dört veya beş bileşen olarak çoklu sayıda kullanılan hammaddelere alternatif olarak, üretimde içeriğe eklenecek tamamen seramik esaslı iki bileşenli yeni kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Ayrıca, bu kompozit malzeme içeriği ile birlikte fren balatası ömrünün de uzatılması hedeflenmiştir. Kompozitin ana kompozisyonunu oluşturan başlangıç malzemesinde itriyum stabilize tetragonal zirkonya (Y-TZP) tozları matris faz olarak tercih edilmiştir. Y-TZP yüksek refrakterlik ve tokluk değerleri göstermesi sebebiyle kompozisyonun temel bileşimini oluşturmaktadır. Y-TZP içerisine belirli oranlarda alümina (Al_2O_3) ve mangan oksit (MnO) takviyesi yapılarak hazırlanan başlangıç bileşimlerinin soğuk izostatik preslenmesi (CIP) sonrası 1500-1600°C'de sinterlenmesi ile yığinsal prototip numuneler üretilmiştir. Numunelerdeki faz ve mikroyapısal değişim ile birlikte fiziksel ve mekanik özellikler, sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi, Arşimet yoğunluk ölçümü, Vickers sertlik ve tokluk analizleri ile triboloji aşınma testleri uygulanarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, fren balata sistemlerinin üretiminde içeriğe eklenecek bir seramik kompozit örneğinin, seramik esaslı malzemelerden hazırlanarak yüksek mekanik özelliğe ve düşük aşınmaya sahip olabileceği mümkün görülmüştür. Böylece, bu çalışma ile fren balatalarının mevcut üretim teknolojileri üzerine farklı yeni bir yaklaşım sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fren balatası, kompozit, mikroyapı, seramik, zirkonya (Y-TZP)

The Development of Zirconia-Based New Formulations for Brake Pad Production

*¹Arife Yurdakul, ²Nurdan Baştürk

^{1,2}Alanya Alaaddin Keykubat University, Rafet Kayış Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Alanya, Antalya, Türkiye

*¹arife.yurdakul@alanya.edu.tr, ²basturknurdan@gmail.com

Abstract

In present research, it was aimed to utilize high-purity, low-cost, and most importantly non-toxic powders for human health instead of their toxic-based material counterparts which are now preferred in brake pads production. For this purpose, ceramic-based two-component bearing new composite materials added to content in production were developed for common raw materials that consisted of generally four or five constituents used in the production of brake pad. In addition, it was also expected to extend the life span of brake pad by this composite material content. In the brake pad production, yttrium-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) powders were preferred to matrix phase among the starting materials that forming the main composition of composite. Y-TZP was also considered as key component due to its high refractory and toughness properties. The bulk prototype samples were produced by cold isostatic pressing (CIP) and following the sintering at 1500-1600°C from starting formulations that composed of alumina (Al_2O_3) and manganese oxide (MnO) reinforcement into the Y-TZP matrix phase at certain proportions. Phase and microstructural changes in the samples as well as their physical and mechanical properties were respectively determined by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, Archimedes' density measurement, Vickers hardness and toughness analyses and tribology wear tests. When the results are evaluated together, it is seen that a ceramic composite sample which will be added to the content in the production of brake lining systems can be prepared from ceramic based materials and can have high mechanical property and low wear. Thus, this study clearly proposes a new different approach to current production technologies of brake pads.

*¹Sorumlu yazar: Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kestel Mahallesi Konya Çimento Caddesi No:80, 07450, Alanya, Antalya, Türkiye, arife.yurdakul@alanya.edu.tr Tel:00-90-242-510-6060/2534

Keywords: Brake pad, ceramic, composite, microstructure, zirconia (Y-TZP)

1. GİRİŞ

Fren balataları, otomobillerdeki en önemli güvenlik ve performans bileşenleridir. Disk frenleri ile donanımlı bütün araçların frenleme sistemlerinin en önemli parçalarıdır. Balatalar fren diskini çift taraflı sıkıştırarak hareketin durdurulmasını sağlarlar. Fakat yüksek sürtünme değerlerine maruz kaldıkları için aşınırlar ve belirli bir süre sonunda değiştirilmeleri gerekir. Balata değişiminin ihmal edilmesi sonucu fren sisteminde arızalar meydana gelmekte ve bu arızalar kazalara yol açmaktadır [1].

Fren balatalarındaki en büyük malzeme grupları, bileşen elementlerinin kompozisyonuna bağlı olarak metalik, yarı metalik, organik ve karbon esaslı malzeme gruplarından oluşmaktadır. Genellikle çok sayıda içeriğe sahip malzeme kullanımı söz konusudur. Bu malzemeler, bağlayıcı, takviye fiber ve yapısal malzeme, dolgu malzemeleri ve sürtünme modifiye edici olarak sınıflandırılır. Ayrıca bu malzemeler, aşınma ve sürtünme performansına katkı sağlar. Asbest, fren balataları üretiminde 1989 yılına kadar yaygın bir şekilde dolgu malzemesi olarak kullanılıyordu [2]. Kanserojen yapısı nedeniyle asbest lifinin kullanımı önlenmiştir ve yeni asbestsiz sürtünme malzemesi ve fren balataları geliştirilmiştir [3]. Genellikle, endüstriyel ve tarım atıkları hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, palmiye çekirdek kabuğu kompozitinden fren balata üretimi geliştirilmiştir. Fren balataları sert ve değişken sürtünme kuvvetlerine maruz kaldığı için palmiye çekirdek kabuğu kompozitinin üretimde ana malzeme olarak kullanımının mümkün olduğu belirtilmiştir. Çalışmada başlangıç malzemesi olarak kompozit yapıda fenolik reçineler, palmiye çekirdeği kabuğu, çelik tozu, grafit ve silikon karbid kullanılmıştır [2]. Aynı şekilde, Onyeneke ve arkadaşları tarafından [4], yüksek aşınma direnci ve mukavemete sahip olan ayrıca zehirli etkisi olmayan hindistan cevizi ve salyangoz kabukları fren balata üretiminde kullanılmıştır. Bu malzemeler kolaylıkla granül haline getirilerek kompozit yapı içerisinde reçine bağlayıcı katkı malzemeleri ile birlikte kullanılmıştır [4]. Asbestsiz fren balatalarının geliştirilmesi alanında pek çok araştırma yapılmıştır. Luo ve Jang [3], aramid pulpa ile takviye edilmiş iki farklı fenolik reçineyi içeren sürtünme malzemelerinin sürtünmesini ve aşınmasını incelemişler ve iki farklı fenolik reçineyi (modifiye edilmiş novalak reçinesi) içeren otomotiv malzemelerinin sürtünme ve aşınma özelliklerini disk üzerinde sürtünme test cihazı ile gerçekleştirmişlerdir. Peter ve arkadaşları, fren uygulamaları için polimer kompozit malzemede sürtünme tabakası oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Polimer matris kompozit sürtünme tabakasının özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Dagwa ve Ibhaddode, hurma çekirdeği kabuğundan asbestsiz sürtünme astar malzemesi geliştirmişlerdir [3]. Mohanty and Chung tarafından, kemik külü esaslı otomotiv fren balatası geliştirilmiştir [5]. Kemik külü parçacıkları, sürtünme kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak kullanıma imkan tanıyan bazı karakteristiklere sahiptir. Yapılan çalışmadaki kompozit

bünyesinde fenolik reçine, aramid selüloz, cam fiber, potasyum titanat, grafit, alüminyum fiber ve bakır tozu gibi bileşenlerin yanısıra ağırlıkça %50 oranında kemik külü kullanılmıştır [5].

Yapılan bu çalışmalar incelendiğinde, kompozit içeriğinde kullanılan başlangıç hammaddelerin fazla bileşenden oluşması, üretim esnasında da bazı riskleri beraberinde getirecektir. İki farklı bileşende, saflığı yüksek, inorganik seramik hammaddeleri ve katkı malzemesi olarak yağlayıcı ve bağlayıcıların kullanılması ile yüksek aşınma direnci, hafif ve yüksek performanslı, içeriğe eklenecek yeni kompozit örneği gereksinimi ortaya çıkmıştır. Bu amaçla mevcut çalışmada, başlangıç hammaddeleri için seramikler arasında en çok çalışma yapılan metal oksit olan zirkonya ve alumina tercih edilmiştir.

Zirkonya kübik (C), tetragonal (T) ve monoklinik (M) formlarda bulunabilen polimorf bir yapıya sahiptir. Saf zirkonya oda ısısında monoklinik fazdadır. Bu yapı 1170°C'a kadar stabildir. Bu derecenin üstüne çıkıldığında tetragonal forma, 2370°C'un üzerine kadar ısıtıldığında ise kübik forma geçer. Soğuma işlemi sırasında ise 1070°C'ta tetragonal monoklinik faz değişimi gerçekleşir [6]. Bu dönüşüm esnasında hacim değişikliği meydana geldiği için malzemenin parçalanmasıyla sonuçlanır. Bu durumu önlemek için, tetragonal fazın oda sıcaklığında kararlı hale getirilmesi gerekir. Zirkonyanın yüksek sıcaklık fazları +2 ve +3 değerliki Y_2O_3 , CaO, MgO gibi oksitlerle kısmi veya tamamen kararlı hale getirilebilmektedir. Bunların arasında Y_2O_3 zirkonyayı kararlı hale getirmek için en yaygın kullanılan katkıdır. Zr^{+4} iyonundan daha düşük değerliğe sahip yer değiştirici katyonların ilavesi ile yükü dengelemek için kristal yapıda oksijen boşluklarına neden olmaktadır. Örneğin, Zr^{+4} katyonunun Y^{+3} ile yer değiştirmesi sonucu itriyum, zirkonya latisine girer ve negatif net yüke yol açar. Böylece yük dengesi oksijen boşlukları ile korunur [10]. Stabilize katyonların iyonik yarıçapları ve göç eden iyon yükünün etkili olduğu Taylor ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir. Zirkonyaya farklı miktardaki katkıların ilavesi ile latis parametreleri, birim hücre hacmi ve mikro gerinimleri önemli ölçüde etkilemektedir [11]. Zr^{+4} katyonu ile Y^{+3} iyonik yarıçap değerleri (Zr^{+4} : 0,82 Å, Y^{+3} : 0,96 Å) oldukça birbirine yakındır [12]. Polikristalin %100 tetragonal ZrO_2 - Y_2O_3 seramikleri yüksek mukavemet ve tokluk sağlamaktadır [8]. Khamverdi ve Moshiri tarafından yapılan bir çalışmada da, 3 mol itriyum kararlaştırıcı olarak kullanıldığında çok yüksek aşınma direnci ve mekaniksel özellikler gösterdiği belirtilmiştir [9]. Malzemeye gerilim uygulandığı zaman, çatlağın ilerlemesiyle termodinamik olarak yarı kararlı olan tetragonal fazı sıcaklıktan bağımsız (athermal) olarak monoklinik yapıya dönüşebilir. Bu faz dönüşümü sırasında oluşan hacim değişikliği çatlağın üzerine kapanma kuvveti uyguladığında çatlağın ilerlemesini engellemektedir. Diğer bir deyişle, çatlağın ilerlemesini engelleyen tüm mekanizmaların tokluk artırıcı mekanizma olduğu bilinmektedir ve sadece zirkonya

seramiklerine özgü bir özelliktir [7]. Dönüşüm toklaşması olarak bilinen bu durum, zirkonya esaslı seramiklerin üstün mekaniksel özelliklerini tanımlamada bir anahtar süreçtir.

Sinterlenmiş itriyum stabilize zirkonya (Y-TZP) seramikleri yüksek kırılma tokluğu ile kesme takımları, valf klavuzları, ekstrüzyon kalıpları, aşındırıcı takımlar gibi yapısal uygulamalarda kullanım aralığına sahiptir [13]. İleri teknoloji seramik uygulamaları içerisinde yaygın kullanım alanına sahip olan Al_2O_3 , son derece önemli bir malzemedir. Yüksek sertlik, kimyasal olarak tepkimeye girmeme, aşınma direnci ve ergime noktası gibi çeşitli özelliklere sahiptir. Alümina seramikleri, mukavemet değerlerini $1100^{\circ}C$ 'de %90'a kadar sürdürebilir. Refrakter malzeme grubunda, ögütücü ortamlarda, kesme takımları, yüksek sıcaklık rulmanları ve mekanik kısımların çok geniş alanlarında kullanılmaktadır [14]. Alümina katkılı zirkonya kompozit bünyesi ile zirkonya seramiklerinin sertlik artışının mümkün olduğu bilinmektedir [14-16].

Bu çalışma ile hali hazırda kullanılan çok bileşenli malzeme grupları yerine, çevre dostu ve az bileşenli seramik esaslı kompozit örneğinin geliştirilmesi ile bu yeni örneğin fren balata prototip bileşimlerinde kullanılabilirliği amaçlanmıştır. Üretilen kompozitin faz, mikroyapı, fiziksel, mekanik ve aşınma dayanımlarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Burada, kompozit üretim yaklaşımı ile balata matris malzemesi olarak kullanılan Y-TZP ve takviye şeklinde ilave edilen Al_2O_3 veya MnO bileşen özelliklerinin birleşmesiyle; yüksek refrakter özellik, yüksek mekanik özellikli ve düşük aşınma gösteren yeni malzeme üretimi hedeflenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

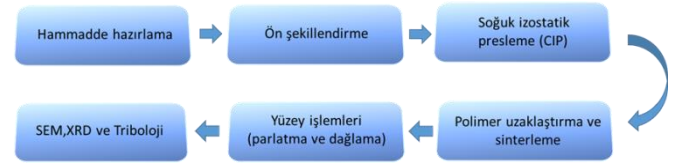
2.1. Yığınsal Prototip Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada, zirkonya içerikli fren balatası üretimleri için yapıya eklenecek kompozitin başlangıç hammaddeleri olan zirkonya ve alümina içerikli tozlar ticari bir firmadan (Teknoceram Ltd. Şti.) temin edilmiştir. Üretim için 2 farklı toz denemelerde kullanılmıştır. Beyaz toz karışımı için öncelikle %3 mol itriya ile kararlaştırılan zirkonya (3Y-TZP) tozuna ağırlıkça %10 alümina (Al_2O_3) ilavesi yapılmıştır. Daha sonra kompozit bünyeye şekillendirme öncesi mukavemet artırmak amacıyla polimerik malzemedan oluşan bağlayıcı katkı malzemesi kullanılmıştır. Polimerik malzeme olan fenol formaldehid (Novalak) reçinesini bağlayıcı olarak %1 oranında karışıma katılmıştır.

Burada iki amaç için alümina ilavesi yapılmaktadır. Birincisi elastik modülü artırmaktır. İkincisi ise tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) seramiklerinde kaçınılmaz olan kübik fazın tane gelişimini önleyen tane sınırı olarak görev yapmasını sağlamaktır [17]. Zirkonya-alümina kompozitlerde, malzeme içerisine alüminanın katılması malzemenin yüksek sertliğinden dolayı dönüşüm için enerji eşik seviyesini artırır. Alüminanın elastik modülü (380 GPa)

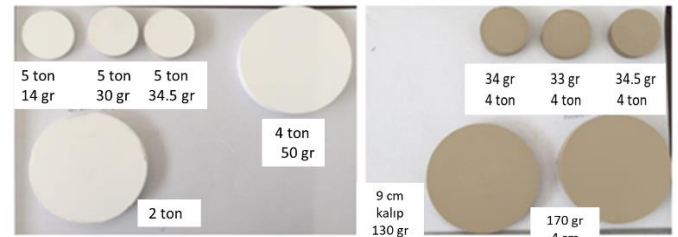
zirkonyanın elastik modülünden (200 GPa) hemen hemen iki kat fazladır [17].

Siyah renkte kompozit malzeme hazırlamak için ise ağırlıkça %3 mangan oksit (MnO) takviyeli 3Y-TZP ve bağlayıcı polimerik malzeme içermektedir. Toz içeriğindeki mangan siyah renkte bünye oluşumunda etkilidir. Burada, prototip üretim aşamasında toz metalurjisi yönteminden yararlanılmıştır. Üretim için siyah ve beyaz olmak üzere 2 farklı tip bünyelerden numuneler hazırlanmış olup tek eksenli preste ön şekillendirme işleminden geçirilerek üretilmiştir. Üretim prosesi Şekil 1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1. Prototip üretimi için akış şeması.

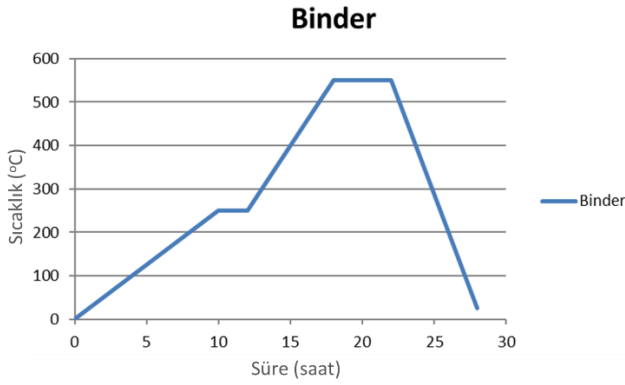
Başlangıç toz kompozisyonu etanol kullanılarak hazırlanmıştır ve şekillendirme için tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından ön şekillendirme işlemi için 40 ve 90 mm olmak üzere 2 farklı büyüklükte kalıp kullanılmıştır. MnO katkılı numunelere 4 ton, 3Y-TZP/ Al_2O_3 katkılı numunelere 5 ton basınç uygulanmıştır. Ön şekillendirme işlemi tamamlanan numuneler, soğuk izostatik presleme (CIP) işlemi için vakumlanarak hazırlanmıştır. Vakum işlemi sonrası numuneler, CIP'te 250 MPa basınçta ve 1 dk bekleme süresinde preslenmiştir. CIP ile şekillendirme sonrası numunelere ait görüntüler Şekil 2'de verilmiştir.



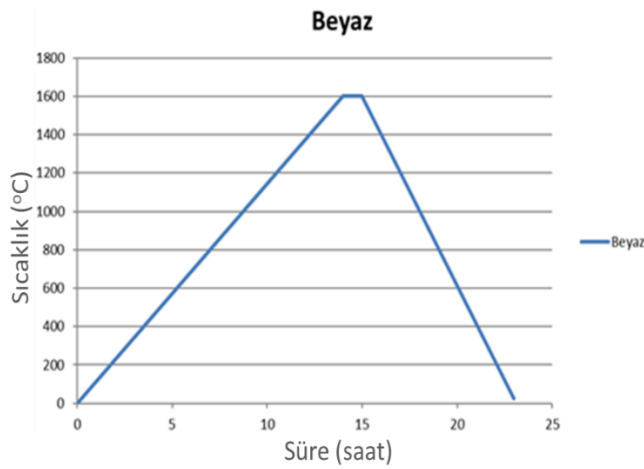
Şekil 2. Beyaz ve siyah renkli numunelerin ön şekillendirme sonrası görüntüleri.

Polimer uzaklaştırma işlemi için, numuneler sıcaklık dakikada $0,35^{\circ}C$ artacak şekilde 12 saat, sonrasında da sıcaklık dakikada $0,5^{\circ}C$ artacak şekilde 10 saat fırında tutulmuştur. Sıcaklığın zamana göre değişimi Şekil 3'de gösterilmektedir.

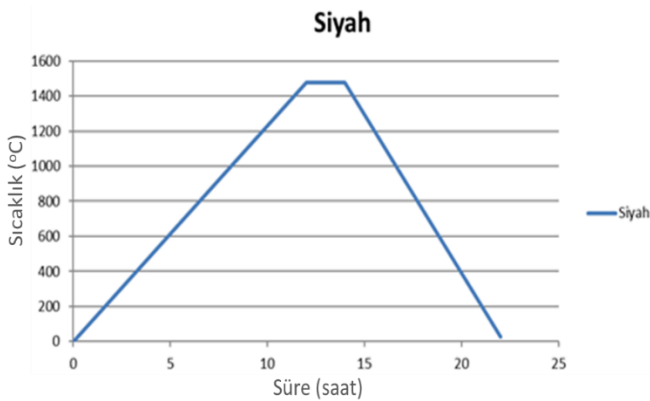
Yüksek yoğunluk değerlerine sahip yığınsal numuneler elde edebilmek için sinterleme süreci, beyaz numuneler için sıcaklık dakikada $1,8^{\circ}C$ artacak şekilde 15 saat, siyah numunelerde ise sıcaklık dakikada $1,7^{\circ}C$ artacak şekilde 14 saat fırında bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın zamana göre değişimi Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 3. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi için sıcaklık (°C)-zaman (saat) grafiği.



Şekil 4. Beyaz numune için sıcaklık (°C)-zaman (saat) grafiği.



Şekil 5. Siyah numune için sıcaklık (°C)-zaman (saat) grafiği.

2.2. Uygulanan Test, Analiz ve Karakterizasyon İşlemleri

Sinterlenen numunelerin yığınsal yoğunlukları Arşimet prensibi ve ölçüm tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Burada güvenilirlik açısından hem siyah hem de beyaz numuneler için 5 örneğin ortalaması alınarak yoğunluk değerleri

hesaplanmıştır. Sinterleme sonrası numunelerin yüzey düzgünlüğü için geleneksel metalografi süreçlerinden yararlanılarak silisyum karbür (SiC) aşındırma kâğıtları ve elmas solüsyonlardan yararlanarak zımparalama ve parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yeterli yüzey düzgünlüğü ve parlaklığı sağlayan numunelere oda sıcaklığında aşınma testi uygulanmıştır. Burada, aşınma testi için CSM Instrument Tribometer cihazı kullanılmıştır. İşlemden önce her bir numuneye 10 N yük altında 500 m mesafe ile aşınma işlemi yapılmıştır. Kullanılan uç 3 mm çapa sahip WC-Co bilyedir. Aşınmanın miktarı profilometre ile analiz edilmiştir. Cihaz olarak Mitutoyo SJ-400 kullanılmıştır. Numunelerin sertlik değerini belirlemek için EMCO-TEST M1C 010 cihazı kullanılarak 10 kg yük altında Vickers indent testi yapılmıştır. Numunelerin tokluk değerleri Vickers indent izlerinden hesaplanmıştır.

Sinterlenen numunelerde XRD analizi ile faz değişimlerini belirlemek için Malvern Panalytical's Empyrean cihazı kullanılmıştır. Numune yüzeyine Cu-K α (1,5405 Å) radyasyonu gönderilerek 3-80° aralığındaki kırınım(lar) 1°/dk ile toplanmıştır. Mikroyapısal incelemeler gerçekleştirmek için öncelikle numunelerin yüzeyi iletkenliği sağlamak için 15 saniye Denton Vacuum Desk V Sputter cihazı kullanılarak altın (Au) ile kaplanmıştır. Sinterlenmiş numunelere ait mikroyapı görüntüleri FEI NovaNano SEM650 ve EDAX Tridient kimyasal analiz ünitesine sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları (EDX) spektroskopi cihazları ile gerçekleştirilmiştir. SEM'de görüntü analizi sırasında kompozit numunelerde faz farkını ayırt edebilmek için atom numarası (Z) zıtlık farkına duyarlı geri yansıyan elektron görüntüleme (BSEI) detektörü ile yüksek ayırma gücü (UHR) modunda incelemeler gerçekleştirilmiştir. İncelemelerde numune yüzeyine 5,00 kV hızlandırma voltajında elektron gönderilmiştir.

3. BULGULAR

Sinterlenen zirkonya esaslı kompozit numunelerin Arşimet yoğunluk analiz sonuçları değerlendirildiğinde, beyaz numunenin %99,7±0,2 ve siyah numunenin ise %99,5±0,4 yoğunluk değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu sonuç, sinterleme sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve teorik yoğunluğa yakın yığınsal numunelerin sorunsuzca elde edildiklerini göstermektedir. Bu noktada, bu sonuca gelinceye kadar numunelerin üretim başlangıcından sinterleme sonrasına kadar, numunelerde gözlemlenen boyut ve ağırlık değişimleri Tablo 1 ve Tablo 2'de detaylı bir şekilde verilmiştir.

Burada, Tablo 1 incelendiğinde Al₂O₃ takviyeli kompozit numunelerde meydana gelen toplam küçülme miktarı ağırlıkça ortalama %6 olarak belirlenmiştir. Tablo 2'deki boyutsal değişimlere ait veriler incelendiğinde, MnO takviyeli siyah renkli 3Y-TZP kompozitinde ise bu değer yaklaşık ağırlıkça ortalama %10'a çıktığı tespit edilmiştir.

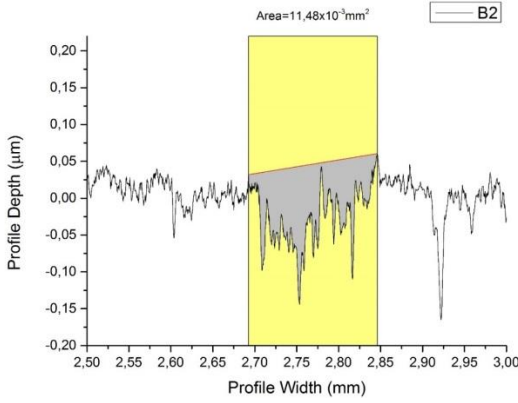
Tablo 1. Ağırlıkça %10 Al₂O₃ takviyeli beyaz renkli 3Y-TZP kompoziti için bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme sonrası boyut ve ağırlık değişimleri.

	Binder Burn-Out Öncesi	Binder Burn-Out Sonrası	% Binder Son. Küçülme\Kayıp	Sinterleme Sonrası	% Sinterleme Son. Küçülme\Kayıp	% Toplam Küçülme\Kayıp	
	14,2753	13,7654	3,571903918	13,3688	2,881136763	6,350129244	← Ağırlık (gr)
Beyaz-1	40,35	37,81	6,294919455	30,6	19,06902936	24,16356877	← Çap (mm)
	4,47	4,19	6,263982103	3,39	19,09307876	24,16107383	← Boy (mm)
	30,3	29,1358	3,842244224	28,3503	2,695995991	6,434653465	← Ağırlık (gr)
Beyaz-2	40,35	37,8	6,319702602	30,92	18,2010582	23,37050805	← Çap (mm)
	9,2326	8,6548	6,258258779	6,96	19,58219716	24,61495137	← Boy (mm)
	34,6589	33,4545	3,475009305	32,4942	2,870465857	6,245726206	← Ağırlık (gr)
Beyaz-3	40,35	37,81	6,294919455	30,92	18,22269241	23,37050805	← Çap (mm)
	13,22	12,4	6,202723147	9,98	19,51612903	24,50832073	← Boy (mm)
	128,8003	124,0236	3,708609374	120,5064	2,835911875	6,439348356	← Ağırlık (gr)
Beyaz-4	83,42	77,97	6,533205466	63,35	18,75080159	24,05897866	← Çap (mm)
	9,39	8,79	6,389776358	7,13	18,8850967	24,06815761	← Boy (mm)
	187,4563	180,6189	3,647463435	175,4555	2,858726302	6,401918741	← Ağırlık (gr)
Beyaz-5	83,47	77,72	6,888702528	64,27	17,30571282	23,00227627	← Çap (mm)
	12,52	11,7	6,549520767	9,49	18,88888889	24,20127796	← Boy (mm)

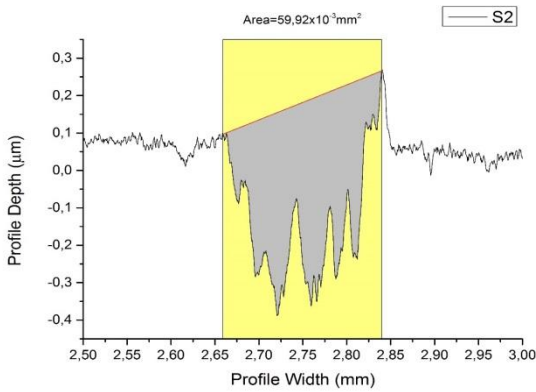
Tablo 2. Ağırlıkça %3 MnO takviyeli beyaz renkli 3Y-TZP kompoziti için bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme sonrası boyut ve ağırlık değişimleri.

	Binder Burn-Out Öncesi	Binder Burn-Out Sonrası	% Binder Son. Küçülme\Kayıp	Sinterleme Sonrası	% Sinterleme Son. Küçülme\Kayıp	% Toplam Küçülme\Kayıp	
	33,2324	30,5389	8,105042067	29,7238	2,669054878	10,55776892	← Ağırlık (gr)
Siyah-1	40,35	37,81	6,294919455	29,9	20,92039143	25,8983891	← Çap (mm)
	9,64	8,85	8,195020747	7,22	18,4180791	25,10373444	← Boy (mm)
	36,2722	33,3101	8,166309184	32,3741	2,809958541	10,74679782	← Ağırlık (gr)
Siyah-2	40,38	38,73	4,086181278	30,28	21,81771237	25,01238237	← Çap (mm)
	10,15	9,28	8,571428571	7,6	18,10344828	25,12315271	← Boy (mm)
	35,5541	32,6538	8,157427695	31,7183	2,864903932	10,78862916	← Ağırlık (gr)
Siyah-3	40,35	37,81	6,294919455	29,94	20,81459931	25,79925651	← Çap (mm)
	10,16	9,31	8,366141732	7,62	18,15252417	25	← Boy (mm)
	141,5004	130,0221	8,11184986	126,2378	2,910505214	10,78625926	← Ağırlık (gr)
Siyah-4	83,42	77,97	6,533205466	63,16	18,99448506	24,28674179	← Çap (mm)
	9,13	8,34	8,65279299	6,8	18,46522782	25,52026287	← Boy (mm)
	151	138,6531	8,176754967	134,5775	2,939422198	10,87582781	← Ağırlık (gr)
Siyah-5	83,47	77,72	6,888702528	63,14	18,75965003	24,35605607	← Çap (mm)
	9,62	8,82	8,316008316	7,21	18,25396825	25,05197505	← Boy (mm)

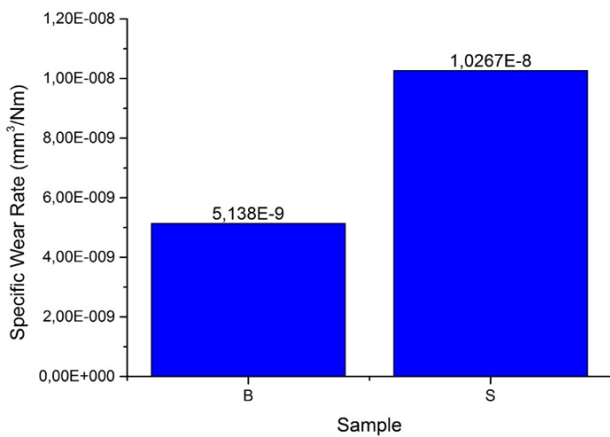
Sinterleme sonrasında yığınsal olarak yüksek yoğunlukta elde edilen beyaz (B) ve siyah (S) olarak kodlanmış sırasıyla Al_2O_3 ve MnO takviyeli kompozit numunelere uygulanan triboloji aşınma test sonuçları Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 6. Beyaz numunenin (3Y-TZP/ Al_2O_3) aşınma oranı.



Şekil 7. Siyah numunenin (3Y-TZP/MnO) aşınma oranı.



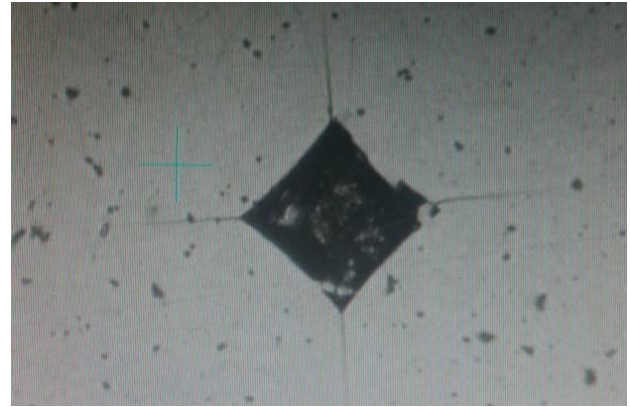
Şekil 8. Numunelere ait özgül aşınma oranı.

Şekil 6-8'deki triboloji aşınma sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, 3Y-TZP/MnO yani siyah (S) renkteki kompozit numunelerinin özgül aşınma oranının, beyaz renkli

(B) 3Y-TZP/ Al_2O_3 numunelerine göre 2 kat daha fazla olduğu görülebilmektedir. Burada, MnO kıyasla aşınma direnci ve sertlik değeri yüksek olan Al_2O_3 'ün sisteme ilave edilmesiyle birlikte aşınma direncinin artışı yönünde önemli ve olumlu bir katkı yaptığı söylenebilmektedir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucunda, sürtünme katsayısı değerleri beyaz renkli (B) 3Y-TZP/ Al_2O_3 numunesi için 0,34825 iken 3Y-TZP/MnO bileşimine sahip siyah (S) renkteki kompozit numuneleri için bu değer 0,28794 olarak belirlenmiştir.

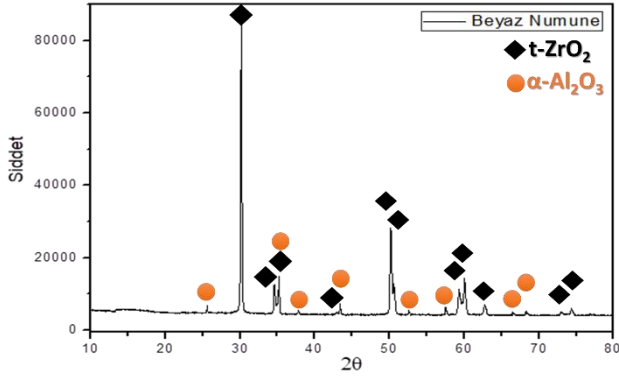
Elde edilen bu sonucu sağlamlaştırmak adına beyaz ve siyah numuneye Vickers sertlik analizi uygulanmış ve indent izlerinden numunelere ait tokluk değerleri de hesaplanmıştır. Şekil 9'da bu mekanik analizleri temsilen siyah numuneden elde edilen Vickers indent izi gösterilmiştir.



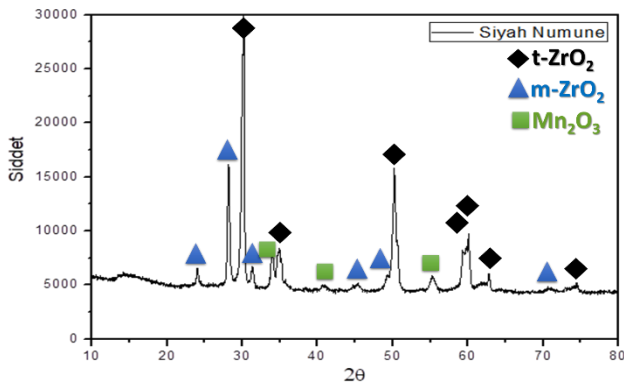
Şekil 9. Siyah renkli zirkonya (3Y-TZP/MnO) numunesine ait Vickers indent görüntüsü.

Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri için beyaz ve siyah numunelere 3 farklı noktadan ölçüm yapılmış ve ortalama değerler alınarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. 1600°C'de sinterlenen beyaz renkli 3Y-TZP/ Al_2O_3 kompozitlerine uygulanan Vickers testi sonucunda 10 kg'lık yük altında ortalama sertlik değerlerinin $14,52 \pm 0,5$ GPa, kırılma tokluğu değerinin ise ortalama $5,81 \pm 0,4$ MPa.m^{1/2} olduğu belirlenmiştir. 1550°C'de sinterlenen siyah renkteki 3Y-TZP/MnO numuneleri için ise sertlik değeri $12,13 \pm 0,7$ GPa, kırılma tokluğu değeri $5,12 \pm 0,3$ MPa.m^{1/2} tespit edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde, beyaz numunenin mekanik özelliklerinin siyah numuneye göre daha iyi olduğu söylenebilir. Dönüşüm toklaştırma mekanizması, itriyum ile stabilize olan zirkonya seramiklerinin tokluk değerini artırmakta etkisi büyüktür. Burada, basınç uygulanan noktaların çevresinde kılcal çatlakların oluştuğu saptanmıştır. Kuo ve arkadaşları [18], %3-5 mol Y_2O_3 içeriğine sahip zirkonya seramiklerinin tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümünün yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu ile sonuçlandığını açıkça belirtmiştir. Dolayısıyla buradan, bu çalışmada belirlen tokluk-sertlik değerlerinin, Şekil 6-8'deki aşınma testi sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

Beyaz ve siyah renkli kompozit numuneler içerisinde sinterleme sonrasında meydana gelen faz değişimlerini tespit etmek için gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 10. Beyaz numunenin (3Y-TZP/Al₂O₃) XRD paterni.



Şekil 11. Siyah numunenin (3Y-TZP/MnO) XRD paterni.

Şekil 10 ve Şekil 11'de sunulan XRD grafikleri incelendiğinde, beyaz renkli 3Y-TZP/Al₂O₃ kompozit numunesinin tetragonal zirkonya (t-ZrO₂) ve korundum (Al₂O₃) piklerinden, siyah renkli 3Y-TZP/MnO kompozit numunesinin ise tetragonal zirkonya (t-ZrO₂), badeleyit-monoklinik zirkonya (m-ZrO₂) ve mangan (III) oksit (Mn₂O₃) fazlarından oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, sinterleme sonrasında kompozit numune bileşenlerinden farklı bir pike rastlanılmamış olması, kompozit üretim yaklaşımının sinterleme sürecinde başarıyla uygulandığını göstermektedir. Bununla birlikte, siyah numunede belirlenen badeleyit ve Mn₂O₃ fazlarının, sinterleme sürecinin ısıtma ve/veya soğutma kademesinde t-ZrO₂→m-ZrO₂ faz dönüşümleri ile birlikte 2MnO_(k)+½O_{2(g)}→Mn₂O_{3(k)} yükseltgenme reaksiyonuyla geliştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla, sinterleme sürecinde gelişen bu fazlar, 3Y-TZP/MnO kompozit numunesinde neden daha düşük bir tokluk değerine (5,12±0,3 MPa.m^{1/2}) ulaşıldığını açıklamaktadır. Çünkü, sinterlenmiş 3Y-TZP bünye içerisindeki m-ZrO₂ faz içeriğinin artması ve mangan

oksitin bulunması, tokluk değerinin azalmasına neden olduğu bildirilmiştir [19-20].

Şekil 12 (a-d)'de beyaz renkli 3Y-TZP/Al₂O₃ kompozit numunesine ait SEM ve EDX analizleri ile kaydedilen mikroyapısal görüntüleme ve kimyasal analiz sonuçları sunulmuştur. Burada, öncelikle SEM görüntüleri incelendiğinde, takviye malzemesi olarak kullanılan Al₂O₃ tanelerinin t-ZrO₂ matris fazı içerisindeki dağılımının homojen olduğu görülmüş ve numune hazırlama hatalarından dolayı numune yüzeyinde herhangi bir tane kopması veya bu nedenle gelişen çatlaklara rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, SEM-BSE görüntülerindeki (Şekil 12 (a-c)), siyah renkli taneler daha düşük atom numaralı Al₂O₃ fazını, gri renkli taneler ise yüksek atom numarasından dolayı t-ZrO₂ fazını temsil etmektedir. Ayrıca, hem Al₂O₃ hem de t-ZrO₂ tanelerinin mikroyapı geneline çoğunlukla mikron altı seviyesinde tane boyutuna sahip bir şekilde dağıldıkları gözlemlenebilmektedir. Daha ötesinde, tane yüzeylerinde zirkonyanın t-ZrO₂→m-ZrO₂ faz dönüşümleri sebebi ile mikro çatlakların oluştuğu fark edilebilmektedir. Bu sonuçlar, 3Y-TZP/Al₂O₃ kompozit numunesinde neden daha yüksek bir tokluk değerinin (5,81±0,4 MPa.m^{1/2}) elde edildiğini doğrular niteliktedir. Şekil 12 (d)'de sunulan SEM-EDX analizi sonucuna bakıldığında, 3Y-TZP/Al₂O₃ kompozit numunesinin Zr, Al, O ve Y elementlerinden oluştuğu doğrulanmıştır. Bu sonuç, XRD analizinde gözlemlendiği gibi (Şekil 10), buradaki SEM-EDX analizi ile de; sinterleme sürecinde atmosferden kaynaklı herhangi bir kirliliğin veya ikinci bir yabancı fazın sistemde bulunmadığını doğrulamaktadır.

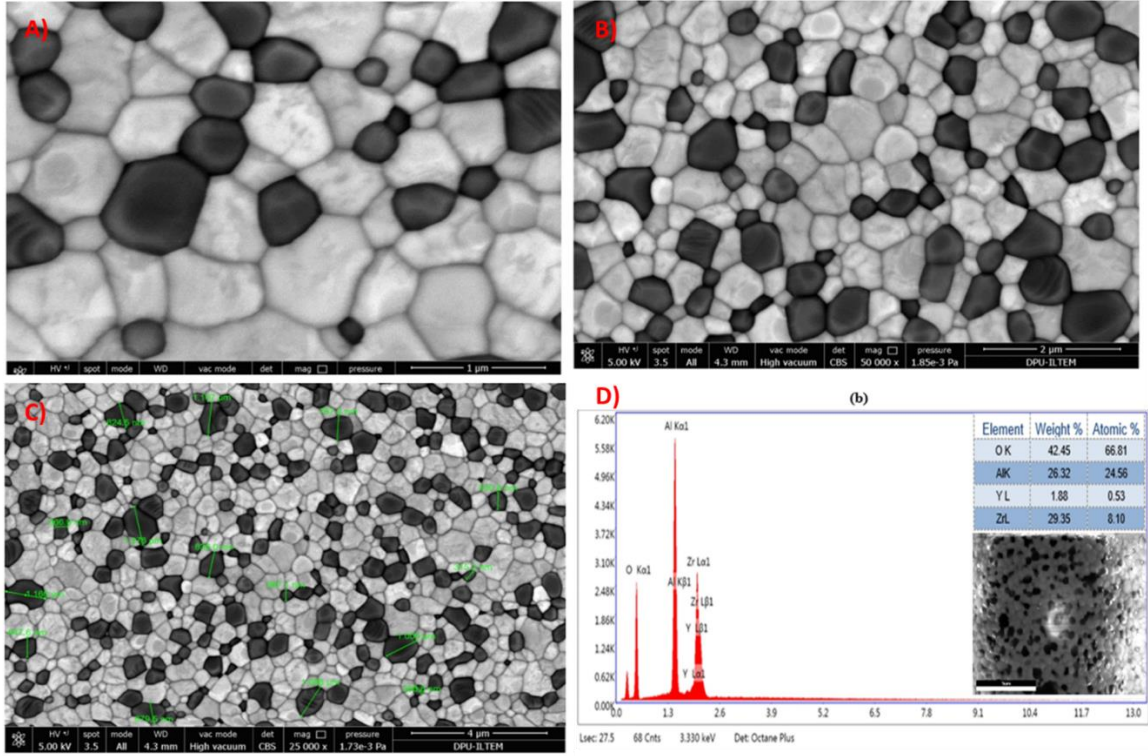
Şekil 13'de beyaz renkli 3Y-TZP/Al₂O₃ kompozit numunesinden kaydedilen nicel SEM-EDX elementel haritalama sonuçları verilmiştir. Burada, görüntünün her bir pikseli üzerindeki yeşil noktalar oksijen (O), kırmızı noktalar alüminyum (Al), gri noktalar itriyum (Y) ve pembe noktalar ise zirkonyumun (Zr) nicel olarak bulunduğu bölgeleri temsil etmektedir. Her ne kadar EDX analizinin ayırma gücünden dolayı sonuçları tam bir nicel analiz olarak değerlendirilemezse de, en azından genel mikroyapı içerisinde elementlerin hangi miktarlarda nerelerde nicel olarak yoğunlaştığı hakkında ön bilgi almak açısından kaydedilen sonuçların değerli olduğu düşünülmektedir. Nitekim, sisteme ağırlıkça %10 olarak katıldığı bilinen Al'un, burada (Şekil 13) elde edilen sonuçlara göre, %8 oranında sistemde bulunduğu tespit edilmiştir.

Şekil 14 (a-d)'de ise siyah renkli 3Y-TZP/MnO kompozit numunesine ait SEM ve EDX analizleri verilmiştir. Buna göre, numunede yer yer tane kopmalarının ve tane büyümesinin meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca, tane yüzeyinde bölgesel katmanlar şeklinde mikro çatlakların oluştuğu görülmüştür (Şekil 14 (a-c)).

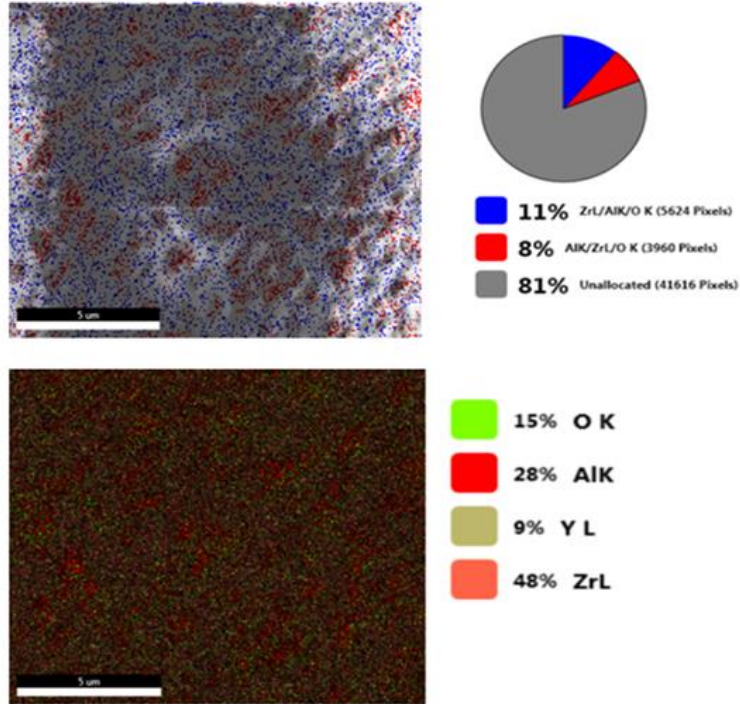
Siyah renkli 3Y-TZP/MnO kompozitinde tek bir tane yüzeyinden yapılan EDX analiz sonuçlarına göre, Mn elementinin % miktarı kompozisyon içerisinde düşük

olduğundan saptanamamıştır (Şekil 14(d)). Ancak, Şekil 15'de verilen nicel SEM-EDX elemental haritalamasında,

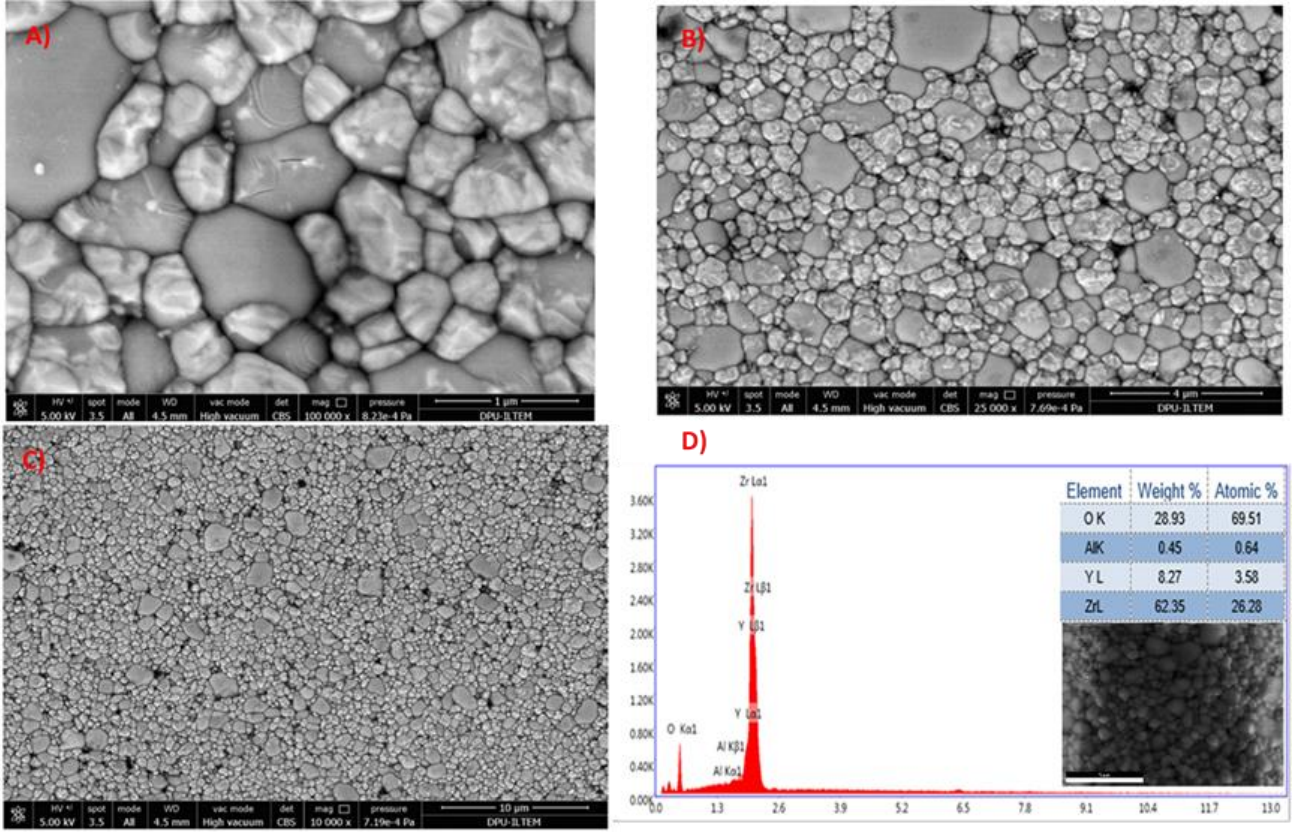
sistemde ağırlıkça %3 miktarında olduğu bilinen Mn, %2 olarak tespit edilmiştir.



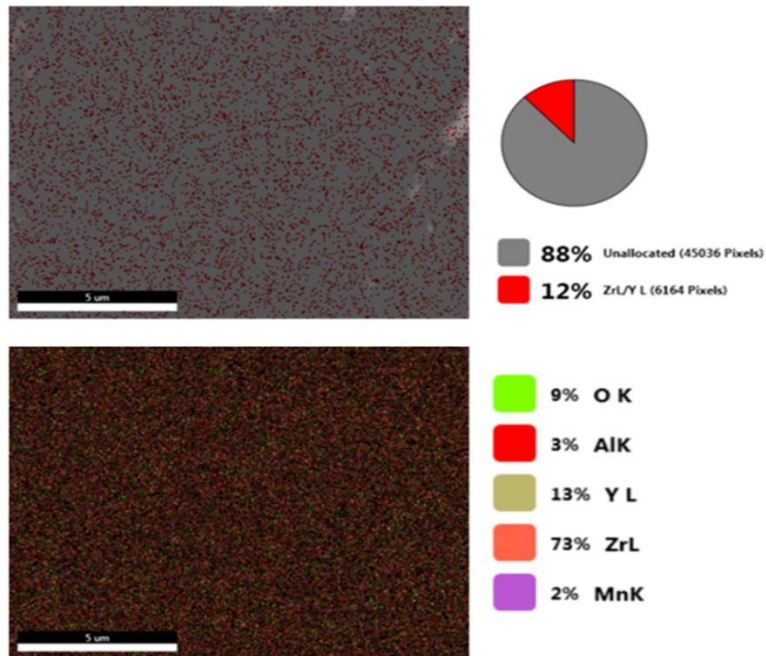
Şekil 12. Beyaz numunenin (3Y-TZP/Al₂O₃) a) 100000X, b) 50000X, c) 25000X büyütme değerlerindeki SEM-BSE görüntüleri ve d) EDX analizi sonuçları.



Şekil 13. Beyaz numunenin (3Y-TZP/Al₂O₃) nicel SEM-EDX elemental haritalama sonuçları.



Şekil 14. Siyah numunenin (3Y-TZP/MnO) a) 100000X, b) 25000X, c) 10000X büyütme değerlerindeki SEM-BSE görüntüleri ve d) EDX analizi sonuçları.



Şekil 15. Siyah numunenin (3Y-TZP/MnO) nicel SEM-EDX elemental haritalama sonuçları.

4. DEĞERLENDİRME ve SONUÇ

Kompozit malzeme üretim yaklaşımı ile 3Y-TZP matris fazı içerisine aynı üretim sürecinde farklı takviye malzemeleri (Al_2O_3 ve MnO) katılarak üretilmiş numunelerden, 3Y-TZP/ Al_2O_3 kompoziti şeklinde üretilen prototipin aşınma ve mekanik test sonuçlarının, 3Y-TZP/ MnO numunesine göre daha iyi olduğu söylenebilir. Burada, her iki numunenin kompozisyonları incelendiğinde, malzeme içeriğindeki Al_2O_3 miktarının aşınma direncinin ve mekanik özelliklerin iyileşmesinde etken rol oynadığı görülebilmektedir. Çünkü MnO 'e göre Al_2O_3 'ün daha yüksek sertlik ve elastiklik modülüne sahip olması [17], nihai kompozitlerin son özelliklerinin (sertlik, tokluk ve aşınma oranı) gelişimi üzerinde olumlu yönde bir etki sergilemiştir. Bununla birlikte, XRD ve SEM analizleri ile kaydedilen faz ve mikroyapısal değişimler beraber değerlendirildiğinde, t-ZrO₂ ve korundum fazlarının homojen bir şekilde mikron altı seviye bir tane boyut dağılımı ile gelişmiş olması, 3Y-TZP/ Al_2O_3 kompozitinin neden yüksek sertlik, tokluk ve aşınma direnci gösterdiğini açıklar niteliktedir. Ancak, 3Y-TZP/ MnO numunesinde ise sinterlenme sürecine bağlı olarak gelişen m-ZrO₂ ve mangan (III) oksit gibi zirkonyanın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen [19-22] yeni fazların geliştirdiği homojen olmayan ve tane büyümesi ile sonuçlanmış bir içyapı mevcuttur. Bu durum kompozitteki daha düşük mekanik özellikler ve daha yüksek aşınma miktarlarını açıklamaktadır. Deneysel sonuçlar tekrar değerlendirildiğinde, her ne kadar 3Y-TZP/ MnO numunesinin fren balatasında kullanılabilir bir kompozit örneği olarak değerlendirilme potansiyeli olsa da, kullanıma yönelik olarak 3Y-TZP/ Al_2O_3 bileşimi ile üretilen kompozit prototipinin balatada kullanımının daha uygun olacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmada, fren balatalarının içeriğine eklenecek bir kompozit örneği olarak kullanılmak üzere toz metalürjisi üretim yöntemi ile 3Y-TZP/ Al_2O_3 ve 3Y-TZP/ MnO bileşimlerinde hazırlanan tozların sinterlenmesi sonrasında yüksek kırılma tokluğu, sertlik ve aşınma direnci değerlerine sahip yığımsal ürünler elde edilmiştir. Burada, çok bileşenli metal ve polimerik malzemelerden fren balatası üretimi yerine, tamamen seramik esaslı en fazla iki bileşene sahip balatalar için yeni bileşim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, seramik içerikli fren balataları diğer malzeme grupları ile karşılaştırıldığında; daha hafif, aynı zamanda sessiz çalışma imkânı ve daha yüksek aşınma direnci ile karakteristiktir. Bu nedenle, bu çalışma ile $14,52 \pm 0,5$ GPa sertlik, $5,81 \pm 0,4$ MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu, $5,138E^{-9}$ mm²/Nm özgül aşınma oranı ve $\approx 0,35$ sürtünme katsayısı değerlerinde fren balataları için yeni bir bileşen elde edilmiştir. Üretilmiş olan beyaz renkli 3Y-TZP/ Al_2O_3 kompozitinin, sanayide seri üretime ve gelecekte araçlarda kullanıma uygun olabileceği düşünülmektedir. Böylece, Ülkemiz Otomotiv Sanayisine önemli bir katkı sağlanacağı beklenmektedir. Bununla birlikte, bu çalışma kapsamında elde edilen aşınma-sürtünme sonuçları yüksek sıcaklıklarda da tekrarlanması kaydıyla, geliştirilen bu yeni bileşiminin

yüksek sıcaklık performans aşınma-sürtünme özellikleri yeni bir çalışma olarak gerçekleştirilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, "Tübitak 2209B-Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı" kapsamında desteklenmiştir. Prototip zirkonya kompozitlerinin üretimi için sağladığı kolaylık ve fırsattan dolayı Tecnoceram Ltd. Şti. Müdürü Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL'a teşekkür ederiz.


KAYNAKÇA


- [1] R. Ertan, and N. Yavuz, "Balata malzemelerinde kullanılan yapıların balatanın tribolojik ve fiziksel özelliklerine etkisi", Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering, Sayı 1, Nisan 2010.
- [2] Z. U. Elakhame, O. A. Alhassan and A. E. Samuel, "Development and production of brake pads from palm kernel shell composite", International Journal of Scientific & Engineering Research, vol 5, no 10, pp. 735-744, October 2014.
- [3] Y. Aku Shakerau, S. G. Amaren and S. Yawas Danjuma, "Evaluation of the wear and thermal properties of asbestos free brack pad using periwinkles shell particles", Usak University Journal of Material Sciences, Sayı 1, 2013.
- [4] F. N. Onyeneke, J. U. Anaele and C. C. Ugwuegbu, "Production of motor vehicle brake pad using local materials (perriwinkle and coconut shell)", The International Journal Of Engineering And Science (IJES), vol. 3, no 9, pp. 17-24, September 2014.
- [5] S. Mohanty and Y. P. Chugh, "Development of fly ash-based automotive brake lining", Tribology International, vol. 40, no 7, pp. 1217-1224, February 2007.
- [6] Ö. Bultan, D. Öngül, and P. Türkoğlu, "Zirkonyanın mikroyapılarına ve üretim şekillerine göre sınıflandırılması", İstanbul Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi Dergisi, Sayı 2, 2010.
- [7] C. K. Muoto, E. H. Jordan, M. Gell and M. Aindow, "Phase homogeneity in MgO-ZrO₂ nanocomposites synthesized by a combined sol-gel/thermal decomposition route" Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, no 10, pp. 3102-3109, May 2010.
- [8] H. A. Abbas, F. F. Hamad, A. K. Mohamad, Z.M. Hanafi, and M. Kilo, "Structural properties of zirconia doped with some oxides", Diffusion Fundamentals, Sayı 8, 2008.
- [9] A. K. Bandyopadhyay, Nano Materials, New Age International Publisher, New Delhi, 2010.
- [10] G. S. A. M. Theunissen, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf, "Effect of dopants on the sintering behaviour and stability of tetragonal zirconia ceramics", Journal of the European Ceramic Society, vol. 9, no 4, pp. 251-263, 1992.
- [11] Z. Khamverdi and Z. Moshiri, "An up-to date Literature Review", Avicenna J. Dent. Res., vol. 4, no 1, pp. 1-15, 2012.
- [12] R. Marin, G. Sponchia, E. Zucchetta, P. Riello, F. Enrichi, G. D. Portu and A. Benedetti, "Monitoring the t/ m martensitic phase transformation by photoluminescence emission in Eu⁺³- doped zirconia powders", J. Am. Ceram. Soc, vol. 96, no 8, pp. 2628-2635, April 2013.


- [13] M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard, "Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no 15, pp. 2933-2939, November 2008.
- [14] A. Senthil Kumar, A. Raja Durai, T. Sornakumar, "Development of alumina- ceria ceramic composite cutting tool", *International Journal of Refractory Metals &Hard Materials*, vol. 22, no 1, pp. 17-20, January 2004.
- [15] A. Senthil Kumar, A. Raja Durai, T. Sornakumar, "Machinability of hardened steel using alumina based ceramic cutting tools", *International Journal of Refractory Metals &Hard Materials*, vol. 21, no 3-4, pp. 109-117, May-July 2003.
- [16] C. Piconi, S. G. Condo and T. Kosmac, "Alumina- and zirconia-based ceramics for load-bearing applications", *Advanced Ceramics for Dentistry*, chapter 11, pp. 219-253, September 2013.
- [17] R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Elektron Ltd, Manchester, U.K., 1986.
- [18] C. W. Kuo, Y. H. Shen, F. L. Yen, H. Z. Cheng, I. M. Hung, S. B. Wen, et al., "Phase transformation behavior of 3 mol% yttria partially-stabilized ZrO₂ (3Y-PSZ) precursor powder by anisothermal method", *Ceramics International*, vol. 40, no 2, pp. 3243-3251, March 2014.
- [19] O. Vasylykiv, Y. Sakka and V. V. Skorokhod, "Hardness and Fracture toughness of alumina-doped tetragonal zirconia with different yttria contents", *Materials Transactions*, vol. 44, no 10, pp. 2235-2238, October 2003.
- [20] S. Ramesh, S. Meenaloshini, C. Y. Tan, W. J. K. Chew and W. D. Teng, "Effect of manganese oxide on the sintered properties and low temperature degradation of Y-TZP ceramics", *Ceramics International*, vol 34, no 7, pp. 1603-1608, September 2008.
- [21] Y. Sakka, T. Ishii, T. S. Suzuki, K. Morita and K. Hiraga, "Fabrication of high-strain rate superplastic yttria-doped zirconia polycrystals by adding manganese and aluminum oxides", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no 2, pp. 449-453, July 2003.
- [22] H. Zhou, J. Li and D. Yi, Xiao L, "Effect of manganese oxide on the sintered properties of 8YSZ", *Physics Procedia*, vol. 22, pp. 14-19, December 2011.

Yüzey Karakteristiklerinin NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlarının *in vitro* Biyouyumluluk Davranışı Üzerindeki Etkileri

*¹ Sıdıka Mine Toker, ² Gabriella Sugerma, ³ Elliot Christian Frey

¹ Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Turkey,
California Polytechnic State University, Malzeme Mühendisliği Bölümü, San Luis Obispo, CA 93407 ABD,
stoker@ogu.edu.tr, 

² California Polytechnic State University, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, San Luis Obispo, CA 93407 ABD,
gsugerma@calpoly.edu, 

³ California Polytechnic State University, Malzeme Mühendisliği Bölümü, San Luis Obispo, CA 93407 ABD,
ecfrey@calpoly.edu, 

Research Paper

Arrival Date: 18.09.2018

Accepted Date: 29.01.2019

Öz

Farklı geometrilere ve yüzey özelliklerine sahip üç set Nikel-Titanyum (NiTi) şekil hafızalı alaşımının (ŞHA) biyouyumluluğu, nitel ve nicel *in vitro* deneylerle incelenmiştir. Deneylerde kullanılan alaşımların bir seti levha, diğer iki seti ise farklı yarıçaplarda silindirik geometriye sahip örneklerdir. Hücre kültürü deneyleri öncesinde yapılan yapısal elektron mikroskobu ve profilometre incelemelerinde örneklerin geometrilerine bağlı olarak farklı yüzey özellikleri gösterdiği saptanmıştır. Yapısal karakterizasyon işlemlerinin devamında yapılan *in vitro* deneylerde ise, yüzey özelliklerinin şekil, dağılım ve derinliğinin hücre yapışması ve çoğalma davranışları üzerindeki etkileri elektron mikroskobu incelemeleri ve hücre sayımı deneyi ile araştırılmıştır. Sonuçlar örnek geometrisi ve yüzey pürüzlülüğünün ilk hücre yapışması açısından belirleyici faktörler olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, birbiriyle bağlantılı hücre ağlarının oluşumu açısından, yüzey oluklarının derinliği ve organizasyonunun daha kritik olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak bu çalışma, metalik biyomalzemelerin biyouyumluluğunun; yüzey özelliklerinin manipülasyonu, özellikle de yüzey karakteristiklerinin dağılım ve derinliğinin değiştirilmesi yoluyla geliştirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: NiTi, biyomedikal alaşım, biyouyumluluk, yüzey, fibroblast

Effects of Surface Characteristics on the *in Vitro* Biocompatibility Response of Niti Shape Memory Alloys

*¹ Sıdıka Mine Toker, ² Gabriella Sugerma, ³ Elliot Christian Frey

¹ Osmangazi University, Metallurgical and Materials Engineering Department, 26480, Eskişehir, Turkey, California Polytechnic State University, Materials Engineering Department, San Luis Obispo, CA 93407 USA, stoketr@ogu.edu.tr

² California Polytechnic State University, Biomedical Engineering Department, San Luis Obispo, CA 93407 USA,
gsugerma@calpoly.edu

³ California Polytechnic State University, Materials Engineering Department, San Luis Obispo, CA 93407 USA,
ecfrey@calpoly.edu

Abstract

Biocompatibility of three sets of Nickel-Titanium (NiTi) shape memory alloys (SMAs) with varying geometries and surface characteristics were investigated through qualitative and quantitative *in vitro* experiments. One set of the alloy samples used in the experiments had a plate geometry while the other two sets had cylindrical geometries with different radii. Prior to the cell culture experiments, through the structural electron microscopy and profilometer investigations, the samples were detected to exhibit different surface properties based on their geometries. With the *in vitro* experiments which were conducted following the structural characterization procedures, the influence of surface feature shape, distribution, and depth on the cell attachment and proliferation behaviors was investigated via electron microscopy analysis and cell count experiments. Results revealed that sample

Corresponding author: Osmangazi University, Metallurgical and Materials Engineering Department, 26480, Eskişehir, Turkey, California Polytechnic State University, Materials Engineering Department, San Luis Obispo, CA 93407 USA, stoketr@ogu.edu.tr
: +90 222 239 3750-3687; Fax: +90 222 36 13

Doi: 10.21541/apjes.461169

geometry and surface roughness are determining factors for initial cell attachment. However, in terms of formation of interconnected cellular networks, depth and organization of surface grooves become more critical. Overall, this study demonstrates that the biocompatibility of metallic biomaterials can be improved through the manipulation of surface properties, especially the organization and depth of surface features.

Keywords: NiTi, biomedical alloy, biocompatibility, surface, fibroblast

1. INTRODUCTION

Nickel-Titanium shape memory alloys have been widely used as biomedical materials because of their unique shape memory and pseudoelastic properties, which enable them to return to their original shape once the applied load, heat, or combination thereof is removed—without causing any plastic deformation. These properties make them useful for various biomedical applications, such as cardiovascular stents, dental wires, and orthopedic vertebrae spacers [1,2]. However, the biocompatibility of NiTi SMAs is still subject to investigation for ensuring and improving the safe use of these materials for biomedical purposes.

As in all biomaterials, biocompatibility of NiTi SMAs is dependent on both the tissue's response to the alloy and the alloy's reaction to the body [2-4]. The alloy's response to the physiological environment is influenced by various material properties, including its chemical content, microstructure, and surface characteristics [2-4]. Among these, surface characteristics constitute a critical parameter in determining biocompatibility, as the alloy surface hosts the initial biomaterial-tissue interaction [5]. For metallic materials, including NiTi SMAs, surface properties are strongly related to processing history [3]. Therefore, constructing a relationship between a material's surface characteristics—and thus processing history—and its biocompatibility is essential for understanding the underlying mechanisms of tissue response.

Many have conducted studies focusing on larger-scale surface properties, such as roughness and surface groove frequency, depth, and organization, as well as microstructure related parameters, such as grain size, grain boundary distribution, and dislocation density [2, 6-8, 9-11]. Such studies indicate cellular response is strongly dependent on surface roughness, as well as on surface feature shape and organization [2, 6-8]. Moreover, it has been shown that alterations in microstructural features can affect the surface energy of the material, thus influencing physiological interactions [9-11]. On the other hand, some investigations emphasize the effect of surface chemistry and coating on cell response, rather than surface roughness of the metal itself [4,12-14]. The aforementioned studies carried out *in vitro* experiments with fibroblasts, osteoblasts, and malignant glioblastoma cells [2-14]. However, to the best of the authors' knowledge, studies focusing specifically on the time-dependent attachment and proliferation behavior of fibroblast cells on NiTi SMA surfaces of various surface characteristics have not been forwarded yet.

With this motivation, the current study investigated the *in vitro* biocompatibility of NiTi SMAs with three different geometries. Each exhibited different surface characteristics based on the different processing routes applied to obtain these specific geometries. The main objective of this study was to isolate and examine the influence of NiTi's surface properties—specifically, surface characteristic shape, distribution, and depth—on cell attachment and proliferation behavior. Results indicated that, in regards to favoring intercellular communication and cell proliferation following initial attachment; surface groove depth, a determining parameter for surface roughness, was found to be more critical than surface roughness itself. Therefore, the outcomes of this study indicate that cellular response can be modified by manipulating not only surface roughness, but also groove depth and organization.

2. MATERIALS AND METHODS

The NiTi samples (Memry, Germany) under investigation featured three different geometries: one plate specimen and two cylindrical specimens with different radii (referred to as thin and thick wire). Dimensions and chemical compositions of the three types of NiTi samples are summarized in Table 1.

Table 1. NiTi sample geometries and chemical contents. Chemical compositions are provided in atomic percentage of Ni, where the balance is Ti.

Specimen Type	Dimensions	Available Surface Area for Cellular Attachment	Ni content
Plate	1.3 cm × 0.65 cm	0.85 cm ²	50.7 at.%
Thin wire	r=1 mm, h=2.75 cm	1.73 cm ²	50.4 at.%
Thick wire	r=1.75 mm, h=1.5 cm	1.65 cm ²	50.7 at.%

Qualitative and quantitative structural analysis of the three types of NiTi samples was performed prior to the cell culture experiments. Scanning electron microscopy (SEM) (FEI Quanta 200, hi-vacuum) was used to examine the surfaces to be tested, after which surface roughness measurements were taken with a Mitutoyo SurfTest SJ-201P stylus profilometer. For the profilometry analysis, three sets of each geometry of as-received NiTi samples were used. Average roughness (R_a) values were calculated at 40° angles from the wires' longitudinal axis to incorporate the effect of longitudinally-aligned grooves. Cut-off length was set to 0.25 mm.

Biocompatibility tests followed this initial structural analysis. For this purpose, mouse primary embryonic fibroblast cells (American Type Culture Collection (ATCC), NIH 3T3-L1) were used. The cells were cultured in high-glucose Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) with Fetal Bovine Serum (FBS), Fungizone anti-fungal agent, and Penicillin Streptomycin (Pen Strep) antibiotic reagent. Cell media was replaced accordingly every other day. The cell culture environment remained constant using a humidified incubator at 37 °C and 5% CO₂. Using a 1X Trypsin-EDTA solution (Sigma-Aldrich, T3924), each cell type was passed a total of two times in 1:3 to 1:6 ratios to obtain approximately 8.375x10⁶ 3T3 cells per sample. Briefly, 3T3s were harvested using 1X Trypsin-EDTA solution (Sigma-Aldrich, T3924), centrifuged to a pellet, and re-suspended in 1 ml per sample of cell media. A gravity sodding technique was employed to gradually drip-deposit cells on the sample surfaces and ultimately achieve an approximate cell density of 326,625,000 cells/cm². 4 mL of cell media was added to each well after one hour to ensure cell survival while allowing for maximum adherence. The samples were cultured in a humidified incubator at 37 °C and 5% CO₂ for varying different time periods: 1, 3 and 7 days. Following each incubation period, a glutaraldehyde agent was used to fix the cells onto the sample surfaces. Once fixed, cell attachment and proliferation behaviors on the various NiTi specimens were analyzed via SEM.

Scanning electron microscopy of the as-received samples was conducted at 30kV to generate maximum topographical information. Conversely, analysis of the cell-seeded samples was done with a 10kV acceleration voltage to minimize charging and cell damage.

After collecting SEM images displaying cellular response to the different sample surfaces at specific incubation periods, an additional cell counting experiment was conducted. Cellometer Auto T4 Bright Field Cell Counter (Nexcelcom Biosciences) was used to quantify adhesion at each time point. Samples were removed from cell culture media and rinsed in 2 mL Dulbecco's cation-free phosphate-buffered saline (DCF-PBS). After rinsing, 1 mL of 1X Trypsin-EDTA solution (Sigma-Aldrich, T3924) was applied at the given time point per sample and analyzed for the number of attached cells per square millimeter surface.

3. RESULTS

Surface characterization of the NiTi samples of varying geometries via SEM and profilometer revealed notable differences between the three surfaces. Specifically, SEM images collected from representative areas of the as-is metal surfaces (Figure 1) show that groove shape and frequency vary significantly with sample geometry. Both of the cylindrical samples (thin and thick wire) exhibit linear grooves, whereas circular grooves are prominent on the plate

specimen surface. Moreover, groove depth and thickness appear to vary between the thin and thick wire samples.

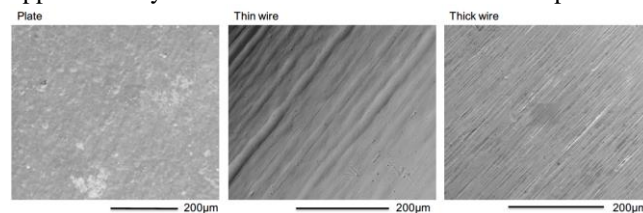


Figure 1. SEM images of the three NiTi sample surfaces in their as-received conditions.

These observations were supported through profilometry measurements by correlating these differences in groove characteristics with differences in surface roughness values. The thin wire had the highest average surface roughness value (R_a), and the plate sample exhibited a relatively low surface roughness as compared to both cylindrical samples (Table 2).

Table 2. Average surface roughness (R_a) values of the three NiTi surfaces.

Sample	Plate	Thin wire	Thick wire
R_a (μm)	0.19	0.70	0.45
stdev	0.02	0.11	0.06

SEM images demonstrating the fibroblast attachment and spreading behaviors on the representative areas of the different metal surfaces at the incubation periods of 1, 3 and 7 days are provided respectively in Figures 2, 3, and 4.

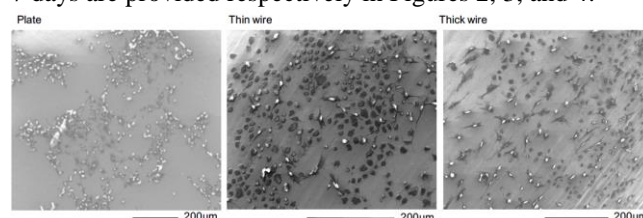


Figure 2. SEM images of the three NiTi sample surfaces after 1 day of incubation with 3T3 fibroblast cells.

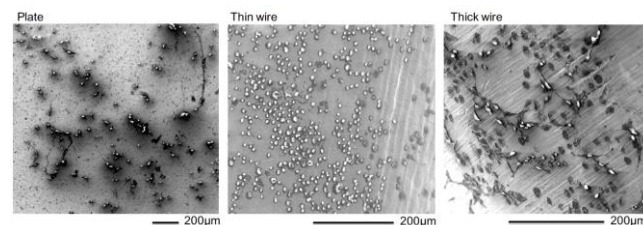


Figure 3. SEM images of the three NiTi sample surfaces after 3 days of incubation with 3T3 fibroblast cells.

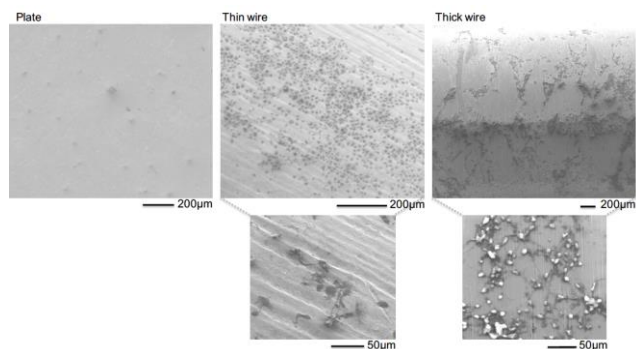


Figure 4. SEM images of the three NiTi sample surfaces after 7 days of incubation with 3T3 fibroblast cells under two different levels of magnification.

After one day of incubation, the 3T3 cells appeared to be well-attached to all three sample surfaces and even began spreading and forming networks. This was especially so for the plate sample surface (Figure 2). However, following 3 days of initial cell seeding, the spreading behavior of the cells on the plate sample had significantly diminished as compared to day 1. Similarly, the cells on the thin wire surface lacked extensions and showed almost no sign of interconnection with each other, whereas cells on the thick wire sample were observed to spread better and even started to form small networks (Figure 3).

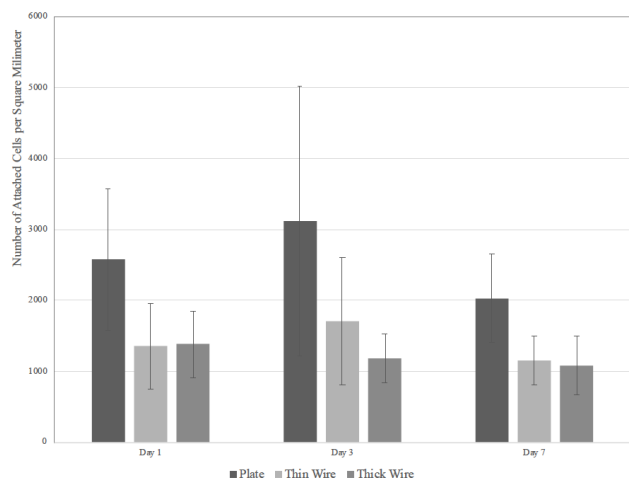


Figure 5. Number of attached cells per square millimeter on the three NiTi surfaces over three different incubation periods.

SEM observations of the cell cultured samples following 7 days of incubation revealed that the fibroblast cells on the plate sample exhibited minimal cytosolic extensions and therefore no indication of spreading. A higher density of viable cells was observed on the thin wire surface; however, these cells also mostly lacked extensions. As made evident in higher magnification images, cell spreading and network formation was very limited. On the other hand, the thick wire sample surface was mostly occupied by viable cells, whose interconnection and relatively advanced networking are evident at both lower and higher magnifications (Figure 4).

Quantitative analysis of fibroblast cell attachment on the different metal surfaces at varying time periods is summarized in Figure 5. According to the results of this analysis, the number of attached cells per square millimeter was highest on the plate sample for all incubation times. Moreover, the plate sample achieved maximum cell attachment on day 3 and minimum cell attachment by day 7. The thin wire exhibited a similar temporal trend, but at a much lower cell count. Conversely, the thick wire exhibited a small, steady decrease in cell count with time, such that the obtained cell densities remained closer to each other as compared to the other two samples.

4. DISCUSSION

According to the initial characterization, the three NiTi sample types exhibit significantly different surface characteristics. This is qualitatively apparent from SEM inspection in terms of surface groove shape and depth, as well as quantitatively evident from the surface roughness values obtained by profilometry measurements (Figure 1 and Table 2). These differences in surface roughness and topography are expected to influence the biocompatibility of the metal surface at various levels, namely; at *ex-situ* and *in-vitro* as well as *in-vivo* levels.

A recent study investigated the *ex-situ* biocompatibility of the same NiTi sample geometries used in the current work. After exposure to varying simulated body fluids, the different NiTi surfaces displayed differences in new structure (i.e., corrosion product) formation [3]. This study demonstrated the significant effect of surface properties on the alloy response to physiological fluid media. The current study complements this past work by revealing that these differences in surface characteristics also significantly influence the cell response to the sample surface.

SEM observations on the cell cultured samples demonstrated that 3T3 cells were able to attach to all three sample surfaces on day 1 (Figure 2). However, as the incubation period was prolonged, significant differences were observed in terms of the cellular interconnection on the different metal surfaces (Figures 3 and 4). Specifically, networking of the cells on the plate sample diminished on day 3 through day 7, by which point the cells were fairly isolated from each other. On the thin wire surface, although the cells weren't observed to become more isolated from each other, no improvements were prominent in terms of the interconnected cellular network formation. On the other hand, a significant improvement was observed in the formation of interconnected cellular networks on the thick wire sample over time.

The difference in cell response to the various specimen surfaces can be attributed to their significant surface roughness differences (Table 2). The plate sample exhibits a rather smooth surface with the lowest R_a values among the three samples. As increased surface roughness also indicates higher surface energy—and therefore a more suitable

environment for cell attachment [5,10,11], it is reasonable that the plate specimen provides a less favorable surface for cell attachment and spreading. Although initial cell attachment is possible due to the biocompatible nature of NiTi, the rather smooth, low surface-energy plate specimen does not favor interconnection of cells over longer incubation periods.

When comparing the two cylindrical samples, namely thin and thick wire, notable differences are evident—especially in terms of cell spreading behavior at extended incubation durations. Similar to the plate sample, both surfaces provide an initially favorable environment for cell attachment. Specifically, after one day of incubation, both surfaces exhibited similar cell densities and spreading behaviors (Figure 2). However, on the third day of incubation, the 3T3 cells on the thin wire surface appeared isolated from each other where the cell geometry is rather circular, lacking extensions necessary for cellular interconnection (Figure 3). A similar behavior was observed on the seventh day of cell culture on the thin wire sample, where still a significant number of cells are prominent, but without extensions or signs of forming networks. On the contrary, the cells on the thick wire surface demonstrated signs of spreading, starting from the first day and progressing through the third day of incubation (Figures 2 and 3). Especially on the third day of incubation, extensions of the cells were more apparent and intercellular networking was prevalent in contrast to thin wire (Figure 3). Moreover, further cell spreading and improved cellular interconnection was observed on the thick wire as the incubation period is extended, as evident from the dense interconnected cellular networks on many areas of the thick wire surface on the 7th day of incubation (Figure 4). The thin wire exhibits a rougher surface than the thick wire, but provides a less favorable environment for cellular networking: cell morphology observations demonstrated the presence of much healthier cellular networks on the thick wire sample (Figures 3 and 4). This is contrary to the plate sample, where lower surface roughness appears to have resulted in diminished cell attachment, proliferation, and networking. This would seem evidence against the positive correlation between surface roughness and cellular proliferation. However, it is also important to consider the effect of groove depth on intercellular interaction [6]. Specifically, high surface roughness of the thin wire was the result of the presence of deeper grooves, which acted as obstacles against the bridging and interaction of cells. Thus, while cells were able to successfully attach to the thin wire surface, they were incapable of communicating with cells in neighboring grooves because of the significant groove depth in which they were positioned. This impeded cell-to-cell communication and therefore diminished cellular interconnection on the thin wire surface. The thick wire, on other hand, exhibited shallower grooves than those on the thin wire, as supported by its lower R_a values. Therefore, cells positioned within grooves on the thick wire surface were able to extend their cytoplasmic “arms” far enough to overcome these grooves and consequently interact with each other. Moreover, the distance between the grooves on the

thick wire surface was much shorter as compared to those on the thin wire surface (Figure 1). For the cells, this translated to increased frequency in sites for cellular adhesion and better chances for inter-groove connection. Cumulatively, the increased frequency and decreased depth of the thick wire grooves resulted in enhanced cellular networking (Figures 3 and 4).

Quantitative analysis of cellular attachment appears to contradict the behavior observed by SEM examinations (Figure 5). Specifically, the highest cellular attachment levels were achieved on the plate sample at all incubation times, despite the poor cellular networking observed via SEM. This behavior can be attributed to the flat surface of the plate sample, which enabled easier initial cell adhesion. In contrast, the curvy surfaces of the wire samples were not ideal for cell adhesion, as reflected by the two wires’ similarly low number of attached cells per square millimeter. However, the thick wire demonstrated a more stable trend in terms of the change in numbers of attached cells, as compared to the plate and thin wire samples. Specifically, on the plate and thin wire samples, the peak values of cell attachment were attained on the third day of incubation, which was followed by a decrease in the numbers of attached cells through day 7. In other words, after reaching a maximum cell attachment level, further proliferation was not favored on the plate and thin wire samples. This behavior was due to the limited cellular interconnection resulting from surface roughness and groove properties of these two surfaces, as also observed in the qualitative examinations. On the other hand, the stable trend in the cell attachment levels on the thick wire sample over time demonstrates that the surface roughness and groove depth of the thick wire were suitable for both initial cell attachment and subsequent cellular network formation. This is another indication that among the three surfaces analyzed, the thick sample provides the optimum surface for cellular attachment and interconnection.

Finally, the general decrease in cell concentration on all samples by the 7th day of incubation can be attributed to the limited surface area provided by the samples, which became insufficient for cell attachment and proliferation over prolonged incubation periods. This also constitutes the reason for limiting the duration of the experiments with 7 days.

Overall, results of the qualitative and quantitative analysis demonstrate that while surface roughness plays a significant role in terms of determining cell attachment, it is the groove characteristics that enable cells to form large networks over prolonged incubation periods.

It should also be noted that since implants are intended for long-term use, extended duration studies into the influence of metal surface properties on biocompatibility are essential prior to implementing biomaterials with deliberately altered surface properties into clinical applications.

5. CONCLUSION

Results reiterate the importance of metallic biomaterial surface characteristics when considering cellular adhesion, proliferation, and networking. It is known that rougher surfaces provide enhanced surface area and surface energy, which together promote cellular adhesion. However, this does not necessarily mean rougher surfaces are conducive to intercellular networking. The current study demonstrated that frequency and distribution of surface features (such as surface grooves) become more critical when evaluating cellular response in terms of intercellular networking. Specifically, if surface grooves are deep and far apart, connective tissue cells such as fibroblasts will have limited success in forming intercellular networks. In this way, a high “surface roughness”—as measured by apparent variations in surface height—can be detrimental to the physiological integration of biomaterials. This study indicates that an ideal biomaterial surface, defined as one conducive to the successful cell attachment, networking, and proliferation of cells, should exhibit a balance of surface roughness and surface feature characteristics (i.e. groove depth). To this aim, deliberately modifying the surface topography of prospective implant materials is recommended in order to optimize the cellular response of the affected region.

ACKNOWLEDGEMENTS


This study was financially supported by the California Polytechnic State University (Cal Poly) CPConnect Program Grant, Project #60182 (Project title: Biocompatibility Analysis of NiTi Shape Memory Alloys in Relation to Their Surface Properties). The *in vitro* experiments of this study were conducted in Cal Poly’s Tissue Engineering Lab and the materials characterization analyses were conducted in the laboratories of Materials Engineering Department. The authors also would like to thank Prof. Kristen O’Halloran Cardinal for her help with the *in vitro* experiments and Katarina Drake for her help throughout the experiments.


REFERENCES


- [1] L.G. Machado, M.A. Savi, “Medical applications of shape memory alloys”, *Brazilian J. Med. Biological Res.*, vol. 36, pp. 683-691, 2003.
- [2] C. Wirth, V. Comte, C. Lagneau, P. Exbrayat, M. Lissac, N. Jaffrezic-Renault, L. Ponsonnet, “Nitinol surface roughness modulates *in vitro* cell response: a comparison between fibroblasts and osteoblasts”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, pp. 51-60, 2005.
- [3] S.M. Toker, D. Canadinc, H.J. Maier, O. Birer, “Evaluation of passive oxide layer formation–biocompatibility relationship in NiTi shape memory alloys: Geometry and body location dependency”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 36, pp. 118-129, 2014.
- [4] C. Wirth, B. Grosgeat, C. Lagneau, N. Jaffrezic-Renault, L. Ponsonnet, “Biomaterial surface properties modulate *in vitro* rat calvaria osteoblasts response: Roughness and or chemistry?”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, pp. 990-1001, 2008.
- [5] S. Bauer, P. Schmuki, K. Mark, J. Park, “Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, pp. 261-326, 2013.
- [6] K. Anselme, M. Bigerelle, B. Noël, A. Lost, P. Hardouin, “Effect of grooved titanium substratum on human osteoblastic cell growth”, *J Biomed Mater Res.*, vol. 60, no. 4, pp. 529-540, 2002.
- [7] C. Wu, M. Chen, T. Zheng, X. Yang, “Effect of surface roughness on the initial response of MC3T3-E1 cells cultured on polished titanium alloy”, *Bio-Med. Mater. Eng.*, vol. 26, pp. 155-164, 2015.
- [8] L. Le Guehennec, M.A. Lopez-Heredia, B. Enkel, P. Weiss, Y. Amouriq, P. Layrolle, “Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces”, *Acta Biomater.*, vol. 4, pp. 535-543, 2008.
- [9] Y. Estrin, C. Kasper, S. Diederichs, R. Lapovok, “Accelerated growth of preosteoblastic cells on ultrafine grained titanium”, *J Biomed Mater Res A.*, vol. 90, no. 4, pp. 1239-1242, 2009.
- [10] B. Uzer, S.M. Toker, A. Cingoz, T. Bagci-Onder, G. Gerstein, H.J. Maier, D. Canadinc, “An exploration of plastic deformation dependence of cell viability and adhesion in metallic implant materials”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 60, pp. 177-186, 2016.
- [11] P.K.C. Venkatsurya, W.W. Thein-Han, R.D.K. Misra, M.C. Somani, L.P. Karjalainen, “Advancing nanograined/ultrafine-grained structures for metal implant technology: Interplay between grooving of nano/ultrafine grains and cellular response”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, pp. 1050-1059, 2010.
- [12] E. Zhang, C. Zou, G. Yu, “Surface microstructure and cell biocompatibility of silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate prepared by a biomimetic process”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp. 298-305, 2009.
- [13] Z.D. Cui, M.F. Chen, L.Y. Zhang, R.X. Hu, S.L. Zhu, X.J. Yang, “Improving the biocompatibility of NiTi alloy by chemical treatments: An *in vitro* evaluation in 3T3 human fibroblast cell”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, pp. 1117-1122, 2008.
- [14] C. Brunot, B. Grosgeat, C. Picart, C. Lagneau, N. Jaffrezic-Renault, L. Ponsonnet, “Response of fibroblast activity and polyelectrolyte multilayer films coating titanium”, *Dental Mater.*, vol. 24, pp. 1025-1035, 2008.

Muğla Dalaman Havalimanı Uçaklardan Kaynaklanan Karbon Ayak İzinin Belirlenmesi


¹Kazım Kumaş, ²Onur İnan, ³Ali Akyüz, *^{4,5}Afşin Güngör

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektrik ve Enerji Bölümü,
kkumas@mehmetakif.edu.tr 

²Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektronik Otomasyon Bölümü,
oinan@mehmetakif.edu.tr, 

³Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektronik Otomasyon Bölümü,
aakyuz@mehmetakif.edu.tr, 

*⁴Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Teknoloji Fakültesi,

⁵Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
afsingunor@mehmetakif.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 01.10.2018

Kabul Tarihi: 30.01.2019

Öz

İnsan aktiviteleri sonucunda ortaya çıkan ve atmosfere salınan sera gazları, sanayi devriminden bu yana büyük ölçüde artmıştır. Sera gazlarının ısı tutma kapasitesi küresel ısınmaya neden olmaktadır. Sera gazının oluşumunda en önemli etkenlerden birisi de ulaşım sektörüdür. Son yıllarda havacılıktaki gelişmelere paralel olarak havalimanları buldukları bölgelerin ekonomik gelişimini olumlu yönde etkilemiş, ancak çevreyi olumsuz olarak etkilemiştir. Uçakların iniş/kalkış sayıları ve seyir aşamalarında harcadıkları yakıt sonucu oluşan sera gazları ile hava kirleticileri, iklim değişikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu unsurların gelecekteki olumsuz etkilerini azaltmak, ancak uygun emisyon envanterleri ve ilgili teknoloji stratejileri sağlayarak mümkün olacaktır.

Bu çalışmada, karbon ayak izi, 2017 yılındaki Muğla havalimanlarından yapılan uçuş sayısı ve uçak tipine bağlı verilerden hesaplanmıştır. Emisyon hesaplamalarında Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli tarafından önerilmiş olan Tier yaklaşım metodolojisi kullanılmıştır. Ulaştırma kaynaklı oluşan sera gazları içerisinde önemli derecede CO₂ gazı bulunması sebebiyle CO₂ emisyon miktarı 93410,750 tCO₂ / yıl olarak tespit edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda yakıt tüketiminin artmasının CO₂ emisyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: LTO, Sera Gazı, IPCC, Karbon ayak izi

Determination of Carbon Footprint from Airplanes: Muğla Province Airports

¹Kazım Kumaş, ²Onur İnan, ³Ali Akyüz, *^{4,5}Afşin Güngör

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektrik ve Enerji Bölümü,
kkumas@mehmetakif.edu.tr

²Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektronik Otomasyon Bölümü,
oinan@mehmetakif.edu.tr,

³Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektronik Otomasyon Bölümü,
aakyuz@mehmetakif.edu.tr,

*⁴Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Teknoloji Fakültesi,

⁵Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
afsingunor@mehmetakif.edu.tr

Abstract

As a result of human activities occurred and released into the atmosphere, greenhouse gases have increased greatly since the industrial revolution. The heat holding capacity of greenhouse gases causes global warming. Transportation sector is one of the

*Sorumlu Yazar: Bucak Teknoloji Fakültesi, Bucak/Burdur, afsingunor@mehmetakif.edu.tr

Doi: 10.21541/apjes.466338

most important factors in the formation of greenhouse gas. In parallel with the developments in aviation in recent years, the airports have positively affected the economic development of the regions in which they are located however adversely affected the environment. Greenhouse gases and air pollutants generated as a result of the fuel used by landing/take off numbers of aircraft together with the fuel consumption stage, negatively affect climate change. Reducing the future negative effects of these elements will only be possible by providing appropriate emission inventories and relevant technology strategies.

In this study, the carbon footprint was calculated from the data dependent onto the number of flights and types of aircraft from Muğla airports in the 2017 year. Tier approach methodology proposed by Intergovernmental Panel on Climate Change was used in emission calculations. Due to the fact that there is a significant amount of CO₂ gas in the greenhouse gases arising from transportation, the amount of CO₂ emissions has been determined as 93410,750 tCO₂ / year. As a result of the calculations, it was observed that the increase in fuel consumption increased CO₂ emissions.

Keywords: LTO, Greenhouse Gas, IPCC, Carbon footprint

1. GİRİŞ

İnsanların hayatında zaruri ihtiyaçlarından biride ulaşım dır. Modern ulaşım yöntemleri olmadan hayatın sürdürülebilir olması düşünülemez. Ticaret, eğitim, sağlık, seyahat gibi ihtiyaçların karşılanması, insanların bir noktadan başka bir noktaya ulaşma zorunlulukları ulaşım hizmetinden mahrum bir millet için düşünülemez. Dünyada olduğu gibi Türkiye’de ulaşım sektörlerinden havayolu taşımacılığı son zamanlarda artış göstermektedir[1]. Bunun yanı sıra bu alanındaki teknolojik gelişmeler ile pazar talepleri doğrultusunda ulaşımın kamuda uygun seviyelere gelmesi havacılık hizmetini hem yurt içinde hem de yurt dışında kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Küresel ölçekli karbon salınımı kaçınılmaz bir alan olan, havacılık alanında da geliştirilen yöntemlerle ulusal ve uluslararası kuruluşlarca belirlenen standartlar doğrultusunda çalışılmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde en önemlilerinden biri de yeşil havaalanları projesidir. Sürdürülebilir bir çevreyle birlikte hava kalitesinin oluşturulmasına yönelik dünya genelinde birden fazla ülkede havaalanı işletmeleri bu projede yer almaktadır. Bunun yanı sıra Yeşil Kuruluş unvanına sahip firmalar farklı konularda kamunun yönetmeliklerle sağladığı imkânlar doğrultusunda teşvik ve indirimlerden yararlanmaktadır[2].

Son zamanlarda gelişim gösteren havacılık sektörü ile beraber artmakta olan uçak sayısı ve sefer sayıları da hava kirliliğinin en önemli etkenlerinden biridir. Uçakların uçuşları sırasında atmosfere saldıkları kirleticilerle, kalkma, inme esnasında tükettikleri yakıtlar nedeniyle önemli miktarda emisyon salmaktadırlar. Uçakların atmosfere saldığı en bilinen emisyon karbondioksittir. Bunun dışındaki emisyonlar ise azot oksit, karbon monoksit, kükürt oksit ile diğer gazlar ve partiküllerdir. Bu zararlı emisyonlar atmosfer ve yukarı trofere etki etmektedir. Emisyonların çevreye etkisinin yanı sıra sağlık üzerinde de olumsuz etki yapmaktadır. Bu nedenlerle son yıllarda emisyon miktarlarının öğrenilmesi de önemli hale gelmiştir[1].

Uçak motorları sebebiyle oluşan iki önemli emisyon sorunu bulunmaktadır. Birincisi yerde manevra sırasında düşük güçle yüksek yanma verimi sağlamak için yüksek miktarda yakıtın yakılmasıyla oluşan fazla miktarda yanmamış

hidrokarbonun ortaya çıkması ve bu hidrokarbon miktarının azaltılmasının zorunluluğudur. İkincisi ise kalkma, tırmanma ve seyir esnasında uçaklardan oluşan nitrojen oksitlerdir. Bu sorunları gidermek için Uluslararası Sivil Havacılık Örgütü (ICAO) tarafından iniş/kalkış (LTO) çevrimi ile yüksek seviyelerdeki seyir için standartlar belirlendi. Böylece belirlenen standartlar ile havalimanlarında hava kirliliği ile atmosferde ozonun deformasyonunu kontrol edilmesi hedeflenmektedir[3]. Havalimanlarında uçağın hareketi dışında, uçuştan önce araçlar, yer destek ekipmanı ile karaya ait bulunan taşıtlar, güç ve ısı üretim birimleri çevreye zarar veren gaz emisyonu kaynakları arasındadır. Dünyada tüketilen yakıtın %5-6’sı yolcuları taşıyan uçaklar tarafından gerçekleştirilmektedir. Yeni uçaklarda 100 km’de kişi başına tüketilen yakıt 3.5 lt civarında iken eski uçaklarda bu miktar 12 lt civarındadır. Uçağın motorundan kaynaklı emisyonlar genelde %70CO₂, % 29H₂O ve %1 oranında diğer zararlı emisyonlardan kaynaklanır. Bu zararlı gazlar uçağın motor tipi, kullandığı yakıt, uçuş mesafeleri ve yüksekliğine göre değişim göstermektedir [3]. Tınmaz vd. (2002), çoğunluğu Eski Sovyet ülkelerinden olmak üzere Çorlu havaalanına inen uçaklara ait LTO aşamasında çevreye saldıkları egzoz emisyonlarını değerlendirmişlerdir.[4] Kaygusuz (2003) yaptığı çalışmada 2001 yılına ait LTO aşamasında elde edilen NO_x ve CO egzoz emisyon miktarlarının Türkiye geneline göre toplam elde edilen emisyon miktarının % 0,25 ile % 0,3’lük kısmını oluşturduğunu ifade etmiştir.[5] Kesgin (2006) yaptığı çalışmada ICAO emisyon verileri, LTO emisyon parametreleri ve yakıt akışkanlarını kullanarak aralarında Atatürk havaalanında olduğu minimum ve maksimum yakıt tüketimine bağlı olarak Türkiye’de bulunan büyük havalimanlarının LTO emisyonlarını hesaplamıştır. LTO emisyonları 7614,34 ile 8338,79 ton /yıl arasında bulunmuştur[6]. Schürmann vd. (2007) yaptıkları çalışmada, Zurich Havalimanında (NO, NO₂, CO ve CO₂) emisyonlarını belirlemede uçağın rölanti sırasındaki emisyon indislerini açık yol aygıtıyla ölçmüşler ve ICAO tarafından belirlenen emisyon değerlerindeki emisyon indisleriyle karşılaştırmışlardır[7] Elbir (2008) yaptığı çalışmada, 2004 yılı havaalanı uçuş verileri ve ICAO emisyon değerlerini kullanarak Adnan Menderes Havalimanının 2004 yılına ait uçuşlarından oluşan NO_x, CO ve HC emisyonlarını 197, 138 ve 21 t/yıl olarak tespit etmiştir[8]. Song ve Shon (2012) yaptıkları çalışmada Kore bulunan dört farklı havaalanı için

2009-2010 yıllarını içerisinde alan çalışmada uçaklardan kaynaklı oluşan emisyonların tahmininde Emission and Dispersion Modeling System (EDMS) metodunu kullanmışlardır[9]. Ekici vd. (2013) yaptıkları çalışmada, Ankara, İstanbul ve Antalya'nın da yer aldığı Türkiye'nin yoğun olduğu beş havaalanına ait uçuş bilgileri ile ICAO emisyon parametrelerini kullanarak HC, CO ve NOx emisyonlarını incelemiştir. Emisyon değerlerini sırasıyla 215, 1483 ve 1417 ton/yıl olarak tespit etmişlerdir[10]. Rismann vd. (2013) yaptıkları çalışmada, uçak emisyonlarının etkisini incelemek için dünyanın en yoğun havaalanı olan Atlanta Havaalanı'nda LTO emisyonlarını Advanced Modelling System for Transport, Emissions, Reactions and Deposition of Atmospheric Matter (AMSTERDAM) modelini kullanarak değerlendirmişlerdir [11]. Pecorari vd. (2016) yaptıkları çalışmada, uçak egzoz emisyonları (NOx, HC ve CO) dağılımında Lagrangian partikül yöntemini kullanmışlardır. Mekansal ve geçici uçak egzoz dağılımını LTO döngüleri için analiz etmişlerdir[12]. Yılmaz (2017) yaptığı çalışmada, Kayseri havaalanında pistte ilerleme aşamasında 2 dakikalık azalmayla LTO toplam emisyonlarda %4 civarında azalma olabileceğini belirtmiştir[13].

Türkiye'de gelir kaynakları bakımından turizm önemli bir yer tutmaktadır. Muğla ili de Türkiye'nin önemli turizm kaynakları arasındadır. Bu nedenle gerek yurt içi gerek yurt dışı olmak üzere havaalanlarında turist yoğunluğu yaşanmaktadır. Küresel açıdan çevresel sorunlar havacılıktan kaynaklı yakıt tüketimi ile emisyonlar iklim değişikliğine neden olmaktadır. IPCC (Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli)'ye göre insan faaliyetleri sonucu oluşan emisyonun küresel ısınmaya etkisinin %3.5 ini hava taşımacılığı oluşturmaktadır. Havaalanlarının karbon ayak izi, küresel ısınma bakımından oldukça önemli bir hale gelmiştir ve karbon ayak izi havaalanı faaliyetleri sırasında salınan CO₂ emisyonu miktarının hesabı ile belirlenir.[14]

Bu çalışmada, karbon ayak izi, 2017 yılındaki Muğla havalimanlarından yapılan uçuş sayısı ve uçak tipine bağlı verilerden hesaplanmıştır. Emisyon hesaplamalarında IPCC tarafından önerilmiş olan Tier yaklaşım metodolojisi kullanılmıştır. Ulaştırma kaynaklı oluşan sera gazları içerisinde önemli derecede CO₂ gazı bulunması sebebiyle CO₂ emisyon miktarı tespit edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda yakıt tüketiminin artmasının CO₂ emisyonlarını artırdığı gözlenmiştir

2. MATERYAL VE METOT

Muğla hem Türkiye'nin hem de Dünya'nın önde gelen turizm merkezleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle yılın her ayı gerek yerli gerekse yabancı turistler tarafından ilgi gören iller arasındadır. Bu yüzden Muğla havalimanı yoğun bir uçuş trafiğine sahiptir. 2017 yılına ait Muğla havalimanına inen ve kalkan uçak sayıları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Muğla Havalimanı Uçuş Bilgileri

AYLAR	İnen Uçak Sayısı	Kalkan Uçak Sayısı
OCAK	502	1.016
ŞUBAT	531	642
MART	637	800
NİSAN	1.302	1.458
MAYIS	3.140	2.415
HAZİRAN	3.967	3.788
TEMMUZ	4.693	5.312
AĞUSTOS	4.748	5.357
EYLÜL	4.305	4.015
EKİM	2.987	2.124
KASIM	734	811
ARALIK	711	782
TOPLAM	28.257	28.520

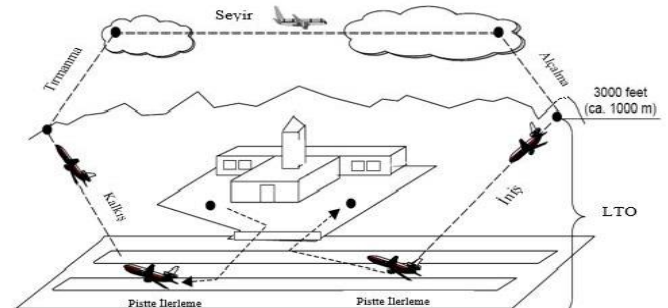
Tablo 1'de verilen uçuş bilgilerine göre Muğla havaalanına 28.257 uçak inmekte, 28.520 uçak ise kalkmaktadır. Yıllık ortalama olarak ise 2.335 uçak inmekte, 2.377 uçak ise kalkmaktadır. Bu veriler oldukça yüksektir. Uçaklar kalkış sırasında önemli bir miktarda yakıt harcamaktadır. Bu nedenle emisyon miktarının yoğunluğu da uçağın kalkış sırasında olmaktadır.

Bu çalışmada Muğla havalimanında gelen ve giden uçuş verileri göz önünde bulundurularak uçakların LTO sayılarına göre havaalanının karbon ayak izi tespiti yapılmıştır. Türkiye'de en çok tercih edilen uçak markaları, modelleri, miktarları, LTO sayıları ve CO₂ değerleri Tablo 2'de belirtilmiştir

Tablo 2. Uçak marka ve model tipine göre emisyon değerleri(IPCC/UNEP/OECD/IEA,1997)

Uçak Marka ve Modeli	Miktarı	LTO Sayısı	CO ₂ emisyon (kg)
AIRBUS-A330	61	2230	7050
AIRBUS-A320	67	770	2440
AIRBUS-A321	91	960	3020
BOEING-737	303	880	2780

Literatürde iniş/kalkış (LTO), 1000 m (3000 feet) altında hava meydanı civarlarında gerçekleşen bütün motor çalışır konumdaki, bekleme, yolcu indirme ve bindirme, tırmanma ve iniş faaliyetlerini kapsamaktadır.[14]



Şekil 1. LTO Döngüsü

Uçak aktiviteleri LTO ile seyir olarak iki kısımdan meydana gelir. 1000 metrenin altındaki aktiviteler LTO aşamasında gerçekleşir. Bu aktiviteler, kalkış, tırmanış, yaklaşma ve pistte ilerleme aşamalarından oluşur. Seyir olarak adlandırılan ikinci kısım ise 1000 metrenin üzerindeki tüm aktiviteler ile tırmanış sırasının sonundan iniş aşamasına kadar ki aktiviteleri içermektedir. LTO döngüsü Şekil 1’de verilmiştir[16].

Türkiye’de en çok tercih edilen uçak modellerinin toplam miktarının yüzdesel oranı Tablo 3’de verilmiştir. Giden her bir uçak modeli ile ilgili net bilgi edinilemediği için hesaplamada Tablo 4’deki yüzdelik oranlar kullanılmıştır. Her aya göre uçak modellerine ait uçak sayısı yüzdesel oran çarpılarak tahmini bir değer hesaplanmıştır [17]. Her bir

uçak modeli için elde edilen uçak sayıları Tablo 4’de verilmiştir

Tablo 3. Türkiye’deki uçak marka ve modellerinin miktarının dağılımı

Uçak Marka ve Modeli	Miktarı	% Oranı
AIRBUS-A330	61	11,65
AIRBUS-A320	67	12,78
AIRBUS-A321	91	17,33
BOEING-737	303	58,24

Tablo 4. Muğla havalimanı gelen/giden uçak sayıları ve modelleri

AYLAR	Gelen/Giden Uçak Sayısı	BOEING-737 tipi Uçak Sayısı	AIRBUS-A321 tipi Uçak Sayısı	AIRBUS-A320 tipi Uçak Sayısı	AIRBUS-A330 tipi Uçak Sayısı
OCAK	1.016	592	176	130	118
ŞUBAT	642	374	111	82	75
MART	800	466	139	102	93
NİSAN	1.458	849	253	186	170
MAYIS	2.415	1.406	419	309	281
HAZİRAN	3.788	2.206	656	484	441
TEMMUZ	5.312	3.094	921	679	619
AĞUSTOS	5.357	3.120	928	685	624
EYLÜL	4.015	2.338	696	513	468
EKİM	2.124	1.237	368	271	247
KASIM	811	472	141	104	94
ARALIK	782	455	136	100	91

Emisyon hesabında IPCC tarafından belirlenen Tier 1 ve Tier 2 yöntemleri kullanılmıştır. Tier 1 yöntemi LTO ve seyir aktivitelerinde harcanan yakıtın emisyon faktörü ile çarpımıyla bulunur. Tier 1 yönteminde yakıt tüketimi temel almır ve emisyon miktarı tüketilen yakıt miktarı ve tipine bağlı emisyon faktörü kullanılarak tespit edilir. Tier 2 yönteminde araçların yapmış olduğu faaliyetler hesaba dahil edilir.

Tier 2 metodolojisi daha fazla veri gereksinimine karşın daha hassas sonuçlar vermektedir. Havacılık alanında jet yakıtların kullanımı yaygındır ve hesaplamalar jet yakıtlı uçaklara göre yapılmıştır. Tier 2 yöntemi ise jet yakıt kullanan uçaklar emisyonunun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Tier 2 yönteminin gerçekleştirilebilmesi için LTO sayısı ile uçak çeşitlerinin bilgisi gerekir. Bu yöntemde LTO emisyonu; LTO sayısı ile LTO Emisyon faktörünün çarpımı ile elde edilir [16]. Muğla havalimanında uçaklardan kaynaklanan emisyonun belirlenmesinde 2017 yılı uçak çeşitleri ve uçak bazında LTO sayıları için Devlet

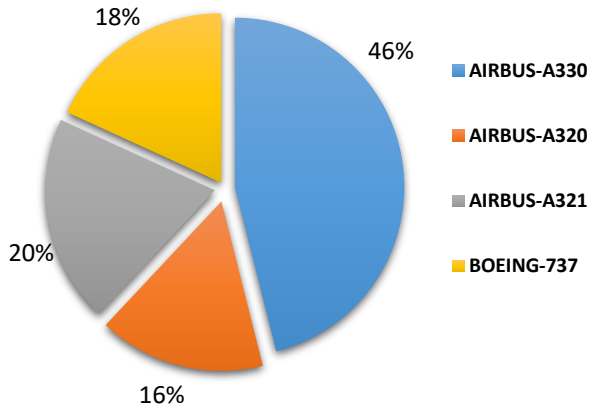
Hava Meydanları İşletmesi Genel Müdürlüğü’nün verilerinden faydalanılmıştır. IPCC tarafından belirlenen emisyon faktörleri ve yakıt tüketimleri Tier 2 yöntemi kullanılarak emisyon değerleri her ay için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Aylık olarak kalkan uçak sayıları modellerine göre sınıflandırılmıştır. Her bir uçağın CO₂ emisyon miktarı farklı olması sebebiyle her uçak modele ait emisyon değeri ayrı hesaplanmıştır. Aylık her bir uçağa ait emisyon miktarları Tablo 4’de belirtilmiştir

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

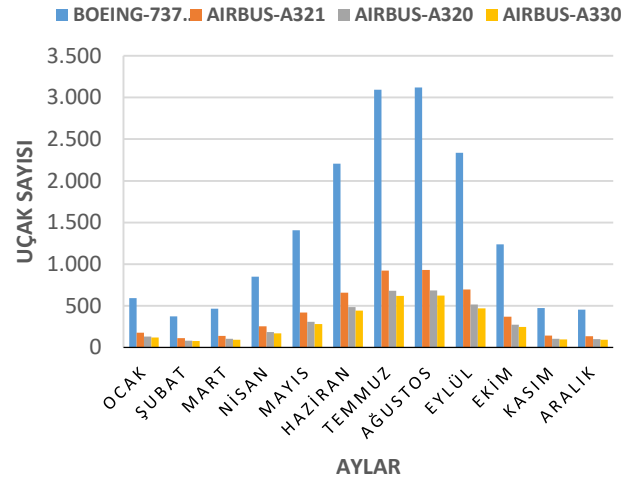
Devlet Hava Meydanları İşletmesi Genel Müdürlüğü (DHMI) verilerine göre Muğla Havalimanının 2017 yılında LTO yapan uçak sayısı değerlerinin yüzdesel dağılımı Şekil 2’de verilmiştir. Bu verilere göre 2017 yılı için LTO sayısı uçak modelleri bakımından değerlendirildiğinde Airbus-A330 tipi uçak 2230 LTO sayısı ile Muğla Havalimanına en

çok iniş kalkış yapan uçaktır. Bunu sırasıyla Airbus-A321, Boeing-737 ve Airbus-A320 takip etmektedir.



Şekil 2. Muğla Havalimanının LTO sayılarına göre uçak modellerinin dağılımı

Muğla'nın önemli turizm merkezlerinden birisi olması sebebiyle en fazla seferin temmuz ve ağustos ayları içerisinde olduğu Şekil 3'te görülmektedir. Tüm aylara göre bakıldığında en çok tercih edilen uçak modeli ise Boeing-737'dir.



Şekil 3. Muğla havalimanının uçak modelli sefer sayısının aylara göre dağılımı

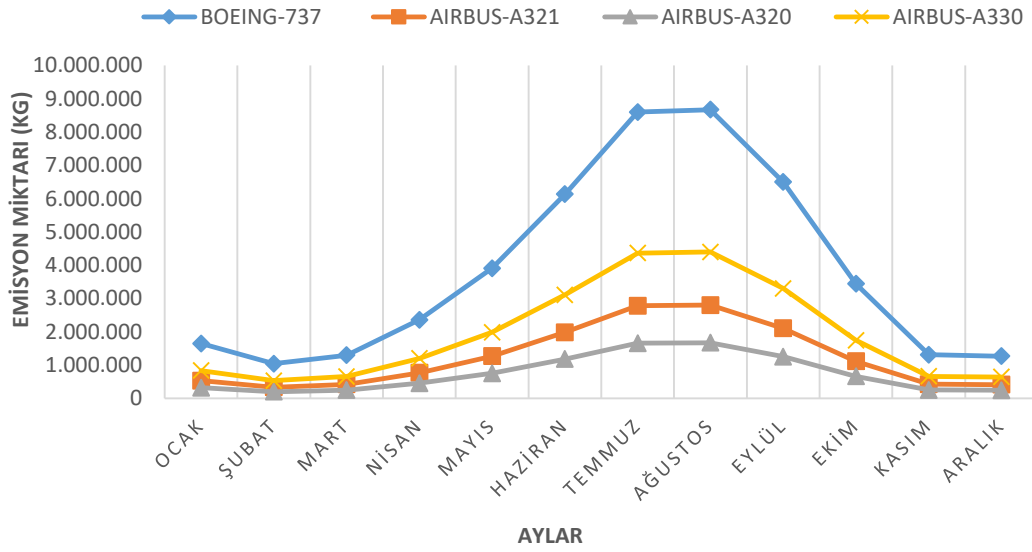
Bu çalışmada 2017 yılı Muğla havalimanında uçak modellerinden LTO ve seyir sırasında oluşan CO₂ emisyonu, IPCC tarafından belirlenen Tier 2 yöntemine göre tespit edilmiş ve her bir uçağın aylık emisyon değeri bulunmuştur. Hesaplamalarda emisyon faktörleri ile yakıt tüketimi değerleri Tablo 2'den alınmıştır. Hesaplamalarda çıkan sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Milas Bodrum havaalanı gelen/giden uçak tiplerine ait emisyon değerleri

AYLAR	BOEING-737 tipi CO ₂ Emisyon (kg)	AIRBUS-A321 tipi CO ₂ Emisyon (kg)	AIRBUS-A320 tipi CO ₂ Emisyon (kg)	AIRBUS-A330 tipi CO ₂ Emisyon (kg)	Toplam CO ₂ Emisyon (kg)
Ocak	1.645,760	531.520	317.200	831.900	3.326,380
Şubat	1.039,720	335.220	200.080	528.750	2.103,770
Mart	1.295,480	419.780	248.880	655.650	2.619,790
Nisan	2.360,220	764.060	453.840	1.198,500	4.776,620
Mayıs	3.908,680	1.265,380	753.960	1.981,050	7.909,070
Haziran	6.132,680	1.981,120	1.180,960	3.109,050	12.403,810
Temmuz	8.601,320	2.781,420	1.656,760	4.363,950	17.40,450
Ağustos	8.673,600	2.802,560	1.671,400	4.399,200	17.546,760
Eylül	6.499,640	2.101,920	1.251,720	3.299,400	13.152,680
Ekim	3.438,860	1.111,360	661.240	1.741,350	6.952,810
Kasım	1.312,160	425.820	253.760	662.700	2.654,440
Aralık	1.264,900	410.720	244.000	641.550	2.561,170
Toplam					93.410,750

Hesaplamalarda uçak modellerine ait emisyon miktarı yaz turizmin en yoğun olduğu temmuz ve ağustosta olmak üzere en fazla Boeing-737'den kaynaklanmaktadır. Boeing-737'nin modelli uçağın emisyon faktörü Airbus-A321 ve Airbus-A330'e göre daha düşüktür. Fakat aylara göre

Boeing-737 iniş kalkış sayısının diğer uçak modellerine göre fazla olması emisyon miktarının daha fazla olmasına sebep olmuştur. Her bir ay için farklı uçak modellerine ait CO₂ emisyon miktarları Şekil 4'te gösterilmiştir



Şekil 4. Uçak modellerine göre CO₂ emisyon miktarları

Her bir ay için farklı uçak modellerinin CO₂ emisyon miktarları bakıldığında yıllık olarak toplamda en fazla Boeing-737 modeli uçaktan emisyon miktarı oluşmaktadır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uçaklardan kaynaklı emisyonların başında karbondioksit (CO₂) gelmekte ve bu emisyonlar atmosferi etkilemektedir. Emisyonlar sadece çevreyi değil insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda emisyon miktarlarının tespiti oldukça önemlidir.

Bu çalışmada Muğla havalimanına ait bazı uçak modellerinin 2017 yılı uçuş verilerine göre her bir ay için karbon ayak izi tespit edilmiştir.

Uçak tipleri incelendiğinde Boeing 737 uçak tipinin diğer uçak tiplerine göre emisyon miktarı olarak atmosfere en çok emisyon veren uçak tipi olduğu hesaplamalarda tespit edilmiştir. Emisyon miktarlarına göre Boeing 737 tipi uçağını Airbus-A330, Airbus-A321, Airbus-A320 tipi uçaklar takip etmektedir.

2017 yılına ait uçak tiplerinden 93.410,750 tCO₂/yıl emisyon meydana gelmiştir. Hesaplanan bu emisyonun büyük miktarının turizm yoğunluğunun çok olduğu temmuz ve ağustos aylarında olduğu görülmüştür.

Ülkemizin 2020 yılına kadar emisyon azalımı veya sınırlaması bulunmamasına rağmen uluslararası sözleşmelerin getirdiği sorumluluklar nedeniyle 2020 yılı sonrasında yaşanabilecek problemler karşı emisyon azaltılması ile ilgili yeni ve daha uygulanabilir programlar geliştirmelidir.

Havalimanlarında bazı önlemlerin alınarak emisyonların azaltılması için örnek verilecek olursa;

Bunu sırasıyla Airbus-A330, Airbus-A321, Airbus-A320 uçak modelleri izlemektedir.

- Yolcu indirme-bindirme servis zamanları azaltılmalıdır.
- Uçak üretimini gerçekleştiren firmaların hava araçlarının tasarım safhasında çevresel yönlerin düşünülerek belirli alanlarda kısıtlamalara gidilmelidir.
- Uçak doluluk oranları üst seviyelere getirilerek sefer sayıları ulaşımın etkilenmeyecek şekilde düzenlenmelidir.
- Son yıllarda ülkemize gelen turist sayıları da göz önünde bulundurulduğunda gelecek yıllarda hava kalitesini olumsuz etkileyecek emisyonlara karşı yeni stratejiler geliştirilerek, emisyon miktarlarının doğru tespitine imkan sağlanmalıdır.
- Hava ulaşımından kaynaklı emisyonların tespitinde net uçuş sayılarına ulaşılmaması nedeniyle ortalama kabuller alınmaktadır. Bu nedenle sağlıklı verilere ulaşabilecek yöntemler geliştirilmelidir.
- IPCC’de her uçak modellerine ait emisyon değerleri olması nedeniyle net emisyon miktarlarına ulaşılamamaktadır. Bu nedenle sektörün karbon ayak izini hesaplanmasında kullanılabilir yeni teknikler ve projeler üretmelidir.


Sonuç olarak personel eğitimleriyle, önerilerin hayata geçirilmesiyle vb. uygulamalar ile emisyon salınımının etkisinin sektörel dağılımına bakılmaksızın azaltılmasında başarılı olunacağı, ayrıca bilimsel çalışmalarında emisyon salınımını azaltmada katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR


- [1]. K. Çağatan, “İstanbul Atatürk Havalimanı İçin Uçak Emisyonlarının Belirlenmesi ve Çevresel Etkileri”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 103s, 2011.
- [2]. İ. Akpunar, Yeşil Havaalanı Kriterleri Kapsamında Türkiye’deki Karbon Emisyonunun Tahmini, Türk Hava Kurumu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, 2015.
- [3]. İ. Ünal, F. Türkoğlu and, B. Doğan, “Nevşehir Kapadokya Havalimanı’nın Emisyon ve Gürültü Açısından Değerlendirilmesi”, Mühendis ve Makine, 55, 654, 24-29. 2014.
- [4]. E. Tınmaz, A. Özkan and A. Akpınar “Aircraft originated air pollution in the example of Çorlu airport” Journal of Environmental Protection and Ecology, 3(3); 586-592; 2002.
- [5]. K. Kaygusuz, “Energy policy and climate change in Turkey” Energy Conver Manage 44;1671– 1688, 2003.
- [6]. U. Keşgin, “Aircraft emissions at Turkish airports”, Energy, 31, 372-38, 2006.
- [7]. G. Schürmann, K. Schafer, C. Jahn, H. Hoffmann, M. Bauerfeind, E. Fleuti and B. Rappengluck, “The Impact of NOx, CO and VOC Emissions on the Air Quality of Zurich Airport”. Atmospheric Environment. 41, 103-118, 2007.
- [8]. T. Elbir, “Estimation of Engine Emissions from Commercial Aircraft at a Midsized Turkish Airport” Journal of Environmental Engineering, 134, 210-215, 2008.
- [9]. S. Song, and Z. Shon, “Emissions of greenhouse gases and air pollutants from commercial aircraft at international airports in Korea”, Atmospheric Environment, 61, 148-158, 2012.
- [10]. S. Ekici, G. Yalin, O. Altuntaş and T.H. Karakoç, “Calculation of HC, CO and NOx from Civil Aviation in Turkey in 2012”. International Journal of Environment and Pollution. 53, 232–244, 2013.
- [11]. J. Rissman, S. Arunachalam, T. Bendor and J.J. West, “Equity and health impacts of aircraft emissions at the Hartsfield- Jackson Atlanta International Airport” Landscape and Urban Planning, 120, 234-247, 2013.
- [12]. E. Pecorari, A. Mantovani, C. Franceschini, D. Bassano, L. Palmeri and G. Rampazzo Analysis of the effects of the meteorology on aircraft exhaust dispersion and deposition using a Lagrangian particle model. Science of the Total Environment, 541, 839-856, 2016.
- [13]. I. Yılmaz, “Emissions from passenger aircrafts at Kayseri Airport, Turkey”, Journal of Air Transport Management, Volume 58, 176- 182, 2017.
- [14]. G. Özdemir, An Appraisal of Setting Environmental Strategy for Airports and A Case Study of Their Contribution to Global Warming From Turkey, Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ph.D. Thesis, 179s, 2013.
- [15]. IPCC/UNEP/OECD/IEA, 1997. Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume I: Reporting Instructions, Chapter 1; pages: 1-4, Inver governmental Panel on Climate Change, United Nations Environment Programme, Organization for Economic Co-Operation and Development, International Energy Agency, Paris. 84
- [16]. K. Özgünoğlu and N. Uygur, “Kahramanmaraş Havalimanı İçin Uçaklardan Kaynaklanan Emisyonların Belirlenmesi”, KSU. Journal of Engineering Sciences, 20(3). 2017.
- [17]. İ. F. Yaka, M. Bayrak, A. Koçer and A. Güngör, Ulaşım da Karbon Ayak İzi: Antalya Havalimanı Örneği, IV Uluslararası Katılımlı Anadolu Enerji Sempozyumu, Trakya Üniversitesi, Edirne, 2018.


IoT Teknolojilerini Kullanan Afet Sonrası Yönetim Sistemi

¹Kerem Küçük, ^{*2}Cüneyt Bayılmış, ³Ahmet Furkan Sönmez, ⁴Sezgin Kaçar

¹ Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Kocaeli, kkucuk@kocaeli.edu.tr 

² Sakarya Üniversitesi, Bilgisayar ve Bilişim Bilimleri Fak., Bilgisayar Mühendisliği, Sakarya, cbayilmis@sakarya.edu.tr 

³ Sakarya Üniversitesi, Bilgisayar ve Bilişim Bilimleri Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Sakarya, furkansonmez@sakarya.edu.tr 

⁴ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Sakarya, skacar@sakarya.edu.tr 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 25.10.2018

Kabul Tarihi: 31.12.2018

Öz

Deprem, sel vb. afet olaylarından sonra can ve mal kaybı gibi afetin etkilerini azaltmak için afet bölgesinden doğru ve hızlı bilgi edinilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu bilgi afet sonrası yönetim sistemlerinin de etkinliğini arttırmaktadır. Günümüzde nesnelerin interneti teknolojisi akıllı şehir, akıllı ev, enerji yönetimi, trafik optimizasyonu vb. çok geniş uygulama alanına sahiptir. Bu çalışmada nesnelerin interneti teknolojilerini kullanan, bulanık mantık temelli karar destek sistemine sahip bir afet sonrası yönetim sistemi sunulmaktadır. Bu sistem, nesnelerin interneti teknolojilerinden yararlanarak afetten etkilenen hasarlı bina, etkilenen kişi sayısı gibi bilgilerin elde edilmesi ile afet sonrası yönetim sisteminin kurtarma personeli, ekipman, araç vb. kaynakları etkili bir şekilde yönetmesini ve planlamasını amaçlanmaktadır. Önerilen sistemin başarımlı değerlendirilmesi 7 baz istasyonu, 50 WiFi bağlantı noktası ve 10 IoT nesnesi içeren örnek bir senaryo üzerinde sunulmuştur. Bina hasar durumları ile afet bölgesindeki insan yoğunluğuna ait bilgiler bulanık mantık temelli karar destek sistemi ile üç farklı renkte görselleştirilmiş ve sınıflandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nesnelerin İnterneti, Kalabalık Algılama, Afet Sonrası Yönetim Sistemi

Post-Disaster Management System Using IoT Technologies

¹Kerem Kucuk, ^{*2}Cuneyt Bayilmis, ³Ahmet Furkan Sonmez, ⁴Sezgin Kacar

¹ Kocaeli University Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Kocaeli, kkucuk@kocaeli.edu.tr

² Sakarya University Faculty of Computer and Information Sciences, Department of Computer Engineering, Sakarya, cbayilmis@sakarya.edu.tr

³ Sakarya University Faculty of Computer and Information Sciences, Department of Computer Engineering, Sakarya, furkansonmez@sakarya.edu.tr

⁴ Sakarya Applied Sciences University, Faculty of Technology, Department of Electrical and Electronics Engineering, Sakarya, skacar@sakarya.edu.tr

Abstract

It is of great importance to obtain accurate and fast information from the disaster area in order to reduce the effects of disaster such as loss of life and property after a disaster like earthquake, flood, etc. is occurred. This information also increases the effectiveness of post-disaster management systems. Nowadays, internet of things technology has a wide range of applications including smart city, smart home, energy management, traffic optimization and so on. In this study, a post-disaster management system using internet of things technologies that possesses a fuzzy logic based decision support system is presented. This system aims to manage and plan resources of a post-disaster management system such as rescue personal, equipment, vehicles etc. effectively by obtaining information about the number of people and damaged building affected by the disaster. The performance evaluation of the proposed system is presented on an example scenario including 7 base stations, 50 WiFi connection points and 10 IoT objects. The information on the building damage situation and the human density in the disaster area has been visualized and classified in three different colors with fuzzy logic based decision support system.

Sorumlu Yazar: ^{*2}Sakarya Üniversitesi, Bilgisayar ve Bilişim Bilimleri Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, cbayilmis@sakarya.edu.tr, 02642956483

“Bu çalışma ISHAD2018’de sunulan bildiriden türetilmiştir.”

Doi: 10.21541/apjes.474822

Keywords: Internet of Things (IoT), Crowd Sensing, Post-Disaster Management System

1. GİRİŞ

Deprem, sel vb. afet olayları ekonomik, altyapı, ulaşım sistemi, insan hayatı gibi kayıplara yol açmaktadır. Bu kayıpların azaltılmasında afet yönetimi önemli bir role sahiptir. Afet yönetimi, arama-kurtarma ekipleri, araç-gereç, yardım malzemesi gibi kaynakların yönetimi ve planlamasını gerçekleştirir [1-3]. Günümüzde akıllı ev uygulamalarından akıllı şehirlere, enerji yönetiminden uzaktan izleme sistemlerine, sağlık uygulamalarından ulaşım sistemlerinin kontrol ve optimizasyonuna kadar çok geniş uygulama alanına sahip olan nesnelere interneti (Internet of Things, IoT) teknolojileri afet yönetim sistemlerinin etkinliğinin artırılması amacıyla da kullanılmaktadır [4-6]. Nesnelere interneti algılama ve veri işleme yeteneğine sahip, birbirleri ve internet ile haberleşebilen cihazların oluşturduğu bir ekosistemdir.

IoT teknolojilerini kullanan bir afet yönetim sistemi afet sonrası etkilerin azaltılmasında katkı sağlayabilir. IoT teknolojilerinin kullanımı ile afet bölgesi ve afetten etkilenenler hakkında hızlı ve doğru bilgi sahibi olunur. Böylelikle kurtarma personeli, ekipman, araçlar vb. kaynaklar daha etkin bir şekilde yönetilebilir. Özetle, IoT teknolojilerinin kullanılması afet sonrası yönetim sürecini kolaylaştırır [3].

IoT teknolojilerinin afet yönetimi alanında kullanımı ile ilgili literatürde çalışmalar bulunmaktadır. K. Küçük ve ark. afet yönetim süreçlerinin daha etkin yürütülmesi için bina hasar durumunu ölçen IoT nesnelere ile GSM, WiFi gibi haberleşme teknolojilerine dayalı olarak kişi yoğunluğunu dikkate alan bir yönetim platformu önermektedir [1]. Sakhardande ve ark. WiFi haberleşme teknolojisi kullanan Arduino tabanlı akıllı modüllere sahip bir uzaktan izleme sistemi geliştirmişlerdir. Bu sistem ile akıllı şehir izleme uygulamalarıyla afet yönetim sistemlerinin birlikte kullanımını önermişlerdir [3]. Poslad ve ark. doğal afetler durumunda kriz yönetimi için IoT temelli bir erken uyarı sistemi geliştirilmiştir [7]. Benkhelifa ve ark. ise afet ile ilgili bilgi toplama ve veri paylaşımına dikkat çekmektedir. Aynı zamanda çalışmalarında kablosuz algılayıcı ağ teknolojilerine dayalı afet yönetim projesi sunmaktadırlar [8]. Bir başka çalışmada ise kablosuz algılayıcı ağ teknolojilerine dayalı olarak orman yangın durumlarının uzaktan izlendiği bir afet yönetim sistemi modeli önerilmektedir [9]. Afet durumlarında en önemli problemlerden biri olan haberleşme altyapısının hasarı durumunda afet sonrası yönetim için IoT teknolojilerine dayalı iletişim önerilmektedir [10].

Bu çalışma afet sonrası yönetim sistemlerinin etkinlik ve verimliliğini arttırmak için IoT teknolojilerinin kullanılabilirliğini göstermeyi amaçlamaktadır. Bu amaç doğrultusunda, IoT teknolojilerine dayalı bir afet sonrası yönetim sistemi sunulmaktadır. Önerilen sistem (i) bina, köprü vb. konumlandırıldığı yapının hasar durumunu tespit

edebilecek IoT nesnesi, (ii) IoT nesnelere hasar bilgisi ile birlikte hücresel ve WiFi bağlantısı gibi diğer IoT teknolojilerinden toplanan verilerin depolanmasını, analizini ve görselleştirilmesini sağlayan Afet Sonrası IoT Yönetim Platformu, (iii) bina hasar bilgisi, afet bölgesindeki insan yoğunluğu gibi bilgileri dikkate alarak kaynakların etkin yönetimini sağlayacak bulanık mantık temelli karar destek sistemi olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır.

IoT nesnesi, ivmeölçer, barometre gibi sensörler, GSM/WiFi gibi iletişim üniteleri, mikroişlemci ve benzeri birimlerden oluşan gömülü sistemdir. IoT nesnesinin görevi konumlandırıldığı yapının hasar durumu hakkında veri toplamak ve toplanan verileri buluta göndermektir. Afet bölgesindeki insan yoğunluğunun ise o bölgedeki baz istasyonuna bağlı kullanıcı sayısının operatörlerden temini ve yerel WiFi bağlantıları üzerinden yaklaşık olarak elde edilmesi varsayılmaktadır. Afet Sonrası IoT Yönetim Platformu ise IoT-donanım ve afet bölgesindeki IoT teknolojilerini kullanan bireylerden toplanan verileri depolama, analiz ve görselleştirme işlemlerini yerine getirmektedir. Bulanık mantık temelli karar destek sistemi ise IoT nesnesinden alınan veriler ile hesaplanan bina hasar durumu, mobil kullanıcı kayıtları, WiFi bağlantı bilgileri ile afet alanındaki insan yoğunluğu bilgilerini kullanarak afetten etkilenen bölgeleri sınıflandırmaktadır. Sonuç olarak Afet Sonrası Yönetim Sistemi, afet yönetim süreçlerinin daha etkin ve verimli yönetilmesini amaçlanmaktadır.

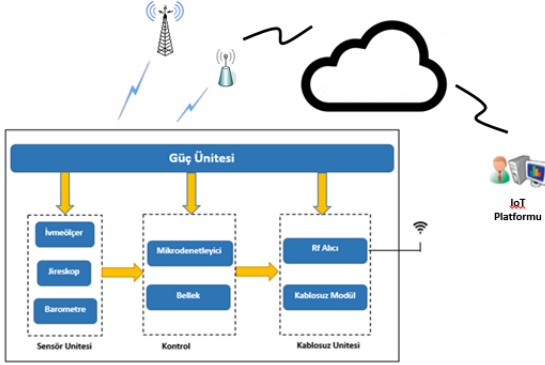
Sunulan çalışmanın literatürdeki çalışmalardan farkları ve katkıları arasında afet bölgesinden hızlı ve doğru bilgi toplamak için gömülü sistem, GSM altyapısı ve WiFi bağlantısı gibi birden fazla ve farklı IoT teknolojilerinin bir arada kullanımı, IoT teknolojileri aracılığıyla toplanan verilerin daha sağlıklı analizi için karar destek sistemlerinden yararlanabileceğini göstermektedir.

IoT Teknolojilerini Kullanan Afet Sonrası Yönetim Sisteminin başarımlarını değerlendirmesinde afet bölgesi olarak Sakarya Üniversitesi kampüs alanı seçilmiş, bu alan içerisinde 7 baz istasyonu ve 50 WiFi bağlantı noktası ile bina hasar durumlarını ölçen 10 adet IoT nesnesinin olduğu varsayılmıştır. Afet sonrası yönetim platformunda bina hasar durumları kırmızı, sarı ve yeşil renkler ile 3 farklı seviyede ve insan yoğunluğu ile birlikte gösterilmiştir. Böylelikle kullanıcıların afet bölgesi hakkında daha hızlı bilgi sahibi olmaları amaçlanmaktadır.

Makalenin geri kalan kısmı aşağıdaki şekilde organize edilmiştir: Bölüm 2’de Afet Sonrası Yönetim Sistemi ve bu sistemi oluşturan üç temel bileşen ayrıntılı olarak ele alınmaktadır. Bölüm 3’te Afet Sonrası Yönetim Sisteminin örnek bir senaryo ile değerlendirmesi yapılmaktadır. Çalışma son bölümde genel değerlendirmeler ile sonuçlandırılmaktadır.

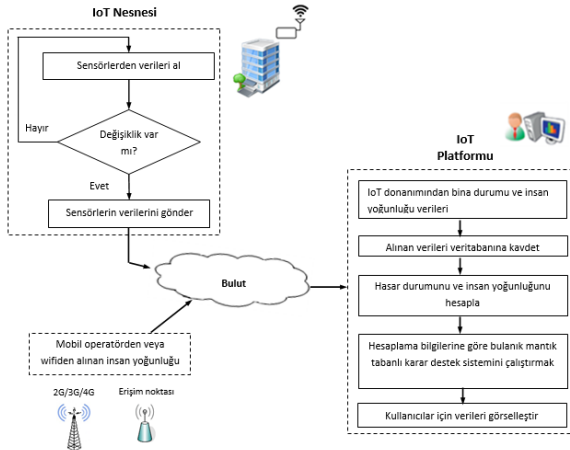
2. AFET SONRASI YÖNETİM SİSTEMİ

Afet Sonrası Yönetim Sisteminin Şekil 1’de sistem mimarisini verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere bina, köprü gibi yapılar üzerine konuşlandırılacak IoT nesnesi sahip olduğu sensörler aracılığıyla elde ettiği bina hasar durumuna ait verileri bulut aracılığıyla depolanmak, analiz edilmek ve görselleştirmek için Afet Sonrası IoT Yönetim Platformuna iletmektedir. Bu platform, yönetim sistemi kullanıcıların etkileşimde olduğu kısımdır.



Şekil 1. Önerilen sistem mimarisini

Şekil 2’de Afet Sonrası Yönetim Sisteminin çalışmasını özetleyen basitleştirilmiş akış diyagramını sunulmaktadır. Gömülü sistemlerde en fazla enerji tüketimi kablosuz iletişim esnasında yaşanmaktadır. Bu nedenle IoT nesnesinin enerji tüketimini minimize etmek için algılanan her verinin değil, algılanan veriler arasında değişim olduğunda gönderim gerçekleştirilmektedir. Afet Sonrası Yönetim Platformu ise IoT nesnesi ve afet alanındaki insan yoğunluk bilgilerini depolar, görselleştirir ve bulanık mantık tabanlı karar destek sistemi yardımıyla analiz eder.



Şekil 2. Önerilen sistem basitleştirilmiş akış diyagramını

2.1. IoT Nesnesi

Nesnelerin internet algılama, iletişim, adresleme ve veri işleme yeteneklerine sahip olan bir ağ sistemidir. Algılayıcı, iletişim ünitesi, mikroişlemci / mikrodenetleyici vb. gibi birimleri içeren IoT-nesnesi, IoT iletişim protokolleri aracılığıyla internete veya buluta bağlanırlar. Şekil 3’te Afet Sonrası Yönetim Sisteminde kullanılan IoT nesnesinin resmi

görülmektedir. Uygulamada kullanılan IoT nesnesi, mikrodenetleyici olarak Arduino MEGA, kablosuz haberleşme birimi olarak SIM900 modülüne sahip GPRS modülü ve hasar bilgisinin elde edilmesi için 3 eksenli ivmeölçer ADXL345 ile BMP180 barometre ve bataryadan oluşmaktadır. Sensörler ile IoT nesnesi yerleştirildiği binanın hasar gördüğü (yıkıldığı) yön ve yıkılma mesafe (yükseklik değişimi) gibi bilgileri algılar ve algılanan verileri IoT bağlantı protokolü aracılığıyla IoT analiz platformuna iletir. Kablosuz iletişim birimi, IoT-ünitesi ve IoT-analiz platformu arasındaki iletişimi sağlar. IoT bağlantı protokolü olarak Mesaj Kuyruk Telemetri Ulaştırma (Message Queuing Telemetry Transport, MQTT) mesajlaşma protokolü kullanılmaktadır [1].

MQTT protokolü, bant genişliği, bellek, işlemci gibi kısıtlı kaynaklara sahip IoT cihazları için tasarlanmış düşük güçlü (lightweight) bir mesajlaşma protokolüdür. 1999 yılında geliştirilen MQTT protokolü 2016 yılında ISO standardı olarak onaylanmıştır (ISO/IEC 20922:2016). IoT ve kablosuz algılayıcı ağlar için geliştirilmiş MQTT v.3.1. ve MQTT-SN versiyonları bulunmaktadır. MQTT protokolü TCP / IP protokolü üzerine kurulmuştur ve IoT cihazlarının internet (bulut) bağlantısını sağlar. MQTT, bir İstemci-Sunucu yayın / abone mesajlaşma protokolüdür. MQTT, yayımcı, abone ve sunucu olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır. Yayımcı konu ve mesaj içeriğinden oluşan verinin üretimini, abone ise yayımcı tarafından yayılan verinin alımını ve sunucu ise yayımcı ile abone arasında bir konuya göre verinin dağıtımını işlemlerinden sorumludur. MQTT protokolünün önemli özelliklerinden biri ise 3 farklı servis kalitesi desteği sunmasıdır. MQTT protokolü akıllı şehir, enerji yönetimi, sosyal medya uygulamaları, sağlık gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir [4, 9-12]. Bu çalışmada, yayıncı IoT nesnesi ve abone Afet Sonrası IoT Yönetim Platformudur.

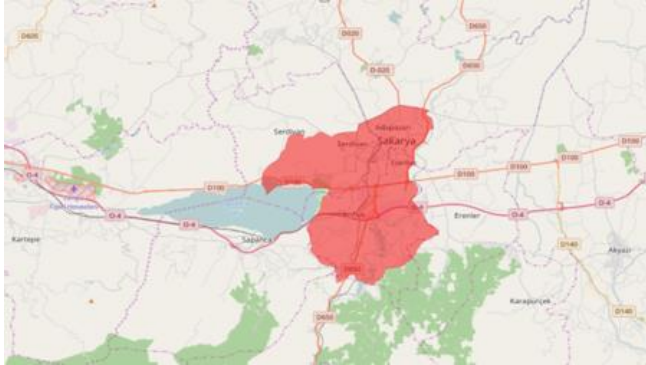


Şekil 3. IoT nesnesine ait resmi

2.2. Afet Sonrası IoT Yönetim Platformu

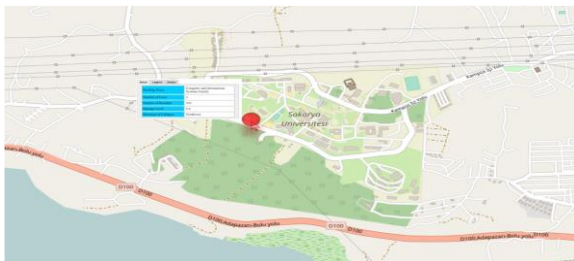
Kullanıcılar ile etkileşim halindeki Afet Sonrası IoT Yönetim Platformu, IoT nesnelere alınan verileri depolanmasını, analiz edilmesini, görselleştirilmesini ve izlenmesini sağlar. Bir afet olayı meydana geldiğinde, afet alanı Şekil 4’te görüldüğü üzere kabaca ve renkli olarak harita üzerinde gösterilir. Ardından, renkli bölge içerisindeki

alan büyütülerek hasar gören bina konumlandırması ve bölgedeki insan yoğunluğu ve hasar durumunu da içeren hasar bilgisinin görüldüğü ekran kesiti görülmektedir (Şekil 5).



Şekil 4. Platform üzerinde afet olayının yaşandığı bölgenin görselleştirilmesi

IoT Platformunun geliştirme sürecinde HTML5, Javascript, CSS, Google Map ve Firebase teknolojileri kullanılmıştır. Google Map, API-KEY'i kullanarak projeye kolayca eklenebilir. Buna ek olarak, bu harita, belirli bir alan seçimi, renklendirme vb. pek çok özellik sunmaktadır. Firebase, mobil ve web tabanlı uygulamalar için Google tarafından geliştirilen popüler bir bulut tabanlı platformdur. Firebase, NoSQL veri tabanı kullanarak kullanıcılar ve cihazlar arasında verileri gerçek zamanlı olarak saklar ve senkronize eder. Afet Sonrası IoT Yönetim Platformu, IoT nesnelerinin konumlandırıldığı yapıların hasar durumlarının hesaplanma prosedürü, afet alanındaki insan yoğunluğunun tahmini için kümeleme prosedürü, bu bilgilerin işlendiği bulanık tabanlı karar destek sistemi ve kullanıcı ara yüzünden oluşmaktadır.



Status	Legend	Display
Building Name	Computer and Information Systems Faculty	
Number of Floor	3	
Number of Resident	300	
Damage Level	0.6	
Direction of Collapse	Northwest	

Şekil 5. Afet bölgesindeki ayrıntılı hasar bilgisi

2.2.1. Yapıların hasar belirleme işlemi

Bir afet olayı meydana geldikten sonra IoT nesnesinin yerleştirildiği binanın hasar seviyesinin hesaplanmasında IoT nesnesinde bulunan ivmeölçer, jiroskop sensörleri kullanılmaktadır. Bu sensörlerden elde edilen veriler ile binanın hasar yönü ve yıkım mesafesi gibi bilgiler elde

edilmektedir [13,14]. Örneğin hızlanma (ivme) verileri hızın değişimini belirtir ve hız değişiminden de mesafe hesaplanır. IoT nesnesinin yerleştirildiği yapının başlangıç durumu bilindiği için yapıdaki değişim tahmin edilebilir. Mesafe; zamanın bir fonksiyonu olarak varsayılırsa ($s(t)$), hız ve ivme şu şekilde formüle edilebilir;

$$a(t) = v'(t) = s''(t) \quad (1)$$

IoT nesnesinde ivmeölçer sensörü olarak ADXL345 kullanılmıştır. Bu sensör 3 eksenli ivme ölçebilmektedir. İvmeölçer, yerçekiminin statik ve dinamik ivmesini ölçer. Binanın hasar durumunu hesaplamak için her iki ivme verisinden de yararlanılmıştır. Eğim algılama uygulamalarında statik ivme kullanılmakta iken hareket algılama uygulamalarında dinamik hızlanma kullanılmaktadır [13, 14]. Toplam statik ivme vektör uzunluğu (SA) IoT nesnesi tarafından aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$SA = \sqrt{(a_x)^2 + (a_y)^2 + (a_z)^2} \quad (2)$$

Burada a_x , a_y , and a_z yerçekimi statik ivme vektörünün üç bileşenidir. Benzer şekilde, toplam dinamik hızlanma vektör uzunluğu (DA) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$DA = \sqrt{(b_x)^2 + (b_y)^2 + (b_z)^2} \quad (3)$$

Burada $\vec{b} = (b_x, b_y, b_z)$ üç eksenli yerçekimi dinamik ivme vektörüdür. Binanın yıkım esafesini hesaplamak için, toplam statik ve dinamik ivme vektörlerine göre dikey ivme şu şekilde elde edilir:

$$VA = \sqrt{(SA)^2 - (DA)^2 - (G)^2} / 2G \quad (4)$$

Burada G yerçekimini ifade etmektedir. Buna ek olarak, aşağıdaki gibi jiroskop verilerini kullanarak binanın dönüş açısını elde edilmektedir:

$$SW = \sqrt{(w_x)^2 + (w_y)^2 + (w_z)^2} \quad (5)$$

Burada $\vec{w} = (w_x, w_y, w_z)$ IoT biriminin dönüş vektörünün açısıdır. Burada $a(t)$ ve $a(t)$ zamanın bir fonksiyonu olarak hızlanma ve hızdır. “ ’ ” işareti zamana göre türev için kullanılır.

2.2.2. Nüfus yoğunluğuna göre kümeleme

İnsan yoğunluğu bilgisi, kurtarma ekiplerini yönlendirmek için önemli verilerdir. Bu yoğunluk bilgisini analiz etmek için kümeleme algoritması kullanılmıştır [15]. Y. Guo ve arkadaşlarından farklı olarak, akıllı telefonlar, şehirlerde inşa edilen baz istasyonlarına (BS) ve binalara yerleştirilen Wi-Fi

erişim noktalarına (AP) bağlanabilir. Kümeleme için BS ve AP bağlantı verilerini göz önünde bulundurulmuştur. Bu veri seti, afet yönetim platformumuzun girişi olarak kullanılmıştır. Bu veriler şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\mathcal{D}_i^{BS} = \{\mathcal{PN}_i, \varphi_i^{BS}, \lambda_i^{BS}, t_i, \Delta t_i\},$$

$$\mathcal{D}_j^{WF} = \{\mathcal{MAC}_j, \varphi_j^{WF}, \lambda_j^{WF}, t_j, \Delta t_j\} \quad (6)$$

Burada \mathcal{PN}_i abonenin telefon numarasıdır. φ_i^{BS} ve λ_i^{BS} BS'nin enlem ve boylamıdır. t_i BS'ye abone bağlantı süresidir. Δt_i : \mathcal{PN}_i nin süresidir. \mathcal{MAC}_j kullanıcının mac numarasıdır. φ_j^{WF} ve λ_j^{WF} Ap'nin enlem ve boylamıdır. t_j erişim noktasına olan kullanıcı bağlantı süresidir. Δt_j : \mathcal{MAC}_j 'in kullanım süresidir. BS ve AP bağlantısı tarafından yönetilen bağlantı veri seti düzensizdir. BS veya AP'ye erişen akıllı telefonların bağlantı süresi verileri bulunmamaktadır. Dolayısıyla, bu veriler kümesinde bazı ön işlemleri uygulamak gereklidir. İlk işlem; alakasız verilerin silinmesi, Handover efekti silinmesi, BS veya AP ile kullanıcıların bağlantı sürelerinin saptanması veya düzeltilmesidir. El değiştirme problemi akıllı telefon için elimine edilebilir. Bu problemi ortadan kaldırmak için yapılacak ilk adım, kullanıcının iletişim kurduğu BS'ler arasındaki uzaklığın tespitidir [15]. Sonrasında BS ve AP bağlantı verilerinin ve bunların haberleşme aralığının incelenmesi sonucunda, T_{BSMAX} ve T_{WFMAX} 'nin sistem parametrelerinin sırasıyla otuz ve beş dakika ile en iyi sonuca ulaştığı tespit edilmiştir. BS veya AP için Handover etkisini ortadan kaldırmak için iki kural vardır:

$$d^{BS} \leq 5 \text{ km or } d^{WF} \leq 100 \text{ m ve}$$

$$\Delta t_i < T_{BSMAX} \text{ or } \Delta t_j < T_{WFMAX} \quad (7)$$

Burada Δt_i iki BS verisi arasındaki zaman farkı, Δt_j ise iki AP verisi arasındaki zaman farkıdır. Bir diğer önemli parametre bağlantı süresinin uzunluğudur. Zaman farkı iki şekilde belirlenebilir: (i) akıllı telefon kullanıcısı mobil değildir ve bu kullanıcının 30 dakika içinde aynı BS'ye tekrar bağlanma, (ii) bir akıllı telefon kullanıcısının 5 dakika içerisinde aynı AP'ye yeniden mobil olarak bağlanamama durumudur. \mathcal{D}_i^{BS} veya \mathcal{D}_j^{WF} ; i ' ninci veya j ' ninci enlemi ve boylamı olarak ayarlanmıştır. Δt ; $t_2 - t_1 + \Delta t_2$ şeklinde hesaplanmıştır. \mathcal{D}_{i+1}^{BS} or \mathcal{D}_{j+1}^{WF} , içeren ve \mathcal{D}_i^{BS} veya \mathcal{D}_j^{WF} ve \mathcal{D}_{i+1}^{BS} veya \mathcal{D}_{j+1}^{WF} arasında kalan bütün veriler silinmiştir. Yukarıdaki işlemlerin sonucu olarak, el değiştirme etkisi ortadan kalkmıştır. Kentin veya binanın yoğun nüfus alanları, hiyerarşik kümeleme tekniği ile bulunmuştur [15]. Nüfus yoğunluğunun karar kriteri, bulunulan bölgedeki kullanıcıların BS'lerine veya AP'lerine yapılan bağlantı sayısıdır. Bağlantıların sayısının artması genel olarak nüfusun çok olduğuna işaret etmektedir. Bu platformda, yüksek yoğunluklu nüfus bölgeleri, bir felâketi yönetmek için kümeleme yoluyla incelenmektedir. Kümeleme sürecinde, BS'lerin ve AP'lerin sayısı ve BS'lere ve AP'lere ulaşan akıllı telefonların sayısı bulunmaktadır. Bilinen her BS ve AP için, günlük olarak bağlı olan kullanıcı sayısı belirlenir. Bağlanan kullanıcıların sayısı, kümeleme işlemi

için bir ağırlık olarak dikkate alınır. Bu işlem başlamadan önce her küme için ağırlıklı bir merkez noktası ayarlanır. En kısa aralıktaki iki küme, her bir kümeleme işleminde bir kümeye birleştirilir. İki kümenin merkezleri arasındaki mesafe aşağıdaki denklemler ile gösterilmektedir:

$$\varphi_c = \frac{(user_n_1)(\varphi_c^1) + (user_n_2)(\varphi_c^2)}{user_n_1 + user_n_2} \text{ ve}$$

$$\lambda_c = \frac{(user_n_1)(\lambda_c^1) + (user_n_2)(\lambda_c^2)}{user_n_1 + user_n_2} \quad (8)$$

$$user_n_c = user_n_1 + user_n_2 \quad (9)$$

Burada $user_n_c$; BS'ye ulaşan akıllı telefon kullanıcılarının sayısıdır. φ_c ve λ_c ; sırasıyla küme merkezinin enlem ve boylamını temsil eder. İlk olarak, her BS veya AP bir küme olarak belirlenir. Bu nedenle, her kümenin merkez noktası bir BS veya bir AP'nin koordinatlarıdır ve ağırlık değeri 1 olarak alınır. İki küme daha sonra en kısa mesafe ile birleştirilir. Bu işlem eşik mesafesi karşılanıncaya ve ardından birleşme tamamlanıncaya kadar devam eder. Her akıllı telefon veya Wi-Fi kullanıcısı ayrı olarak değerlendirildiğinden, işleme ve veri saklama bir kaç bilgisayar üzerinde paralel yapılmaktadır. Bu nedenle, önerilen afet yönetim sisteminde Apache Spark ve Hadoop Dağıtılmış Dosya Sistemi (HDFS) değerlendirilmektedir. Apache Spark, büyük ölçekli veri işleme için hızlı ve yaygın bir motordur [16]. Spark, gelişmiş ve ek özellikler sağlamak için mevcut HDFS altyapısının üstünde çalışır. HDFS tüm BS ve AP bağlantı verilerini saklamak için kullanılır. Bu veriler Apache Spark tarafından incelenmiş ve işlenmiştir [17]. Ayrıca birkaç açık kaynak geliştirme ortamı içeren Python paketlerinden Anaconda kullanılmıştır. Ayrıca, JDK 8 geliştirme ortamı HDFS ve Apache Spark ile birlikte kullanılmaktadır.

2.3. Bulanık Mantık Tabanlı Karar Destek Sistemi

Afet Sonrası Yönetim Sisteminin temel amacı kurtarma kaynaklarını adil ve verimli bir şekilde yönetmektir. Literatürde afet yönetim sistemlerinde kullanılan yöntemlerden biri olduğu için karar destek sistemi olarak bulanık mantık tercih edilmiştir [18-20]. Kullanılan bulanık temelli karar destek sistemi Şekil 6'da verilmektedir. Karar destek sistemi afet bölgesindeki bir yapıya ait hasar bilgileri (yön, yıkım mesafesi vb.) ile bölgedeki insan yoğunluk bilgisine dayalı olarak kurtarma kaynaklarının kullanımına karar verir.



Şekil 6. Önerilen bulanık mantık tabanlı karar destek sisteminin blok diyagramı

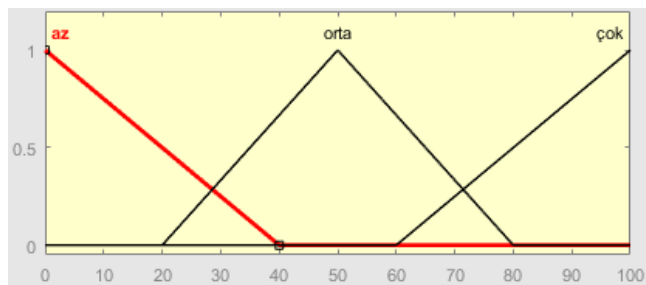
Bulanık mantık tabanlı karar destek sistemi üç ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; bulanıklaştırma, bulanık çıkarım ve durulaştırıcı bölümlerdir. Bulanıklaştırma, bina ve insan yoğunluk bilgilerinin durum verilerine ait yapısal ölçüleri bulanık sete dönüştürür. Bulanık set, uygun üyelik fonksiyonları olan dil değişkenlerinden oluşur [18-21]. Tablo 1'de dilsel değişkenlerden oluşan bulanık kurallar verilmektedir.

Tablo 1. Önerilen bulanık mantık tabanlı karar destek sisteminin kural tabanı

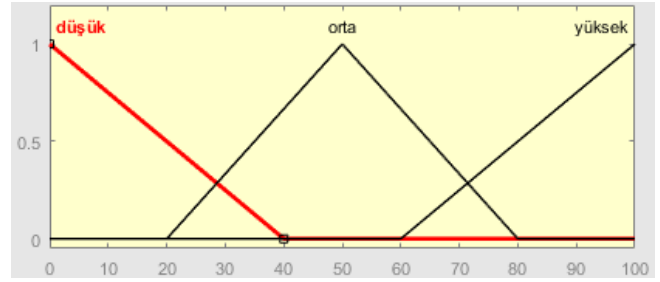
Eğer	İnsan Sayısı	Hasar Durumu	Çıkış
1	az	düşük	acil değil
2	az	orta	acil değil
3	az	yüksek	acil
4	orta	düşük	acil değil
5	orta	orta	acil
6	orta	yüksek	acil
7	çok	düşük	acil
8	çok	orta	acil
9	çok	yüksek	çok acil

Şekil 7 ve 8, sırasıyla bulanık üyelik fonksiyonlarını göstermektedir. Üyelik fonksiyonları türleri Trimf ve Trapmf olarak seçilmiştir. Bu türler, bu çalışmada girdi ve çıktı değerine uygundur. Ayrıca, Trimf ve Trapmf gerçek zamanlı uygulamalar için daha iyi performansa sahiptir [21].

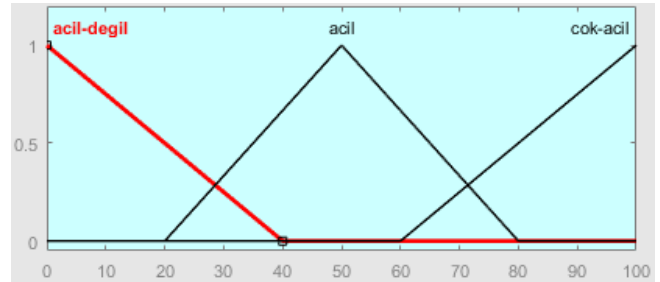
Bu sistemde iki giriş ve bir çıkış vardır. Girdi değerleri, afet bölgesindeki insan yoğunluğu bilgisi ve binanın hasar durumudur. Çıktı, Şekil 9'da görüldüğü gibi sonuç değeri olarak adlandırılır. Afet bölgesinde yerleşik insan yoğunluğu bilgisi, üç üyelik işlevine sahiptir. Bunlar az, orta ve çoktur. Benzer şekilde, diğer girdi olan bina hasar durumu da üç üyelik işlevine sahiptir: düşük, orta ve yüksek. Ayrıca, çıktı acil değil, orta ve acil olmak üzere üç üyelik işlevine sahiptir.



Şekil 7. İnsan yoğunluğu girişinin üyelik fonksiyonları



Şekil 8. Bina hasar durumu girişinin üyelik fonksiyonları



Şekil 9. Çıkışın üyelik fonksiyonları

3. AFET SONRASI YÖNETİM SİSTEMİNİN KULLANILDIĞI ÖRNEK SENARYO

Geliştirilen Afet Sonrası Yönetim Sisteminin kullanılabilirliğinin ve sağlayacağı faydaların analizi için örnek bir senaryo geliştirilmiştir. Örnek senaryo kapsamında bazı durumlar varsayım olarak kabul edilmiştir. Bu senaryoda Sakarya Üniversitesi Kampüsü afet bölgesi olarak alınmıştır. Diğer varsayım ve kabul edilen koşullar şunlardır:

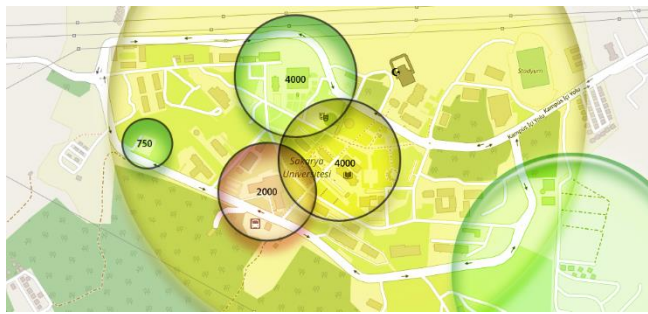
- Kampüsün yaklaşık 5 km içerisindeki yedi baz istasyon kulesi var olduğu,
- Üniversite kampüsündeki 50 Wi-Fi erişim noktasının kullanıldığı,
- Tasarlanan dört IoT nesnesinin konuşlandırılmış ve altı sanal IoT nesnesi dağıtıldığı varsayılmıştır.
- IoT nesneleri, her 24 saatte bir ivmeölçer verilerini ölçer ve konumları arasında bir fark olması durumunda bu verileri IoT analiz platformuna gönderir.
- IoT nesneleri, Wi-Fi veya GSM teknolojilerini kullanarak sisteme bağlanabilir.
- Sakarya Üniversitesi Kampüsü'nde, bir hafta boyunca Baz İstasyonlar ve Wi-Fi Erişim Noktaları ile akıllı telefonlar aracılığıyla veri seti için kullanılmıştır.

Afet Sonrası IoT Yönetim Platformu insan yoğunluğu, hasar bilgisi gibi farklı bilgileri göz önüne alarak afet sonrası yönetiminin hızlı ve etkili kararlar almasına yardımcı olan güçlü bir araçtır. Şekil 10'da afet bölgesi içerisindeki insan yoğunluğu görülmektedir. Önerilen sistemimizde, Şekil 11'de harita yakınlaştırma düzeylerine göre sınıflandırılarak ve ağ verisi veya mobil ağ verisi ve Wi-Fi bağlantı verileri ile belirlenmiştir. Örnek senaryoda, tespit edilen farklı hasar seviyesi ve yerleşik yoğunluk farklı renklerle gösterilmektedir. Kullanıcı ara yüzünde, hasar seviyesi üç farklı renkle gösterilmektedir.

Yeşil bölge herhangi bir hasar olmadığını, sarı alanda hasar gören bazı yapıların bulunduğu ve kırmızı bölge tüm yapıların hasar gördüğü ifade edilmektedir. Bu renkli dairelerin genişliği, nüfus yoğunluğunu temsil etmektedir. Bu grafiksel gösterim ile hızlı ve doğru karar alınması sağlanmaktadır. Özetle, kırmızı bölgede daha büyük bir hasarın olduğu ve yaklaşık 2000 kişinin o alanda bulunduğu görülmektedir.



Şekil 10. Kümeleme - renk olarak temsil edilen, hücresel ağ verilerini kullanarak afet alanını gösteren bir harita.



Şekil 11. Afet alanını kümeleme haritası

4. SONUÇ

Doğal ya da doğal olmayan bir afet durumu meydana geldikten sonra afetin etkilerinin en aza indirilmesi, afet bölgesine ait verilerin doğru ve hızlı bir şekilde alınması ile sağlanabilir. Bu durum Afet Sonrası Yönetim Sistemleri etkin ve verimliliği için büyük önem arz eder.

Bu amaçla, makalede nesnelerin interneti teknolojisi kullanan bir Afet Sonrası Yönetim Sistemi önerilmiştir. Nesnelerin interneti teknolojisi ile afet bölgesindeki hasar durumu ve afetten etkilenen insan sayısı gibi en önemli iki temel bilgi elde edilmektedir. Ayrıca bu bilginin bulanık mantık tabanlı karar destek sistemi ile işlenerek afet sonrası süreçlerin ve kurtarma ekipleri, araç-gereç vb. kaynakların daha verimli yönetimi amaçlanmaktadır.

Teşekkürler

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komitesi (SAU-BAPK) tarafından desteklenmiştir. (Grant No. 2017-12-10-010.)

KAYNAKÇA

- [1] K. Kucuk, C. Bayilmis, A.F. Sonmez, S. Kacar, "Internet of Things Based Disaster Management System Design and Implementation", 2nd International Symposium on Natural Hazards and Disaster Management ISHAD 2018, Sakarya, 562-571, (2018).
- [2] N. Tantitharanukul, K. Osathanukul, K. Hantrakul, P. Pramokchon, P. Khoenkaw, "A review on using soft computing techniques in disaster management and risk assessment", 1st International Conference on Innovation and Challenges in Cyber Security ICICCS 2016, India, 119-122, (2016).
- [3] P. Sakhardande, S. Hanagal, S. Kulkarni, "Design of disaster management system using IoT based interconnected network with smart city monitoring", International Conference on Internet of Things and Applications IOTA, Pune, India, 185-190, 2016.
- [4] A. Fuqaha, M. Guizani, M. Mohammadi, M. Aledhari, M. Ayyash, "Internet of Things: A Survey on Enabling Technologies, Protocols, and Applications", IEEE Commun. Surveys Tuts, vol. 17, no. 4, pp. 2347–2376, June 2015.
- [5] L. Atzori, A. Iera, and G. Morabito, "The internet of things: A survey", Comput. Netw., vol. 54, no. 15, pp. 2787–2805, Oct. 2010.
- [6] A. Zanella, N. Bui, A. Castellani, L. Vangelista, M. Zorzi, "Internet of Things for Smart Cities", IEEE Internet of Things Journal, vol. 1, no. 1, pp. 22–32, Feb. 2014.
- [7] S. Poslad, S. E. Middleton, F. Chaves, R. Tao, O. Necmioglu, U. Bügel, "A Semantic IoT Early Warning System for Natural Environment Crisis Management", IEEE Trans. Emerging Topics in Computing, vol. 3, no. 2, pp. 246–257, June 2015.
- [8] I. Benkhelifa, N. Taboudjemat, S. Moussaoui, "Disaster Management Projects using Wireless Sensor Networks: An Overview" 28th International Conference on Advanced Information Networking and Applications AINA 2014, Canada, 605-610, (2014).
- [9] A. S. Bhosle and L. M. Gavhane, "Forest disaster management with wireless sensor network" International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques ICEEOT, India, 287-289, (2016).
- [10] M. Kamruzzaman, N. Sarkar, J. Gutierrez, S. K. Ray, "A study of IoT-based post-disaster management", 31st International Conference on Information Networking ICOIN 2017, Vietnam, 406-410, (2017).
- [11] MQTT, URL: <http://mqtt.org> (Erişim zamanı; Şubat, 1, 2017)
- [12] ISO/IEC20922:2016. MQTT v.3.1.1., URL: <https://webstore.iec.ch/publication/25096&preview=1> (Erişim zamanı; Şubat 8, 2017)
- [13] C. Bayilmis et al., "The design and implementation of remote personel monitoring system in military zones", 12th International Conference on Electronics, Computer and Computation ICECCO2015, Almatı, Kazakistan, 1-4, (2015).
- [14] A. Sevin, C. Bayilmis, I. Erturk, H. Ekiz, and A. Karaca, "Design and Implementation of a Man-Overboard Emergency Discovery System Based On Wireless Sensor

Networks", Turk J Elec Eng & Comp Sci, vol. 24, no. 3, pp. 762–773, June 2016.

[15] Y. Guo, J. Zhang, and Y. Zhang, "An Algorithm for Analyzing the City Residents' Activity Information through Mobile Big Data Mining", The 10th IEEE International Conference on Big Data Science and Engineering (2016 IEEE Trustcom/BigDataSE/ISPA), Tianjin, China, 2133-2138, (2016).

[16] E. Ivannikova, "Scalable implementation of dependence clustering in Apache Spark", 2017 Evolving and Adaptive Intelligent Systems (EAIS), Ljubljana, 1-6, (2017).

[17] Apache hadoop, URL: <http://hadoop.apache.org/> (Erişim zamanı; Şubat, 21, 2017)

[18] P. Zlateva, D. Velevev, "Complex Risk Analysis of

Natural Hazards through Fuzzy Logic", Journal of Advanced Management Science, vol. 1, no. 4, pp. 395–400, Dec. 2013.


[19] W-K. Chen, G. Sui, D. Tang, "A fuzzy intelligent decision support system for typhoon disaster management", 2011 IEEE International Conference on Fuzzy Systems (FUZZ-IEEE 2011), Taiwan, 364-367, (2011).

[20] P. Zlateva, L. Pashova, K. Stoyanov, D. Velevev, "Social Risk Assessment from Natural Hazards Using Fuzzy Logic", International Journal of Social Science and Humanity, vol. 1, no.3, pp.193–198, Sept. 2011.

[21] A. Çalhan, C. Çeken, "An Optimum Vertical Handoff Decision Algorithm Based on Adaptive Fuzzy Logic and Genetic Algorithm", Wireless Personal Commun., vol. 64, no. 4, pp. 647–664, June 2012.

Çilek ve Kayısı Aromalı Kefirlerin Depolanması Sırasında Mikrobiyolojik Özelliklerindeki Değişim

*¹Dilek Say, ²Hasan Tangüler, ³Nuray Güzeler

¹Çukurova Üniversitesi, Pozantı Meslek Yüksekokulu, Adana, dsay@cu.edu.tr, 

²Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Niğde, htanguler@nigde.edu.tr, 

³Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana, nsahan@cu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 25.10.2018

Kabul Tarihi: 31.01.2019

Öz

Kefir, kefir tanelerinde bulunan laktik asit bakterileri (LAB), maya ve asetik asit bakterilerinin sütteki metabolik faaliyeti sonucu elde edilen içilebilir nitelikte fermente süt ürünüdür. Son yıllarda tüketici taleplerinde değişiklikler meydana gelmekte ve tüketiciler meyveli ve aromalı süt ürünlerini tercih etmektedir. Bu çalışmada, inek sütü, tane kefir mayası ve meyve aroması (çilek ve kayısı) kullanılarak üretilen meyve aromalı kefirlerin 21 günlük depolama sürecinde mikrobiyolojik özellikleri incelenmiştir. Kefir tanesinde ve depolamanın 1., 7., 14. ve 21. günlerinde alınan meyve aromalı kefir örneklerinde mikrobiyolojik analizler yapılmıştır. Bu kapsamda toplam aerobik mezofilik bakteri (TMAB), çubuk LAB, kok LAB, maya ve koliform grup mikroorganizma analizleri yapılmıştır. Depolama süresince çilek ve kayısı aromalı kefir örneklerinde mikrobiyolojik özellikler değişim gösterirken, örneklerin hiçbirinde koliform bakteri tespit edilmemiştir.

Anahtar kelimeler: Meyve aromalı kefir, depolama, toplam mezofilik aerobik bakteri, laktik asit bakterileri, maya

Change of Microbiological Properties of Strawberry and Apricot Flavored Kefir During Storage

*¹Dilek Say, ²Hasan Tangüler, ³Nuray Güzeler

¹Vocational School of Pozantı, Cukurova University, Adana, dsay@cu.edu.tr

² Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Niğde Omer Halisdemir University, Niğde, htanguler@nigde.edu.tr

³ Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Cukurova University, Adana, nsahan@cu.edu.tr

Abstract

Kefir is a drinkable fermented dairy product obtained from lactic acid bacteria, yeast and acetic acid bacteria found in kefir grains, resulting in metabolic activity in the milk. In recent years, there are changes in consumer demand and fruity and aromatic milk products are mostly preferred by consumers. In this research, microbiological properties of fruit-flavored kefir produced by using cow milk, kefir grain and fruit flavor (apricot and strawberry) were investigated during 21 days of storage. Microbiological analyzes were carried out for fruit-flavored kefir samples on the 1st, 7th, 14th and 21st days of storage and kefir grains. In this context, total mesophilic aerobic bacteria, *Lactobacillus* spp and *Lactococcus* spp., yeast and coliform group microorganism analyzes were performed. While the microbiological properties of apricot and strawberry flavored kefir samples showed change during storage, coliform bacteria were not found in any of the samples.

Keywords: Fruit flavored kefir, storage, total mesophilic aerobic bacteria, lactic acid bacteria, yeast

1. GİRİŞ

Fermente yiyecek ve içeceklerin üretimi, geçmişten günümüze gelen en eski üretim ve koruma yöntemlerinden

birdir. Alkollü ve alkolsüz olarak üretilen fermente ürünlere en az gelişmiş ülkelerden en gelişmiş olanlarına kadar dünya genelinde rastlamak mümkündür [1,2]. Bu fermente ürünlerden biri de son yıllarda önemi ve değeri

Sorumlu Yazar: *¹Çukurova Üniversitesi, Pozantı Meslek Yüksekokulu, Pozantı, Adana, dsay@cu.edu.tr, 0322 5812180-88

Doi: 10.21541/apjes.474916

gittikçe artan kefir'dir. Kefirin adı "iyi hissetme" anlamına gelen "Keyif" kelimesinden türettiği ileri sürülmüştür ve tüketimi genel sağlık ve refah duygusuyla ilişkilidir [3]. Rusya, Kazakistan, Kırgızistan gibi Orta Asya ülkelerinde uzun yıllardır tüketilen kefirin, besleyici ve tedavi edici özelliklerinden dolayı son zamanlarda Avrupa ülkeleri, Japonya ve Amerika'da tüketimi artmıştır [4].

Kefir, orijini Rusya'nın Kafkas dağlarından alan ve dolayısıyla yüzyıllardır üretimi yapılan geleneksel fermente bir süt ürünüdür. Üretiminde kefir tanesi kullanılmakta olup, bünyesinde düşük miktarda alkol içeren hafif gazlı bir içecektir. Kefir esas olarak inek, koyun, keçi ya da bufalo sütünden geleneksel yöntemlerle üretilir. Ayrıca, kefir üretimi için soya sütü ve peynir altı suyu permeatı da fermantasyon substratı olarak kullanılmıştır [5,6].

Kefir, "taneler" formunda bulunan farklı bir starter kültüründen dolayı diğer fermente süt ürünlerinden farklı olup, kendine özgü eşsiz bir tadı ve özelliklere sahiptir. Tanelerin özel bir yapısı vardır ve biyolojik olarak canlı organizmalardır. Bu tanelerin içerisinde bulunan mikroorganizmalar büyürler, çoğalırlar ve tanelerin özelliklerini sonraki nesillere aktarırlar [3]. Kefir üretiminde bu tanelerden hazırlanan ana kültürün ya da kefir tanelerinin süte katılmasıyla kefir elde edilir. Bu taneler 0.5-3 cm büyüklüğünde, küçük karnabahar veya patlamış mısır görünümünde, yumuşak, jelatinimsi yapıda, beyaz veya sarımsı renkte, düzensiz partiküllerdir [7,8].

Kefir taneleri mikrobiyal flora bakımından çeşitlilik göstermektedir [9]. Kefir florasında bakteri ve mayalardan oluşmakta, bu mikroorganizmaların etrafını glukoz ve galaktozdan oluşan, *Lactobacillus kefiranofaciens* tarafından üretilen ve polisakkarit bir yapı olan kefiran çevrelemektedir [7,8]. Kefir tanesinde 10^8 kob/g düzeyinde LAB (Başlıca *Lactobacillus* spp. olmak üzere *Leuconostoc* spp., *Lactococcus* spp., *Streptococcus* spp. vd.), 10^{6-7} kob/g düzeyinde maya (*Candida* sp., *Torulopsis* sp., *Kluyveromyces* sp., *Saccharomyces* sp. *Kazachstania* sp., *Pichia* sp., *Issatchenkia* sp., *Dekkera* sp.) ve 10^5 kob/g düzeyinde asetik asit bakterileri (*Acetobacter* sp. gibi) bulunmaktadır [4,5,9,10,11]. Bu nedenle, kefir, laktik asit ve maya fermantasyonu ile karakterize edilir [3].

Geleneksel kefirin tat ve aroması, kefir tanesinin doğal starter kültürleri olan simbiyotik metabolik aktiviteye sahip çok sayıda bakteri ve mayadan kaynaklanır [6,11]. Bu mikroorganizmaların faaliyeti sonucu kefirde hem laktik asit ve hem de alkol fermantasyonu bir arada gerçekleşir. Dolayısıyla bu fermantasyonlar sonucu kefirde laktik asit, asetik asit, az miktarda karbondioksit (CO₂), etil alkol ve aromatik bileşikler gibi birincil ve ikincil ürünler meydana gelir [12,13].

Aynı zamanda bu mikroorganizmalar laktik asit, antibiyotik ve bakteriyosin gibi antimikrobiyal bileşikler üreterek gıdalarda bozulmaya neden olan mikroorganizmalar ve/veya patojen mikroorganizmaların gelişmesini

önlemekte, içerdiği vitamin, mineral ve esansiyel aminoasitler ile vücudun çeşitli faaliyetlerini sürdürmesinde rol oynamaktadır. Bu etkilerinin yanı sıra kefirin özellikle düzenli tüketimi sonucunda tümör oluşumunu engelleyici, anikanser, immun-modüle edici ve kolesterolü düşürücü etkilerinin de olduğu belirtilmiştir [12,13,14,15].

Probiyotik özellikteki birçok mikroorganizmayı yapısında bulundurmasından dolayı, probiyotik-fermente bir ürün olarak da adlandırılan kefire duyulan ilgi gittikçe artmaktadır [5]. Özellikle tüketicilerin bilinçlenmesi endüstriyel boyutta üretimin olmasına rağmen tüketicilerin tane kefir kullanarak kendilerinin üretime yönelmeleri bunu yaparken de kefirin duyuşal özelliklerinin aroma maddeleri yardımıyla geliştirilmesi ile tüketiminin artırılması söz konusu olabilecektir. Aroma maddeleri günümüzde pek çok gıdanın üretiminde özellikle tat ve kokuyu iyileştirmek ve albeniyi arttırmak amacıyla ilave edilen önemli katkı maddeleri durumundadır. Bununla beraber, kefir üretiminde kullanılan aroma maddelerinin kefirin kimyasal ve duyuşal özellikleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmışken, mikroorganizmaların gelişimi üzerine etkisi ile ilgili çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, çok farklı mikroorganizmalar (LAB, asetik asit bakterileri ve mayalar) ve bunların farklı cins ve türlerini içeren kefirde, kullanılan bu 2 farklı aroma maddelerini mikroorganizmaların metabolizmalarında değerlendirerek gelişimlerini etkileyip etkilemediği de belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, bu çalışmada sağlık açısından değerli bir ürün olan kefire aroma maddeleri ilave edilerek çilek ve kayısı aromalı kefir üretilmiş ve depolamanın 1., 7., 14. ve 21. günlerinde mikrobiyal floradaki değişim saptanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

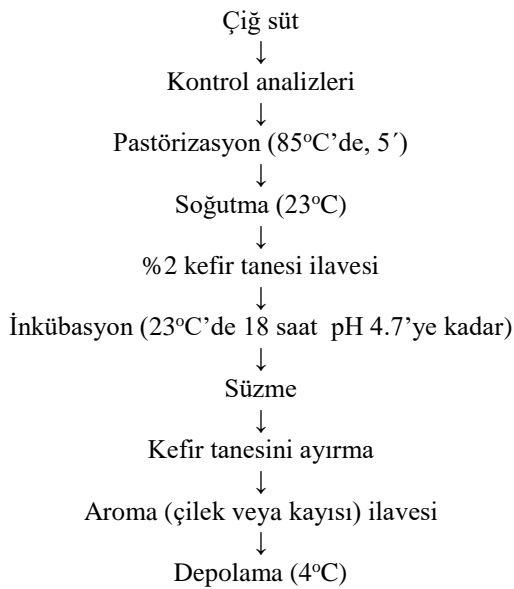
Çiğ inek sütü, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma Uygulama Çiftliği Hayvancılık Şubesi'nden, kefir taneleri Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarından, kayısı ve çilek aroması oluşturmak için kullanılan aroma maddeleri ise AROMSA A.Ş. (Gebze, Türkiye)'den alınmıştır.

2.2. Yöntem

Üretimde kullanılacak kefir tanelerinin aktifleştirilmesi amacıyla ısı işlem görmüş süte (500 ml), her biri 10 g olacak şekilde kefir tanesi aşılanarak, yaklaşık $23\pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve pH 4.7'ye kadar inkübasyon işlemine tabi tutulmuş ve ardından kefir taneleri hijyenik koşullarda dikkatli bir şekilde süzülerek alınmıştır. Gerçekleştirilen bu işlem art arda üç defa tekrarlanarak kefir taneleri aktif hale getirilmiştir.

Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Uygulama Çiftliği Hayvancılık Şubesi'nden tedarik edilen çiğ inek sütünde öncelikle pH, asitlik, yağ gibi ön kontroller yapılmıştır. Ardından çift ceketli açık kazanlara konan çiğ süt, 85°C 'de

5 dakika süreyle ısı işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan ısı işlemin ardından, süt soğutularak üzerine %2 (ağırlık/ağırlık) oranında aktif hale getirilmiş kefir tanesi ilave edilmiştir. Daha sonra, kefir tanesi içeren sütler yaklaşık $23\pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 18 saat pH 4.7 değerine düşene kadar inkübe edilmiştir. İnkübasyonun ardından kefir taneleri plastik bir süzgeç vasıtasıyla süzölmüş ve ortamdan ayrılmıştır. Kefir taneleri ayrılarak elde edilen kefir, 200 ml'lik steril şişelerde eşit miktarlarda iki farklı gruba ayrılmıştır. Kullanılacak oranı ön denemelerle belirlenmiş olan aroma maddeleri, ilk gruba %0.15 oranında (kayısı aroması), diğer gruba da %0.15 oranında (çilek aroması) olacak şekilde ilave edilmiştir. Çilek ve kayısı aromalarının ilavesini takiben şişelerin ağzı kapatılmış ve ardından sıcaklığı $4\pm 1^\circ\text{C}$ 'de olacak şekilde depolanmışlardır (Şekil 1). Çilek ve kayısı aromalı kefir üretimi üç tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş ve meyve aromalı kefir örneklerinde 1., 7., 14. ve 21. gün mikrobiyolojik analizler (TMAB, toplam maya, LAB ve koliform bakteri) yapılmıştır.



Şekil 1. Meyve Aromalı Kefir Üretim Akış Şeması

Kefir danelerinin analizi amacıyla, kefir danesi (10 g) alınmış ve üzerine 90 mL steril tuzlu su (0.85g/100 mL) ilave edilerek "Edmund Buhler" marka orbital karıştırıcıda dane partikülü kalmayınca dek karıştırılarak homojenize edilmiştir.

Üretimi yapılan kayısı ve çilek aromalı kefirlerin mikrobiyolojik açıdan değerlendirilmesi amacıyla; TMAB sayımında Plate Count Agar (PCA, Merck, Darmstadt, Germany), mezofil çubuk LAB'nin sayımında 200 mg/L steril filtreden geçirilmiş sikloheksimit (Merck) ilave edilmiş MRS agar (Merck, pH 6.5 ± 0.2), mezofil kok LAB'nin sayımında M17 agar (Merck, pH 7.2 ± 0.2), toplam maya sayımında Potato Dekstroz Agar (PDA, Merck Darmstadt, Germany) kullanılmıştır [16]. Öte yandan, toplam maya sayımında bakteri gelişimini önlemek için 0.1 g/L oksitetrasiklin ilave edilmiştir [17]. TMAB, mezofil

çubuk LAB, kok LAB ve toplam maya sayısını belirlemek için önceden hazırlanmış olan steril tuzlu su içerisinde 10^{-1} den 10^{-7} ye kadar gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Ardından seyreltilmiş örneklerden 0.1'er mL alınarak petri kutularındaki spesifik besiyerleri üzerine ayrı ayrı yayma yöntemiyle yayılmıştır. TMAB sayımı için petriker 30°C'de 2-3 gün aerobik olarak inkübasyona bırakılmıştır. Kok ve çubuk LAB sayımı için petri kutuları, içerisinde oksijeni uzaklaştıran gaz paketleri (Anaerocult; Anaerocult® A, Merck) bulunan anaerobik kavanozlarda 30°C'de 3 gün tutulmuşlardır. Öte yandan, toplam maya sayımları 25°C'de 4-5 gün inkübasyona terk edilen petri kutularında belirlenmiştir [10]. Koliform bakterilerin sayımı ise Violet Red Bile Agar (VRBA) besiyeri kullanılarak ve 30°C'de 1-2 gün süreyle inkübe edilerek saptanmıştır [18,19].

Çilek veya kayısı aromaları ilave edilerek elde edilen meyve aromasına sahip kefir örneklerinde gerçekleştirilen mikrobiyolojik analizler sonucu belirlenen sonuçlar, tek yönlü ve iki yönlü varyans analizine tabii tutulmuşlardır. Gerçekleştirilen varyans analizi sonucunda önemli çıkan sonuçlara Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Bu amaçla SPSS 18.0 istatistik paket programı kullanılmıştır.

3. BULGULAR

Kefir üretimi amacıyla kullanılan kefir danesinin mikrobiyal yükü gerçekleştirilen çalışmada belirlenmiş olup, TMAB sayısı 7.73 Log kob/g, çubuk LAB ve kok LAB'nin sayıları sırasıyla 7.98 Log kob/g ve 8.67 Log kob/g ve toplam maya sayısı ise 5.27 Log kob/g olarak belirlenmiştir.

Tablo 1'de çilek ve kayısı aroması ilavesi ile elde edilen aromalı kefir örneklerine ait TMAB, çubuk LAB, kok LAB ve toplam maya sayıları verilmiştir. Çilek aromalı kefir örneklerinde depolama boyunca kok LAB ve toplam maya sayısı istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p<0.05$), TMAB sayısı ve çubuk LAB'nin sayısının istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0.05$) belirlenmiştir. Kayısı aromalı kefirlerde ise sadece kok LAB sayısı istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($p<0.05$), TMAB, çubuk LAB'nin ve toplam maya sayılarının istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0.05$) saptanmıştır. Öte yandan, kayısı ve çilek aroması ilavesi ile elde edilen aromalı kefir örneklerinde koliform bakteri izole edilememiştir.

Ayrıca, üretimi yapılan meyve aromalı kefir örneklerinde yapılan analizler sonucu elde edilen sonuçlara iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Gerçekleştirilen analiz sonucunda çilek ve kayısı aromalı kefir örneklerine ait mikrobiyolojik analiz sonuçları Tablo 2' de verilmiştir. İki yönlü varyans analizi sonucunda meyve aromalı kefir örnekleri arasında TMAB, çubuk LAB, kok LAB ve toplam maya sayıları bakımından örnekler arasında fark bulunamamıştır ($p>0.05$). Ancak, TMAB ($p<0.05$), kok LAB ($p<0.01$) ve toplam maya sayıları bakımından depolama süreleri arasındaki fark önemli ($p<0.05$)

çıkıştır. Söz konusu mikroorganizma sayıları depolama süresince azalmış ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur.

4. TARTIŞMA

Kefir tanelerinde farklı mikroorganizma grupları bulunmaktadır. Hatta mikroorganizmaların cins ve türlerinde de farklılıklar bulunabilir [20]. Örneğin, kefir tanelerinde bulunan bazı mayalar, laktozu fermente etme yeteneğine sahipken bazıları laktozu fermente edemez. Ayrıca, bazı maya türleri tanenin yüzeyinde bulunurken, bazı mayalar iç kısımda bulunur [21]. Gerçekleştirilen çalışmada kefir tanelerinde elde edilen TMAB ve LAB'nin sayıları Farnworth [21], Miguel ve ark. [22], Kesmen ve Kaçmaz [23], Taş ve ark. [24] tarafından bildirilen değerler ile uyum içerisinde olup, maya sayıları Farnworth [21] tarafından bildirilen değerlerden düşük, Güzel-Seydim ve ark. [25] tarafından bildirilen değerlerden yüksek, Taş ve ark. [24] tarafından bildirilen değerler ile uyum içerisinde.

Çilek aromalı kefir üretiminde başlangıç toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı 6.78 Log kob/mL ile 8.27 Log kob/mL arasında değişirken, kayısı aromalı kefirlerdeki toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı 6.97 Log kob/mL ile 8.30 Log kob/mL ile çilek aromalı kefirlerle yakın değerlerde bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği'nde kefirin TMAB düzeyi en az 10^7 kob/mL düzeyinde olması gerektiği belirtilmiştir [26]. Bu çalışmada elde edilen veriler değerlendirildiğinde kayısı aromalı kefir örneklerinin TMAB sayısı yönünden Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği'ne uygun olduğu belirlenmiştir. Ankara'da marketlerde satılan 40 adet meyveli kefirde yapılan mikrobiyolojik analizlerde TMAB sayısı ortalama 8.51 Log kob/mL ile bu çalışmadaki meyve aromalı kefir örneklerinin hepsinden daha yüksektir [27]. Depolamanın ilk gününde çilek ve kayısı aromalı kefirlerde TMAB sayısı yüksek oranda belirlenirken, depolama süresince asitlik artışına bağlı olarak TMAB sayısında azalma önemli düzeyde gözlenmemiştir. Taş ve ark. [28] erik ilaveli kefir örneklerinde 14 gün boyunca TMAB sayısının azaldığını belirlemişlerdir.

Benzer şekilde, depolama boyunca çubuk LAB'nin sayıları da azalmıştır. Ancak, bu azalma istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Meyve aromalı kefir örneklerinde başlangıçta çubuk LAB'nin sayısı 6.61 Log kob/mL ile 6.85 Log kob/mL iken, 21 günlük depolama sonunda 6.04 Log kob/mL ile 6.20 Log kob/mL arasında bulunmuştur. Ankara'da marketlerde satılan meyveli kefirlerde çubuk LAB ortalama 8.32 Log kob/mL ile çilek ve kayısı aromalı kefirlerde bulunan çubuk LAB'nden daha yüksektir [27]. Çalışmada depolama süresince azalma gösteren çubuk LAB

Irigoyen ve ark. [29] ve Taş ve ark. [28] tarafından belirlenen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Güzel-Seydim ve ark., [25] kefir tanesi ile üretilen kefirlerde çubuk LAB'nin sayısının 14. güne kadar artış gösterdiğini sonrasında depolamanın 21. gününe kadar azaldığını bildirmişlerdir. Öner ve ark. [30] ise tane ile üretilen kefirlerin 15 gün depolama boyunca çubuk LAB'nin sayısının arttığını saptamışlardır.

Çilek ve kayısı aromalı kefirlerde depolamanın 14. gününde kok laktik asit bakterilerinin sayısında önemli bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Depolama boyunca azalma gösteren kok LAB'nin sayıları depolamanın sonunda çilek ve kayısı aromalı kefirler için sırasıyla 6.85 Log kob/mL ve 6.65 Log kob/mL olarak saptanmıştır. Irigoyen ve ark. [29], Taş ve ark. [28] benzer şekilde depolama süresi boyunca kok LAB'nin sayılarında azalma olduğunu bildirmişlerdir. Güzel-Seydim ve ark., [25] kok LAB'nin sayılarında 14. günden sonra hafif bir azalmanın olduğunu, Öner ve ark. [30] ise 15. günde bir miktar artma olduğunu bulmuşlardır.

Çilek ve kayısı aromalı kefirlerde bulunan toplam maya sayısı Ankara'da marketlerde satılan meyveli kefirlerin ortalama maya sayısından (3.23 Log kob/mL) daha yüksek olarak belirlenmiştir [27]. Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği'nde kefirin en az 10^4 kob/mL düzeyinde maya içermesi gerektiği belirtilmiştir [26]. Araştırmadaki meyve aromalı kefirlerin Türk Gıda Kodeksi Fermente Sütler Tebliği'nde belirtilen maya düzeyi bakımından standartlara uygun olduğu belirlenmiştir. Çilek aromalı kefir örneğinde toplam maya sayısı depolamanın 7. gününde önemli düzeyde azalma gösterirken, 14. gününde bir miktar artış ve 21. gününde ise tekrar bir azalma göstermiştir. Kayısı aromalı kefir örneğinde ise maya sayısı 7. günde artmasına rağmen tüm depolama boyunca maya sayısındaki azalmanın önemli düzeyde olmadığı belirlenmiştir. Taş ve ark. [28] erik ilaveli kefir örneklerinde, Güzel-Seydim ve ark. [25], Öner ve ark., [30] kefir tanesi ile üretilen kefirlerde depolama boyunca maya sayısının arttığını bildirmişlerdir.

5. SONUÇ

Tane kefir mayası ile çilek ve kayısı aroması kullanılarak üretilen meyve aromalı kefirlerin 21 günlük depolama sürecinde mikrobiyolojik özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre farklı aroma ilavesinin kefirlerin mikrobiyal florasında önemli bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir. Ancak, TMAB, kok LAB ve toplam maya sayılarının depolama süresi boyunca azalma gösterdiği belirlenmiştir. Meyve aromalı kefir örneklerinde hijyen kontrolü amacıyla yapılan koliform bakteri sayımında örneklerin hiçbirinde koliform bakteri tespit edilmemiştir.

Tablo 1. Çilek ve Kayısı Aromalı Kefirlerde Depolama Süresince Meydana Gelen Mikrobiyolojik Değişimler (n=3)

Örnek	Depolama (gün)	TMAB (Log kob/mL)	Çubuk LAB (Log kob/mL)	Kok LAB (Log kob/mL)	Toplam Maya (Log kob/mL)	Koliform Bakteri (Log kob/mL)
Çilek	1	8.27 ^a ±0.60	6.61 ^a ±0.61	8.20 ^a ±0.22	7.71 ^a ±0.55	0
	7	6.78 ^a ±0.45	6.29 ^a ±0.11	7.86 ^a ±0.55	6.58 ^b ±0.50	0
	14	6.88 ^a ±0.39	6.12 ^a ±0.13	6.49 ^b ±0.0	6.79 ^a ±0.03	0
	21	6.98 ^a ±0.05	6.04 ^a ±0.0	6.85 ^b ±0.07	5.73 ^b ±0.02	0
Kayısı	1	8.30 ^a ±0.60	6.85 ^a ±0.57	8.42 ^a ±0.24	6.86 ^a ±0.76	0
	7	6.97 ^a ±0.45	6.49 ^a ±0.11	8.07 ^a ±0.53	7.54 ^a ±0.62	0
	14	7.83 ^a ±0.93	6.23 ^a ±0.14	6.65 ^b ±0.01	6.97 ^a ±0.06	0
	21	7.07 ^a ±0.04	6.20 ^a ±0.02	6.36 ^b ±0.33	6.18 ^a ±0.02	0

Aynı sütunda her örneğin kendi depolama süreleri arasında farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir (p<0.05).

Tablo 2. İki Yönlü Varyans Analizi Uygulanmış Çilek ve Kayısı Aromalı Kefirlere Ait Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları (n=3)

	Örnek	Süre	1.gün	7.gün	14.gün	21.gün
TMAB (Log kob/mL)	ö.d.	*	8.29 ^a ±0.49	6.87 ^b ±0.38	7.35 ^b ±0.80	7.02 ^b ±0.06
Çubuk LAB (Log kob/mL)	ö.d.	ö.d.	6.73 ^a ±0.50	6.39 ^a ±0.14	6.18 ^a ±0.13	6.12 ^a ±0.09
Kok LAB (Log kob/mL)	ö.d.	**	8.31 ^a ±0.22	7.96 ^a ±0.45	6.57 ^b ±0.09	6.61 ^b ±0.34
Toplam Maya (Log kob/mL)	ö.d.	*	7.28 ^a ±0.73	7.06 ^a ±0.71	6.88 ^a ±0.11	5.95 ^b ±0.26

Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir.

*: %5 de önemli, **: %1 de önemli, ö.d. : önemli değil

KAYNAKÇA

- [1] V. Gotcheva, S. S. Pandiella, A. Angelov, Z. G. Roshkova, and C. Webb, "Microflora identification of the Bulgarian cereal-based fermented beverage boza", *Process Biochemistry*, vol. 36, pp. 127-130, 2000.
- [2] H. Erten, H. Tanguler, A. Canbaş, "A Traditional Turkish Lactic Acid Fermented Beverage: Shalgam (Salgam)", *Food Reviews International*, vol. 24, no 3, pp. 352-359, 2008.
- [3] F. Yıldız-Akgül, A. Yetişemiyen, E. Şenel and Z. Yıldırım, "Microbiological, physicochemical, and sensory characteristics of kefir produced by secondary fermentation", *Mljekarstvo*, vol. 68, no 3, pp. 201-213, 2018.
- [4] S. Arslan, "A review: chemical, microbiological and nutritional characteristics of kefir", *CyTA-J Food*, vol. 13, pp. 340-345, 2015. <http://dx.doi.org/10.1080/19476337.2014.981588>
- [5] M. Teijeiro, P. F. Pérez, G. L. De Antoni and M. A. Golowczyk, "Suitability of kefir powder production using spray drying", *Food Research International*, vol. 112, pp. 169-174, 2018.
- [6] Z. B. Güzel Seydim, A.C. Seydim, A. K. Greene and A. B. Bodine, "Determination of organic acids and volatile flavor substances in kefir during fermentation", *J Food Comp Anal*, vol. 13, pp. 35-43, 2000.
- [7] X. Gao, B. Li, "Chemical and microbiological characteristics of kefir grains and their fermented dairy

products: A review", *Cogent Food Agric*, vol. 2, pp. 1272152, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1080/23311932.2016.1272152>

[8] F. A. Fiorda, G. V. M. Pereira, V. Thomaz-Soccol, S. K. Rakshit, M. G. B. Pagnoncelli, L. P. S. Vandenberghe and C. R. Soccol, "Microbiological, biochemical, and functional aspects of sugary kefir fermentation - A review", *Food Microbiol*, vol. 66, pp. 86-95, 2017.

[9] E. Dertli, A. H. Çon, "Microbial diversity of traditional kefir grains and their role on kefir aroma", *LWT - Food Science and Technology*, vol. 85, pp. 151-157, 2017.

[10] O. Gul, M. Mortas, I. Atalar, M. Dervisoglu and T. Kahyaoglu, "Manufacture and characterization of kefir made from cow and buffalo milk, using kefir grain and starter culture", *J Dairy Sci*, vol. 98, pp. 1517-1525, 2015. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2014-8755>

[11] Z. Güler, A. Tekin and Y.W. Park, "Comparison of Biochemical Changes in Kefirs Produced from Organic and Conventional Milk at Different Inoculation Rates of Kefir Grains", *J Food Sci Nutr The*, vol. 2, no., pp. 008-014, 2016.

[12] K.T. Magalhaes, G. V. M. Pereira, C. R. Campos, G. Dragone and R. F. Schwan, "Brazilian kefir: Structure, microbial communities and chemical composition", *Braz J Microbiol*, vol. 42, pp. 693-702, 2011.

[13] A. M. O. Leite, M. A. L. Miguel, R.S. Peixoto, A. S. Rosado, J. T. Silva and V. M. F. Paschoalin, "Microbiological, technological and therapeutic properties

of kefir: a natural probiotic beverage", *Braz J Microbiol*, vol. 44, pp. 341-349, 2013.

[14] E. M. Esmek, N. Güzeler, "Kefir ve kefir kullanılarak yapılan bazı ürünler", *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, vol. 19, pp. 254-258, 2015.

[15] Y. J. Cho, D. H. Kim, D. Jeong, K. H. Seo, H. S. Jeong, H. G. Lee and H. Kim, "Characterization of yeasts isolated from kefir as a probiotic and its synergic interaction with the wine byproduct grape seed flour/extract", *LWT- Food Science and Technology*, vol. 90, pp. 535-539, 2018.

[16] L. Settanni, H. Tanguler, G. Moschetti, S. Real, V. Gargano and H. Erten, "Evolution of fermenting microbiota in tarhana produced under controlled technological conditions", *Food Microbiol*, vol. 28, pp. 7- 1373, 2011.

[17] G. H. Fleet, *The microorganisms of winemarking isolation, enumeration and identification*. In: Fleet GH, editor. Switzerland: Harwood Academic Pres. Chur; 1993.

[18] M. A. A. Gassem, "A Microbiological study of sobia: A fermented beverage in the Western province of Saudi Arabia", *World J Microbiol Biotechnol*, vol. 18, pp. 173-177, 2002.

[19] A. K. Halkman, *Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları*, Merck, Ankara: Başak Matbaacılık ve Tanıtım Hizmetleri Ltd. Şti, 2005.

[20] R. Azara, and I. A. Saidi Giyanto, "Yeast and lactic acid bacteria on kefir instant filled with flour of banana (*Musa paradisiaca* cultivar Mas.) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 420 (2018) 012068 doi:10.1088/1757-899X/420/1/012068.

[21] E. R. Farnworth, "Kefir- a complex probiotic", *Food Sci Technol. Bull Functional Foods*, vol. 2, no 1, pp. 1-17, 2005.

[22] M. G. C. P. Miguel, P. G. Cardoso, L. A. Lago and R. F. Schwan, "Diversity of bacteria present in milk kefir grains using culture-dependent and culture-independent methods", *Food Res Int*, vol. 43, pp. 1523-1528, 2010.

[23] Z. Kesmen, N. Kaçmaz, "Determination of Lactic Microflora of Kefir Grains and Kefir Beverage by Using Culture-Dependent and Culture-Independent Methods", *J Food Sci*, vol. 76, no 5, pp. 276-283, 2011.

[24] T. K. Taş, F. Y. Ekinçi and Z. B. Guzel-Seydim, "Identification of microbial flora in kefir grains produced in Turkey using PCR", *Int J Dairy Technol*, vol. 65, no 1, pp. 126-131, 2012.

doi: 10.1111/j.1471-0307.2011.00733.x

[25] B. Güzel-Seydim, J. T. Wyffels, A. C. Seydim and A. K. Greene, "Turkish kefir and kefir grains: microbial enumeration and electron microscobic observation", *Int J Dairy Technol*, vol. 58, no 1, pp. 25-29, 2005.

[26] Anonim. *Türk Gıda Kodeksi, Fermente Süt Ürünleri Tebliği* (16 Şubat 2009-27143). Tebliğ No:2009/25.

[27] Dinç Ayşe, "Kefirin Bazı Mikrobiyolojik ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi". Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.

[28] T. K. Taş, E. İlay and A. Öker, "Pekmez ve erik kullanılarak üretilen kefirlerin bazı kalite kriterlerinin belirlenmesi", *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 2, no 2, pp. 86-91, 2014.

[29] A. Irigoyen, I. Arana, M. Castiella, P. Torre and F. C. Ibanez, "Microbiological, physicochemical and sensory characteristics of kefir during storage", *Food Chem*, vol. 90, pp. 613-620, 2005.

[30] Z. Öner, A. G. Karahan, M. L. Çakmakçı, "Effect of different milk types and starter cultures on kefir", *The J Food*, vol. 35, no 3, pp. 172-182, 2010.

Elastoplastik-Mikro Yapı Modellerinde Ortaya Çıkan Doğrusal Olmayan Evolüsyon Denklemi İçin Varlık Sonuçları

*¹Hatice Taskesen¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Matematik Bölümü, haticetaskesen@yyu.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 01.11.2018

Accepted Date: 04.02.2019

Öz

Bu çalışmada, sınırlı bir alanda elastoplastik-mikroyapı modellerinde ortaya çıkan doğrusal olmayan bir evrim denklemi için global varlık sonuçları potential well metodu kullanılarak oluşturulmuştur. Potential well yöntemi için bir fonksiyonel tanımlanmış ve bu fonksiyonelin işaret değişmezliği kullanılarak yüksek başlangıç enerjili durumda global varlık kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Evolüsyon denklemi, Yüksek başlangıç enerjisi, Global çözüm, Başlangıç-sınır değer problemi.

Existence Results for a Nonlinear Evolution Equation Arising in Elastoplastic-Microstructure Models

*¹Hatice Taskesen¹Van Yüzüncü Yıl University, Department of Mathematics, haticetaskesen@yyu.edu.tr

Abstract

We establish global existence results for a nonlinear evolution equation which arises in elastoplastic-microstructure models on a bounded domain, employing potential well method. A functional is defined for the potential well method, and global existence is proved by use of sign invariance of this functional in the case of high initial energy.

Keywords: Evolution equation, High initial energy level, Global solution, Initial-boundary value problem.

1. INTRODUCTION

The present paper considers the nonlinear evolution equation of the form

$$u_{tt} + \Delta^2 u + \gamma u_t + \sum_{k=1}^n \left(\rho_k(u_{x_k}) \right)_{x_k} = 0, \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \quad (1.1)$$

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad u_t(x, 0) = \psi(x), \quad x \in \Omega, \quad (1.2)$$

$$u = \frac{\partial u}{\partial \eta} = 0, \quad x \in \partial\Omega, \quad t \geq 0, \quad (1.3)$$

where $\gamma \geq 0$, $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ is a bounded domain and η denotes unit outward normal of Ω .

For $n=1$, Eq. (1.1) without a dissipative term and with a source term becomes

$$u_{tt} + u_{xxxx} = a(u_x^2)_x + f(x, t) \quad (1.4)$$

which is a class of nonlinear evolution equations describing the motion of an elastoplastic bar [1]. Eq. (1.4) with several source terms and damping terms has been investigated in many papers [2-6, 7,8]. Initial-boundary value problem of (1.4) is considered in [2,3]. The authors proved in [2] that under different conditions imposed on the term a and its first two derivatives, their problem has a unique generalized global solution and unique classical global solution. Furthermore, some blow-up results were given in [2]. Global existence of weak solutions, classical solutions and generalized solutions were proved in [3] via potential well method. Problem (1.1)-(1.3) was studied in [4] with a source and without a damping term. Qualitative behavior of solutions is analyzed, blow up, convergence to the ground state as $t \rightarrow \infty$ and boundedness are characterized by using this method. Problem (1.1)-(1.3) was also studied in [5,6]. In both [5,6] existence of global solutions were proved by using the same method. In [6], existence of global solution was proved for $0 < E(0) < d_0$, and it was

extended to $0 \leq E(0) < d, d > d_0$ in [5]. But the case of high initial energy i.e. $E(0) > d$ for arbitrary d is still open. In this paper, we deal with this open problem. For this purpose, we use potential well method with a functional which include both of the initial data. The case of $E(0) > d$, by using potential well method, is considered in few papers [9-13].

Throughout this paper, $\|f\|_p, \|f\|$ and $\|f\|_\infty$ will be used instead of norms of $L^p(\square^n), L^2(\square^n)$ and $L^\infty(\square^n)$, respectively. We also use the following abbreviations:

$$W_0^{m,p} = W_0^{m,p}(\Omega), C^k = C^k(\Omega), C_0^\infty = C_0^\infty(\Omega)$$

$$H^m = W^{m,2}, H_0^m = W_0^{m,2}.$$

(\cdot, \cdot) denotes the L^2 inner product.

2. PRELIMINARIES

The present section refers to some preliminaries to achieve the main results of this paper.

Assume that $\rho_k(s), 1 \leq k \leq n$ satisfy

- i. $\rho_k(s) \in C(R) \cap C^1(R), \rho_k(s) > 0$ for $s \neq 0,$
 $s\rho_k'(s) - \rho_k(s) > 0$ for $s > 0,$

There exists \mathcal{G} satisfying $1 < \mathcal{G} < \infty$ for $n = 1, 2;$

$$\mathcal{G} < \left(\frac{n+2}{n-2}\right) \text{ for } n \geq 3 \text{ such that}$$

- ii. $|\rho_k(s)| \leq \beta |s|^{\mathcal{G}}$ for $s \in \square$ and some $\beta > 0.$

Let us define

$$E(t) = \frac{1}{2} \left[\|u_t\|^2 + \|\Delta u\|^2 \right] - \frac{\beta}{\mathcal{G}+1} \|\nabla u\|_{\mathcal{G}+1}^{\mathcal{G}+1} \tag{2.1}$$

$$E(t) + \lambda \int_0^t \|u_\tau\| d\tau = E(0),$$

$$J(u) = \frac{1}{2} \|\Delta u\|^2 - \frac{\beta}{\mathcal{G}+1} \|\nabla u\|_{\mathcal{G}+1}^{\mathcal{G}+1},$$

$$I(u) = \|\Delta u\|^2 - \beta \|\nabla u\|_{\mathcal{G}+1}^{\mathcal{G}+1}, \tag{2.2}$$

$$d = \inf_{u \in N} J(u),$$

where $N = \{u \in H_0^2(\square^n) | I(u) = 0, \nabla u \neq 0\},$ d and $J(u)$ describes the depth of potential well and the potential energy, respectively.

Lemma([14]): For any $u \in H_0^2, \|\Delta u\|$ is equivalent to $\|u\|_{H^2}.$

Lemma([14]): Let $\mathcal{G} \leq \frac{n+2}{n-2}$ if $n > 2.$ Then the imbedding $H_0^2 \hookrightarrow W^{1,\mathcal{G}+1}$ is compact, and we have $\|\nabla u\|_{\mathcal{G}+1} \leq C \|\Delta u\|.$

For the case of $0 < E(0) < d_0 = \left(\frac{\mathcal{G}-1}{4(\mathcal{G}+1)}\right) \left(\frac{1}{\beta C^*}\right)^{\frac{2}{\mathcal{G}-1}}$ and

$E(0) < d,$ the existence of global solutions of (1.1)-(1.3) are proved respectively in [6] and [5] by the sign invariance of (2.2) and some thresholds were given by aid of an augmented functional I_σ

$$I_\sigma(u) = \sigma \|\Delta u\|^2 - \sum_{i=1}^n \int_\Omega u_{x_i} \rho_k(u_{x_i}) dx, \sigma > 0.$$

In case of $0 < E(0) < d,$ the existence of global weak solution and blow up of solution may be proved with the functional $I(u).$ But for $E(0) > d,$ the existence of global solution does not depend only on $u_0.$ Some additional conditions should be imposed on initial data and a functional will be constructed according to these conditions. This will be achieved in the next section.

We complete this section by a corollary that can be proved as in [10]. For this purpose, we firstly introduce some

notations: For $d > -\frac{J-1}{2}$

$$I_\delta(u) = (1-\delta) \|\Delta u\|^2 - \sum_{i=1}^n \int_\Omega u_{x_i} \rho_k(u_{x_i}) dx, \delta > 0.$$

$$d_\delta = \inf_{u \in N_\delta} J(u),$$

$$N_\delta = \left\{u \in H_0^2(R^n) : I_\delta(u) = 0, \|u\|_{H_0^2} \neq 0\right\}.$$

Corollary 2.1. Suppose $u_0 \in H^1(\square^n), u_1 \in L^2(\square^n).$ Let $I_0(u_0) > 0$ and $0 < E(0) < d.$ Then, for every $t > 0$

$$0 < I_0(u(t)) < \delta_m \|u\|_{H_0^2}^2,$$

where δ_m is maximum of positive root of $d_\delta = E(0).$

3. MAIN RESULTS

This section is devoted to the global existence of weak solutions of problem (1.1)-(1.3). We prove firstly the sign invariance of a functional, which includes both u_0 and $u_1.$ The sign invariance of this functional plays a key role in the proof of main theorem about existence of global solution.. Let us define this functional

$$K(u, t) = \|\Delta u\|^2 - \beta \|\nabla u\|_{\mathcal{G}+1}^{\mathcal{G}+1} - \|u_t\|^2 = I(u) - \|u_t\|^2. \tag{3.1}$$

Theorem 3.1: Let $\phi \in H_0^2$, $\psi \in H^1$, and $E(0) > 0$. For $\delta > \delta_k$, assume that

$$(\psi, \phi) + \frac{1}{2} \|\phi\|^2 \leq -\frac{(\mathcal{G}+1)\delta}{(\mathcal{G}+3)\delta + \mathcal{G} - 1} E(0) \tag{3.2}$$

Then the sign of $K(u, t)$ is invariant for every $t \in [0, \infty)$.

Proof: We try to get a contradiction for the proof. We define

$$\theta(t) = \|u\|^2 + \gamma \int_0^t \|u\|^2 d\tau.$$

Then

$$\begin{aligned} \theta'(t) &= 2(u, u) + \gamma \|u\|, \\ \theta''(t) &= 2\|u_t\|^2 + 2(u_{tt}, u) + \gamma 2(u, u) \\ &= -2K(u, t). \end{aligned}$$

Let there exists some $t' > 0$ such that $K(u, t') = 0$ and t' is the first time with this property. $\theta''(t) < 0$ results in $\theta'(t)$ is strictly decreasing on $[0, t')$. It follows from (3.2) that $\theta'(0) < 0$ and therefore $\theta'(t) < 0$ in $[0, t']$. On account of this, we conclude that $\theta(t)$ is strictly decreasing on $[0, t']$.

From the energy identity and $K(u, t') = 0$, we get

$$\begin{aligned} E(0) &= \frac{1}{2} \|u_t(t')\|^2 + \frac{\mathcal{G}-1}{2(\mathcal{G}+1)} \|\Delta u(t')\|^2 + \frac{1}{\mathcal{G}+1} I(u(t')) \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\mathcal{G}+1}\right) \|u_t(t')\|^2 + \frac{\mathcal{G}-1}{2(\mathcal{G}+1)} \|\Delta u(t')\|^2 \end{aligned} \tag{3.3}$$

The corollary in the previous section and $K(u, t') = 0$ provides the following inequality

$$\|\Delta u\|^2 \geq \delta_m^{-1} I_0(u(t')) \geq \delta^{-1} \|u_t(t')\|^2.$$

The above inequality in (3.3) yields

$$\begin{aligned} E(0) &\geq \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\mathcal{G}+1} + \frac{\mathcal{G}-1}{2(\mathcal{G}+1)\delta}\right) \|u_t(t')\|^2 \\ &= \frac{(\mathcal{G}+3)\delta + \mathcal{G} - 1}{2(\mathcal{G}+1)\delta} \left[\|u_t(t') + u(t')\|^2 - 2(u_t(t'), u(t')) - \|u(t')\|^2 \right] \end{aligned}$$

From the monotonicity of $\theta(t)$ and $\theta'(t)$, we get

$$E(0) \geq \frac{(\mathcal{G}+3)\delta + \mathcal{G} - 1}{(\mathcal{G}+1)\delta} \left[-(\psi, \phi) - \frac{1}{2} \|\phi\|^2 \right]$$

Then we have a contradiction with (3.2). The proof is completed.

Theorem: Let $\phi \in H_0^2(\square^n)$, $\psi \in L^2(\square^n)$, $1 < \mathcal{G} < \infty$ for $n = 1, 2$; $1 < \mathcal{G} < \frac{n+2}{n-2}$ for $n \geq 3$ and. Suppose that condition (3.2) holds, $K(u, 0) > 0$, $E(0) > 0$ and for some $\delta > \delta_k$. Then, the solution of problem (1.1), (1.3) is global for every $t \in [0, \infty)$.

Proof: Since $K(u, t)$ is invariant under the flow of (1.1)-(1.3), we have $I(u) > 0$ for every $t > 0$. By $E(t)$, we have

$$\begin{aligned} E(0) &\geq \frac{1}{2} \|u_t\|^2 + \frac{\mathcal{G}-1}{2(\mathcal{G}+1)} \|\Delta u\|^2 + \frac{1}{\mathcal{G}+1} I(u) \\ &\geq \frac{1}{2} \|u_t\|^2 + \frac{\mathcal{G}-1}{2(\mathcal{G}+1)} \|\Delta u\|^2. \end{aligned}$$

This yields the boundedness of $\|u\|_{H_0^2}$ and $\|u_t\|_{L^2}$ for every $t > 0$. The combination of previously mentioned local existence theory [15] and the above estimate yield existence of global solution. Thus we complete the proof.


REFERENCES


- [1] L. J. An, A. Peirce, A weakly nonlinear analysis of elasto-plastic-microstructure models, *SIAM J. Appl. Math.* 55, 136-155, (1995).
- [2] G. Chen, Z. Yang, Existence and nonexistence of global solutions for a class of nonlinear wave equations, *Math. Meth. Appl. Sci.* 23, 615-631, (2000).
- [3] H. Zhang, G. Chen, Potential well method for a class of nonlinear wave equations of fourth order, *Acta Math. Sci. Series A* 23(6), 758-768, (2003). (In Chinese).
- [4] J.A. Esquivel-Avila, Dynamics around the ground state of a nonlinear evolution equation, *Nonlinear Anal.* 63 (5-7), 331-343, (2005).
- [5] L. Yacheng, X. Runzhang, A class of fourth order wave equations with dissipative and nonlinear strain terms, *J. Differential Equations* 244, 200-228, (2008).
- [6] Z. Yang, Global existence, asymptotic behavior and blow up of solutions for a class of nonlinear wave equations with dissipative term, *J. Differential Equations* 187, 520-540, (2003).
- [7] S. A. Messaoudi, Global existence and nonexistence in a system of Petrovsky, *J. Math. Anal. Appl.* 265 (2) (2002) 296-308.

- [8] E. Pişkin, N. Polat, On the decay of solutions for a nonlinear Petrovsky equation, *Math. Sci. Letters*, 3(1) (2014) 43-47.
- [9] Kutev, N., Kolkovska, N., Dimova, M., Christov, C.I., Theoretical and numerical aspects for global existence and blow up for the solutions to Boussinesq paradigm equation, *AIP Conf. Proc.* 1404, 68—76, (2011).
- [10] N. Kutev, N. Kolkovska, M. Dimova, Global existence of Cauchy problem for Boussinesq paradigm equation, *Comput. Math. Appl.*, 65, 500-511, (2013).
- [11] Taskesen, H., Polat, N., Ertaş, A. On Global Solutions for the Cauchy Problem of a Boussinesq-Type Equation. *Abst. Appl. Anal.* 10 pages, Doi:10.1155/2012/535031, (2012).
- [12] H. Taskesen, N. Polat Existence of global solutions for a multidimensional Boussinesq-type equation with supercritical initial energy, *First International Conference on Analysis and Applied Mathematics:ICAAM*, *AIP Conf. Proc.* 1470, pp:159-162, (2012).
- [13] N. Polat, H. Taskesen On the existence of global solutions for a nonlinear Klein-Gordon equation, *Filomat*, 28(5), 1073-1079, (2014).
- [14] R.A. Adams, J.J.F. Fournier, *Sobolev Spaces*, Academic Press, New York, 2003.
- [15] N. Polat, D. Kaya, H.İ. Tutalar, in: *Dynamical Systems and Applications*, GBS Publishers and Distributers, India 572, (2005).

Dynnikov Koordinatları ve π_1 -Train Track Grafikleri

*¹Saadet Öykü Yurttaş, ² Umut Güngörür

¹ Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye, saadet.yurttas@dicle.edu.tr, 

² Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye, umut_gungorur2106@hotmail.com.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 09.11.2018

Kabul Tarihi: 07.02.2019

Öz

Verilen bir yüzeyde tanımlı çoklu eğrileri koordinatlandırmanın alışılmış bir yolu train track grafiklerini kullanmaktır. Yüzeyin sonlu noktası çıkarılmış D_n diski olması durumunda ise çoklu eğrilerin kümesi ile $\mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ arasında birebir ve örten bir dönüşüm veren Dynnikov koordinat sistemi çoklu eğrileri koordinatlandırmak için alternatif ve etkili bir yol sunar. Bu çalışmada, D_n 'de verilen bir çoklu eğrinin belirli tipten bir train track grafiği olan π_1 -train track grafiği koordinatlarını Dynnikov koordinatlarına bağlayan geçiş formülleri sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Çoklu eğriler, Dynnikov koordinatları, π_1 -train track koordinatları, geometrik kesişim sayısı

Dynnikov Coordinates and π_1 -Train Tracks

*¹S.Öykü Yurttaş, ² Umut Güngörür

¹ Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye, saadet.yurttas@dicle.edu.tr

² Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye, umut_gungorur2106@hotmail.com.tr

Abstract

A well known way to coordinatize multicurves on a given surface is to use train tracks. In the case where the surface is the n -punctured disk D_n an alternative and efficient way to coordinatize multicurves is achieved by the Dynnikov coordinate system which gives an explicit bijection between the set of multicurves on D_n and $\mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$. In this paper we introduce transition formulae between Dynnikov coordinates and the so-called π_1 -train track coordinates of a given multicurve on D_n .

Keywords: Multicurves, Dynnikov coordinates, π_1 -train track coordinates, geometric intersection number

1. GİRİŞ

Verilen bir yüzeyde tanımlı çoklu eğriler-birbirinden ayrı basit kapalı esas eğrilerin homotopi sınıflarının oluşturduğu sistemler (bkz. 2. Bölüm)-düşük boyutlu topoloji ve hesaplamalı topolojide merkezi bir rol oynamaktadır. Böyle sistemler genellikle Dehn-Thurston koordinatları veya train track koordinatları tarafından tanımlanmaktadır [14, 2, 11, 12]. Yüzeyin n -noktası çıkarılmış D_n diski (n adet işaretlenmiş noktalı disk) olması durumunda çoklu eğrileri tanımlamanın alternatif ve oldukça kullanışlı bir yolu çoklu eğrilerin kümesi ile $\mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ ($n \geq 3$) arasında birebir ve örten bir fonksiyon

tanımlayan Dynnikov koordinat sistemini kullanmaktır [5, 6, 13, 3, 4, 10, 17, 18, 19, 20]. Dinamik sistemlerde oldukça geniş bir uygulama alanı olan Dynnikov koordinat sistemi, n -Örgü Grubunda [1] kelime probleminin çözümü [3], pseudo-Anosov tipinden örgülerin topolojik entropi ve diğer dinamiksel özelliklerinin hesaplanması [13, 8, 10, 18, 9] problemlerinde kullanılmıştır. Ayrıca, bir çoklu eğrinin bağlantılı olup olmadığını polinomsal zamanda hesaplayan bir algoritmanın varlığı açık problemi [7] uzun bir aradan sonra D_n durumu için Dynnikov koordinatları verilen bir çoklu eğrinin tam olarak kaç parçadan oluştuğunu kuadratik zamanda hesaplayan bir algoritma tanıtılarak çözülmüştür [19]. Bunun sonucunda D_n de verilen iki keyfi çoklu eğrinin geometrik kesişim sayısı yine Dynnikov koordinatları cinsinden kuadratik zamanda çalışan bir

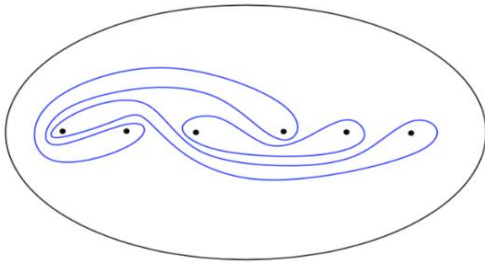
*¹Sorumlu yazar: Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü 21280, Diyarbakır, saadet.yurttas@dicle.edu.tr

algoritma ile hesaplanmıştır [20]. Yüzey homeomorfizmalarının dinamiği [7, 16, 10, 18] ve eğriler ile ilgili kombinatorik problemleri [15, 19, 20] çalışmak için en sık kullanılan koordinat sistemlerinden biri de train track grafikleridir [14, 2, 11, 12]. Bir τ train track grafiği *düğme* adı verilen köşeler ve *dal* adı verilen kenarlardan oluşan, her bir düğmede bir tek teğet vektörü bulunan ve belli geometrik özellikleri sağlayan bir CW-komplekstir. τ üzerinde bir *çapraz ölçüm*, τ ' nun her bir dalına negatif olmayan ve *düğme koşulları* olarak adlandırılan belli lineer denklemleri sağlayan sayılar tayin eden bir fonksiyondur. Bir çapraz ölçüm ile donatılmış train track grafiğine *ölçülü train track grafiği* denir. Böyle grafikler çoklu eğrileri koordinatlandırmanın başka bir yolunu sunar. Daha açık olarak, $\mathcal{W}(\tau)$, τ ile ilişkili çapraz ölçümler uzayını belirtmek üzere, bir \mathcal{L} çoklu eğrisi, $\mathcal{W}(\tau)$ uzayındaki bir çapraz ölçüm tarafından ortaya çıkıyorsa \mathcal{L} , τ tarafından taşınıyor denir ve ilgili ölçüler \mathcal{L}' nin *train track koordinatları* olarak adlandırılır.

Bu makalenin amacı n -noktası çıkarılmış D_n diski üzerinde tanımlı çoklu eğrilerin Dynnikov koordinatları ile belirli tipten bir train track grafiği olan π_1 -train track grafiği koordinatları arasında geçiş formülleri sunmaktır. İkinci bölüm sonuçlarımız için gerekli altyapı materyalini içermektedir. Daha açık olarak, ikinci bölümde D_n ' de tanımlı çoklu eğrilerin kümesi ile $\mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ kümesi arasında birebir ve örten bir fonksiyon tanımlayan Dynnikov koordinat sistemi ve çoklu eğrilerin π_1 -train track koordinatları detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Üçüncü bölümde, makalenin odak noktası olan koordinat sistemleri arasındaki geçiş formülleri açıklayıcı resimler ve örneklerle sunulmuştur. Literatürde bu iki koordinat sistemi daha önce karşılaştırılmamıştır. Bu karşılaştırmanın train track grafikleriyle çözülmesi zor görünen bir çok dinamiksel ve kombinatorik probleme ışık tutması beklenmektedir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

D_n ($n \geq 3$), düzlemde n -noktası çıkarılmış (n adet *işaretlenmiş* noktalı) bir disk olsun. D_n ' de disk, 1 adet *işaretlenmiş* noktalı olan disk veya halka sınırlamayan basit kapalı eğriye *esas eğri* denir. D_n ' de birbiriyle kesilmeyen sonlu sayıda esas eğrinin homotopi sınıflarının bir birleşimi *çoklu eğri* olarak adlandırılır (Şekil 1).

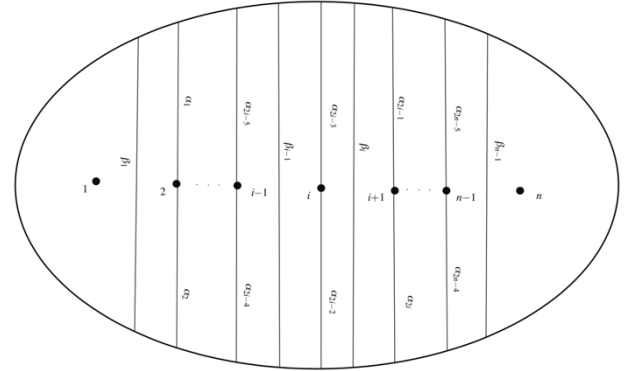


Şekil 1. D_n da bir çoklu eğri

2.1. Dynnikov Koordinat Sistemi

D_n ' de tanımlı çoklu eğrilerin kümesi \mathcal{L}_n ile gösterilsin. D_n ' nin Şekil 2 de gösterildiği gibi standart bir modelini alalım (*işaretlenmiş* noktalar diskin yatay eksenindedir). \mathcal{A}_n, D_n ' de uç noktaları diskin dış sınırı ∂D_n ve diskin *işaretlenmiş* noktaları üzerinde bulunan yayların kümesi olsun. Şekil 2 de gösterilen α_i ($1 \leq i \leq 2n-4$) ve β_i ($1 \leq i \leq n-1$) yaylarını düşünelim. α_{2i-3} ve α_{2i-2} ($1 \leq i \leq n$) yayları i -inci *işaretlenmiş* noktayı diskin sınırına birleştirirken, β_i yayının her iki uç noktası ∂D_n 'de yer alıp, i -inci ve $i+1$ -inci *işaretlenmiş* noktalar arasından geçmektedir.

Bu yaylar, $2n-4$ tanesi üçgensel olmak üzere diski $2n-2$ (kapalı) bölgeye ayırır. Diskin dış sınırı tek bir nokta ile eşleştirildiğinde i -inci *işaretlenmiş* noktanın ($1 \leq i \leq n$) solunda ve sağında yer alan her bir bölge 3 yay tarafından sınırlanıldığından üçgenseldir. i -inci *işaretlenmiş* noktanın solundaki Δ_{2i-3} bölgesi, $\alpha_{2i-3}, \alpha_{2i-2}$ ve β_{i-1} yaylarıyla ve sağındaki Δ_{2i-2} bölgesi, $\alpha_{2i-3}, \alpha_{2i-2}$ ve β_i yaylarıyla sınırlıdır. Diskin en solundaki ve en sağındaki Δ_0 ve Δ_{2n-3} bölgeleri sırasıyla, β_1 ve β_{n-1} ile sınırlıdır. $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisinin α_i ve β_i yaylarını minimum sayıda kesen *minimal* bir temsilcisi her zaman bulunabilir. \mathcal{L} nin *minimal* temsilcisi L ile gösterilsin. α_i ve β_i, L ' nin sırasıyla α_i ve β_i yayları ile olan kesişim sayısına karşılık gelsin. α_i ve β_i sembollerinin, ne zaman yaylara, ne zaman yaylar üzerindeki kesişim sayılarına karşılık geldikleri makale boyunca açıkça belirtilecektir.



Şekil 2. α_i ve β_i yayları

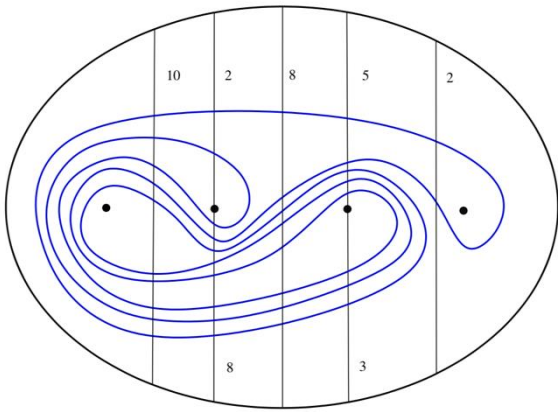
$\delta: \mathcal{L}_n \rightarrow \mathbb{Z}_{\geq 0}^{3n-5}$ üçgen koordinat fonksiyonu,

$$\delta(\mathcal{L}) = (\alpha_1, \dots, \alpha_{2n-4}; \beta_1, \dots, \beta_{n-1}) \quad (1)$$

olarak tanımlanır. Örneğin, Şekil 3 ' de gösterilen \mathcal{L} çoklu eğrisinin üçgen koordinatları

$$\delta(\mathcal{L}) = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4; \beta_1, \beta_2, \beta_3) = (2, 8, 5, 3; 10, 8, 2) \quad (2)$$

olarak verilir.



Şekil 3. $\delta(\mathcal{L}) = (2,8,5,3; 10,8,2)$

Verilen bir eğrinin üçgen koordinatları her üçgensel bölgede üçgen eşitsizliği ve çoklu eğrilerin bazı özelliklerini sağlamalıdır (örneğin, \mathcal{L} basit kapalı eğrilerden oluştuğundan her bir β_i yayımı dolayısıyla her bir $\alpha_{2i-1} \cup \alpha_{2i}$ birleşimini çift sayıda kesmelidir). Bu nedenle $\mathbb{Z}_{\geq 0}^{3n-5}$ kümesinden alınan her vektör bir çoklu eğriye karşılık gelmeyebileceğinden $\delta: \mathcal{L}_n \rightarrow \mathbb{Z}_{\geq 0}^{3n-5}$ fonksiyonu örten değildir. Bununla birlikte üçgen koordinatların belirli bir lineer bileşimi olan ve $1 \leq i \leq n - 2$ olmak üzere

$$a_i = \frac{\alpha_{2i} - \alpha_{2i-1}}{2} \quad \text{ve} \quad b_i = \frac{\beta_i - \beta_{i+1}}{2} \quad (3)$$

$$\rho(\mathcal{L}) = (a, b) = (a_1, \dots, a_{n-2}; b_1, \dots, b_{n-2}) \quad (4)$$

olarak tanımlanan $\rho: \mathcal{L}_n \rightarrow \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ Dynnikov koordinat fonksiyonu birebir ve örtendir [10, 17, 18, 19, 20].

Şekil 3’ de verilen \mathcal{L} çoklu eğrisinin Dynnikov koordinatları $\rho(\mathcal{L}) = (a, b) = (3, -1; 1, 3)$ ’ dir. Yardımcı Teorem 2.1 Dynnikov koordinat fonksiyonunun tersini vermektedir [17]. Makalenin tamamında $x_k^+ = \max(x_k, 0)$ ve $\lceil x \rceil$, x ’ den küçük olmayan en küçük tamsayıyı göstermektedir.

Yardımcı Teorem 2.1. $(a, b) \in \mathbb{Z}^{2n-4} \setminus \{0\}$ vektörü üçgen koordinatları aşağıda verilen bir ve yalnız bir $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisine karşılık gelir.

$$\beta_i = 2 \max_{1 \leq k \leq n-2} [|a_k| + b_k^+ + \sum_{j=1}^{k-1} b_j] - 2 \sum_{j=1}^{i-1} b_j \quad (5)$$

$$\alpha_i = \begin{cases} (-1)^i a_{\lceil i/2 \rceil} + \frac{\beta_{\lceil i/2 \rceil}}{2} : & b_{\lceil i/2 \rceil} \geq 0 \\ (-1)^i a_{\lceil i/2 \rceil} + \frac{\beta_{1+\lceil i/2 \rceil}}{2} : & b_{\lceil i/2 \rceil} \leq 0 \end{cases} \quad (6)$$

2.2. Train Track Koordinatları

Bu bölümde train track grafikleri [2, 11, 12] tanıtılacak, çoklu eğrilerin bu grafiklerle nasıl koordinatlandırıldığı gösterilecektir.

Tanım 2.2. D_n üzerinde τ train track grafiği, düğme adı verilen köşelerden ve dal adı verilen kenarlardan oluşan ve her bir düğmesinde bir ve yalnız bir $T_v(\tau)$ teğet vektörü bulunan D_n ’ e gömülü 1–boyutlu bir CW komplekstir. Ayrıca, $D_n - \tau$ ’ nun her bir bileşeni ya bir işaretlenmiş noktalı bir p-gen ($p \geq 1$) ya da işaretlenmiş nokta içermeyen bir k-gen ($k \geq 3$) olmalıdır (Şekil 4).



Şekil 4. Bir işaretlenmiş noktalı 1-gen ve işaretlenmiş nokta içermeyen bazı çokgenler

Her bir v düğmesinde $T_v(\tau)$ teğet vektörü için bir yön belirleyerek gelendallar ve gidendallar şöyle tanımlanabilir: v düğmesine bitişik bir e dalının yönü $T_v(\tau)$ teğet vektörünün yönüyle aynı ise e ye *gelendal*, aksi takdirde *gidendal* denir.

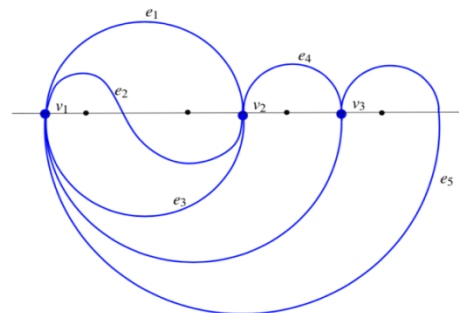
Bu makalede özel bir train track grafiği olan π_1 -train track grafiği [11, 12] kullanılacaktır (Şekil 5). Diğer train track grafik örnekleri için örneğin [2] ye bakılabilir.

Tanım 2.3. (π_1 -Train Track Grafiği)

D_n ’ de x_i ($0 \leq i \leq n$), i -inci işaretlenmiş nokta ile $i + 1$ -inci işaretlenmiş nokta arasındaki aralığı gösterebilir. τ , π_1 -train track grafiği aşağıdaki koşulları sağlar: x_{ij} , Şekil 5’te gösterildiği gibi τ ’ nun uç noktaları x_i ve x_j aralığında olan yaylarını göstermek üzere

- τ ’ nun tüm düğmeleri x -ekseninde ve her bir x_i aralığında τ ’ nun en fazla bir düğmesi vardır (x_i aralığında biri diskin üst yarısından diğeri altından gelen toplamda iki adet yay varsa burada düğme yoktur).

- v_i ve v_j sırasıyla x_i ve x_j aralıklarındaki düğmeler olmak üzere τ nun v_i ve v_j ’ yi birleştiren bir ve yalnız bir dalı vardır.

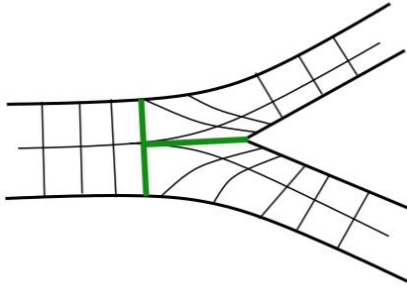


Şekil 5. D_4 te 3 düğmeli, 4 kenarlı, bir π_1 -train track grafiği

Tanım 2.4. τ üzerinde tanımlı μ çapraz ölçümü en az bir e dalı için $\mu(e) \neq 0$ olacak şekilde τ ’ nun her bir dalına $\mu(e) \in \mathbb{R}^+$ sayısı tayin eden ve düğme koşullarını sağlayan bir fonksiyondur. Yani, her bir v düğmesi için

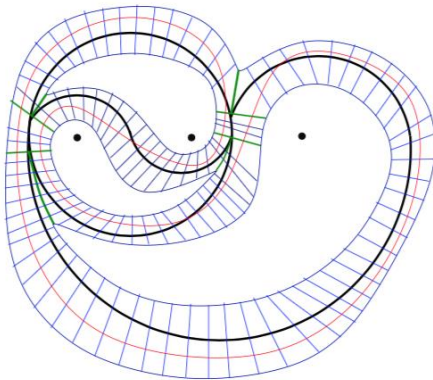
$$\sum_v \text{deki gelendallar } \mu(e) = \sum_v \text{deki gidendallar } \mu(e) \quad (7)$$

dir. μ çapraz ölçümü ile donatılmış bir train track grafiğine ölçülü train track grafiği denir. τ üzerinde tanımlı çapraz ölçümlerin uzayı $\mathcal{W}_{\mathbb{Z}}(\tau)$ ile gösterilir.



Şekil 6. τ ' nun bir lifli komşuluğu. Burada yeşil renkli lif singüler liftir

Tanım 2.5. τ ' nun N komşuluğunun Şekil 6' da olduğu gibi $r: N \rightarrow \tau$ retraksiyonunun lifleri ile donatıldığı lifli komşuluğunu düşünelim. Burada, τ ' nun her bir düğmesi için $r^{-1}(v)$ Şekil 6' da gösterildiği gibi bir singüler liftir. Verilen bir $L \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisinin homotopi sınıfında N deki her bir life çapraz olan bir temsilcisi varsa L , τ tarafından taşınıyor denir ve $L < \tau$ olarak yazılır. τ tarafından taşınan çoklu eğrilerin uzayını $\mathcal{L}(\tau)$ ile göstereceğiz.



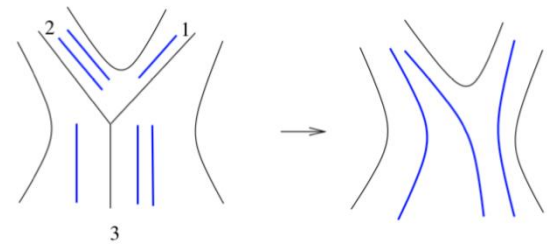
Şekil 7. Kırmızı eğri τ tarafından taşınmaktadır

Uyarı 2.6. Yukarıdaki tanımlar ölçülü train track grafiklerinin \mathcal{L}_n çoklu eğriler uzayı için bir koordinat sistemi verdiğini söyler: Bir çoklu eğrinin τ tarafından taşınabilmesi için gerek ve yeter koşul τ üzerinde tanımlı bir çapraz ölçüden elde edilmesidir (yani τ ' nun her bir düğmesi için düğme koşullarını sağlamasıdır).

Sezgisel olarak, \mathcal{L} ' deki her bir eğri tren raylarından geçen bir tren gibi düşünülebildiğinden train track tarafından taşınmayan bir eğri raylardan çıkan bir trene benzetilebilir. Ayrıca, aşağıda detaylı bir şekilde açıklandığı üzere verilen bir $L \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisinin τ train track koordinatları τ ' nun her bir dalına paralel eğri parçası sayılarından oluşacağından τ nun her bir e dalı için $\mu(e) \in \mathbb{Z}^+$ dir.

2.3. Çoklu Eğrilerin Train Track Koordinatlarından Oluşturulması

τ , D_n ' de e_1, e_2, \dots, e_k dalları ile verilen bir train track grafiği olsun. τ üzerinde $(\mu(e_1), \dots, \mu(e_k)) \in \mathbb{Z}_+^k$ çapraz ölçümü verilsin. τ ' nun N_τ lifli komşuluğunda her bir i için e_i dalına paralel $\mu(e_i)$ ayrıık yay çizelim. μ çapraz ölçüm olduğundan Tanım 2.4 gereği her bir v düğmesinde gelendalların sayısı giden dalların sayısına eşit olduğundan Şekil 8 de gösterildiği gibi gelendallar gidendallar ile ayrıık bir şekilde tek türlü birleştirilerek basit kapalı bir eğri sistemi elde edilir. $D_n - \tau$, 0 – gen, 1 – gen, 2 – gen, bir noktası işaretlenmiş 0 – gen veya halka içermediğinden $(\mu(e_1), \dots, \mu(e_k))$ bir çoklu eğri verir (Şekil 9). Buradan, $\psi_\tau: \mathcal{W}_{\mathbb{Z}}(\tau) \rightarrow \mathcal{L}(\tau)$ fonksiyonuna ulaşılır. Tersine, \mathcal{L} ' nin τ tarafından taşındığını varsayalım. O zaman, \mathcal{L} tarafından τ nun e_1, \dots, e_k dallarına atanan $\mu(e_1), \dots, \mu(e_k)$ tamsayıları \mathcal{L} nin $L \subseteq N_\tau$ temsilcisinin e_i dalı üzerinden (yön gözetmeksizin) geçme sayısı olarak verilir ve bunlar düğme koşullarını sağlar.

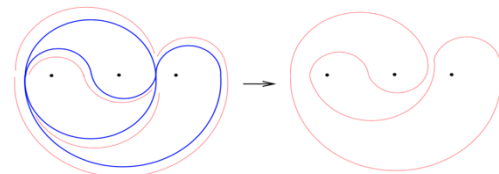


Şekil 8. Her bir düğmede eğri parçaları tek türlü birleştirilir

Buradan, $\psi_\tau^{-1}: \mathcal{L}(\tau) \rightarrow \mathcal{W}_{\mathbb{Z}}(\tau)$ ters fonksiyonu elde edilir. Sonuç olarak, $\psi_\tau: \mathcal{W}_{\mathbb{Z}}(\tau) \rightarrow \mathcal{L}(\tau)$ birebir ve örten bir dönüşümdür.

Uyarı 2.7. τ , D_n ' de e_1, e_2, \dots, e_k dalları ile verilen bir train track grafiği ve $L < \tau$ olsun. L ' nin τ nun dallarına tayin ettiği $(\mu(e_1), \dots, \mu(e_k)) \in \mathbb{Z}_+^k$ çapraz ölçümüne L ' nin (τ ya göre) train track koordinatları denir. Kolaylık açısından, $(\mu(e_1), \dots, \mu(e_k))$ koordinatlarını e_1, e_2, \dots, e_k ile göstereceğiz.

e_1, e_2, \dots, e_k sembollerinin, ne zaman dallara, ne zaman koordinatlara karşılık geldikleri açıkça belirtilecektir.



Şekil 9. Verilen bir eğrinin train track koordinatlarından oluşturulması

3. BULGULAR

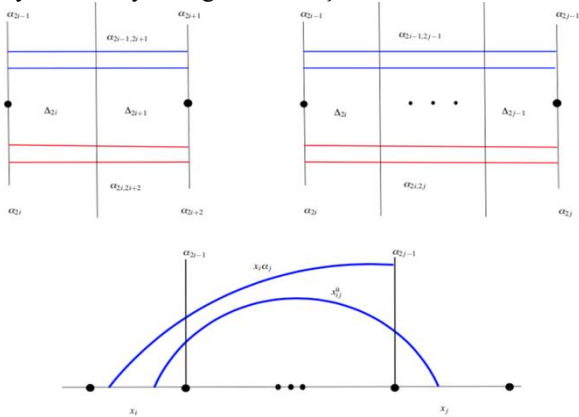
Bu bölümde öncelikle Dynnikov koordinatları verilen bir çoklu eğrinin π_1 -train track koordinatları hesaplanacaktır. Daha sonra literatürde oldukça iyi bilinen Yardımcı Teorem 3.12 [3,4,6,10,13] kullanılarak π_1 -train track

koordinatları verilen bir çoklu eğrinin Dynnikov koordinatları hesaplanacaktır.

3.1. $\Delta = \Delta_{2i} \cup \dots \cup \Delta_{2j-1}$ Bölgesinde Yol Bileşenleri

Tanımlar 3.1. $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ 'nin minimal bir temsilcisi olsun ($0 \leq i < j \leq n-1$). $\alpha_{2i-1,2i+1}$ yol bileşeni (sırasıyla $\alpha_{2i,2i+2}$ yol bileşeni), L 'nin uç noktaları α_{2i-1} ve α_{2i+1} (sırasıyla α_{2i} ve α_{2i+2}) yayları üzerinde olan $\Delta_{2i} \cup \Delta_{2i+1}$ bölgesindeki bağlantılı bileşendir (Şekil 10). Benzer şekilde, $\Delta = \Delta_{2i} \cup \dots \cup \Delta_{2j-1}$ bölgesinde L 'nin aşağıdaki bağlantılı bileşenlerini tanımlayabiliriz (Şekil 10):

- α_{ij} yol bileşeni; uç noktaları α_i ve α_j üzerinde olan ve hiç bir x_k ($1 + \lceil i/2 \rceil \leq k \leq \lceil j/2 \rceil$) aralığını kesmeyen,
- $x_i \alpha_j$ yol bileşeni; uç noktaları x_i aralığı ve α_j yayı üzerinde olan ve hiç bir x_k ($i < k \leq \lceil j/2 \rceil$) aralığını kesmeyen,
- $x_{i,j}^u$ yol bileşeni; uç noktaları x_i ve x_j aralıklarında olan, hiç bir x_k ($i < k \leq j$) aralığını ve $\alpha_{2k}(i \leq k \leq j-1)$ yayını kesmeyen,
- $x_{i,j}^a$ yol bileşeni; uç noktaları x_i ve x_j aralıklarında olan, hiç bir x_k ($i < k \leq j$) aralığını ve $\alpha_{2k-1}(i \leq k \leq j-1)$ yayını kesmeyen bağlantılı bileşenlerdir.



Şekil 10. $\Delta_{2i} \cup \Delta_{2i+1}$ ve $\Delta = \Delta_{2i} \cup \dots \cup \Delta_{2j-1}$ bölgelerindeki yol bileşenleri

Uyarı 3.2. Verilen bir $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisi için Tanım 3.1'de tanımlanan x_{ij} sayılarının \mathcal{L} 'nin taşıdığı π_1 -train track grafikleri hakkında bilgi verdiğine dikkat ediniz. Örneğin, $x_{0,3}^u \neq 0$ özelliğindeki bir \mathcal{L} çoklu eğrisi Şekil 9'da verilen π_1 -train track grafiği tarafından taşınmaz. Üstelik, verilen bir τ π_1 -train track grafiği için $\mathcal{L} < \tau$ ise x_{ij} sayıları Tanım 2.3'de verilen π_1 -train track koordinatlarına ulaşmamızı sağlar.

Ayrıca, train track koordinatlarından x_{ij} yol bileşenlerine ulaşabiliriz: Verilen bir e dalı diskin üst veya alt yarısında kapsıyor ise bir tek x_{ij} yol bileşenine karşılık gelirken e dalı diskin hem üst hem de alt yarısını kesiyorsa birden fazla x_{ij} yol bileşeninin bir birleşimidir (örneğin, Şekil 16'da gösterilen π_1 -train track grafiği için e_3 dalı $x_{1,2}^u$ ve $x_{2,3}^a$

yol bileşenlerinin birleşimidir). Bu durumda, birleşimdeki x_{ij} yol bileşenlerinin sayısı birbirine eşittir ve e dalına karşılık gelen train track koordinatıdır.

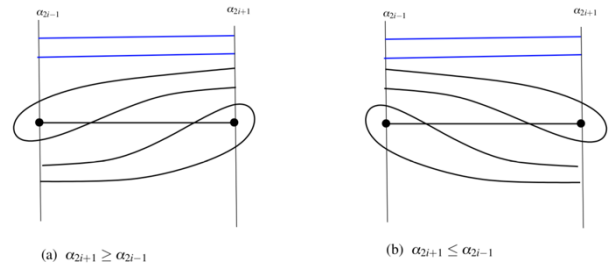
Yardımcı Teorem 3.3. $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ 'nin minimal bir temsilcisi olsun. L 'nin $\Delta_{2i} \cup \Delta_{2i+1}$ bölgesindeki yol bileşenleri

$$\alpha_{i,i+2} = \min(\alpha_i - b_{\lceil i/2 \rceil}^+, \alpha_{i+2} - (-b)_{1+\lceil i/2 \rceil}^+) \quad (8)$$

olarak verilir.

Uyarı 3.4. $i = j$ durumu için formüllerin özel durumuna dikkat ediniz. Yani, $\alpha_{i,i} = \alpha_i$ dir.

İspat. Genelliği kaybetmeden ispatı $\alpha_{2i-1,2i+1}$ için yapacağız. x_i , L 'nin $i+1$ -inci işaretlenmiş nokta ile $i+2$ -inci işaretlenmiş nokta arasındaki aralığı kesme sayısını göstereceğiz.



Şekil 11. $\alpha_{2i-1,2i+1}$ yol bileşenlerinin hesaplanması

• $\alpha_{2i+1} \geq \alpha_{2i-1}$ olsun. Şekil 11(a)'da gösterildiği gibi

$$\begin{aligned} \alpha_{2i+1} &= \alpha_{2i-1} - b_i^+ + x_i - b_i^+ \\ &= \alpha_{2i-1} + x_i - 2b_i^+ \end{aligned} \quad (9)$$

dır. Ayrıca

$$\alpha_{2i+1} = \alpha_{2i-1,2i+1} + x_i - b_i^+ \quad (10)$$

dır. Buradan,

$$\alpha_{2i-1,2i+1} = \alpha_{2i-1} - b_i^+ \quad (11)$$

bulunur.

• $\alpha_{2i+1} \leq \alpha_{2i-1}$ iken Şekil 11(b)'den yararlanarak

$$\alpha_{2i-1,2i+1} = \alpha_{2i+1} - (-b)_{i+1}^+ \quad (12)$$

elde edilir. Sonuç olarak,

$$\alpha_{2i-1,2i+1} = \begin{cases} \alpha_{2i-1} - b_i^+; & \alpha_{2i+1} \geq \alpha_{2i-1} \\ \alpha_{2i+1} - (-b)_{i+1}^+; & \alpha_{2i+1} \leq \alpha_{2i-1} \end{cases} \quad (13)$$

bulunur. Benzer şekilde $\alpha_{2i,2i+2}$ yol bileşeni

$$\alpha_{2i,2i+2} = \begin{cases} \alpha_{2i} - b_i^+ & \alpha_{2i+2} \geq \alpha_{2i} \\ \alpha_{2i+2} - (-b)_{i+1}^+ & \alpha_{2i+2} \leq \alpha_{2i} \end{cases} \quad (14)$$

olarak hesaplanır. $\alpha_{2i+2} \geq \alpha_{2i}$ eşitsizliği

$$\alpha_{2i+2} - (-b)_{i+1}^+ \geq \alpha_{2i} - b_i^+ \quad (15)$$

eşitsizliğine ve $\alpha_{2i+2} \leq \alpha_{2i}$ eşitsizliği

$$\alpha_{2i+2} - (-b)_{i+1}^+ \leq \alpha_{2i} - b_i^+ \quad (16)$$

eşitsizliğine denk olduğundan (Şekil 11)

$$\alpha_{i,i+2} = \min(\alpha_i - b_{\lceil i/2 \rceil}^+, \alpha_{i+2} - (-b)_{1+\lceil i/2 \rceil}^+) \quad (17)$$

elde edilir.

Yardımcı Teorem 3.5. $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ ' nin minimal bir temsilcisi olsun. L ' nin $\Delta = \Delta_{2i} \cup \dots \cup \Delta_{2j-1}$ bölgesindeki yol bileşenleri

$$\alpha_{2i-1,2j-1} = \min_{i \leq k \leq j-1} (\alpha_{2k-1,2k+1}) \quad (18)$$

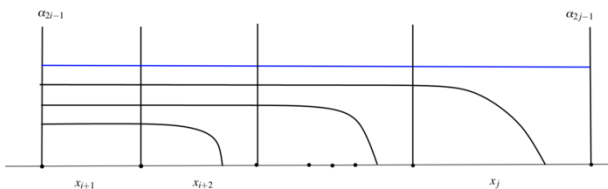
$$\alpha_{2i,2j} = \min_{i \leq k \leq j-1} (\alpha_{2k,2k+2}) \quad (19)$$

dır.

İspat. Genelliği kaybetmeden ispatı $\alpha_{2i-1,2j-1}$ için yapacağız. $\alpha_{2i,2j}$ benzer şekilde hesaplanır. Şekil 12' de görüldüğü gibi $\alpha_{2i-1,2j-1}$ yol bileşeni her bir α_{2k-1} ($i \leq k \leq j$) yayını kesen ancak hiç bir x_k ($i < k \leq j$) aralığını kesmeyen bir yol bileşeni olduğundan böyle bileşenlerin sayısı $\Delta_{2k-1} \cup \Delta_{2k}$ ($i \leq k \leq j-1$) bölgelerindeki $\alpha_{2k-1,2k+1}$ bileşenlerinin minimumuna eşittir. Yani,

$$\alpha_{2i-1,2j-1} = \min_{i \leq k \leq j-1} (\alpha_{2k-1,2k+1}) \quad (20)$$

dır.



Şekil 12. $\alpha_{2i-1,2j-1}$ yol bileşenlerinin hesaplanması

Yardımcı Teorem 3.6 $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ ' nin minimal bir temsilcisi olsun. O zaman,

$$x_i \alpha_{2j-1} = |\alpha_{2i-1,2j-1} - \alpha_{2i-3,2j-1}| \quad (21)$$

$$x_i \alpha_{2j} = |\alpha_{2i,2j} - \alpha_{2i-2,2j}| \quad (22)$$

dır.

Uyarı 3.7 İlk ve son aralıklar için formüllerin özel durumlarına dikkat ediniz:

Yani, $i = 0$ için $x_0 \alpha_{2j-1} = \alpha_{-1,2j-1}, x_0 \alpha_{2j} = \alpha_{-1,2j}$ ve

$i = n$ için $x_n \alpha_{2j-1} = \alpha_{2n-3,2j-1}, x_n \alpha_{2j} = \alpha_{2n-2,2j}$.

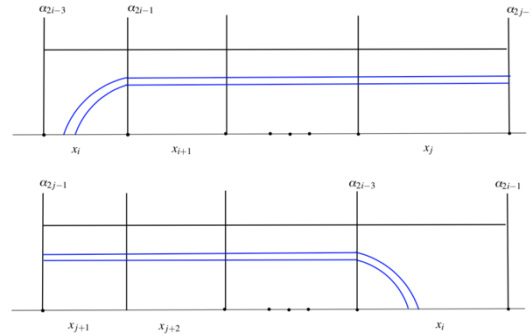
İspat Tanımlar 3.1 gereği ve Şekil 13' den $i \leq j$ iken

$$\alpha_{2i-1,2j-1} = x_i \alpha_{2j-1} + \alpha_{2i-3,2j-1} \quad (23)$$

ve $i > j$ iken

$$\alpha_{2j-1,2i-3} = x_i \alpha_{2j-1} + \alpha_{2j-1,2i-1} \quad (24)$$

olduğundan $x_i \alpha_{2j-1} = |\alpha_{2i-1,2j-1} - \alpha_{2i-3,2j-1}|$ elde edilir. $x_i \alpha_{2j}$ benzer şekilde hesaplanır.



Şekil 13. $x_i \alpha_{2j-1}$ yol bileşenlerinin hesaplanması

Teorem 3.8, $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisinin π_1 -train track koordinatlarını vermektedir.

Teorem 3.8. $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ ' nin minimal bir temsilcisi ve $i < j$ olsun. O zaman, $x_{i,j}^u$ ve $x_{i,j}^a$ aşağıdaki şekilde verilir.

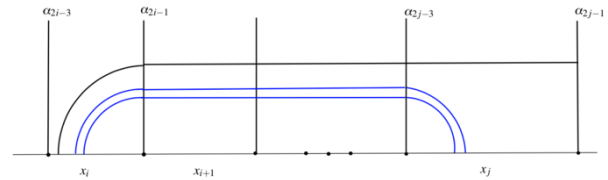
$$x_{i,j}^u = x_i \alpha_{2j-3} - x_i \alpha_{2j-1} \quad (25)$$

$$x_{i,j}^a = x_i \alpha_{2j-2} - x_i \alpha_{2j} \quad (26)$$

İspat. Tanımlar 3.1 gereği ve Şekil 14' ten

$$x_i \alpha_{2j-3} = x_{i,j}^u + x_i \alpha_{2j-1}$$

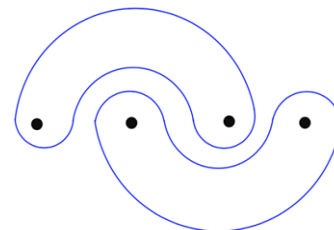
dolayısıyla $x_{i,j}^u$ elde edilir. $x_{i,j}^a$ benzer şekilde hesaplanır.



Şekil 14. x_{ij} yol bileşenlerinin hesaplanması

Uyarı 3.9 Yardımcı Teorem 3.6'da $\alpha_{i,j} = \alpha_{j,i}$ ve Teorem 3.8' de $x_{i,j} = x_{j,i}$ olduğuna dikkat ediniz.

Örnek 3.10 D_4 'te $\rho(\mathcal{L}) = (-1,1; -1,1)$ Dynnikov koordinatları ile verilen bir çoklu eğrinin π_1 -train track koordinatlarını bulalım. Yardımcı Teorem 2.1' den \mathcal{L} ' nin üçgen koordinatları $\delta(\mathcal{L}) = (3,1,1,3; 2,4,2)$ olarak bulunur.



Şekil 15. Dynnikov koordinatları $\rho(\mathcal{L}) = (-1,1; -1,1)$ olan \mathcal{L} çoklu eğrisi

\mathcal{L} 'nin $x_{ij}^{\ddot{u}}$ x_{ij}^a ($0 \leq i, j \leq 4$) π_1 -train track koordinatlarını bulmak için Teorem 3.8' de belirtilen

$$x_{ij}^{\ddot{u}} = x_i \alpha_{2j-3} - x_i \alpha_{2j-1} \quad (27)$$

$$x_{ij}^a = x_i \alpha_{2j-2} - x_i \alpha_{2j} \quad (28)$$

formülleri kullanılır. Burada sadece $x_{1,2}^{\ddot{u}}$ koordinatını hesaplayacağız. Diğer koordinatlar benzer şekilde bulunur.

$$x_{1,2}^{\ddot{u}} = x_1 \alpha_1 - x_1 \alpha_3 \quad (29)$$

olduğundan $x_1 \alpha_1$ ve $x_1 \alpha_3$ sayılarını hesaplamalıyız. Yardımcı Teorem 3.6' dan,

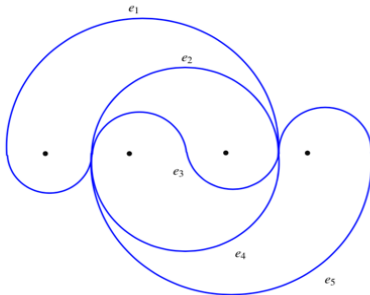
$$x_1 \alpha_1 = \alpha_1 \alpha_1 - \alpha_{-1} \alpha_1 \quad (30)$$

$$x_1 \alpha_3 = \alpha_1 \alpha_3 - \alpha_{-1} \alpha_3 \quad (31)$$

dır. Yardımcı Teorem 3.3 ve Yardımcı Teorem 3.5 gereği $\alpha_{1,1} = \alpha_1 = 3$ ve $\alpha_{-1,1} = \min(\alpha_{-1} - b_0^+, \alpha_1 - (-b)_1^+) = \min(1,3) = 1$ $\alpha_{1,3} = \min(\alpha_1 - b_1^+, \alpha_3 - (-b)_2^+) = \min(3,1) = 1$ $\alpha_{-1,3} = \min(\alpha_{-1,1}, \alpha_{1,3}) = \min(1,1) = 1$ bulunur. Dolayısıyla, $x_1 \alpha_1 = 2$ ve $x_1 \alpha_3 = 0$ olarak hesaplanır. Buradan,

$$x_{1,2}^{\ddot{u}} = x_1 \alpha_1 - x_1 \alpha_3 = 2 \quad (32)$$

elde edilir. Benzer şekilde, $x_{0,3}^{\ddot{u}} = x_{3,4}^{\ddot{u}} = 1$, $x_{0,1}^a = x_{1,4}^a = 1$, $x_{2,3}^a = 2$ ve geri kalan tüm $x_{i,j}$ değerleri sıfır olarak bulunur. Buna göre, \mathcal{L} çoklu eğrisinin taşındığı π_1 -train track grafiklerinden birisi Şekil 16' da gösterilmiştir ve \mathcal{L} ' nin bu train track grafiğine göre koordinatları $(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5) = (1,0,2,0,1)$ dir.

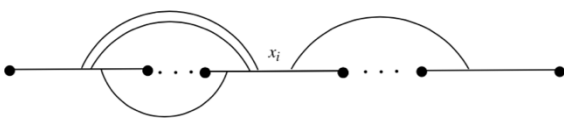


Şekil 16. $(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5) = (1,0,2,0,1)$

Uyarı 3.11 $x_{i,j}$ yol bileşenleri verilen bir $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisinin x_i aralığını kesme sayısını

$$x_i = \sum_{m \neq i} x_{i,m}^{\ddot{u}} + x_{i,m}^a \quad (33)$$

olduğunu gözlemleyiniz.



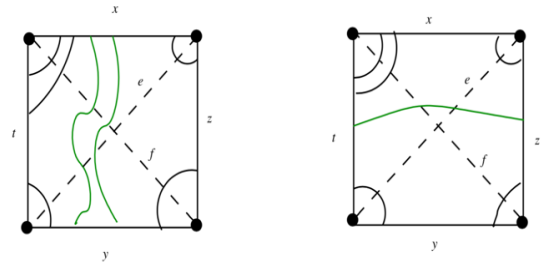
Şekil 17. x_i aralığını kesen yol bileşenleri

π_1 -train track koordinatları verilen bir çoklu eğrinin üçgen dolayısıyla Dynnikov koordinatlarını hesaplamamızı sağlayan Yardımcı Teorem 3.12 için açıklayıcı bir ispat verilecektir.

Yardımcı Teorem 3.12 $L, \mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ ' nin minimal bir temsilcisi olsun. K, D_n 'de tüm köşeleri işaretlenmiş noktalar üzerinde olan ve iç kısmında hiçbir işaretlenmiş nokta bulunmayan bir dörtgen olsun. x, y, z, t, e ve f sembolleri L ' nin K dörtgeninin Şekil 3.12' de gösterilen kenarları ve köşegenleri ile olan kesişim sayılarını gösterebilir. Bu durumda

$$e + f = \max(x + y, z + t) \quad (34)$$

dir.



Şekil 18. K karesinde L nin yol bileşenleri

İspat Ω, K dörtgeni tarafından sınırlanan bölgeyi belirtsin. xy ve zt, Ω 'da L 'nin uç noktaları sırasıyla x ve y ile z ve t kenarları üzerinde bulunan eğri parçaları olsun. $L \cap \Omega$ 'nin bileşenleri ayrıık olduğundan (L basit kapalı eğrilerden oluştuğundan) xy ve zt sayılarından en az biri sıfır olmalıdır. $xy = 0$ olduğunu varsayalım. O zaman, $z + t \geq x + y$ ve

$$\begin{aligned} x &= xz + xt \\ y &= yz + yt \\ z &= xz + yz + zt \\ t &= xt + yt + zt \\ e &= xz + yt + zt \\ f &= xt + yz + zt \end{aligned}$$

dir. Buradan

$$\begin{aligned} e + f &= xz + yz + xt + yt + 2zt \\ &= z + t \end{aligned}$$

bulunur. Benzer şekilde, $zt = 0$ ise $x + y \geq z + t$ ve $e + f = x + y$ bulunur. Bu durumda,

$$e + f = \max(x + y, z + t)$$

dir.

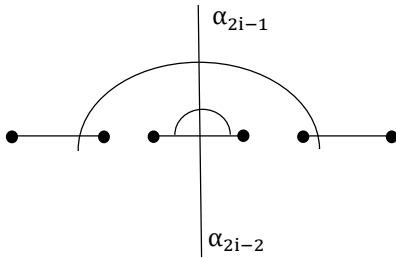
Yardımcı Teorem 3.13 $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ çoklu eğrisinin $x_{i,j}$ yol bileşenleri verilsin. $\mathcal{L} \in \mathcal{L}_n$ 'nin üçgen koordinatları $\delta(\mathcal{L}) = (\alpha, \beta) \in \mathbb{Z}^{3n-5} \setminus \{0\}$

$$\alpha_{2i-1} = \sum_{\substack{0 \leq k \leq i \\ i+1 \leq m \leq n}} x_{k,m}^{\ddot{u}} \quad \text{ve} \quad \alpha_{2i} = \sum_{\substack{0 \leq k \leq i \\ i+1 \leq m \leq n}} x_{k,m}^a \quad (36)$$

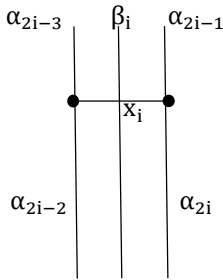
olarak verilir.

İspat α_{2i-1} ve α_{2i} üzerindeki kesişimlerin, uç noktaları $i + 1$ -inci işaretlenmiş noktanın solunda ve sağındaki aralıklar üzerinde bulunan $x_{k,m}$ bileşenlerinden geldiği Şekil 19' dan açıktır. β_i üzerindeki kesişim sayısını hesaplamak için Yardımcı Teorem 3.12' den yararlanacağız. D_n ' in sınırı ∂D_n tek bir O noktası ile eşleştirildiğinde i ve $i + 1$ -inci işaretlenmiş noktalar ile O noktasının köşeler, $\alpha_{2i-2}, \alpha_{2i-1}, \alpha_{2i-3}$ ve α_{2i} yaylarının kenarlar, β_i yayı ile x_i aralığının köşegenler olduğu "dejenere" bir dörtgen elde edilir (Şekil 20). O zaman Yardımcı Teorem 3.12' den

$$\beta_i = \max(\alpha_{2i-1} + \alpha_{2i-2}, \alpha_{2i-3} + \alpha_{2i}) - x_i$$
 bulunur.



Şekil 19. α_{2i-1} ve α_{2i} yayları üzerindeki kesişimler



Şekil 20. β_i ve x_i nin köşegenler olduğu dörtgen

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Yukarıdaki formüllerden Yardımcı Teorem 2.1 yardımıyla Dynnikov koordinatlarının elde edilebileceğine dikkat ediniz. Makalede verilen π_1 -train track grafiği koordinatlarını Dynnikov koordinatlarına bağlayan geçiş formüllerinin, cinsi 1 den büyük bir yüzeyde tanımlı iki çoklu eğrinin geometrik kesişim sayısını polinomsal zamanda hesaplayan bir algoritma bulma açık problemine ışık tutması beklenmektedir.

Hesaplamalı topolojide çoklu eğriler ile ilgili önemli bir yere sahip olan bu problem için literatürde belli algoritmalar verilmiş olsa da [20] global koordinatları (çoklu eğrileri tek türlü belirleyen koordinatlar) kullanan bir algoritma cinsi 1 den büyük yüzeyler için henüz bulunamamıştır.

TEŞEKKÜR


Çalışma hakkındaki detaylı değerlendirmeleri ve yapıcı yorumları için hakemlere teşekkür ederiz.


KAYNAKÇA

- [1] Artin. E, "Theory of braids", Ann. of Math., vol 48, no 2, pp. 101–126, 1947.
- [2] Bestvina. M and Handel. M, "Train-tracks for surface homeomorphisms", Topology, vol 34, no 1, pp. 109–140, 1995.
- [3] Dehornoy. P, "Efficient solutions to the braid isotopy problem", Discrete Appl. Math., vol 156, no 16, pp. 3091–3112, 2008.
- [4] Dehornoy. P, Dynnikov, I, Rolfsen, D and Wiest, "Ordering braids", Mathematical Surveys and Monographs, American Mathematical Society, Providence, RI, 2008.
- [5] Dynnikov. I, "On a Yang-Baxter mapping and the Dehornoy ordering" Uspekhi Mat. Nauk, vol 57, no 3, pp. 151–152, 2002.
- [6] Dynnikov. I. and Wiest. B, "On the complexity of braids", J. Eur. Math. Soc. (JEMS), vol 9, no 4, pp. 801–840, 2007.
- [7] Fathi. A, Laudenbach. F and Poenaru. V, "Travaux de Thurston sur les surfaces", Astérisque. Société Mathématique de France, Paris, Séminaire Orsay, 1979.
- [8] Finn. M.D and Thiffeault. J.L. "Topological entropy of braids on the torus", SIAM J. Appl. Dyn. Syst., vol 6, no 1, pp. 79–98. 2007.
- [9] Gover. P, Ross, S.D. Stremler and M.A. Kumar. P, "Topological chaos, braiding and bifurcation of almost cyclic sets", Chaos, vol 22 no 4, pp. 15-16, 2012.
- [10] Hall. T and Yurttaş. S.Ö, "On the topological entropy of families of braids", Topology Appl., vol 156, no 8, pp. 1554–1564, 2009.
- [11] Hamidi Tehrani. Hessam and Chen. Zong-He, "Surface diffeomorphisms via train-tracks", Topology Appl., vol 73, no 2, pp. 141–167, 1996.
- [12] Menzel C. Parker and Menzel. Christof, "Pseudo-Anosov diffeomorphisms of the twice punctured torus", Recent Advances in Group Theory and Low-Dimensional Topology, vol 27, pp. 141–154, 2003.
- [13] Moussafir, J, "On computing the entropy of braids", Funct. Anal. Other Math., vol 1, no 1, pp. 37- 46, 2006.
- [14] Penner R. C and Harer. J. L, Combinatorics of train tracks, Princeton, NJ: Princeton University Press, 1992.
- [16] Thurston. W, "On the geometry and dynamics of diffeomorphisms of surfaces", Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.), vol 19, no 2, pp. 417–431, 1988.
- [17] Yurttaş. S.Ö, "Geometric intersection of curves on punctured disks". Journal of the Mathematical Society of Japan, vol 65, no 4, pp. 1554–1564, 2013.
- [18] Yurttaş. S.Ö, "Dynnikov and train track transition matrices of pseudo-Anosov braids", Discrete Contin. Dyn. Syst., vol 36, no 1, pp. 541–570, 2016.
- [19] Yurttaş. S.Ö. and Hall. T, "Counting components of an integral lamination", Manuscripta Math., vol 153, no 1, pp. 263–278, 2017.
- [20] Yurttaş S.Ö. and Hall, T, "Intersections of multicurves from Dynnikov coordinates", Bull. Aust. Math. Soc. vol 98, no 1, pp. 149–158, 2018.

Farklı Püskürtmeli Kurutucu Proses Parametreleri ve Çözelti Konsantrasyonunda ZnO Nanopartiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

*¹Şeyma Duman, ²Burak Özkal

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bursa, seyma.duman@btu.edu.tr 

²Istanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul,
ozkal@itu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 28.04.2018

Kabul Tarihi: 30.10.2018

Öz

Bu çalışmada ZnO nanopartiküllerinin morfoloji ve partikül boyutu üzerine farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin ve konsantrasyonun etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında çinko asetat çözeltilerinden hareketle ZnO nanopartiküller sentezlenmiş, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesinde püskürtmeli kurutma ve termal bozunma prosesleri ardışık olarak uygulanmıştır. X-ışını kırınım analizi, tek fazlı ZnO altıgen yapısını göstermiştir. Konsantrasyonun artırılması sayesinde sentezlenen tozların yüzey alanı değerleri azalırken gerçek yoğunluk değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin değiştirilmesi ile partikül boyut ve yoğunluk değerleri değişmiştir. SEM görüntülerine göre; püskürtülerek kurutulmuş tozların küresel morfolojilerinin termal bozunma prosesi ile çubuk/çubuksu morfoloji sergilediği gözlenmiştir. ZnO nanopartiküllerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin, püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin ve konsantrasyonun değiştirilmesiyle farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, çözelti konsantrasyonu, püskürtmeli kurutma, termal bozunma

Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles under Different Spray Dryer Processing Parameters and Solution Concentrations

*¹Şeyma Duman, ²Burak Özkal

¹Bursa Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Bursa.
seyma.duman@btu.edu.tr

²Istanbul Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, İstanbul.
ozkal@itu.edu.tr

Abstract

In this study, it has been aimed to investigate the effect of different concentrations and spray dryer process parameters on morphology and particle size of ZnO nanoparticles. In the scope of the study ZnO nanoparticles were synthesized from zinc acetate solutions and the structural and morphological characterizations were carried out. Successive spray drying and thermal decomposition processes were performed in order to synthesize of ZnO nanoparticles. The X-ray diffraction analysis revealed single-phase ZnO hexagonal structure. It has been determined that the densities increased while the specific surface area values decreased with increasing of concentration. By the changing of spray dryer process parameters, particle size and density have altered. According to SEM micrographs, it has been observed that spherical morphologies of spray dried powders exhibit rod/rod-like morphology with the thermal decomposition process. In the evaluation of results, it has been ascertained that the structural and morphological properties of ZnO nanoparticles varied by concentration and by changing the spray dryer process parameters.

Keywords: ZnO, solution concentrations, spray drying, thermal decomposition

1. GİRİŞ

Geniş bir band aralığına (3.37 eV) ve oda sıcaklığında uyarılmış halde geniş bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olan çinko oksit (ZnO); optoelektronik cihazlar, güneş pilleri, sensörler, varistörler gibi çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle umut verici malzeme olmuştur [1, 2]. ZnO nanopartiküller diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, düşük maliyetli oldukları, yüksek sıcaklıkta çalışabildikleri ve bünyelerinde toksik bulundurmadıkları için istisnai özellikler sunmaktadırlar. Bu nedenle, nanokristalin boyuttaki ZnO partiküllerin sentezlenmesine yönelik çalışmalara ilgi artmaktadır [3, 4]. Farklı morfolojilerde ZnO nanoyapıların elde edilmesinde çeşitli sentezleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerden bazıları sol-jel [5], ultrasonik sprey piroliz [6], hidrotermal [7] ve termal bozunma [8] yöntemleridir. Liang ve diğ. tarafından yapılan çalışmada [9] bir mikrodalgaya yardımcı hidrotermal yöntem ile değişik morfolojilerde ZnO sentezlenmiştir. Çalışmalarda sulu çözeltilerdeki çinko iyonların konsantrasyonu değiştirilerek farklı mikroyapıların sentezlendiği belirtilmiştir [9, 10]. Uygulaması kolay ve maliyeti düşük olan termal bozunma prosesi ile nanopartiküllerin homojen dağılımında sorunlar yaşanabilmektedir. Bu dezavantajı gidermek ve çözelti içinde metal iyon hareketlerini dengeli dağıtarak homojen dağılımlı partiküller elde etmek amacıyla bu proses öncesinde püskürtmeli kurutma prosesi uygulanmıştır [11]. Püskürtmeli kurutma, akışkan malzemeyi sıcak hava ortamından bir atomizör aracılığıyla püskürterek düzgün küresel şekilli ve homojen boyutlu kuru toza dönüştüren bir prosesdir [10,12,13]. Bu proses, katkılı çinko asetat kompozit tozların büyük ölçekli üretimi için çevre dostu ve yüksek verimli olduğundan tercih edilmektedir [11,14]. Ancak püskürtmeli kurutma ve termal bozunma ardışık prosesler ZnO nanopartiküllerin sentezinde kullanılan yeni bir yöntemdir. Bu yüzden henüz literatürde yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu yöntemi kullanarak daha önce yaptığımız çalışmada [14] Ag ve B katkılı ZnO nanopartiküller sentezlenmiş olup, yapısal ve optik özelliklere katkının etkisi incelenmiştir.

Püskürtmeli kurutulmuş partiküllerin kalitesi proses parametrelerinden ve çözelti konsantrasyonundan etkilenmekte ve partikül boyut, morfoloji ve görünür yoğunluk gibi özelliklerini değiştirmektedir [15,16]. Lin ve Gentry [17] yaptıkları çalışmada sıcaklık, çözünürlük ve kurutma debisi parametrelerinin damlacıklardan oluşan partikülün yoğunluğunu ve morfolojisini etkilediğini ifade etmişlerdir. Walton ve Mumford [13] yaptıkları çalışmada proses parametrelerinin püskürtülerek kurutulan partiküllerin üzerindeki etkisini incelemiş olup, kurutma hava giriş sıcaklığının kurutulan partiküllerin boyutları ve morfolojileri üzerinde etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada, püskürtmeli kurutma ve termal bozunma ardışık prosesleri ile ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir. Nihai toz özelliklerin karakterizasyonu sırasında farklı püskürtmeli kurutucu

proses parametrelerinin ve konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır.

2. MALZEME ve YÖNTEM

2.1. ZnO Nanopartiküllerin Sentezi

Sentez aşamasında çinko asetat dihidrat tozu ($Zn(Ac)_2$; Alfa Aesar™) ve çözücü olarak destile su kullanılmıştır. Çalışma kapsamında farklı çözelti konsantrasyonlarında ve püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde ZnO nanopartikülleri püskürtmeli kurutma (PK) ve termal bozunma (TB) prosesleri ile sentezlenmiştir. 1 M konsantrasyonda hazırlanan $Zn(Ac)_2$ çözeltisi püskürtmeli kurutucu proses parametrelerini belirlemek için kurutma hava giriş sıcaklığı (KHGS), çözelti besleme debisi (ÇBD) ve kurutma hava debisi (KHD) belli bir çalışma aralığında uygulanmıştır. Tablo 1’de, farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin deneysel kodları ve bu kodlara ait deneysel parametreler tanımlanmıştır.

Tablo 1. Püskürtmeli kurutucu proses parametreleri ve deneysel kodlar.

Püskürtmeli Kurutucu Proses Parametreleri			PK Sonrası Kodlar	TB Sonrası Kodlar
KHGS °C	ÇBD mL/dk.	KHD l/sa.		
140	3	800.1	PK-1	TB-1
180	3	800.1	PK-2	TB-2
220	3	800.1	PK-3	TB-3
220	3	400.1	PK-4	TB-4
220	9	800.1	PK-5	TB-5
220	15	800.1	PK-6	TB-6

ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesinde konsantrasyonun etkisini incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda ise, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M ve 1 M olarak dört farklı çözelti konsantrasyonlarında $Zn(Ac)_2$ çözeltileri hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesinin saf su içerisinde tamamen çözünmesi ve homojen karışımın sağlanması için her bir çözelti manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 30 dk. karıştırılmıştır. Püskürtmeli kurutucu proses parametreleri olan KHGS, ÇBD ve KHD sırasıyla 220 °C, 3 mL/dk. ve 800 l/sa. olarak belirlenmiş ve farklı çözelti konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler bu parametrelerde püskürtülerek kurutulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin püskürtmeli kurutma ve termal bozunma prosesleri sonrası kullanılan deneysel kodları Tablo 2’de verilmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında püskürtmeli kurutucudan elde edilen tozlar silindirik alümina potalara konulmuştur. Bu tozlar termal bozunma ve indirgenme reaksiyonları için oksit fırınına yerleştirilmiştir. ZnO nanopartiküllerin

sentezlenmesi amacıyla ardışık proses olarak termal bozunma uygulanmıştır. Termal bozunma reaksiyonu 300 °C sıcaklıkta ve 2 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hava atmosferi ve 12 sa. bekleme süresinde çalışılmıştır.

Tablo 2. ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesinde kullanılan çözelti içerikleri ve deneysel kodlar.

Çözelti İçeriği	PK Sonrası Kodlar	TB Sonrası Kodlar
1 M ZnAc ₂	PK-3	TB-3
0.5 M ZnAc ₂	PK-7	TB-7
0.2 M ZnAc ₂	PK-8	TB-8
0.1 M ZnAc ₂	PK-9	TB-9

2.2. ZnO Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

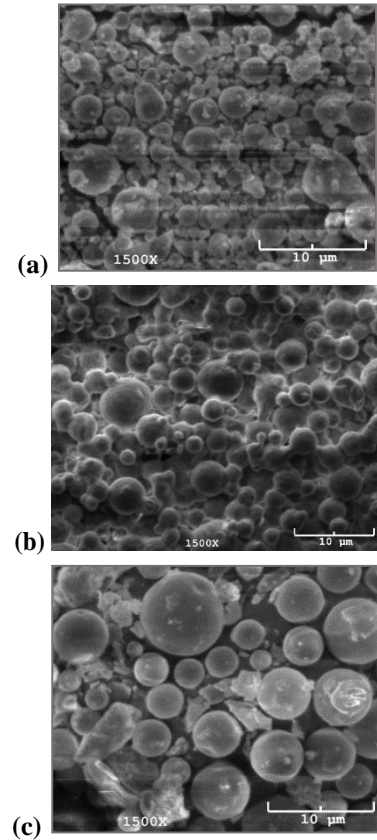
Deneysel çalışmalarda elde edilen ZnO nanopartiküllerin karakterizasyonu kapsamında; faz ve kristal yapı analizi X-ışınları difraktometresiyle (Bruker™ AXS D8 Advance) ve mikroyapısal karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskopuyla (Quanta™ FEG 250) incelenmiştir. Püskürtülerek kurutulmuş toz numunelerin kaba nem oranı Precisa™ nem tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin partikül boyut ölçümleri, Microtrac™ Nano-flex partikül boyut dağılım cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spesifik yüzey alanları ise, Quantachrome™ Autosorb-1 MP cihazı ile Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak ölçülmüştür.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametreleri kullanarak hazırlanan 1 M Zn(Ac)₂ çözeltilerinin morfolojik karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. PK-1, PK-2 ve PK-3 tozlarının SEM fotoğrafları Şekil 1'de verilmiştir. SEM fotoğrafları (Şekil 1a) incelendiğinde, 140 °C'lik kurutma giriş sıcaklığında elde edilen partiküllerin daha düzensiz ve homojen olmayan küresel morfolojilere sahip olduğu görülmektedir. 220 °C kurutma hava giriş sıcaklığında (Şekil 1c) ise elde edilen partiküller daha düzgün küresel morfoloji sergilemekte ve partikül büyüklüğünün arttığı gözlenmektedir.

Kurutma hava giriş sıcaklığının 140 °C'den 220 °C'ye yükseltilmesi ile kurutma hava çıkış sıcaklığının 80 °C'den 115 °C'ye artmıştır. Bu sonuca göre, kurutma hava giriş sıcaklığının çıkış sıcaklığını belirlemede önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Tablo 3'te farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde elde edilen tozların nem oranları ve görünür yoğunluk değerleri verilmiştir. Tablo 3'e göre, yüksek sıcaklıklarda püskürtülerek kurutulmuş tozların nem oranı azalmakta ve kurutma hava giriş sıcaklığının artması ile görünür yoğunluğu da azalmaktadır. Ayrıca püskürtmeli kurutucudan

geçirilmiş tozların SEM fotoğrafları (Şekil 1) incelendiğinde ise, kurutma hava giriş sıcaklığının artırılmasının partikül boyutunu artırdığı görülmüştür. Diğer proses parametresi olan çözelti besleme debisi püskürtülerek kurutulmuş tozların partikül boyut ve morfolojisini etkilemektedir. Diğer püskürtmeli kurutucu proses parametreleri sabit tutulup çözelti besleme debisi artırıldığında, kurutma odasına daha büyük damlacıklar püskürtülmekte ve elde edilen tozların nem oranı artmaktadır. Tablo 3 incelenerek çözelti besleme debisi arttıkça elde edilen tozların daha yüksek görünür yoğunluğa sahip olduğu tespit edilmiştir. Çözelti besleme debisinin artırılması ile nem oranının ve görünür yoğunluğunun arttığı daha önce bildirilmisti [18, 19].



Şekil 1. Püskürtmeli kurutulmuş tozların SEM fotoğrafları: (a) PK-1, (b) PK-2 ve (c) PK-3.

Kurutma hava debisinin püskürtülerek kurutulmuş tozların üzerindeki etkisi incelendiğinde, diğer kurutma proses parametreleri sabit iken kurutma hava debisinin artması nem oranı ve görünür yoğunluk değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar Özdemir'in 2009 yılında yaptığı çalışmadaki bulgularla benzerlik göstermektedir. Özdemir'in çalışması sonucunda olduğu gibi kurutma havası sıcaklığı ve kurutma havası debisinin artması ile artan kuruma hızının çözelti besleme debisi ile ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır [20].

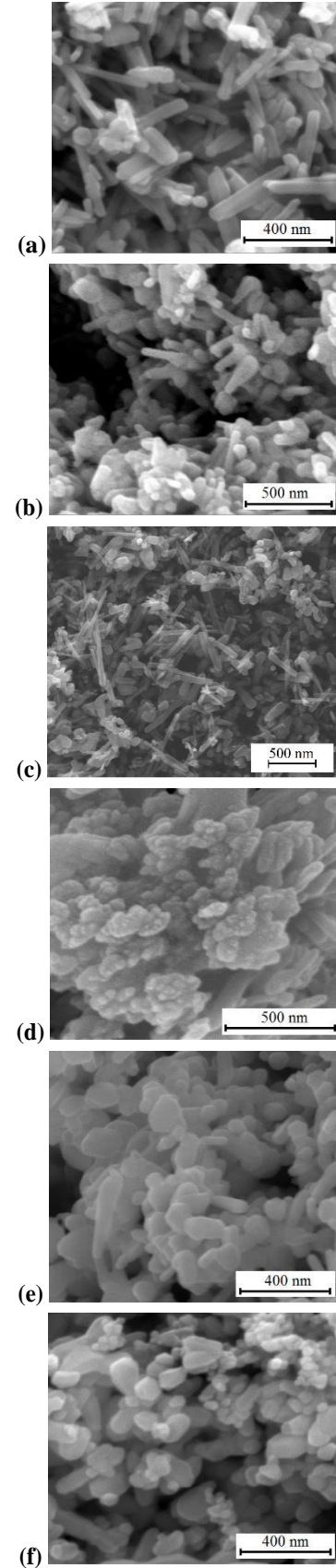
Literatürde çinko asetatın termal bozunması ile ilgili yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde [20,21] termal bozunma proses parametreleri 300 °C sıcaklık, 2 °C/dk. ısıtma hızı ve

12 saat bekleme süresi olarak belirlenmiştir. Lin ve Li [20] ve Chen ve diğ. [21] çalışmalarında, asetatların termal bozunmasında buharlaşmanın hızlı olması nedeniyle partiküllerde kararlı çekirdeklenmenin gerçekleşmediği belirtilmiştir. Çözelti içinde metal iyon hareketlerini dengeli dağıtarak homojen dağılımlı partiküller sentezlemek için bu proses öncesinde püskürtmeli kurutma prosesine tabi tutulmuştur.

Tablo 3. Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde elde edilen tozların nem oranları ve görünür yoğunluk değerleri.

	PK Proses Parametreleri	Nem Oranı (%)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)
Kurutma Hava Giriş Sıcaklığı	140	42	0.096
	180	23	0.067
	220	16	0.025
Çözelti Besleme Debisi	3	18.71	0.021
	9	28.92	0.047
	15	32.14	0.074
Kurutma Hava Debisi	400	23.04	0.053
	800	18.71	0.021

Daha önceki çalışmamızda [14] püskürtmeli kurutulmuş çinko asetat granüllerinin termal bozunma süreci sırasında ZnO'ye dönüşüm üzerine bağlayıcı ve katkısının etkilerini araştırmış ve TB-3 numunesine ait karakterizasyon çalışmalarına detaylı bir şekilde yer verilmiştir. Bu çalışma ile püskürtmeli kurutucu proses parametreleri değiştirilerek hazırlanan tozlara termal bozunma süreci uygulanmış ve sentezlenen ZnO nanopartiküller incelenmiştir. Termal bozunma süreci sonrası sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM fotoğrafları Şekil 2'de verilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde, küresel morfoloji sergileyen püskürtmeli kurutulmuş tozların termal bozunma süreci ile nanoboyut aralığında ve çubuksu/çubuk yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Kuruma hava giriş sıcaklığı sentezlenen ZnO nano partiküllerin morfolojilerini değiştirmiştir. Giriş sıcaklığının artması çubuk yapının uzunluklarının kısalmasına ve çaplarının genişlemesine neden olmuştur (Şekil 2). Şekil 2'e göre, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin morfolojileri üzerine çözelti besleme debisinin (TB-3, TB-5 ve TB-6) ve kurutma hava debisinin (TB-3 ve TB-4) etkili olduğu gözlenmektedir. Kurutma hava debisinin yüksek olması sentezlenen nanopartiküllerin çubuksu yapı oluştururken kurutma hava debisinin azalması ise bu yapının bozulmasına ve karmaşık bir morfolojiye dönüşmesine neden olmaktadır (Şekil 2d). Şekil 2b'de düşük kurutma hava debisinde püskürtülerek kurutulan tozların homojen bir morfoloji sergilemediğini göstermektedir. Bunun sebebi; nemin buharlaşarak damlacık yüzeyinden uzaklaşmasını sağlayamamasıdır.



Şekil 2. Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM fotoğrafları: (a) TB-1, (b) TB-2, (c) TB-3, (d) TB-4, (e) TB-5 ve (f) TB-6.

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM analizinde hesaplanan uzunluk/çap (L/D) oranı Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4'e göre, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin L/D oranında kurutma hava giriş sıcaklığının etkisiyle azalma meydana gelmiş olup SEM fotoğraflarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin L/D oranında çözelti besleme debisinin etkisiyle artış meydana geldiği belirlenmiştir.

Tablo 4. Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin partikül boyut sonuçları.

Numune Kodu	Partikül Boyut – uzunluk (L) (nm)	Partikül Boyut – çap (D) (nm)	L/D Oranı
TB-1	324.6	75.9	4.3
TB-2	298.2	80.3	3.7
TB-3	204.9	82.1	2.5
TB-4	218.6	81.9	2.7
TB-5	189.8	49.4	3.8
TB-6	192.3	43.6	4.4
TB-1	324.6	75.9	4.3
TB-2	298.2	80.3	3.7

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin yoğunluk sonuçları Tablo 5'de verilmiştir.

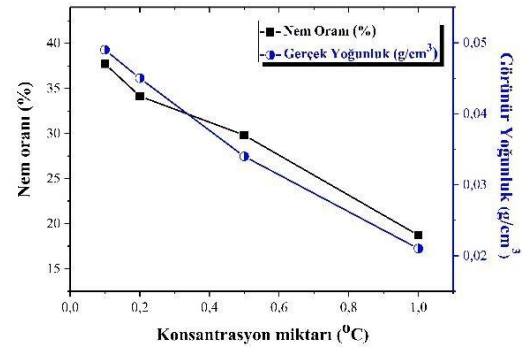
Tablo 5. Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin yoğunluk sonuçları.

Numune Kodu	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)
TB-1	0.90±0.05	5.22±0.008
TB-2	0.75±0.04	5.36±0.010
TB-3	0.32±0.06	5.48±0.013
TB-4	0.39±0.03	5.39±0.006
TB-5	0.66±0.04	5.39±0.008
TB-6	0.80±0.06	5.27±0.011

ZnO'nin teorik yoğunluğu 5.61g/cm³'tür. Daha önceki makalemizde [14], TB-3 nanopartiküllerin gerçek yoğunluk değeri 5.48 g/cm³ olarak ölçülmüş olup teorik yoğunluğa en yakın numune olduğu tespit edilmiştir. Wojnarowicz ve diğ.

[22] tarafından yapılan çalışmada, yüzey kusurlarından, Zn(OH)₂ hidroksitlerin varlığından ve stokiometrik olmayan bileşimden dolayı nano yoğunluk ve ZnO'nun teorik yoğunluğunda farklılık oluşabilmektedir.

Püskürtmeli kurutucu proses parametreleri değerlendirildiğinde; kurutma hava giriş sıcaklığının, çözelti besleme ve kurutma hava debilerinin optimum değerleri sırasıyla 220 °C, 3 mL/dk. ve 800 l/s olarak belirlenmiştir [14]. Bu çalışma ile püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin elde edilen tozların üzerine oldukça etkili olduğu anlaşılmış olup sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir [13,14,18,19].



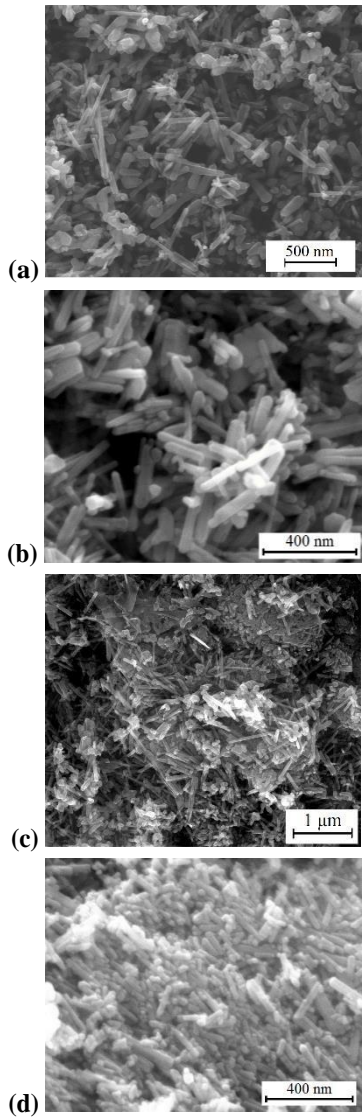
Şekil 3. Farklı çözelti konsantrasyonlarındaki çözeltilerin püskürtülerek kurutulması ile hazırlanan tozların nem oranları ve görünür yoğunlukları.

Farklı Zn(Ac)₂ konsantrasyonlarında ZnO nanopartiküllerin SEM fotoğrafları Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 4'de görüldüğü gibi, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin morfolojileri konsantrasyon miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. 300 °C'de uygulanan termal bozunma prosesi ile püskürtülerek kurutulmuş küresel şekilli granüllerin nanoboyutlu çubuksu morfolojiye dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 4). TB-3, TB-7, TB-8 ve TB-9 numuneler çubuk yapılar sergilemiştir.

Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin partikül boyutları, uzunluk/çap (L/D) oranları ve yüzey alanları Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6 incelendiğinde, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin L/D oranlarında konsantrasyon miktarının artmasıyla azalma meydana geldiği ve en yüksek konsantrasyondaki TB-3 nanopartiküllerin en az L/D oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon miktarının artması ile partikül boyutu büyürken eş zamanlı olarak yüzey alanı değerlerinin azalması bu bulguyu desteklemektedir.

Şekil 5'de farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde ve konsantrasyonlarda püskürtülerek kurutulmuş tozların termal bozunması ile sentezlenen ZnO nanopartiküllerin XRD paternleri gösterilmiştir. Şekil 5a'da görüldüğü gibi, çinko asetat tozun XRD pikleri JCPDS 14-0902 numaralı referans karta göre Zn(Ac)₂ ile uyduğu belirlenmiştir. Şekil 6a'ya göre; 13,4°'de (002) karakteristik

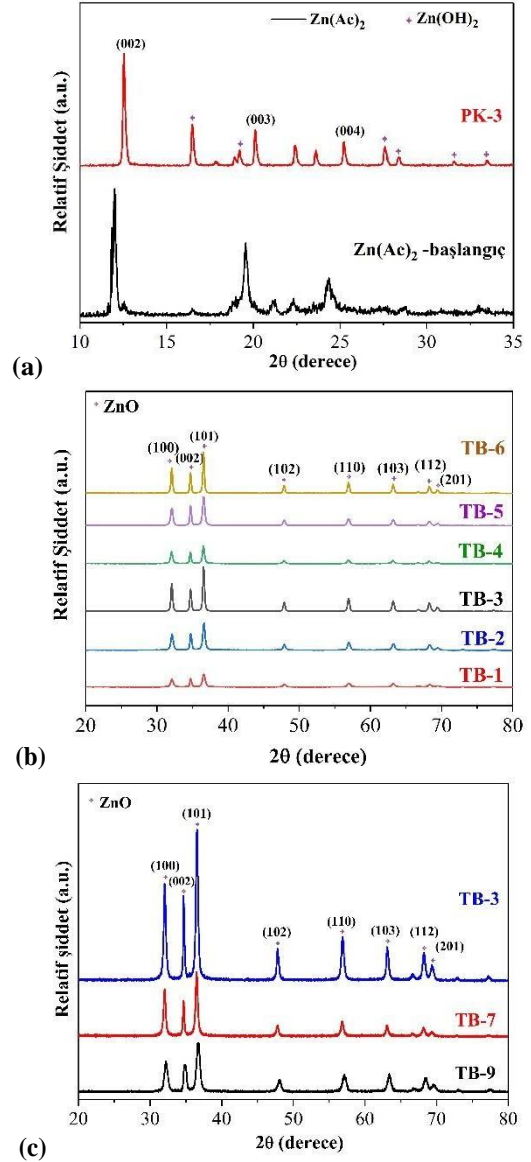
piki gösteren $Zn(Ac)_2$, (003) ve (004) düzlemlerine ait 19.6° ve 24.3° 'de yer alan pikler de saptanmıştır.



Şekil 4. Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküller: (a) TB-3, (b) TB-7, (c) TB-8 ve (d) TB-9.

Tablo 6. Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin partikül boyut ve yüzey alanı sonuçları.

Numune	Ortalama Partikül Boyut (nm)	Partikül Boyut – uzunluk (L) (nm)	Partikül Boyut – çap (D) (nm)	L/D Oranı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
TB-3	306	204.9	82.1	2.5	18.50
TB-7	245.3	267.3	58.9	5.5	24.88
TB-8	210.2	288.2	72.7	4.0	25.47
TB-9	183.6	210.6	28.2	7.5	30.65



Şekil 5. XRD sonuçları: (a) başlangıç tozları ve püskürtmeli kurutma sonrası tozlar, (b) farklı püskürtmeli kurutma proses parametrelerinde sentezlenen ZnO nanopartiküller ve (c) farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküller.

Püskürtülerek kurutulmuş tozların XRD paternleri incelendiğinde; 220°C 'de bozunmanın başlaması ile $Zn(OH)_2$ hidroksitlerin oluştuğu ancak hala $Zn(Ac)_2$ fazına rastlandığı görülmektedir. Ortorombik yapıdaki $Zn(OH)_2$ (JCPDS kart no. 89-0138), püskürtülerek kurutulmuş tozların diğer bir karakteristik pikidir. Qu ve Jia [23]'ün XRD çalışmaları ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Şekil 5b'de, Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden geçirilen tozların termal bozunması sonrası XRD paternleri incelenmiş ve ZnO'nin hekzagonal sıkı paket yapıya sahip faz dönüşümünün gerçekleştiği saptanmıştır. Şekil 5c'de farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen nanopartiküllerin tüm difraksiyon piklerinin hekzagonal sıkı paket ZnO kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. ZnO nanopartiküllerin $2\theta = 31.8^\circ, 34.5^\circ$ ve 36.3° 'de yer alan

pikler hegzagonal yapıdaki JCPDS 70-8070 numaralı referans karta göre ZnO ile uyumlu olup, (100), (002) ve (101) düzlemlerine aittir [24]. ZnO dışında yabancı fazların varlığına rastlanmamıştır. Konsantrasyonun artması ile pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.

Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin yoğunluk sonuçları Tablo 7’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi çözelti konsantrasyon miktarının azaltılmasıyla görünür yoğunluk değerlerinde artış tespit edilmiştir. Gerçek yoğunluk değerleri ise, çözelti konsantrasyonu artırıldığında artmakta ve teorik yoğunluğa yaklaşmaktadır [14].

Tablo 7. Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin yoğunluk sonuçları.

Numuneler	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)
TB-3	0.32±0.06	5.48±0.013
TB-7	0.41±0.06	5.37±0.009
TB-8	0.82±0.04	5.26±0.010
TB-9	0.90±0.05	5.12±0.008

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde ve konsantrasyonlarda hazırlanan çinko asetat çözeltilerinden hareketle ZnO nanopartiküllerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutma ve termal bozunma ardışık prosesler ile farklı morfolojilere ve boyutlara sahip ZnO tozları üretmenin mümkün olduğu görülmüştür. Püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin sentezlenen ZnO nanopartiküllerin morfolojilerini etkilediği tespit edilmiştir. Konsantrasyonun artırılmasıyla daha az nemli ve daha düşük görünür yoğunluğa sahip püskürtülmüş tozlar elde edilmiştir. XRD verileri, ZnO'nun başlangıcının Zn(Ac)₂ olduğunu ve püskürtmeli kurutma prosesi sonrası elde edilen tozlarda bozunmanın başlaması ile Zn(OH)₂'in oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca ardışık proses olan termal bozunma ile ZnO'ye dönüşümünün tamamlandığı ve sentezlenen ZnO nanopartiküllerin saf wurtzit yapıda olduğu tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutucu proses parametrelerindeki değişiklik ve konsantrasyondaki artış, partikül boyutunu, morfolojisini ve yoğunluğunu etkilemiş ve değiştirmiştir. Püskürtülerek kurutulmuş tozların küresel morfolojisi termal bozunma prosesi ile çubuk ve çubuksu morfolojiye dönüşmüştür. Yüzey alanı değerlerinin konsantrasyon miktarı ayarlanarak kontrol edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İTÜ Araştırma Fonu BAP 36459 No'lu araştırma projesi kaynakları ile desteklenmiştir. Çalışmaya değerli

katkılarından dolayı Yük. Müh. Merve KÜÇÜK'e ve Araş. Gör. Didem OVALI'ya teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA



- [1].S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, "Recent advances in processing of ZnO", J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom. vol. 22, pp. 932-948, (2004).
- [2].A. Arslan, E. Hur, S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, "Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization", Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 128, pp. 716-723, (2014).
- [3].Y. Caglar, K. Gorgun, S. Aksoy, "Effect of deposition parameters on the structural properties of ZnO nanopowders prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis", Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 138, pp. 617-622, (2015).
- [4].P. Rai, H. M. Song, Y. S. Kim, M. K. Song, P. R. Oh, J. M. Yoon, Y. T. Yu, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application", Mater. Lett., vol. 68, pp. 90-93, (2012).
- [5].M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, K. Sopian, "Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique", Chemosphere, vol. 91, pp. 1604-1611, (2013).
- [6].K. B. Dermenci, B. Genc, B. Ebin, T. Olmez-Hanci, S. Gürmen, "Photocatalytic studies of Ag/ZnO nanocomposite particles produced via ultrasonic spray pyrolysis method", J. Alloys. Compd., vol. 586, pp. 267-273, (2014).
- [7].Z. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, J. Wei, J. Zhan, X. Jing, H. Liu, Z. Xu, H. Cheng, X. Wang, Z. Zheng, "Growth of high transmittance vertical aligned ZnO nanorod arrays with polyvinyl alcohol by hydrothermal method", Mater. Lett., vol. 63, pp. 130-132, (2009).
- [8].S. Music, A. Saric, S. Popovic, "Formation of nanosize ZnO particles by thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate", Ceram. Inter., vol. 36, pp. 1117-1123, (2010).
- [9].S. Liang, L. Zhu, G. Gai, Y. Yao, J. Huang, X. Ji, X. Zhou, D. Zhang, P. Zhang, "Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property", Ultrason. Sonochem., vol. 21, pp. 1335-1342, (2014).
- [10]. Duman Şeyma, "Püskürtmeli kurutma ve termal bozunma prosesleri ile ZnO esaslı partiküllerin ve kompozit yapıların sentezlenmesi ve karakterizasyonu" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2016).
- [11]. J. H. Lim, H. Bang, K. S. Lee, K. Amine, Y. K. Sun, "Electrochemical characterization of Li₂MnO₃-Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂-LiNiO₂ cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries", J. Power Sources, vol. 189, pp. 571-575, (2009).
- [12]. D. J. Kim ve J. Y. Jung, "Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 27, pp. 3177-3182, (2007).

- [13]. D. Walton ve C. Mumford, "The morphology of spray-dried particles – the effect of process variables upon the morphology of spray-dried particles", *Trans. Inst. Chem. Eng. Part A*, vol. 77, pp. 442–460, (1999).
- [14]. Ş. Duman ve B. Özkal, "Effect of dopant and binder on the formation of ZnO powders during thermal decomposition of spray dried zinc acetate based granules", *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 18, no. 7-8, pp. 705 – 711, (2016).
- [15]. K. Masters, *Spray Drying Handbook*, 5th ed., Longman Scientific & Technical, England, (1991).
- [16]. A. S. Mujumdar Principles, Classification, and Selection of Dryers, in *Handbook of Industrial Drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere, (2006).
- [17]. J. C. Lin ve J. W. Gentry, "Spray drying drop morphology: experimental study", *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 15–32, (2003).
- [18]. Özdemir Ercan, "Püskürtmeli kurutucuda disodyum oktaborat tetrahidrat üretimi ve modelleme çalışmaları" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2009).
- [19]. L. Gallo, J. M. Llabot, D. Allemandi, V. Bucala, J. Pina, "Influence of spray-drying operating conditions on Rhamnus purshiana (Cáscara sagrada) extract powder physical properties", *Powder Technology*, vol. 208, pp. 205–214, (2011).
- [20]. C. C. Lin ve Y. Y. Li, "Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no 1, pp. 334–337, (2009).
- [21]. J. Chen, R. Zhao, H. Jiang, Y. Li, G. Bao, "Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide hydrate powders of different particle size and sample mass", *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, vol. 8, pp. 149-153, (1998).
- [22]. J. Wojnarowicz, R. Mukhovskiy, E. Pietrzykowska, S. Kusnieruk, J. Mizeracki, W. Lojkowski, "Microwave solvothermal synthesis and characterization of manganese-doped ZnO nanoparticles", *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 721–732, (2016).
- [23]. X. R. Qu ve D. C. Jia, "Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors", *J. Cryst. Growth.*, vol. 311, pp. 1223–1228, (2009).
- [24]. V. Manthina ve A. G. Agrios, "Single-pot ZnO nanostructure synthesis by chemical bath deposition and their applications", *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 7, pp. 1-11, (2016).

Investigation of Biogas Energy Derivation from Anaerobic Digestion of Different Local Food Wastes in Nigeria

*¹ Aniekan E. Ikpe , ²Desmond I. Imonitie , ³Akanu-Ibiam E. Ndon

^{1,2}Department of Mechanical Engineering, University of Benin, P.M.B. 1154, Nigeria

¹ikpeaniekan@gmail.com, ; ²imonitiedesmond@gmail.com 

³Department of Civil Engineering, Akwa Ibom State University, Ikot Akpaden, Akwa Ibom State, Nigeria, 

Research Paper

Arrival Date: 05.07.2018

Accepted Date: 28.03.2019

Abstract

This study was carried out to determine the derivative energy (biogas) from different food waste substrates. A fixed mass (5kg) of different food substrates and distilled water (5kg) were anaerobically digested in the ratio of 1:1, and their derivable energy were measured respectively for raw and purified biogas. Food substrates used for the process includes Beans, Rice, Yam, Fufu, Ripe Plantain, Garri, Corn, Unripe Plantain, Sweet Potatoes, Ripe Banana, Pineapple and Water Melon, but Garri yielded the highest raw biogas of 140g and highest purified biogas of 110g. This was followed by Fufu and Yam which yielded raw biogas of 120g and purified biogas of 90g. Among the aforementioned substrates digested, Sweet potatoes had the lowest raw biogas yield of 70g with the lowest purified biogas yield of 50g. It was observed that pH of feedstocks before digestion varied between 6.8 and 7.2, whereas, pH of the same feedstocks after digestion varied between 7.4 and 7.7, indicating that the by-product can be useful as a valuable product for compost manure after biogas recovery. Hence, this study has shown that biogas can be produced from different food waste, but some food waste has a higher biogas energy potential than other food waste.

Keywords: Biogas, Energy, Anaerobic digestion, Food substrates, Distilled water.

1. Introduction

Solid Waste generation is one of the most significant environmental challenges bedeviling Nigerian cities and the wellbeing of its inhabitants. Solid wastes are unwanted materials arising from human, animal or plant activities disposed as waste because it has no consumer value to municipal authorities [1]. Ifeanyi [2] reported that certain human activities such as open dumping of biodegradable waste materials can result Green House Gas (GHG) emissions which are the principal cause of climate change. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2001, defined climatic change in the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) as a change in climate that can alter the composition of the global atmosphere as a result of human activities. Although solid waste may be an asset when properly managed, the rate at which solid waste is generated in Nigeria is increasing tremendously in recent times as a result of population growth, consumption rate, industrialisation, socioeconomic development etc. [3].

Nigeria is the 6th most populous country in the world with estimated population of about 178 million [4], and since rapid human population growth is a key factor influencing the rate of waste generation, Nigeria is not an exception. For

example, Adewumi [5] reported that over 0.58kg of solid waste is generated per person per day in Nigeria. Going by this figure, the total amount of waste generated daily in Nigeria can be estimated at about 103,240,000 Kg/day (103,240 tonnes/day). In addition, Ogwueleka [6] reported that more than 25 million tonnes of solid waste is generated annually in Nigeria, with average rate of generation ranging from 0.44 kg/cap/day in rural areas to 0.66 kg/cap/d in urban areas.

Considering the rate of solid waste generation and its effects on Nigerian cities, it is important to pay attention to Sustainable Development Goals (SDGs) and align its framework with the country's development plans, as this can go a long way in alleviating poverty, providing sustainable energy, securing our planet for present and future generation etc [7]. Energy is generally important for the growth and development of any society and should not be wasted because it can provide the essential benefits required for the wellbeing of any given economy [8]. The growth and development of Nigeria's economy is currently dependent on fossil based fuel such as natural gas and crude oil. Although Nigeria exist as the 8th largest oil exporter in the world, with natural gas reserves accounted for about 5.2 trillion cubic metres, making it the world's 7th largest reserve of natural gas and the largest in Africa, demand for energy in Nigeria

*¹Corresponding author: Department of Mechanical Engineering, University of Benin, Benin City, Nigeria, P.M.B. 1154. ikpeaniekan@gmail.com, Tel: +2349024773812

continues to increase rapidly (even with declining prices of oil and gas) due to insufficient energy for household consumption and to offset the ongoing reforms (generation, transmission and distribution of electricity) in the power sector of Nigeria [9, 10].

According to Akinlo [11], Electricity generation, transmission and distribution account for less than 1% of Nigeria’s Gross Domestic Products (GDP). World Bank [12], reported that about 40% of Nigerian populace benefit from grid electricity supply, which is generally not reliable and often result in power outages.

However, tackling the challenges posed by energy crisis in Nigeria would have to be a combine effort where Nigerian inhabitants begin to think and embrace technologies developed towards sustainable energy sources through which it can partner with the government or private energy sectors. One way of acquiring sustainable energy for the country Nigeria is looking inward at energy generated from organic waste materials (biogas) which is largely available in Nigeria. Organic materials such as food waste, animal excreter and generally decomposable materials are known for their energy potentials in terms of biogas which as a result of the breakdown of organic materials can be obtained. Ukpabi et al. [13] concluded from their investigation into biogas production using Cow Dung and Food Waste that biogas can be used as a fuel, for cooking and the solid digested substrates can be used as organic compost. Nallamothu et al. [14] studied the purification and storage process of biogas, a study that led to the conclusion that purification of biogas can greatly improve the calorific value

of the gas. Faisal et al. [15] simulated the anaerobic digestion of food waste and indicated that biogas produced from food waste can be used for electric generation, heating homes or as vehicular fuel.

The derivable energy potential from different food waste was evaluated in this study.

2. MATERIALS AND METHODS

The experimental setup comprised a bio-digester equipped with control valves at the inlet and outlet, biogas gas extraction hose and pressure gauge (5 bar). The experimental setup also consisted of biogas scrubbing units interconnected with plastic hoses in which gases produced as a result of substrate decomposition passes through prior to entering the gas storage vessel. Figure 1 represents a test scheme showing all the necessary steps for biogas production. In some anaerobic digestion process where the gas pressure inside the bio-digester is not high enough to flow into storage vessels, automatic or manually operated compressors are can be employed to evacuate the gas into storage vessels. As shown in Figure 2, the first scrubbing chamber contained distilled (H₂O) to absorb Carbon dioxide (CO₂) which is the primary impurity present in biogas, whereas, the second scrubbing chamber contained Type B silica gel which is a moisture absorbent material that was used in absorbing moisture content present in the biogas. Deflated motorcycle tube of known mass (496g) was mounted right after the silica gel scrubber chamber to serve as storage vessel for the biogas produced which in the process of entering the tire tube caused it to inflate.

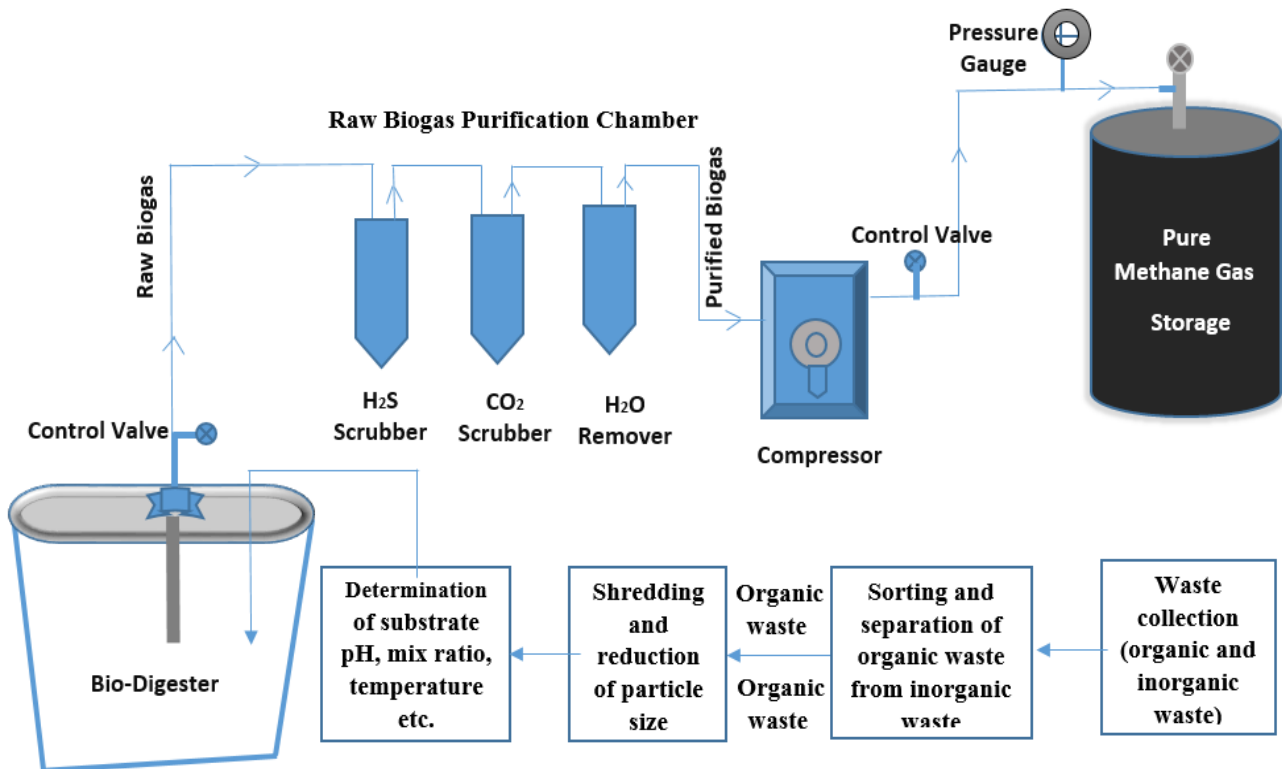


Figure 1. A Test Scheme showing the necessary Steps for Biogas Production



Figure 2. Experimental Setup for Anaerobic Digestion of Food Waste

2.1. Experimental Procedure

Experimental procedure for biogas production from different food waste substrates is highlighted as follows;

- i. 5kg of water was added to 5kg of cooked individual food substrate.
- ii. The water and food substrate were thoroughly mixed together until the mixture became slurry.
- iii. pH of the food waste substrates were tested before and after digestion using digital handheld pH meter.
- iv. The water and food mixture was poured into the bio-digester through the inlet and after which, the digester inlet valve was closed.
- v. The initial gauge pressure was recorded at 0.0 bar.
- vi. After digestion, the raw and purified biogas collected in the motorcycle tube was measured using weighing balance.
- vii. After digestion, the raw and purified biogas collected in the motorcycle tube was also analyzed using Optima 7 Biogas analyser.
- viii. The same procedure were repeated for individual food substrate feed to the digester.

2.2. Biogas Analyser (Optima 7 Biogas)

Optima 7 biogas is an electrochemical cell device capable of deriving electrical energy from chemical reactions. In this case the cell reacts with the percentage composition of the gas to be analysed. This in turn produces an electrical signal

proportional to the concentration, where the analyser then translates this signal in to a physical concentration value. The main components are an infrared source (lamp), a sample chamber or light tube, a wavelength sample chamber and gas concentration is measured electro-optically by its absorption of a specific wavelength in the infrared (IR). The IR light is directed through the sample chamber towards the detector. The detector has an optical filter in front of it that eliminates all light except the wavelength that the selected gas molecules can absorb. Ideally other gas molecules do not absorb light at this wavelength, and do not affect the amount of light reaching the detector to compensate for interfering components. Optima 7 Biogas analyser also comprises a Teflon filter for protection against dirt and soiling, with robust stainless steel connectors (gas ports) through which one end of a hose was connected while the other end was connected to the motorcycle tube which was used to store the biogas produced from different food substrates as shown on the experimental setup in Figure 2. Different gas composition present in the biogas exhibited cross sensitivity in the infrared spectrum, and that enabled the percentage composition of the biogas to be measured. Technical specifications of Optima 7 Biogas analyser and pH meter (pH-2011) are presented in Table 1. As shown in Table 2, the raw and purified biogas composition produced from 5kg of cooked beans and 5kg of water in a mix ratio of 1:1 is shown in Figure 3.



Figure 3. Biogas Composition Measurement Handheld Device showing Raw and Purified Biogas Composition

Table 1. Technical specifications of the biogas analyser and pH meter

Pen Type pH Meter (pH-2011)		Optima 7 Biogas	
Range	0.00-14.00 pH	Temperature	5°C-45°C
Resolution	0.01 pH	Battery	Lithium-ion Battery 6-8 Hours
Accuracy	±0.1 pH	Weight	750 g with 7 Sensors
Battery	4x1.5 V (AG-13)	Dimension	110mmx225mmx52mm
Temperature Compensation	0°C – 50°C	CO ₂ Accuracy	±0.3%
Dimension	151mmx33mmx20mm	CH ₄ Accuracy	±0.3%
Weight	53 g	H ₂ S Accuracy	±5 ppm
Acidity	1-6	Gas Flow Velocity	1-40 m/s
Alkalinity	8-14	Power specification	90-240 Vac/50-60 for battery charging with USB port
Neutrality	7	Biogas Sampling Line	3x2 mm Viton with 5 m length and stainless steel gas inlet port

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained from the experimental procedure used for the anaerobic digestion process of different food substrate in this study is presented in this section. Also, the results obtained from each experimental procedure is tabulated in Table 2 which shows the variation in terms of biogas potential from each food waste subjected to anaerobic

digestion process from the experimental setup shown in Figure 2. The graphs in Figure 4 and 5 are presented to show the relationship between the biogas quantity and the pH values which biogas was recovered from the experimental set-up. Each point on the graph can be traced with respect to the values presented in Table 2.

Table 2. Results of Biogas Production from Different Food Waste Substrates

Raw Biogas				Purified Biogas				pH-Reading	
HRT (Days)	Biogas Yield (g)	Pressure (Bar)	Biogas Composition (%)	HRT (Days)	Biogas Yield (g)	Pressure (Bar)	Biogas Composition (%)	pH Before Digestion	pH After Digestion
Substrate - Beans									
14	20	0.13	54% CH ₄ , 37% CO ₂ , 1.6% N ₂ , 6% H ₂ , 0.5% H ₂ O.	14	10	0.13	96.2% CH ₄ , 0.8% CO ₂ , 0.2% N ₂ , 0.1% H ₂ O	7.1	7.6
15	50	0.16		16	40	0.17			
16	30	0.14		17	20	0.12			
18	10	0.17		18	10	0.14			
Sum	110		99.1		80		97.3		
Substrate - Fufu									
21	20	0.12	54% CH ₄ , 37% CO ₂ , 1.8% N ₂ , 6% H ₂ , 0.6% H ₂ O.	21	20	0.13	97.5% CH ₄ , 0.6% CO ₂ , 0.3% N ₂ , 0.1% H ₂ .	6.9	7.5
22	30	0.14		22	10	0.12			
25	50	0.17		25	40	0.16			
26	20	0.13		26	20	0.13			
Sum	120		99.4		90		98.5		
Substrate - Yam									
12	30	0.14	56% CH ₄ , 39% CO ₂ , 1.5% N ₂ , 2% H ₂ , 0.8% H ₂ O.	12	20	0.13	97.2% CH ₄ , 0.6% CO ₂ , 0.3% N ₂ , 0.1% H ₂ .	7.1	7.5
14	50	0.17		13	40	0.15			
16	10	0.12		15	10	0.12			
17	30	0.14		17	20	0.13			
Sum	120		99.3		90		98.2		
Substrate - Ripe Plantain									
14	10	0.12	59% CH ₄ , 35% CO ₂ , 1.6% N ₂ , 3% H ₂ , 0.6% H ₂ O.	14	10	0.12	97.4% CH ₄ , 0.5% CO ₂ , 0.2% N ₂ , 0.2% H ₂ .	7.1	7.5
15	30	0.14		15	20	0.13			
16	50	0.17		16	40	0.16			
17	20	0.13		17	10	0.11			
Sum	110		99.2		80		98.3		
Substrate - Garri									
12	20	0.13	58% CH ₄ , 36% CO ₂ , 2.1% N ₂ , 2.6% H ₂ , 0.9% H ₂ O.	11	20	0.12	98.1% CH ₄ , 0.3% CO ₂ , 0.2% N ₂ , 0.1% H ₂ .	7.1	7.7
14	40	0.15		13	50	0.15			
15	30	0.14		14	10	0.13			
16	50	0.16		17	30	0.12			
Sum	140		99.6		110		98.7		
Substrate - Corn									
13	10	0.12	55% CH ₄ , 40% CO ₂ , 1.6% N ₂ , 2.1% H ₂ , 1% H ₂ O.	13	10	0.12	96.8% CH ₄ , 0.9% CO ₂ , 0.3% N ₂ , 0.2% H ₂ , 0.1% H ₂ O	7.2	7.6
14	40	0.15		14	30	0.14			
16	40	0.15		16	30	0.14			
17	20	0.13		17	10	0.12			
Sum	110		99.7		80		98.3		
Substrate – Unripe Plantain									
13	20	0.13	57% CH ₄ , 39% CO ₂ , 1.2% N ₂ , 1.7% H ₂ , 0.8% H ₂ O.	12	10	0.12	96.2% CH ₄ , 0.8% CO ₂ , 0.5% N ₂ , 0.6% H ₂ .	6.9	7.4
14	30	0.14		14	20	0.13			
16	10	0.12		15	10	0.12			
18	40	0.16		17	30	0.14			
Sum	100		99.7		70		98.1		
Substrate – Sweet Potatoes									
17	10	0.12	52% CH ₄ , 42% CO ₂ , 1.7% N ₂ ,	16	10	0.12	94.5% CH ₄ , 0.6% CO ₂ ,	7.1	7.5
18	20	0.13		17	30	0.14			
19	30	0.14		18	10	0.12			

20	10	0.12	1.8% H ₂ , 1.2% H ₂ O.	19	0	0	0.8% N ₂ , 0.9% H ₂ .		
Sum	70		98.7		50		96.8		
Substrate – Rice									
11	20	0.13	54% CH ₄ ,	11	10	0.12	96.1% CH ₄ ,	7.0	7.4
13	40	0.15	40.3% CO ₂ ,	13	30	0.14	0.8% CO ₂ ,		
14	30	0.14	1.7% N ₂ , 2%	14	20	0.13	0.7% N ₂ ,		
15	10	0.12	H ₂ , 1.2% H ₂ O.	15	10	0.12	0.6% H ₂ .		
Sum	100		99.2		70		98.2		
Substrate – Ripe Banana									
15	10	0.12	55.2% CH ₄ ,	16	10	0.12	96.3% CH ₄ ,	7.1	7.5
16	20	0.13	39.6% CO ₂ ,	17	30	0.14	0.5% CO ₂ ,		
18	40	0.16	1.4% N ₂ ,	19	20	0.13	0.4% N ₂ ,		
20	20	0.13	1.5% H ₂ , 1.2% H ₂ O.	21	10	0.12	0.7% H ₂ .		
Sum	90		98.9		60		97.9		
Substrate – Pineapple									
14	20	0.13	52.3% CH ₄ ,	14	10	0.12	96.1% CH ₄ ,	6.8	7.6
15	40	0.15	42.1% CO ₂ ,	15	20	0.13	0.6% CO ₂ ,		
16	10	0.12	1.7% N ₂ ,	17	10	0.12	0.7% N ₂ ,		
17	10	0.12	1.6% H ₂ , 1.4% H ₂ O.	18	10	0.12	0.6% H ₂ , 0.1% H ₂ O.		
Sum	80		99.1		50		98.1		
Substrate – Water Melon									
10	20	0.13	50.8% CH ₄ ,	10	10	0.12	95.4% CH ₄ ,	7.0	7.4
12	30	0.14	42.5% CO ₂ ,	12	20	0.13	0.7% CO ₂ ,		
13	20	0.13	1.4% N ₂ ,	13	10	0.12	0.6% N ₂ ,		
14	10	0.12	1.7% H ₂ , 2.4% H ₂ O.	14	10	0.12	0.8% H ₂ , 0.1% H ₂ O.		
Sum	80		98.8		50		97.6		

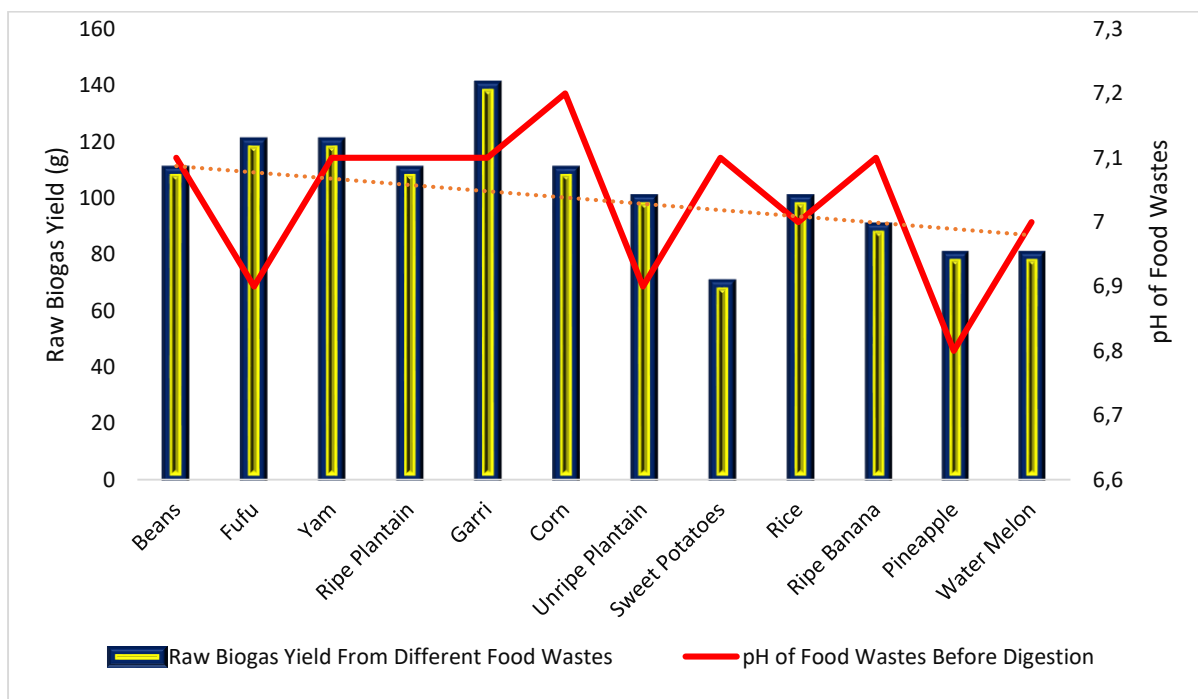


Figure 4. Raw Biogas from Different Food Substrates

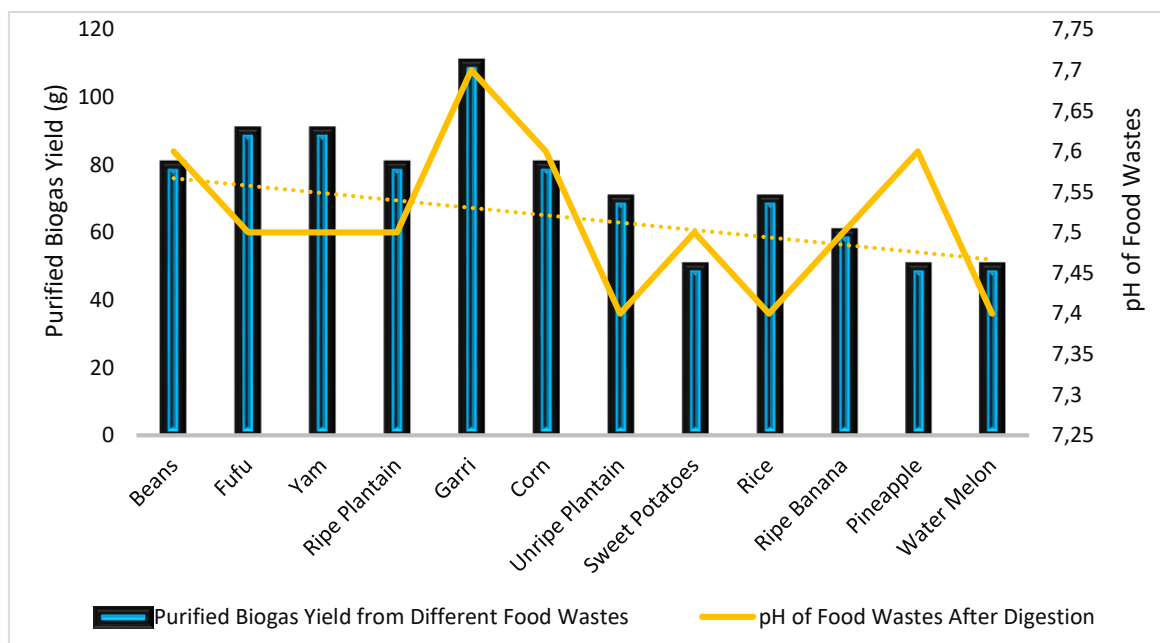


Figure 5. Purified Biogas from Different Food Substrates

Hydraulic Retention Time (HRT) in Table 2 represents the duration in days from when each food waste was charged into the bio-digester to the period when biogas production starts and ends. Table 2 represents biogas yield from 5kg of 12 different food substrates including Beans, Rice, Yam, Fufu, Ripe Plantain, Garri, Corn, Unripe Plantain, Sweet Potatoes, Ripe Banana, Pineapple and Water Melon. Figure 4 and 5 are graphical representation of biogas for each individual substrate. While the total amount of raw biogas yielded by Garri waste substrate was 140g, this further reduced to 110g when allowed to pass through the water scrubber and silica gel particles. Using Optima 7 biogas composition determining device, it was observed that the raw biogas obtained from garri waste substrate predominantly contained 58% CH₄, and 36% CO₂ alongside other gases in fractions, whereas, the purified biogas obtained from garri waste predominantly contained 98.1% CH₄ with other gases in minute percentages. CH₄ is dominant in the purified biogas from garri waste because of 36% CO₂ in the raw biogas was absorbed by distilled water contained in one of the scrubbers, thereby giving room for CH₄ to dominate while the CO₂ and water interaction became carbonic acid (H₂CO₃). A significant change was also observed in terms of pH of the garri waste substrate which before digestion increased significantly from 7.1 which in the pH ranking is considered by Soil Survey Division [16] as neutral to 7.7 which is considered as slightly alkaline. This implies that as the substrate undergoes digestion, the pH slightly increases while simultaneously producing biogas; and when the pH increases further in the alkaline range, the substrate no longer contain nutrients for the microorganisms to feed on. At this stage microbial activity may reduce or stop as well as biogas production. This is in conformity with the studies carried out by Mata-Alvarez et al [17]; Murto et al. [18]; Stabnikova et al. [19]; Zhang et al. [20]. In subsequent anaerobic digestion processes in this study such as that of Fufu (5kg) and Yam

(5kg) waste substrate which their biogas yielding rates were the same, both substrates yielded a total raw biogas of 120g with purified biogas of 90g, following biogas yield from 5kg of garri. In terms of the major compositions, raw biogas from Fufu waste contained 54% CH₄, and 37% CO₂ while the purified biogas predominantly contained 97.5% CH₄, whereas, the major compositions of raw biogas from Yam waste contained 56% CH₄ and 39% CO₂ while the purified biogas predominantly contained 97.2% CH₄, slightly lower than purified biogas from Fufu by 0.3% and garri by 0.9%. pH obtained before digestion of Fufu was 6.9 while that of Yam was 7.1 which are both in the neutral range whereas, pH for both substrates increased significantly to 7.5 after digestion which slightly alkaline. Orhororo (2016) [21] investigated the effect of pH on anaerobic digestion of organic waste in Benin City, Nigeria, where pH values in the range of 5.2-9.6 was obtained for different samples. Result of the findings indicated that pH values in the range of 7.0-7.4 are optimum for biogas production from anaerobic digestion process which are not quite different from the pH values obtained in this experiment. However, pH of the distilled water used as one of the purifying reagents was tested after purification of the biogas and pH ranging from 3.4-4.1 which is highly acidic was obtained. This correlates with the findings of Ebunilo et al. [22] were water acidity test after biogas purification was found to be in the range of 3.2-6.7. Some of the benefits of biogas purification is that, it minimizes the rate of organic waste disposal at open dumpsites, diversifies the waste treatment methods in Nigeria and also controls the emission of GHGs into the atmosphere. On this basis, Ikpe et al. [23] reported that if waste disposal at open dumpsite continues in Nigeria, organic waste disposal at dumpsites is expected to increase the proportion of waste in Nigerian dumpsites as well as GHG emissions. For example, open dumpsites are the third largest anthropogenic source of GHGs, accounting for about

13-20% of global methane (CH₄) emissions or over 223 Million Metric Tons of Carbon dioxide (CO₂) [24], of which CH₄ is 21 times more potent than CO₂ when released into the atmosphere. This can also help in minimizing ground water contamination, irritating odour, poor aesthetics, attraction of vermin and pests, sever health risk, breeding of disease spreading vectors such as *mastomys natalensis* (responsible for Lassa fever) etc. [25]. Using the same 5kg for subsequent digestion of other food waste substrates such as Beans (yielded 110g of raw biogas and 80g purified biogas), Ripe Plantain (yielded 110g of raw biogas and 80g purified biogas), corn (yielded 110g of raw biogas and 80g purified biogas) yielded similar quantities of raw and purified biogas with variable compositions and pH values. However, using the same 5kg for subsequent digestion of other food waste substrates such as Unripe Plantain (yielded 100g of raw biogas and 70g purified biogas), Rice (yielded 100g of raw biogas and 70g purified biogas) yielded similar quantities of raw and purified biogas with different compositions and pH values. 5kg of Ripe Banana yielded 90g of raw biogas and 60g purified biogas with different compositions and pH values, whereas, 5kg of Pineapple and Water melon yielded 80g of raw biogas and 50g of purified biogas with different compositions and pH values; but Sweet potatoes yielded the lowest amount of raw biogas (70g) compared to other substrates with 50g of purified biogas similar to that of Pineapple and Water melon, with different compositions and pH values. At each evacuation and purification phase, it was observed that gas molecules passing through a stream of distilled water in the water scrubber was characterized by continuously agitated bubbles within the scrubber vessel. This was also used as a determining factor to know when the gas is no longer flowing to the storage tube since the gas pressure was relatively low and the pressure gauge reading was infinitesimal as shown in Table 2. The anaerobic digestion process in this study was carried under mesophilic temperature range. There are primarily two temperature conditions that can provide optimum decomposition of biodegradable materials for methane production, and this includes mesophilic and thermophilic temperature condition. Generally, mesophilic range is between 20°-40°C, but optimum temperature for anaerobic digestion under mesophilic condition from 35°C and above. On the other hand, thermophilic temperature range is about 50-65°C, or at elevated temperature up to 70°C [26]. However, at temperature below 20°C which is the psychrophilic temperature, the anaerobic digestion process is relatively slow and may require more than three times the average mesophilic temperature for one digestion cycle. Mesophilic species is usually higher in number and the condition is considered to be more stable compared thermophilic, whereas, thermophilic condition is considered to be less stable with high energy requirement to maintain the high temperature which in turn facilitates digestion rate and increase biogas yield [27, 28]. Higher temperatures particularly in the thermophilic range often result in higher rates of biochemical reactions due to increasing growth rate of methanogenic microorganisms. Moreover, it can significantly increase biogas yield and also produce higher

solubility and lower viscosity. This is in line with the findings of Ramaraj and Unpaprom [29] on the effect of temperature on the performance of biogas production from duckweed.

4. CONCLUSION

This study investigated the derivable energy potentials in terms of biogas production from different food waste substrate in Nigeria using locally designed anaerobic digester. It was shown that locally designed anaerobic digester could serve as alternative to open dumping of organic waste materials and harnessing of biogas during its biodegradation. The anaerobic digestion process took place under mesophilic temperature (25°C-33°C) whereas the range of pH at which the process took was between 6.8-7.7 which implies that the condition was between the neutral and slightly alkaline range. Optima 7 biogas handheld device was used to measure the percentage composition of both raw and purified biogas produced from each substrate of which the recoverable quantity of methane for Garry and Fufu and Yam outnumbered that of all other substrates. This may have been due to the high carbohydrate concentration in these substrates which is broken down during hydrolysis. This study has also shown that methane (CH₄) concentration in purified biogas is higher than its concentration in raw biogas, but carbon dioxide (CO₂) concentration in raw biogas is higher than its concentration in purified biogas which is an indication of the relative effectiveness of the bio-waste digester setup and purification system.

REFERENCES

- [1] A. Ikpe, and I. Owunna, "Review of Municipal Solid Waste Management Technologies and Its Practices In China And Germany" International Journal of Technology Enhancements and Emerging Engineering Research Vol. 4, no. 5, pp. 1-7, 2016.
- [2] EC Ifeanyi, "Potential Impact of Climate Change on Solid Waste Management in Nigeria", [online] available from <<http://earthzine.org/2010/10/04/potential-impacts-of-climate-change-on-solid-waste-management-in-nigeria/>> [29 March 2017].
- [3] O. Aluko, M. Sridhar and P. Oluwande, "Characterization of leachates from a municipal solid waste landfill site in Ibadan, Nigeria," Chartered Institute of Environmental Health 2(1), 2003.
- [4] World Population Review, "Nigeria Population 2014", [online] available from <<http://worldpopulationreview.com/countries/nigeria-population/>> [26 December 2017].
- [5] I. Adewumi, M. Ogedengbe, J. Adepetu, and Y. Fabiyi, "Planning Organic Fertilizer Industries for Municipal Solid Waste Management", Journal of Applied Sciences Research Vol. 1, no. 3, pp. 285-291, 2005.
- [6] C. Ogwueleka, "Municipal solid waste characteristics and management in Nigeria", Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, Vol. 6, no. 3, pp. 173-180, 2009.

- [7] M. Dauda and OO Osita, Solid waste management and re-use in Maiduguri, Nigeria. 29th WEDC International Conference: Towards the Millennium Development Goals, 2003.
- [8] PO Ebunilo, J Okovido and AE Ikpe, "Anaerobic Digestion of Food Substrates for Biogas Production", Nigerian Research Journal of Engineering and Environmental Sciences, Vol. 3, no. 1, pp. 236-245, 2018.
- [9] AB Onakoya, AO Onakoya, OA Jimi-Salami and B Odedairo, "Energy Consumption and Nigerian Economic Growth: An Empirical Analysis", European Scientific Journal, Vol. 9, no. 4, pp. 1857-7881, 2013.
- [10] A. Ogundipe and A Apata, "Electricity Consumption and Economic Growth in Nigeria", Journal of Business Management and Applied Economics Vol. 2, no. 4, 2013.
- [11] AE Akinlo, "Electricity Consumption and Economic growth in Nigeria: Evidence from Cointegration and Co-feature Analysis", Journal of Policy Modeling, Vol. 31, no. 5, pp. 681-693, 2009.
- [12] World Bank, "Country Partnership Strategy for the Federal Republic of Nigeria (2005-2009)", Report No. 32412 –NG, 2005.
- [13] C Ukpabi, O Ndukwe, O Okoro, I John and P Eti, "The Production of Biogas Using Cow Dung and Food Waste", International Journal of Materials and Chemistry, Vol. 7, no. (2), pp. 21-24, 2017.
- [14] RB Nallamotheu, A Teferra and BV Apparao, "Biogas Purification, Compression and Bottling. Global Journal of Engineering", Design and Technology Vol. 2, no. 6, pp. 34-38, 2013.
- [15] K. Faisal, HB Abdullah, NH Muhammad, AC Habibullah, "Production of Biogas by Anaerobic Digestion of Food Waste and Process Simulation", American Journal of Mechanical Engineering Vol. 3, no. 3, pp. 7983, 2015.
- [16] Soil Survey Division Staff, "Soil survey manual: 1993. Chapter 3, selected chemical properties", Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18, 1993.
- [17] J Mata-Alvarez, S Mace and P Llabres "Anaerobic Digestion of organic solid Wastes An overview of Research Achievements and Perspectives", Bioresource Technology Vol. 74, pp. 3-16, 2000.
- [18] M Murto, L. Bjornsson, and B Mattiasson, "Impact of Food Industrial Waste on Anaerobic Co-digestion of Sewage Sludge and Pig Manure", Journal of Environment Management, Vol. 70, pp. 101-107, 2004.
- [19] O Stabnikova, XY Liu, and JY Wang, "Digestion of Frozen/thawed Food Waste in the Hybrid Anaerobic Solid-liquid System", Waste Manage Vol. 28, pp. 1654-1659, 2008.
- [20] B. Zhang, LL Zhang, SC Zhang, HZ Shi and WM Cai, "The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion", Environmental Technology, Vol. 26, pp. 329-339, 2005.
- [21] EK Orhororo, PO Ebunilo, AE Ikpe, "Effect of pH on Anaerobic Digestion (AD) of organic Municipal Solid Waste in Benin City, Nigeria", Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics, Vol. 36, pp. 369-374, 2016.
- [22] PO Ebunilo, J. Okovido, AE Ikpe, "Investigation of the energy (biogas) production from co-digestion of organic waste materials", International Journal of Energy Applications and Technologies, Vol. 5, no. 2, pp. 68-75, 2018.
- [23] AE Ikpe, PO Ebunilo, EG Sadjere, "Effects of waste dumpsites on geotechnical properties of the underlying soils in wet season", Environmental Engineering Research, Vol. 24, no. 2, pp. 289-297, 2019.
- [24] EPA Environmental Protection Agency, "Landfill Recovery and Use in Nigeria (Pre- Feasibility Studies of Using LFGE), Grant No: XA83367801, Centre for People and Environment (CPE), Ibadan, Oyo State, Nigeria, 2011.
- [25] AE Ikpe, PO Ebunilo, J. Okovido, "Geotechnical Evaluation of Bentonite Clay for Municipal Solid Waste Landfill Lining Membrane", Applied Journal of Environmental Engineering Science, Vol. 4, no. 3, pp 337-351, 2018.
- [26] RISEAT Regional Information Service Centre for South East Asia on Appropriate Technology, "Review of current status of Anaerobic Digestion Technology for treatment of MSW", 1998.
- [27] T. Meisam, RA Raha, G André-Denis, YS Wright, A Norhani, S Alawi, S Kenji and AH Mohd "Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments", Process Biochemistry, Vol. 45, no. 8, pp. 1214-1225, 2010.
- [28] AH Igoni, MFN Abowei, MJ Ayotamuno, and CL Eze, "Comparative Evaluation of Batch and Continuous Anaerobic Digesters in Biogas Production from Municipal Solid Waste using Mathematical Models", Agricultural Engineering International: CIGR Journal. ISSN 1682-1130, 2009.
- [29] R. Ramaraj, Y. Unpaprom, "Effect of Temperature on the Performance of Biogas Production from Duckweed" Chemistry Research Journal, Vol. 1, no. 1, pp. 58-66, 2016.