

e- ISSN:2458-7575

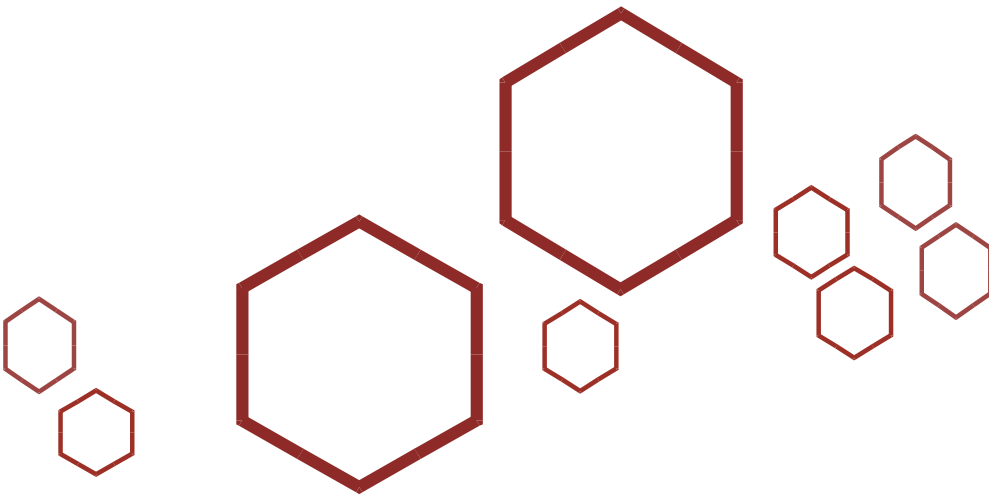
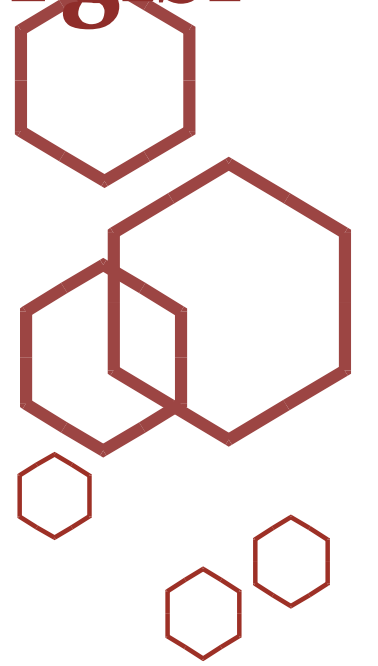
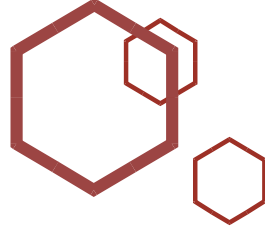


Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

Bilecik Şeyh Edebali University

Journal of Science



Sahibi / Publisher

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR (Rektör / Rector)

Editör / Editor

Prof. Dr. Birol AKYÜZ (Enstitü Müdürü / Institute Director)

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜNDÜZ MERİÇ

Dr. Öğr. Üyesi Gülçin AKGÖREN PALABIYIK

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Abdil ÜNAL

Redaksiyon / Proofreading

Arş. Gör. Damla ERİKGENOĞLU

Arş. Gör. Ertuğrul ÇAM

Arş. Gör. Ezgi GÜLER

Yazım ve Dil Editörü / Spelling and Language Editor

Öğr. Gör. Dr. Ayça BAKINER ÇEKİN

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Arslan ÜNAL (arslan.unal@bilecik.edu.tr)
Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Nazile URAL (nazile.ural@bilecik.edu.tr)
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN (alev.akpinar@bilecik.edu.tr)
Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜNDÜZ MERİÇ (gamze.gunduz@bilecik.edu.tr)
Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Arş. Gör. Damla ERİKGENOĞLU (damla.kilic@bilecik.edu.tr)
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Arş. Gör. Ezgi GÜLER (ezgi.guler@bilecik.edu.tr)
Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi



Sahibi / Publisher

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi adına Rektör Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR
Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR (Rector) on behalf of Bilecik Seyh Edebali University

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. Birol AKYÜZ

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye
Bilecik Seyh Edebali University, School of Graduate Studies, 11210 Bilecik, Turkey

Telefon/Phone: +90228 2141130 **Faks /Fax:** +90228 2141132

E-posta/E-mail: birol.akyuz@bilecik.edu.tr

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Abdil ÜNAL

İletişim Bilgileri / Contact Informations

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye
Bilecik Seyh Edebali University, School of Graduate Studies, 11210 Bilecik, Turkey

Hakemli bir dergi olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi yılda iki kez yayımlanır ve yayımlanan tüm eserlerin yayın hakkı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ne aittir.

A refereed journal "Bilecik Seyh Edebali University Journal of Science" is published twice a year and Bilecik Seyh Edebali University holds the copyright of all published material that appear in this journal.

Dergimiz, ULAKBİM Tr Dizin, EBSCO ve Eurasian Scientific Journal Index tarafından taranmaktadır.

Our journal is indexed by ULAKBİM Tr Dizin, EBSCO and Eurasian Scientific Journal Index.

İletişim Bilgileri/Contact Information: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11210 Bilecik/Türkiye / Bilecik Seyh Edebali University, School of Graduate Studies, 11210 Bilecik/Turkey. web: <http://dergipark.org.tr/pub/bsufbd>

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Prof. Dr. Arslan Ünal / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Aslı Ayten Kaya / Bursa Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Fizik Bölümü / Fizik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Ayhan İstanbullu / Balıkesir Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Donanımı Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Ayşe Aytaç / Kocaeli Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Bülent Aktaş / Harran Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Ecir Uğur Küçükşille / Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Yazılımı Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Engin Tilkat / Batman Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Eyyüp Gülbandır / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Yazılımı Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Fatih Urgan / Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Gökhan Akyüz / Akdeniz Üniversitesi / İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi / İşletme Bölümü / Üretim Yönetimi ve Pazarlama Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Gülçin Çivi / İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Matematik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Huriye Senem Aydoğu / Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıl Fiziki Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. İbrahim Karabulut / Selçuk Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıl Fiziki Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. İsmail Ekmekçi / İstanbul Ticaret Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Endüstri Mühendisliği Bölümü / Endüstri Mühendisliği Pr./
- Prof. Dr. Kadir Çavdar / Bursa Uludağ Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Murat Örnek / İskenderun Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Mustafa Boz / Karabük Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / İmalat Mühendisliği Bölümü / İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Mustafa Tombul / Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Hidrolik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Mustafa Türk / Fırat Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektronik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Mehmet Akar / Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi / Mekatronik Mühendisliği Bölümü / Mekatronik Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Mehmet Bilgili / Çukurova Üniversitesi / Ceyhan Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Mustafa Acarer / Selçuk Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Niyazi Uğur Terzi / Aksaray Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Ramazan Coban / Çukurova Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Mühendisliği Kuramsal Temeller Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Rüstem Gül / Iğdır Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Anabilim Dalı /
- Prof. Dr. Serkan Özel / Bitlis Eren Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Süleyman Neşeli / Selçuk Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Uğur Baysal / Hacettepe Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektronik Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Umut Saraç / Bartın Üniversitesi/Eğitim Fakültesi / Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü / Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı/

Hakem Listesi / Reviewer Board

Prof. Dr. Vedat Uyak / İstanbul Teknik Üniversitesi / İnşaat Fakültesi / Çevre Mühendisliği Bölümü / Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Vildan Bilgin / Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı/

Prof. Dr. Yahya Bozkurt / Marmara Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Mekanik Metalurjisi Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Abdullah Cahit Karaoğlanlı / Bartın Üniversitesi / Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Ahmet Mert / Bursa Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Mekatronik Mühendisliği Bölümü / Elektronik Sistemleri Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Ali Başhan / Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Uygulamalı Matematik Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Alptekin Ulutaş / Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Endüstri Mühendisliği Bölümü / Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Ayça Kıyak Yıldırım / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu / Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü / Optisyenlik Pr./

Doç. Dr. Ayşe Handan Baysal / İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü / Mühendislik Fakültesi / Gıda Mühendisliği Bölümü / Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Başak Doğru Mert / Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Enerji Planlaması ve Verimliliği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Barış Altıokka / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektrik ve Enerji Bölümü / Elektrik Enerjisi Üretim, İletim ve Dağıtım Pr./

Doç. Dr. Barış Sayın / İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Deniz Demirarslan / Kocaeli Üniversitesi / Mimarlık ve Tasarım Fakültesi / İç Mimarlık Bölümü / İç Mimarlık Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Engin Gedik / Karabük Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Isı Tekniği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Erkan Koç / Karabük Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomedikal Mühendisliği Bölümü / Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Ertuğrul Filiz / Düzce Üniversitesi / Çilimli Meslek Yüksekokulu / Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü / Organik Tarım Pr./

Doç. Dr. Eyüp Şişman / İstanbul Medipol Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / İnşaat Mühendisliği Pr. /

Doç. Dr. Fatih Apaydın / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Filiz Uğur Nigiz / Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Fuat Usta / Düzce Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Uygulamalı Matematik Anabilim Dalı/

Doç. Dr. İbrahim Demir / Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/İstatistik Bölümü/Uygulamalı İstatistik Anabilim Dalı/

Doç. Dr. İsmail Poyraz / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü / Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Kerem Tok / Bezm-i Âlem Vakıf Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Fakültesi / Sağlık Yönetimi Bölümü / Sağlık Yönetimi Pr. /

Doç. Dr. Levent Cenk Kumruoğlu / İskenderun Teknik Üniversitesi/Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Mehmet Canbaz / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Anabilim Dalı/

Hakem Listesi / Reviewer Board

Doç. Dr. Nehir Tokgöz / Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Enerji Planlaması ve Yönetimi Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Nevra Ercan / İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Salih Hakan Yetgin / Tarsus Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Salih Parlak / Bursa Teknik Üniversitesi / Orman Fakültesi / Orman Mühendisliği Bölümü / Silvi Kültür Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Süleyman Kerli / Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi / Elbistan Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı /

Doç. Dr. Selçuk Özcan / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi/Endüstri Mühendisliği Bölümü / Üretim ve Servis Sistemleri Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Sinan Temel / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Utkan Mutman / Kocaeli Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/

Doç. Dr. Yusuf Kayalı / Afyon Kocatepe Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Turan / Samsun Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomedikal Mühendisliği Bölümü / Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Ali Öter / Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi / Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü/Elektronik Teknolojisi Pr./

Dr. Öğr. Üyesi Ali Ulvi / Mersin Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri Anabilim Dalı /

Dr. Öğr. Üyesi Ardahan Eski / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü / Biyomedikal Cihaz Teknolojisi Pr./

Dr. Öğr. Üyesi Aylin Özodabaş / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Malzemeleri Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Burak Evirgen / Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Burçin Atılğan Türkmen / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Çağlar Karamaşa / Anadolu Üniversitesi / İşletme Fakültesi / Muhasebe-Finansman Bölümü / Sayısal Yöntemler Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Derya Ünlü / Bursa Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı /

Dr. Öğr. Üyesi Duygu Kaya / Fırat Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Telekomünikasyon Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Egemen Foto / Necmettin Erbakan Üniversitesi / Fen Fakültesi / Biyoteknoloji Bölümü / Biyoteknoloji Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Emrah Dokur / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Emrah Sarıca / Başkent Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Pr. /

Dr. Öğr. Üyesi Eren Balaban / Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Ergun Uzlu / Karadeniz Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Hidrolik Anabilim Dalı/

Dr. Öğr. Üyesi Erhan Kırtepe / Şırnak Üniversitesi / Şırnak Meslek Yüksekokulu / Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü / Otomotiv Teknolojisi Pr./

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Dr. Öğr. Üyesi Esra Menfaatlı / İstanbul Aydın Üniversitesi / Tıp Fakültesi / Tıp Pr. /
- Dr. Öğr. Üyesi Fadime Özdemir Koçak / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Fakültesi / Hemşirelik Bölümü / Hemşirelik Esasları Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Fatih Ahmet Şenel / Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Yazılımı Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Fatma Ceyda Güney Yüksel / Haliç Üniversitesi / Mimarlık Fakültesi / İç Mimarlık Bölümü / İç Mimarlık Pr. /
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail Güçlü / Sinop Üniversitesi / Ayancık Meslek Yüksekokulu / Yönetim ve Organizasyon Bölümü / Lojistik Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail Koç / Konya Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Yazılım Mühendisliği Bölümü / Yazılım Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Kâmil Bekir Afacan / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Kazım Hanbay / İnönü Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Yazılım Mühendisliği Bölümü / Yazılım Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Masoud Derakhshandeh / İstanbul Gelişim Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / İnşaat Mühendisliği Pr. /
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Akkaş / Kastamonu Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şimşir / Karabük Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Elektrik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Makineleri Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Mikail Aslan / Gaziantep Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Murat Ayaz / Kocaeli Üniversitesi / Uzunçiftlik Nuh Çimento Meslek Yüksekokulu / Elektrik ve Enerji Bölümü / Alternatif Enerji Kaynakları Teknolojisi Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Murat Özen / Mersin Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Ulaşım Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Nil / Manisa Celâl Bayar Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Kontrol ve Kumanda Sistemleri Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Tahsin Güler / Kırıkkale Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Genel Fizik Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Utku Yılmaz / Kırklareli Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Nesrin Korkmaz / Yozgat Bozok Üniversitesi / Kenevir Araştırma Enstitüsü / Temel Bilimler ve Sağlık Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Nüket Şapcı / Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi / Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu / İnşaat Bölümü / İnşaat Teknolojisi Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Öznur Cumhuri / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Uygulamalı Bilimler Fakültesi / Turizm İşletmeciliği Bölümü / Turizm İşletmeciliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Pınar Arslan / Çankırı Karatekin Üniversitesi / Fen Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Pınar Uyan / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu/Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü/Metalurji Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Rafiq Gurbanov / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomühendislik Bölümü / Biyomalzeme Anabilim Dalı /
- Dr. Öğr. Üyesi Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü / Kimya Teknolojisi Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Recep Akan / Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Dr. Öğr. Üyesi Recep Çakmak / Gümüşhane Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Rifat Kurban / Kayseri Üniversitesi / Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu / Bilgisayar Teknolojileri Bölümü / Bilgisayar Programcılığı Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Rıza Kara / Uşak Üniversitesi / Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu/Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü / Kaynak Teknolojisi Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Said Mahmut Çınar / Afyon Kocatepe Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Makinaları Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Samet Özdemir / İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Eczacılık Teknolojisi Bölümü / Farmasötik Teknoloji Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Serap Hayat Soytaş / Sabancı Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik Bölümü / Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik Pr. /
- Dr. Öğr. Üyesi Soner Uzundurukan / Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Şafak Bilgiç / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Ulaştırma Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Şeyda Berk / Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Fen Fakültesi / Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü / Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Şule Kuşdoğan / Kocaeli Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Makineleri Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Tayyip Özcan / Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Donanımı Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Vecdi Emre Levent / Fenerbahçe Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Mühendisliği Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Veysel Süzerer / Bingöl Üniversitesi / Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu / Eczane Hizmetleri Bölümü / Eczane Hizmetleri Pr./
- Dr. Öğr. Üyesi Yunus Santur / Fırat Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Yazılım Mühendisliği Bölümü / Yazılım Mühendisliği Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Zeki Severoğlu / Marmara Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü/Bitki Hastalıkları ve Mikrobiyoloji Anabilim Dalı/
- Dr. Öğr. Üyesi Zeynep İşlek Köklü / İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Eczacılık Teknolojisi Bölümü / Farmasötik Teknoloji Anabilim Dalı/
- Dr. Ahmet Uslu / Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Tavşanlı Meslek Yüksekokulu / Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü / Harita ve Kadastro Pr./
- Dr. Hamza Doğan / Dicle Üniversitesi / İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi / İşletme Bölümü / Sayısal Yöntemler Anabilim Dalı/
- Dr. Hasibe Körbalta / T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı
- Dr. Nurcan Karaca / Yalova Üniversitesi / Merkez Araştırma Laboratuvarı /
- Dr. Selim Ünal / Kastamonu Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı/
- Dr. Semiha Tombuloğlu / Kırklareli Üniversitesi / Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu / Tıbbi Hizmetler Ve Teknikler Bölümü / Optisyenlik Pr./
- Dr. Sümeyye Sınır / İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi / Proje Genel Koordinatörlüğü /

İÇİNDEKİLER

Araştırma Makaleleri / Research Articles

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Green Synthesis, Optimization, and Characterization of Silver Nanoparticles from <i>Euphorbia rigida</i> Leaf Extract and Investigation of Their Antimicrobial Activities <i>Ebru Kocadağ Kocazorbaz</i> | 512-522 |
| Kütahya Bölgesi Kırmızı Topraklarından Hızlı Sinterleme Yöntemi İle Hafif Agregat Üretilmesi <i>Mehmet Uğur Toprak, Canan Mercan</i> | 523-530 |
| Kazık Nihai Taşıma Gücünün Farklı Yöntemlerle Analizi <i>Halil Kabaca, İsa Vural, Semiha Poyraz</i> | 531-546 |
| Generalized Sub-Equation Method for the (1+1)-Dimensional Resonant Nonlinear Schrödinger's Equation <i>Orkun Tasbozan, Ali Tozar, Ali Kurt</i> | 547-552 |
| Dişli Pompaların Mekanik Veriminin Artırılması <i>Erdem Yalçın, Orçun Oral, Ahmet Oktay Deveci</i> | 553-566 |
| Yaprak Sınıflandırmak için Yeni Bir Evrişimli Sinir Ağı Modeli Geliştirilmesi <i>Yunus Camgözlü, Yakup Kutlu</i> | 567-574 |
| Asenkron Motor Geometrisinin Motor Yol Alma Süresine Etkilerinin İncelenmesi <i>Mehmet Murat Tezcan, Asım Gökhan Yetgin</i> | 575-585 |
| Fonksiyonel Derecelendirilmiş Kürenin Geçici Rejimdeki Isı İletim Analizi <i>Mehmet Ulutaş, Durmuş Yarımabuç</i> | 586-595 |
| Rosen-Morse Kuantum Kuyusunun Safsızlıkla İlgili Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri <i>Aslan Türkoğlu</i> | 596-603 |
| Kalsiyumoksit (CaO) ve Magnezyumoksit (MgO) İçeriğine Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBCs) Mikroyapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi <i>Yasin Özgürlük</i> | 604-613 |
| Examination of Desalination Model Parameters on a Reverse Osmosis Desalination Simulation Model <i>Alper Burgaç, Hakan Yavuz</i> | 614-621 |
| V2G Şarj İstasyonlarının Optimum Konum ve Kapasitelerinin Gri Kurt Optimizasyon Algoritması ile Belirlenmesi <i>Ömer Sarıdağ, Ahmet Doğan</i> | 622-635 |
| Involvement of <i>ZmMPK14</i> in Plant Defense Revealed by Comparative Expression Analysis <i>Mehmet Ali Südüpak</i> | 636-645 |
| Spam Tespitinde Word2Vec ve TF-IDF Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Başarı Oranının Artırılması Üzerine Bir Çalışma <i>Burak Ekici, Hidayet Takcı</i> | 646-655 |
| Forecasting of Turkey's Electrical Energy Consumption using LSTM and GRU Networks <i>Osman Tayfun Bişkin, Ahmet Çifci</i> | 656-667 |
| Biyolojik Tanıma Elemanlarından Proteinoidler Kullanılarak Empedans Ölçüm Yaklaşımıyla Bakterilerin Tespiti <i>Asiye Gök Yurttaş</i> | 668-679 |
| Pandemi Sonrası Eğitim Yapılarının Mekânsal Dönüşümü Üzerine Tasarım Önerileri <i>Bilge Özdemir, Gözde Çakır Kıyaslı</i> | 680-692 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Riemann Anlamında Eğri Evrim Modeli İncelemesi: Görüntü Segmentasyonu Uygulaması <i>Haydar Kılıç, Salim Ceyhan</i> | 693-721 |
| Ticari Araç Koltuk Üretiminde Yerleşim ve Süreç İyileştirilmesi <i>Hasan Tolga Alaf, Tijen Över Özçelik</i> | 722-730 |
| Farklı Özellikteki Tencerelerde Pişirilen Sebzelerde Element Birikiminin Araştırılması <i>Müjgan Elveren, Etem Osma</i> | 731-737 |
| Mass Detection Using the Zernike Moments and Fast Fourier Transform (FFT) of Convex Mass Shapes on Mammogram Images <i>Hatice Aydın, Semih Ergin</i> | 738-752 |
| Adıyaman ve Gaziantep İstasyonlarındaki Güneşlenme Şiddetinin Destek Vektör Makineleri ile Tahmini <i>Latif Doğan Dinsever, Veysel Gümüş, Oğuz Şimşek, Yavuz Avşaroğlu, Mehmet Kuş</i> | 753-769 |
| Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilen PbS İnce Filmin Karakterizasyonu <i>Sema Kurtaran</i> | 770-777 |
| Mikrodenetleyicili İHA Uçuş Test Düzenegi Tasarımı <i>Hüseyin Can Küçüksezer, İdris Sancaktar</i> | 778-787 |
| Yeni Ürün Geliştirme Sürecinde Bulanık AHP & ORESTE Bütünleşik Yöntemi ile Tedarikçi Seçimi: Savunma Sanayisinde Bir Uygulama <i>Gülşen Akman, Çağlar Pamuk, Çağın Karabıçak</i> | 788-807 |
| Maya Hücrelerini Biyoşablon Olarak Kullanarak Poroz SnO₂ Sentezi ve Karakterizasyonu <i>Miraç Alaf, Gözde Çağlar, Sema Leblebici</i> | 808-816 |
| Kütahya Merkez İlçesinde Sıvılaşma Potansiyelinin Coğrafi Bilgi Sistemi ile İncelenmesi <i>Tayfun Şengül, Bahadır Karabaş</i> | 817-825 |
| Synthesis and Characterization of Bio-Derived Monoliths <i>Burcu Kekevi</i> | 826-832 |
| Tetraconazole-induced Programmed Cell Death in <i>Schizosaccharomyces pombe</i> <i>Hızlan Hıncal Ağuş, Ahsen Çetin, İrem Naz Yalçın</i> | 833-843 |
| Spiral Isı Eşanjöründe Farklı Su-Al₂O₃Nanoakışkan Karışımlarının Termal Davranışlarının Karşılaştırılması <i>Mehmet Kan</i> | 844-854 |
| Selüloz Nanofibril İçeren Emülsiyon Şablonlu Gözenekli Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Gizli Isıl Enerji Depolama Uygulamaları <i>Zehra Türkoğlu, Hatice Hande Mert, Emine Hilal Mert, Mehmet Selçuk Mert</i> | 855-867 |
| Güç Kalitesi Olay İşaretlerinin LabVIEW ile Üretilmesi ve Doğrulanması <i>Mustafa Ercire, Abdurrahman Ünsal</i> | 868-881 |
| Polimerik Bir Zincir Uzaticının Geri Dönüştürülmüş Poli(Bütilen Tereftalat)'ın Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi <i>Başak Tuna</i> | 882-892 |
| Tuning LSAF Perovskite Morphology by Synthesis Method <i>Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin</i> | 893-900 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 2-(karbazol-3'-il)-5-formilpiridin: Floresans Biyotiyol Sensör Özelliğinin İncelenmesi <i>Ahmet Battal, Nuray Altınölçek</i> | 901-912 |
| Hardox 450 Çeliğinin Lazerle Delinmesinde Kesme Parametrelerinin Delik Kalitesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi ve Kesme Parametrelerinin Optimizasyonu <i>Fulya Çırakoğlu, Barış Özlü, Halil Demir</i> | 913-923 |
| Carbon Dots from Turnip Juice: Synthesis, Characterization and Investigation of pH-Dependent Optical Properties <i>Mustafa Çeşme, Hasan Eskalen</i> | 924-930 |
| Thermal Properties of AM Series Magnesium Alloys <i>Biröl Akyüz</i> | 931-937 |
| Süperkritik Bir Nükleer Reaktörde İki-Nokta Kinetik Modelin İteratif Çözümü <i>Ali İhsan Göker, Mehtap Arslan</i> | 938-948 |
| Development of a Fuzzy Logic Based Control Algorithm for Maximum Power Point Tracking in a Photovoltaic System <i>Cem Morkoç, Uğur Yüzgeç</i> | 949-959 |
| In Vitro Regeneration Potential of Thin Cell Layer Explants of Lentisk (<i>Pistacia lentiscus</i> var. Chia) Plant <i>Nurberat Çetin, Begüm Güler, Aynur Gürel</i> | 960-977 |
| Endüstride Yaygın Olarak Kullanılan Asit Çözeltileri İçinde AA5754 Yüzeyinin ve Korozyon Davranışının İncelenmesi <i>Erhan Karaca, Engin Alkan</i> | 978-989 |
| Orta Ölçekli Bir Şehirde Kentsel Su Yönetimi: Amasya İli Merzifon İlçesi Örneği <i>Mustafa Tuna, Selim Armut</i> | 990-1009 |
| The Effect of Over Consolidation Ratio on the Deformations of Tunnels Constructed in Clay Soils <i>Burak Görgün, Nazile Ural</i> | 1010-1016 |
| Pinhole-Free PbS Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition Method <i>Hale Yıldızay</i> | 1017-1023 |
| ZM21 Magnezyum Alaşımına Lantan ve Kalsiyum İlavesinin Mikroyapı, Mekanik ve Hadde Özelliklerine Etkisi <i>Halil Ahmet Gören, Mehmet Ünal, Yunus Türen, Hayrettin Ahlatçı</i> | 1024-1031 |
| Tarihi Eserlerin 3B Modellenmesi ve Artırılmış Gerçeklik ile Görselleştirilmesi <i>Abdurahman Yasin Yiğit, Murat Uysal</i> | 1032-1043 |
| Kereste Fabrikası Atığından Açık-Hücreli Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu <i>Adife Şeyda Yargıç, Gamze Gündüz Meriç, Yunus Dolaş, Nurgül Özbay</i> | 1044-1056 |
| A Study on the Structural, Morphological and Optical Properties of Cu_{2-x}Se Thin Films Deposited by Thermal Evaporation <i>Makbule Terlemozglu</i> | 1057-1063 |
| Bor Katkılı ZnO Nanopartiküllerin Sentezi ve Yapısal, Morfolojik, Optik Özelliklerinin Deneysel/Kuramsal İncelenmesi <i>Yunus Kaya, Enver Baydır, Ömür Aras</i> | 1064-1072 |



BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
8. Cilt – 2. Sayı, 2021

BSEU Journal of Science
Volume 8 – Issue 2, 2021

e-ISSN: 2458-7575 (<https://dergipark.org.tr/tr/pub/bseufbd>)

Derleme Makaleleri / Review Articles

A Review on Edible Film and Coating Applications for Fresh and Dried Fruits and Vegetables

Ece Giray Tufan, Alev Akpınar Borazan, Ömer Mete Koçkar

1073-1085

Araştırma Makalesi - Research Article

Green Synthesis, Optimization, and Characterization of Silver Nanoparticles from *Euphorbia rigida* Leaf Extract and Investigation of Their Antimicrobial Activities

Euphorbia rigida Yaprak Ekstraktından Gümüş Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi, Optimizasyonu ve Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Araştırılması

Ebru Kocadağ Kocazorbaz^{1*}

Geliş / Received: 18/12/2020

Revize / Revised: 08/02/2021

Kabul / Accepted: 04/03/2021

ABSTRACT

Green synthesis is a biological method known for being environment-friendly, cheap and for retrieval of nanoparticles with ease, which is preferred more than chemical and physical methods. Various metallic nanoparticles with potent bioactivities have been synthesized using plant extracts. In this study, synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using the aqueous leaf extract of *Euphorbia rigida* was investigated. Their antibacterial activity was determined using microdilution methods. The optimization of the synthesis was performed via the adjustment of different parameters including pH, temperature, concentration of the plant extract, the different concentrations of AgNO₃, and synthesis time using UV-visible spectroscopy. Silver nanoparticles (Er-AgNPs) that were synthesized by *Euphorbia rigida* characterized by Dynamic Light Scattering (DLS) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyses and their antimicrobial potential were tested on six different pathogens. The synthesis process resulted in spherical-shaped NPs with a size ranging between 50-75nm. The AgNPs demonstrated a strong antimicrobial activity against various pathogens (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus epidermidis*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* and *Candida albicans*). The results showed that the synthesized Er-AgNPs can be used as a biological material for biomedical, pharmaceutical, biotechnology and industrial areas. In this study, the antimicrobial potential of silver nanoparticles which are prepared using *Euphorbia rigida* leaf extract is reported for the first time.

Keywords- Antimicrobial Activity, Dynamic Light Scattering, *Euphorbia Rigida*, Scanning Electron Microscope, Silver Nanoparticle

ÖZ

Yeşil sentez; çevre dostu ve maliyet açısından ucuz olması, kimyasal ve fiziksel yöntemlerden daha çok tercih edilen nanopartiküllerin kolay bir şekilde elde edilmesi ile bilinen biyolojik bir yöntemdir. Potansiyel biyolojik aktiviteye sahip çeşitli metalik nanopartiküller bitki özütleri kullanılarak sentezlenmektedir. Bu çalışmada, sütlegengil (*Euphorbia rigida*) yaprak sulu özütü kullanılarak, yeşil sentez yöntemi ile gümüş nanopartikülleri (AgNP) sentezlendi. Sentezlenen nanopartiküllerin antimikrobiyal aktiviteleri mikrodilüsyon yöntemi ile belirlendi. Yeşil sentezin optimizasyonu, sıcaklık, pH, sentez zamanı, AgNO₃ ve bitki özütünün farklı konsantrasyonları gibi farklı parametrelerin denenmesi ile gerçekleştirildi. *Euphorbia rigida* yaprak özütünden sentezlenen gümüş nanopartiküller (Er-AgNPs), Ultraviyole/görünür ışık absorpsiyon spektrofotometresi (Uv-

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: kocadage@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-5611-5235>)
Faculty of Science, Biochemistry Department, Ege University, Izmir

vis), Dinamik ışık saçılımı (DLS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile karakterize edildi. Altı farklı patojene karşı antimikrobiyal aktiviteleri belirlendi. Bu çalışmada, *Euphorbia rigida* bitkisinin yaprak özütüne ait örneğin parçacık boyutunun histogramının 50 ile 75 nm olan küresel yapılı Ag nanopartiküller sentezlendi. Er-AgNPs'ler çeşitli patojenlere (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus epidermidis*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* and *Candida albicans*) karşı güçlü bir antimikrobiyal aktivite gösterdi. Sonuç olarak, sentezlenen Er-AgNPs biyomedikal, farmasötik, biyoteknoloji ve endüstriyel alandaki uygulamalar için biyolojik bir materyal olarak kullanılabilir. Bu çalışmada, ilk kez *Euphorbia rigida* yaprak özütü kullanılarak hazırlanan gümüş nanopartiküllerin antimikrobiyal aktivitesi belirlendi.

Anahtar Kelimeler- Antimikrobiyal Aktivite, Dinamik Işık Saçılımı, Euphorbia Rigida, Taramalı Elektron Mikroskobu, Gümüş Nanopartikül

I. INTRODUCTION

A nanoparticle is a microscopic particle with size ranging from 10 to 1000 nm. Nanotechnology is a field of science that has a wide range of applications in biomedical sciences, pharmacology, food packaging materials, and personal care products, as well as its use as catalysts, drug carriers, and pollutants. In recent years, the field of nanotechnology has developed tremendously in terms of scientific research and applications [1]. The synthesis of nanoparticles was carried out by chemical, physical, and biological methods [2]. The synthesis of nanoparticles by biological method provides superiority to physical and chemical methods due to its low cost, simplicity of process, less chemical use, less energy requirement, and environmental friendliness [3]. Recently, many approaches by biological synthesis method have been developed to synthesize different nanoparticles. Fungi, bacteria, algae, yeast, and different green resources, such as plants are used for the synthesis of nanoparticles. Various methods, such as chemical reduction, ultrasonic radiation, laser ablation, evaporative cooling, sol-gel, microwave irradiation, photo reduction, thermal decomposition, and biological synthesis have been used to synthesize silver nanoparticles. Bacteria, fungi, actinomycetes, algae, and plant extracts are used for the synthesis of silver nanoparticles (AgNP) by biological method. Application areas of silver nanoparticles are agriculture, textile industry, cosmetics, food industry, as well as biosensor, catalyst in chemical reactions, optical receptor in nonlinear optics, antimicrobial agent, antiseptic for medical devices, and water disinfection. Silver nanoparticles have attracted more attention among metallic nanoparticles because of their various biological activities, including antioxidant, antibacterial, anticancer, antiinflammatory, antimicrobial and antifungal [4]. *Euphorbia* is the largest genus among *Euphorbiaceae* family, consisting of laticiferous plants. *Euphorbia* is represented by 106 species, with subspecies and variety total 116 taxa, 13 taxa of which are endemic and endemism ratio is near 9% in Turkey. Some *Euphorbia* species are used in the treatment of skin problems, cancer, wounds, migraines, and worms. Compounds isolated from the genus *Euphorbia* and its extracts have protective, cytotoxic, antimicrobial, antiinflammatory, anticancer, and antioxidant effects [5]. To our knowledge, there have been no reports of AgNPs synthesis using *Euphorbia rigidaleaf* aqueous extract (*E.rigida*) as a reducing agent. The present study aimed to use *E.rigida* for the synthesis of AgNPs and evaluate the biological activities of the prepared nanoparticles. The leaf extract was first analyzed for its content using different biochemical methods. The synthesis process was optimized depending on time, temperature, and concentrations. The prepared NPs were characterized by UV-Vis spectral analysis, dynamic light scattering (DLS), and scanning electron microscopy (SEM). Lastly, the AgNPs were tested for their antimicrobial effect over different pathogen strands.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Preparation of *Euphorbia rigida* Leaf Aqueous Extract

Euphorbia rigida (Euphorbiaceae) was used as a source in this study. *Euphorbia rigida* (*E.rigida*) plant samples were obtained by the Department of Botany of the Department of Biology of the Ege University. The green leaves of the plant were collected, cleaned with distilled water. The leaves were then left for drying at room temperature. The dried leaves were pulverized by pasting in mortar (Retsch™ RM 200 Mortar). Then 10 gr *E.rigida* leaves mixed with 100mL distilled water then, boiled for 30 min at 90° C. The extract solution was left

to cool at room temperature and centrifuged at 10000 rpm for 20 min. The resulting *E.rigida* aqueous leaf extract filtered with Whatman No.1 strainer paper and stored in refrigerator at +4 °C in dark glass bottle for use as stock solution.

B. Phytochemical Analysis of *Euphorbia rigida* Leaf Extract Content

Phytochemical screening analyses of *E.rigida* aqueous extract were made by standard biochemical methods [6].

C. Total Phenolic Compound Determination

The total phenolic compound content of plant extracts was determined by the spectrophotometric method according to the phenol reaction of Folin-Ciocalteu [7]. Briefly, 100 µL of *E.rigida* leaf extract was mixed with 1 mL Folin-Ciocalteu reagent (10%) then, the mixture was incubated in the dark for 5 min at room temperature. After, sodium carbonate (Na₂CO₃, 7.5%, 800 µL) was added. The solutions were left for 60 min. and their absorbance was measured with a UV-Vis. spectrophotometer at 760 nm. Gallic acid (5-100 µg/mL) was used as a standard. The samples were repeated 3 times for each analysis and the total phenolic content was calculated as µg/mL gallic acid equivalent (µg/mL GAE) by using gallic acid calibration curve.

D. Total Flavonoid Compound Determination

Determination of total flavonoid content of plant extras was carried out by the spectrophotometric method [8]. The mixture contained 100 µL *E.rigida* leaf extract and 100 µL of 2% AlCl₃ solution dissolved in methanol. The samples were incubated for 10 min at room temperature and their absorbances were measured with a UV-Vis. spectrophotometer at 415 nm. Quercetin (50-100 µg/mL) was used as a standard. The samples were repeated 3 times for each analysis and total flavonoids were calculated using the quercetin standard curve.

E. Tannin Compound Determination

The method used for tannin determination is the same as the one described for phenolic content [7]. Instead of gallic acid as standard, tannic acid was employed for the preparation of the standard curve and after reading at 760 nm sample results were presented as tannic acid equivalent (TAE) µg/mL.

F. Silver Nanoparticles Green Synthesis

The optimization of the nanoparticles was performed by modifying various parameters. Different concentrations of silver nitrate (1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, and 10 mM), *E.rigida* (0.04, 0.06, 0.08, 0.1 %), pH (3.0, 5.0, 7.0, 9.0, and 11), temperature (25, 37, 40, 50 and 80°C), and the reaction time (15, 30, 60, 90, 120, 180, and 240 min) were applied in order to determine the optimum parameters for the AgNPs synthesis using *E.rigida* leaf extract.

G. Characterization of The Synthesized Er-AgNPs

The silver nanoparticles obtained by using optimized parameters were characterized using appropriate spectral analysis methods. Absorption spectra of AgNPs solution was monitored by a UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer) from 300 to 800 nm. The diluted supernatant (1 mL) of the Er-AgNPs sample was deposited in a quartz cuvette. The size and distribution of the Er-AgNPs was estimated using a Dynamic Light Scattering instrument (DLS, Malvern Zetasizer Nano) in a polystyrene cuvette. The surface morphology of particles was analyzed using scanning electron microscopy (SEM).

H. Antimicrobial Assay

Antimicrobial activities of the Er-AgNPs were determined according to the microdilution method [9]. Antimicrobial activity of synthesized AgNP was tested against *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 29998), *Enterococcus faecium* (DSM 13590), *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228), *Salmonella enteritidis* (ATCC 12228), *Salmonella typhimurium* (ATCC 12228), *Listeria monocytogenes* (ATCC 25923) and *Candida albicans* (ATCC 10239) strains. The different pathogens were incubated in Mueller Hinton broth over night. Serial dilutions of the test sample with different concentrations were prepared. AgNPs (80 µL) from each dilution were transferred into 96-wells sterile microtitre plates and 20 µL of the microbial inocula were then added to obtain a final volume of 100 µL in each well. For each dilution series, equal volume (80 µL) of the test sample (AgNPs) and Mueller Hinton broth served as negative control while untreated cell suspensions were employed as positive controls. Gentamycin and flucytosine were respectively used as standard antibacterial and antifungal reagents. The plates were incubated at 37°C for 24 h. Microbial growth was assessed by eye inspection. MIC was defined as the lowest concentration of the test samples required to inhibit microbial growth after 24 h. The procedure was repeated three times. The results are expressed in µg/mL.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Phytochemical Analysis of *Euphorbia rigida* Leaf Extract Content

The results of phytochemical analyses in the extracts of *E. rigida* leaves are given in Table 1. Phytochemical profiles proved the presence of flavonoid, anthocyanins, phenol, tannins, steroid and quinones. Phytochemicals including anthocyanins, phenols, flavanoids and steroid are thought to be effective in the stabilization and effective capping of silver nanoparticles. [6]. The flavonoid, phenolic, and tannin content of an aqueous extract of *E. rigida* leaves were found to be 0.086% /g leaf, 0.225%/g leaf, 0.182% / g leaf respectively. *E. rigida* leaves are a rich source of phytochemicals including anthocyanin, phenol, flavanoid compounds. Thus, they were believed to be a great tool for the green synthesis process of AgNPs. It has been suggested that, free hydroxyl and carboxylic groups of flavonoids and phenols of the plant are able to bind to the Ag⁺ surface and trigger the formation of AgNPs while the C-O, C-O-C and C-C groups may function as a stabilizer.

Table 1. Phytochemical profiles of *Euphorbia rigida* leaves

| Phytochemical screening assay | <i>Euorphia rigida</i> extract |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 Tannins test (FeCl ₃ test) | +++ |
| 2 Alkoloids test (Mayer's test) | ++ |
| 3 Flavonoids test (Lead acetate test) | +++ |
| 4 Anthocyanidines test (HCl/ammonia) | + |
| 5 Carbohydrates test (molish's test) | + |
| 6 Phenol test (FeCl ₃ test) | +++ |
| 7 Steroid test (Salkowski test) | ++ |
| 8 Quinones test (conc.H ₂ SO ₄) | + |
| 9 Coumarin test | + |

“+” shows the presence of phytochemicals, “++” shows moderate concentration of phytochemicals, “+++” shows high concentration of phytochemicals

B. Preparation of Silver Nanoparticles

In this study, *E. rigida* leaf extract for the synthesis of silver nanoparticles was used. In the natural bioreductive extract environment of *E. rigida*, silver (I) cations have been found to be reduced to neutral silver (0) type and the colour was observed to become darker as it changed from light yellow to light brown (Figure 1). It is very well known that discoloration is caused by surface plasmon resonance of nanoparticles. The discoloration is mainly due to the stimulation of surface plasmon resonance in metal nanoparticles. The observed discoloration is an indicator of the formation of silver nanoparticles. Nanoparticles are known to originate from superficial plasmon vibrations. Our results were also confirmed by previous studies [10] that reported the formation of silver

nanoparticles using plant extracts. The change in bioreduction time can be caused by differences in the activity of enzymes present in leaf extract.

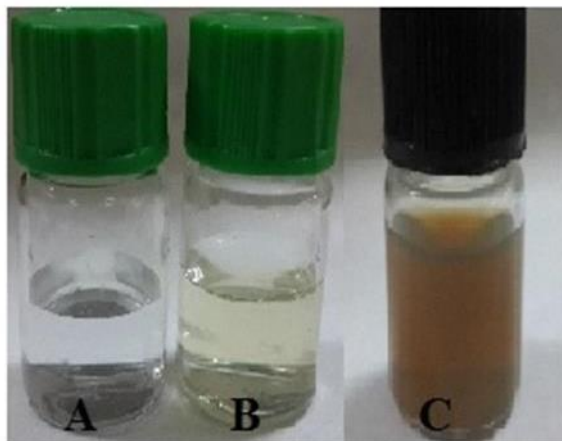


Figure 1. Biosynthesis of silver nanoparticles using *E. rigida* leaf extract; A) Silver nitrate solution B) *E.rigida* leaf extract and C) Er-AgNPs

C. Silver Nanoparticles Green Synthesis

The reduction of silver nitrate to silver nanoparticle using the plant leaf extract was showed by the colour change in the reaction solutions. Absorption was measured in the 300-800 nm wavelength range in the UV-visible spectrophotometer. Optimization of experimental conditions is necessary to obtain optimal conditions for the formation of silver nanoparticles. The optimization parameters involved in this study were pH, temperature, incubation period, silver nitrate concentration, and plant concentration.

D. The Effect of AgNO₃ Concentration on Silver Nanoparticle Synthesis

The effect of AgNO₃ concentration on the production of Ag nanoparticles was assessed by varying AgNO₃ concentration. Silver nanoparticles synthesized from 1 mM silver nitrate observed a Plasmon resonance band peak around 429 nm. At 1 mM concentration, a narrow band was observed with increased absorbance, while other concentrations observed a wide peak at 429 nm. The absorption was increased by increasing the concentration of silver ions from 1 mM to 5 mM (Figure 2). Due to the excess of functional groups in leaf extract, the nanoparticle synthesis and small size was begun quickly at 1 mM concentration. The optimization study showed that concentration has a significant effect on the synthesis of silver nanoparticles. This study concluded that the optimal concentration of AgNO₃ for nanoparticles synthesis is 1mM. In similar studies, the increased density was found to cause an increase in the concentration of nanoparticles. Higher concentration of silver nitrate results in a bigger size of the synthesized Er-AgNPs [11].

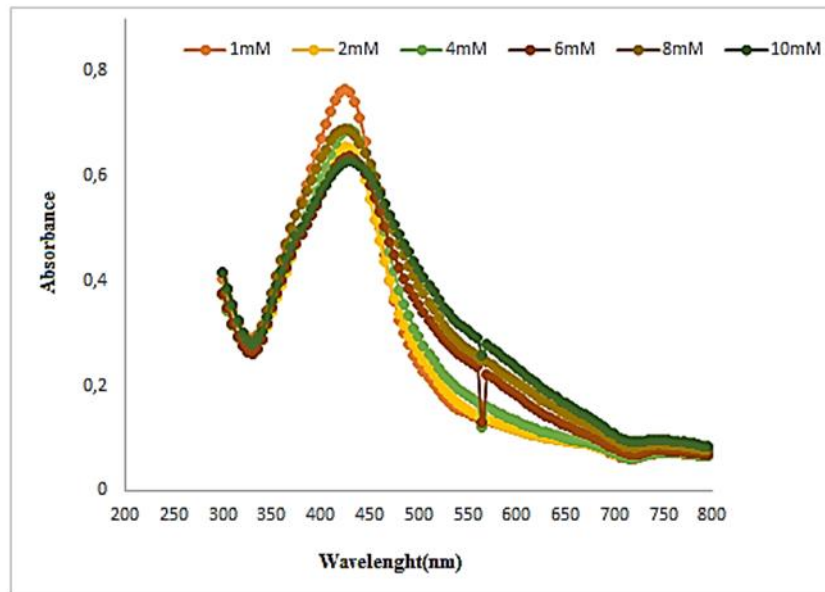


Figure 2. Absorption analysis of the Er-AgNPs synthesized at different concentrations of AgNO_3

E. The Effect of Temperature on Silver Nanoparticle Synthesis

Temperature is one of the important factors on the shape and size of silver nanoparticles. Varying the temperature (20, 30, 40, 50, and 80 °C) during the synthesis of AgNPs results in a rapid change in the solution color. This is an indication of the increase in the silver salt reduction (Figure 3). The synthesis of nanoparticles increases with increasing the reaction temperature [12]. The broadening peak (470 nm) was observed at low temperature, which indicates the formation of large-sized nanoparticles. The narrow peak (424 nm) was observed at high temperature (80°C), which means that the small-sized nanoparticles were formed. Finally, it was concluded that higher temperature was optimum for nanoparticles synthesis.

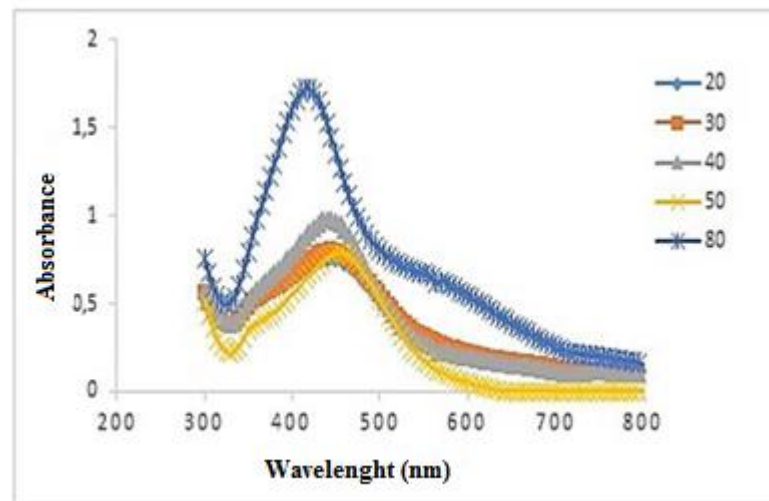


Figure 3. Absorption analysis of the Er-AgNPs synthesized at different temperatures

F. The Effect of Reaction Time on Silver Nanoparticle Synthesis

The effect of the reaction time on the formation of silver nanoparticles was investigated and the optimum conditions for the reaction were selected. The UV-Vis absorption of silver nanoparticles obtained from *E.rigida* leaf extract were taken at different time intervals (Figure 4). The absorption spectra of silver nanoparticles obtained from *E. rigida* leaf extract was measured and the best SPR peak was observed within 430 nm at 180 min. It was observed that UV-Vis absorption intensity incremented as the reaction time took longer. Reports from the literature indicate that the optimal time is reached when the color is stable and the SPR can be seen in a narrow shape [13].

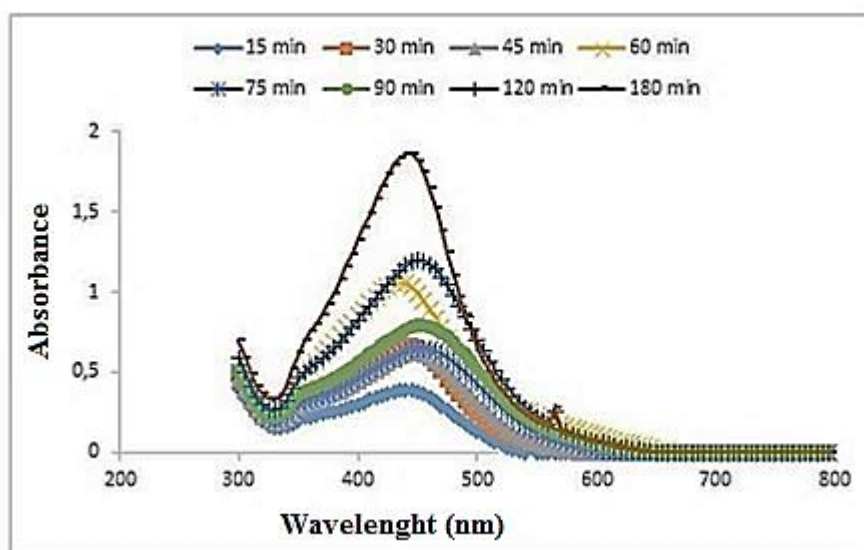


Figure 4. Absorption analysis of the Er-AgNPs synthesized at different contact time

G. The Effect of pH on The Silver Nanoparticle Synthesis

The influence of pH on the silver nanoparticles was investigated under different pH (Figure 5). The colour change of the solution from light yellow to brown showed the formation of Er-AgNPs. The pH is an important parameter that affects the stability, size and morphology of the nanoparticles. Because pH has the ability to change the charge of biomolecules, it can affect their caps and stabilizing ability. At alkaline pH (pH 9.0), maximum surface plasmon resonance band of the silver nanoparticles was observed at 420 nm. As the pH increases from 3 to 9, the absorption intensity also increases; however, at pH 11.0 the absorbance decreases again. The maximum formation of silver nanoparticles was observed at alkaline pH. Nahar et al. also reported that Ag-NPs show maximum stability at the pH 9.0 [14].

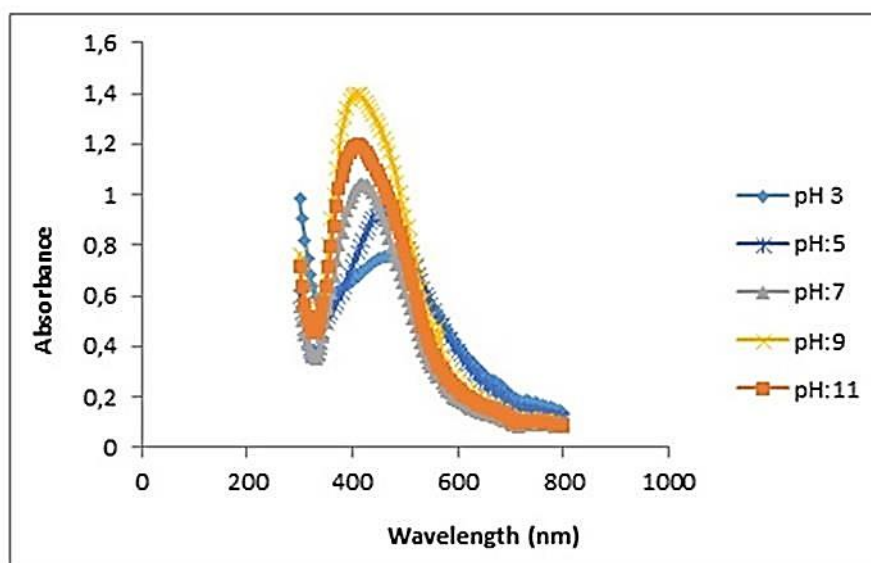


Figure 5. Absorption analysis of the Er-AgNPs synthesized at different pH

H. The Effect of Plant Extract Concentration on Silver Nanoparticle Synthesis

Biosynthesis of nanosilver particles at different concentrations of *E.rigida* plant extract ranging between 0.05% to 1% was characterized by UV-visible absorption spectroscopy. Results that are obtained indicate that AgNPs synthesized with the lowest concentration of *E.rigida* leaf extract showed absorption band at 434 nm. The concentration (0.1%) of plant extract gradually shifts towards low absorption (434 nm) of the absorption band. However, the absorption band expands while the concentration of plant extract gradually increases. It reverts to significantly higher absorption (464 nm). It is thought that it may be due to the presence of large amounts of reductants in the reaction medium (electron-rich phytomolecules). This can cause rapid reduction of Ag ions. Rapid reduction of Ag ions facilitates further growth of nanoparticles. The absorption band of silver nanoparticle synthesized at highest leaf extract concentration is 464 nm. In this study, it was decided that the optimum plant concentration for synthesizing small sized nanoparticles was 0.1%. Unlike the characteristic peak, another peak was observed at 369 nm in the absorption spectrum of AgNPs synthesized from 0.25 – 1% extract concentration. This is known to be caused by phytomolecules of *E.rigida* attached to the AgNPs surface as stabilizing ligands [15].

I. Characterization of The Synthesized Er-AgNPs

In structural characterization studies of nanoparticles, particle size distributions in solution were studied using the DLS technique. The average particle size was determined to be 86 nm. It supports that nanoparticles are found in small clusters and do not form agglomerate stacks. In terms of particle size, compared to the DLS device, the SEM device gives values closer to reality. In this case, the DLS device gives information about the state of synthesis rather than the particle size. Simultaneously, the zeta potential values of nanoparticles were measured. AgNPs synthesized from euphorbia plant leaf extract were determined to have a zeta potential of 302.3 mV.

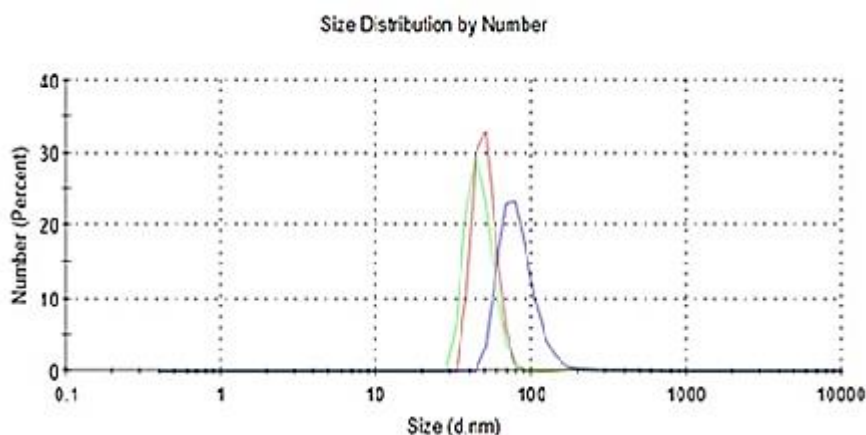


Figure 6. Zeta potential analysis of Er-AgNPs

The SEM results of synthesized Er-AgNPs showed in Figure 7. In the SEM images, the surface morphology of the silver nanoparticles was concluded to show a smooth, equal and spherical structure. It was thought that the reason for this circular shape could be the different quantity and nature of the capping agent found in the leaf extract used in AgNPs synthesis. The particle size histogram of *E. rigida* leaf extract ranged from 50 to 75 nm. Our results have been determined in accordance with previous studies [16]. This result indicates that *E. rigida* leaf extracts can act as a reducing agent in the production of silver nanoparticles. Since the size of the synthesized nanoparticles is less than 100 nm, the suitability of the particles for cell penetration can be mentioned.

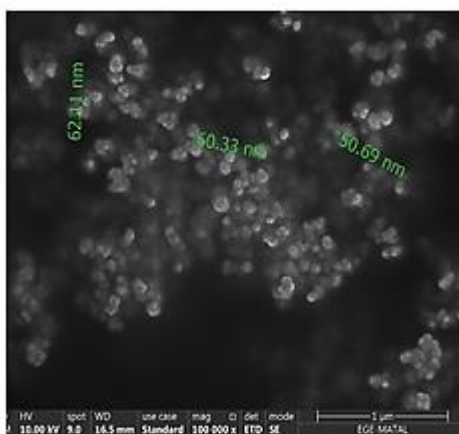


Figure 7. SEM analysis of Er-AgNPs

J. Antimicrobial Activities of the Green Synthesized Er-AgNPs

The antimicrobial effects of the prepared AgNPs were investigated against Gram-positive and Gram-negative bacteria, and a fungus. The determined MIC values for AgNPs were represented in (Table 2). The result showed that the highest antibacterial activity against *E. faecium* and *S. epidermidis* with MIC values were observed as 125 µg/mL. Given the results obtained in the current study and the previously reported results from green chemistry synthesized AgNPs [17,19], it is safe to say that silver NPs are a good option for antibacterial solutions with potential for health and biomedical related fields. The presence of plant biomolecules such as phenolic compounds, flavonoids and terpenoids in the extract, can increase the antimicrobial activity of green synthesized Er-AgNPs. The exact mechanics of antimicrobial activities of the prepared AgNPs are still not fully known [17].

Table 2. MIC values of ErAgNPs for different microorganisms

| Microorganisms | MIC levels (µg/mL) | | |
|------------------------------------------------|--------------------|------------|-------------|
| | AgNPs | Gentamycin | Flucytosine |
| <i>Escherichia coli</i> (ATCC29998) | 500 | 15.6 | - |
| <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) | 250 | 7.8 | - |
| <i>Enterococcus faecium</i> (DSM 13590) | 125 | 15.6 | - |
| <i>Staphylococcus epidermidis</i> (ATCC 12228) | 125 | 7.8 | - |
| <i>Salmonella enteritidis</i> (ATCC 13076) | 250 | 15.6 | - |
| <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 14028) | 250 | 15.6 | - |
| <i>Listeria monocytogenes</i> (ATCC 19111) | 250 | 7.8 | - |
| <i>Candida albicans</i> (ATCC 10239) | 500 | - | 15.6 |

IV. CONCLUSIONS

Interest in the green synthesis method as a means of obtaining nanoparticles is increasing. The silver nanoparticles were produced by bio-reduction methods using aqueous leaves extract of *E. rigida*. The reduction of silver nitrate to silver nanoparticle was approved by UV-vis spectrophotometer, DLS and SEM techniques. Antimicrobial activity assessment of the AgNPs demonstrated a strong antimicrobial activity against important human pathogens (*E. coli*, *S. aureus*, *E. faecium*, *S. epidermidis*, *S. enteritidis*, *S. typhimurium*, *L. monocytogenes* and *C. Albicans*) With the increase in nanotechnological research, the synthesized Er-AgNPs will open a new field for the production of biomedical and industrial products and pharmaceutical industry to become more useful.

ACKNOWLEDGEMENT

The scanning electron microscopy (SEM) measurements for surface morphology of nanoparticles were performed in the Ege University Application and Research Center for Testing and Analysis (EGE-MATAL). I also thank Associate professor Hasan YILDIRIM for kindly providing the plant.

REFERENCES

- [1] Alsaba, M. T., Al Dushaishi, M. F., & Abbas, A. K. (2020). A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 111
- [2] Mankad, M., Patil, G., Patel, D., Patel, P., & Patel, A. (2020). Comparative studies of sunlight mediated green synthesis of silver nanoparticles from *Azadirachta indica* leaf extract and its antibacterial effect on *Xanthomonas oryzae* pv. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2865-2872.
- [3] Zhao, X., Zhou, L., Riaz Rajoka, M.S., Yan, L., Jiang, C., Shao, D., & Jin, M. (2018). Fungal silver nanoparticles: synthesis, application and challenges. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(6), 817-835.
- [4] Zepon, K.M., Marques, M.S., da Silva Paula, M.M., Morisso, F.D.P., & Kanis, L. A. (2018). Facile, green and scalable method to produce carrageenan-based hydrogel containing in situ synthesized AgNPs for application as wound dressing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 51-58.
- [5] Özbilgin, S. & Çitoğlu, G. (2012). Uses of some Euphorbia species in traditional medicine in Turkey and their biological activities. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9(2), 241-256.
- [6] Jyoti, K., Baunthiyal, M., & Singh, A. (2016). Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(3), 217-227.
- [7] Kocazorbaz, E., Un, R., Erdag, A., & Zihnioglu, F. (2017). Inhibitory effects of some bryophytes on glutathione-s-transferase. *Current Enzyme Inhibition*, 13(1), 34-40.
- [8] Christel, Q. D. (2000). Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *Journal of Ethnopharmacology*, 72, 35-42.
- [9] Wang L, Hu C, & Shao L (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 1227.

- [10] Aritonang, H. F., Koleangan, H., & Wuntu, A. D. (2019). Synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of medicinal plants' (Impatiens balsamina and Lantana camara) fresh leaves and analysis of antimicrobial activity. *International Journal of Microbiology*.
- [11] Elbaghdady, K., El-Shatoury, E. I. N. A. S., Abdallah, O., & Khalil, M. (2018). Biogenic production of silver nanoparticles by *Enterobacter cloacae* Ism26. *Turkish Journal of Biology*, 42(4), 319-328.
- [12] Qasim Nasar M, Zohra T, Khalil A T, Saqib S, Ayaz M, Ahmad A, & Shinwari Z K (2019). *Seripheidium quettense* mediated green synthesis of biogenic silver nanoparticles and their theranostic applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(3), 310-322.
- [13] Balavandy, S. K., Shameli, K., Biak, D. R. B. A., & Abidin, Z. Z. (2014). Stirring time effect of silver nanoparticles prepared in glutathione mediated by green method. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 11
- [14] Nahar, K., Aziz, S., Bashar, M., Haque, M., & Al-Reza, S. M. (2020). Synthesis and characterization of Silver nanoparticles from *Cinnamomum tamala* leaf extract and its antibacterial potential. *International Journal of Nano Dimension*, 11(1), 88-98.
- [15] Sathishkumar, M., Sneha, K., & Yun, Y. S. (2010). Immobilization of silver nanoparticles synthesized using *Curcuma longa* tuber powder and extract on cotton cloth for bactericidal activity. *Bioresource Technology*, 101(20), 7958-7965.
- [16] Sankar, R., Karthik, A., Prabu, A., Karthik, S., Shivashangari, K.S., & Ravikumar, V. (2013). *Origanum vulgare* mediated biosynthesis of silver nanoparticles for its antibacterial and anticancer activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, 80–84.
- [17] Ayışığı, M., Yalçın, T., & Aktaş, L.Y. (2019). Antimicrobial Potentials of Phyto-synthesized Silver Nanoparticles from *Laurus nobilis* L. *CBU Journal of Science*, 15(3), 317-321.
- [18] Korkmaz, N., Ceylan, Y., Hamid, A., Karadağ, A., Bülbül, A. S., Aftab, M. N., Çevik, Ö., & Şen, F. (2020). Biogenic silver nanoparticles synthesized via *Mimusops elengi* fruit extract, a study on antibiofilm, antibacterial, and anticancer activities. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 59, 101864.
- [19] Korkmaz, N. (2020). Bioreduction: the biological activity, characterization, and synthesis of silver. *Turkish Journal of Chemistry*, 44(2), 325.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kütahya Bölgesi Kırmızı Topraklarından Hızlı Sinterleme Yöntemi İle Hafif Agregata Üretilmesi

Light Weight Aggregate Production of Kütahya Region Red Soils by Rapid Sintering Method

Mehmet Uğur Toprak^{1*}, Canan Mercan²

Geliş / Received: 20/12/2020

Revize / Revised: 19/02/2021

Kabul / Accepted: 20/02/2021

ÖZ

Bu çalışmada Çöğürler/Kütahya'dan alınan kırmızı toprak; i) gözenek oluşturmak amacıyla evsel atık arıtma çamuru, ii) sinterleme özelliklerini iyileştirmek için sodyum karbonat ve uçucu kül eklenerek hızlı sinterleme yöntemi ile hafif agregata üretilmiştir. Küçük silindirler şeklinde üretilen hafif agregaların fiziksel ve mekanik özelliklerine; kırmızı toprağın ağırlıkça %'si olarak uçucu kül miktarı (%12 ve %17), presleme kuvveti (1, 3 ve 5 kN) ve sinterleme sıcaklığının (1050 ve 1100°C) etkisi araştırılmıştır. Uçucu kül miktarı arttıkça basınç dayanımında artış gözlenmiştir. En yüksek hafif agregata özgül dayanımı (14,80 MPa / 0,98 ton/m³ = 15,10 kN.m/kg) dikkate alınarak en uygun üretim %17 oranında uçucu kül kullanımı, 1 kN ile presleme ve 1050°C'de hızlı sinterleme ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Kırmızı Toprak, Uçucu Kül, Hızlı Sinterleme, Hafif Agregata, Basınç Dayanımı*

ABSTRACT

Light weight aggregate was produced by rapid sintering of red soil with some admixtures; i) sewage sludge for void formation, ii) sodium carbonate and fly ash for better sintering. Little cylinders were prepared with red soil to investigate the effect of a number of variables, including the fly ash ratio by weight of red soil (12% and 17%), pressing force (1, 3 and 5 KN), and rapid sintering temperature (1050 and 1100°C) on the physical and mechanical properties of light weight aggregate. Compressive strength increased with the increase in fly ash ratio. Considering the highest light weight aggregate specific strength (14,80 MPa / 0,98 ton/m³ = 15,10 kN.m/kg) the optimum production obtained with 17 % of fly ash, pressing with 1 kN and sintering at 1050°C.

Keywords- *Red Soil, Fly Ash, Rapid Sintering, Light Weight Aggregate, Compressive Strength*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mugur.toprak@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5483-2871>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

²İletişim: cnanmercan@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-8366-3576>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

I. GİRİŞ

Beton taşıdığı yüke oranla ağır bir taşıyıcı malzemedir. Yapısal hafif betonun, yapı ölü yüklerini ve dolayısıyla deprem etkilerini azaltması, daha yüksek yangın direnci, ısı ve ses yalıtımı, işçilik ve zamandan tasarruf sağlaması nedenleriyle, özellikle çok katlı ve büyük açıklıklı yapılarda kullanımı önem kazanmaktadır [1,2]. Akdeniz bölgesi kırmızı toprakları (Terra Rossalar) temelini oluşturan dirençsiz kalker kayalarının yüksek iç drenaj ve nötr pH koşulları sunan akdeniz ikliminde aşınması sonucu oluşurlar [3]. Akdeniz bölgesi kırmızı toprakları hematit vb. demir oksitler, kaolin, mika, vermükülit, quartz ve az miktarda feldispatlardan oluşmaktadır [4]. Quartz sinterlenen cisimlerin deformasyon ve büzülmesini dengelerken, sodyumca zengin feldispatlar sinterlenen cismin sağlamlaşmasını sağlayan ve porozitesini belirleyen yarı sıvı fazı oluştururlar [5-7].

Avrupa'da aktüel deniz dibi killeri ile acı su killeri, rüzgar erozyonuna bağlı Lös killeri, Jura killeri, Devonien yaşlı killişistler ve şifertonlar teknik bakımdan değerlendirilebilecek ölçüde genişleme özelliğine sahip hammaddeler olarak tespit edilmiştir. Bunların SiO₂ oranı %48-69, Al₂O₃ oranı %15-22, Fe₂O₃ oranı %5-10, CaO+MgO oranı %3-7, alkali oranı 3-6 ve ateş yayıtı %5-15 arasında değişmektedir [8]. Lee [9] %60 kırmızı kil, %40 kum tozu karışımına gözenek oluşturmak amacı ile kütlece %2-6 arasında değişen amorf karbon veya gazyağı ekleyerek hızlı sinterleme yöntemi ile hafif agrega üretmiştir. Üretilen hafif agregaların; agrega yüzey alanı/hacim oranı küçüldükçe (numune boyutları büyüdükçe bu oran küçülmektedir) genişleme miktarlarının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Koçkal ve Özturan [10] 1100°C' de 1 saat pişirdikleri hafif uçucu küllü agreganın basınç dayanımını 5,1 MPa, birim hacim ağırlığını 1,51 g/cm³ ve ağırlıkça su emme oranını %18,4 olarak bulmuşlardır. T.Y. Lo ve ark. [11] sinterlenmiş yüksek karbonlu uçucu kül-kil karışımı kullanarak ürettiği hafif betonlarda sırasıyla 56 MPa, 2,9 MPa, 19,7 GPa ve 1,74 t/m³ 28 günlük basınç dayanımı, çekme dayanımı, elastisite modülü ve birim hacim ağırlık değerleri elde etmişlerdir.

Avrupa'da 2007 yılında evsel atık arıtma çamuru (EAAÇ) miktarı 10 milyon ton olarak hesaplanmıştır [12,13]. Çevre problemlerine neden olan EAAÇ hiçbir işlem yapmadan tuğla üretiminde kullanılabilir [14]. Hafif agregaların yapı malzemeleri ve betonda kullanımı; bina ağırlığını ve dolayısıyla depremde binayı etkileyecek kuvvetleri azaltmakta, ısı ve ses yalıtımını artırmaktadır. Yüksek lisans tez çalışmasından [15] elde edilen teknik bulgular kapsamında yürütülen bu çalışmada Çöğürler/Kütahya'dan alınan kırmızı topraktan (KT), boşluk oluşturmak ve sinterleme özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli katkıları eklenerek hızlı sinterleme yöntemi ile hafif agrega üretilmiştir. Üretilen hafif agregaların fiziksel ve mekanik özelliklerine uçucu kül (UK) miktarı, presleme kuvvetinin ve sinterleme sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

II. MALZEME VE YÖNTEM

Çöğürler/Kütahya'dan alınan kırmızı toprak (KT) halkalı değirmende 2 dk öğütülmüştür. Özgül yüzey (Blaine) değeri 2700 cm²/gr ölçülmüştür. 3270 cm²/gr blaine değerindeki UK Seyitömer Termik Santrali Kütahya'dan alınmıştır. KT [15] ve UK'nın [16] kimyasal ve özellikleri Tablo 1, kullanılan malzemelerin görselleri Şekil 1'de verilmiştir. Tablo 1'den KT'nin oksit içeriğinin genişleyen killerin oksit içeriklerine yakın olduğu, CaO+MgO içeriğinin UK kullanılarak artırılabilirliği görülmektedir. Detsan Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti./Eskişehir'den temin edilen sodyum karbonat (SK) % 99 saflıktadır. Eskişehir, İstanbul, Bilecik, Bursa, Ankara gibi yakın illerin Belediye Evsel Atık Su Arıtma Tesislerinden Söğüt Toprak Madencilik Sanayi A.Ş./Bilecik tarafından temin edilen ve çalışmamızda hafif agrega üretiminde gözenek oluşturmak için kullandığımız 190805 kodlu EAAÇ % 79 su ile %21 organik maddeden oluşmaktadır.

Tablo 1. Kırmızı toprak ve uçucu külün kimyasal kompozisyonu

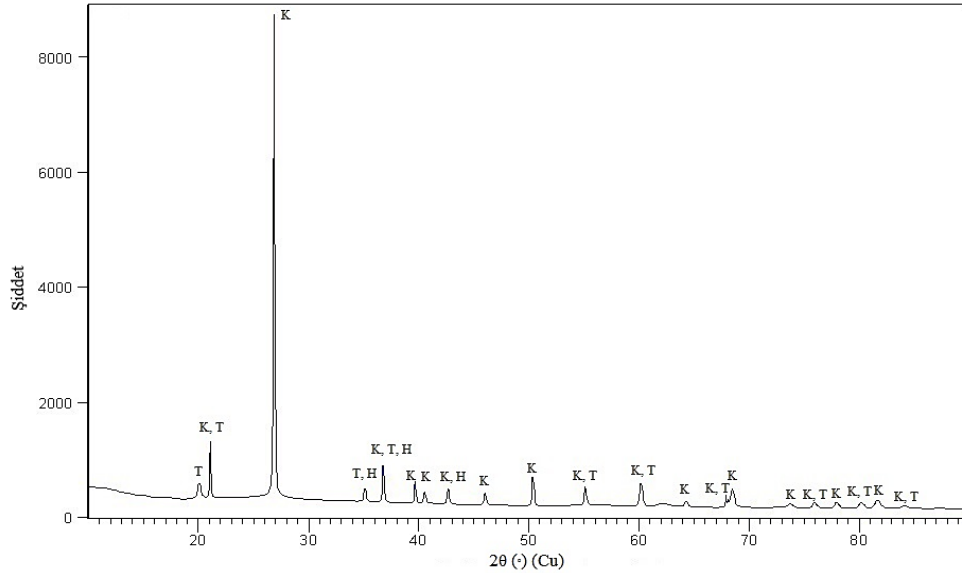
| Oksit içeriği | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | TiO ₂ | Cl | SO ₃ | *KK |
|---------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|--------|-----------------|-------|
| Kütlece % | | | | | | | | | | | | |
| KT | 56,07 | 15,98 | 0,14 | 1,93 | 6,52 | 1,91 | 1,27 | 0,11 | 0,57 | 0,06 | 0,05 | 15,25 |
| UK | 54,49 | 20,58 | 0,65 | 2,01 | 9,27 | 4,26 | 4,48 | - | - | 0,0058 | 0,52 | 3,01 |

a*: Kızdırma kaybı.



Şekil 1. Kırmızı toprak, uçucu kül ve evsel atık arıtma çamuru

Şekil 2’de X-ışınları difraktogramı verilen KT’de hegzagonal formda kuvars (SiO_2), ortorombik formda tridimit (SiO_2) ve hegzagonal formda hematit (Fe_2O_3) bulunmaktadır. UK’da başta camı faz olmak üzere, kuvars, mullit, magnezyoferrit, hematit kristalleri ve minör olarak alkali feldispatlar bulunmaktadır [16].



Şekil 2. Kırmızı toprak mineralojik bileşimine ait X-ışınları difraktogramı (K: kuvars, T: tridimit, H: hematit)

KT, sinterleme özelliklerini iyileştirmek için UK ve SK, gözenek oluşturmak amacıyla EAAÇ (suda çözülerek eklenmiştir) ve su homojen bir şekilde karıştırılarak elde edilen hamur silindir kalıpta (Şekil 3) preslenerek yaklaşık 14 mm çap ve yüksekliğinde 12 seri, toplam 36 silindir numune üretilmiştir. Hızlı sinterleme aşamasında yüksek buhar basıncından dolayı çatlama, patlama vb olmaması için laboratuvar koşullarında (20 ± 2 °C, 50 ± 10 bağıl nem) 24 saat bekletilerek önkurutma uygulanan ve bu şekilde hem dayanımları bir miktar artırılan hem de su miktarları azaltılan numuneler kül fırınında (Şekil 4) 4 dakika sinterlendikten sonra havada soğutulmuştur. Üretilen hafif agregaların seri kodları, karışım oranları (KT’ın ağırlıkça %’si olarak), presleme kuvveti (PK) ve sinterleme sıcaklıkları (SS) Tablo 2’de gösterilmektedir.



Şekil 3. Halkalı değirmen, blaine cihazı, karışımların silindir kalıpta farklı kuvvetler ile preslenmesi

Tablo 2. Hafif agrega serilerinin karışım ve üretim değişkenleri

| Seri kodu | *SK (%) | *EAAC (%) | *UK (%) | *SU (%) | PK (kN) | SS (°C) |
|-----------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|
| UK12-1-BE | | | | | 1 | 1050 |
| UK12-1-BY | | | | | 1 | 1100 |
| UK12-3-BE | 8 | 5 | 12 | 30 | 3 | 1050 |
| UK12-3-BY | | | | | 3 | 1100 |
| UK12-5-BE | | | | | 5 | 1050 |
| UK12-5-BY | | | | | 5 | 1100 |
| UK17-1-BE | | | | | 1 | 1050 |
| UK17-1-BY | | | | | 1 | 1100 |
| UK17-3-BE | 8 | 5 | 17 | 30 | 3 | 1050 |
| UK17-3-BY | | | | | 3 | 1100 |
| UK17-5-BE | | | | | 5 | 1050 |
| UK17-5-BY | | | | | 5 | 1100 |

* Değerler KT'nin ağırlıkça %'si olarak verilmektedir.

Üretilen hafif agregalar üzerinde hacimce genleşme (HG), TS EN 1097-6'ya [17] göre tane yoğunluğu (TY) ve ağırlıkça su emme (ASE) ve harç presinde basınç dayanımı (BD) (yükleme hızı: 0,6 MPa/sn) deneyleri yapılmıştır. Ayrıca UK12-3-BE ve UK17-3-BE serisi hafif agregaların optik mikroskop görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4. Protherm Furnaces marka kül fırını, fırından çıkan hafif agrega, harç presi

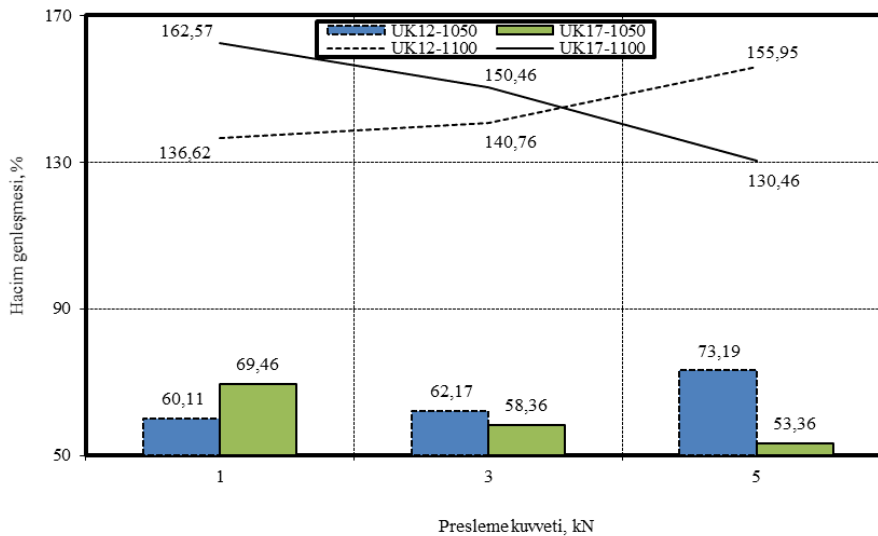
III. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Tablo 3'ten üretilen hafif agregaların ağırlıkça su emme (ASE) miktarlarının ilk 5 dakikada yaklaşık % 11'e kadar yükseldiği, 24 saatlik ASE değerlerinin %12-19 aralığında olduğu görülmektedir. Hızlı sinterleme sıcaklığı 1050 °C'den 1100° C'ye çıktığında ASE değerlerinin azalmasının, daha iyi sinterlenmeden dolayı kabuk yapısının daha boşluksuz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 3. Hafif agrega serilerinin su emme deney sonuçları

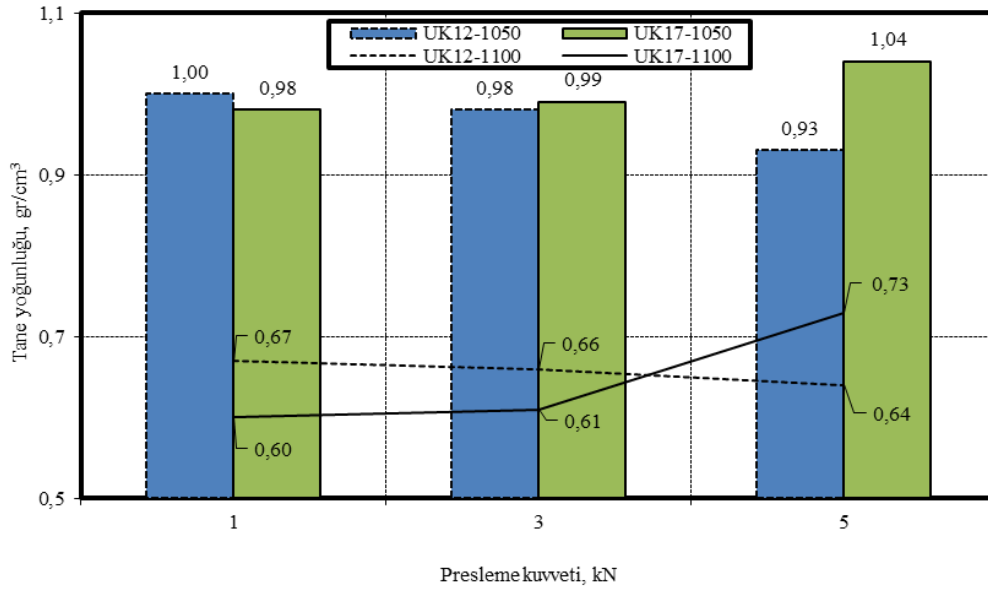
| Seri kodu | PK (kN) | SS (°C) | ASE (%) | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|---------|
| | | | 5 dk | 10 dk | 15 dk | 30 dk | 24 saat |
| UK12-1-BE | 1 | 1050 | 8 | 9,71 | 10,28 | 11,14 | 15,42 |
| UK12-1-BY | 1 | 1100 | 5,35 | 5,91 | 6,76 | 7,88 | 13,52 |
| UK12-3-BE | 3 | 1050 | 10,25 | 11,39 | 12,25 | 14,24 | 19,08 |
| UK12-3-BY | 3 | 1100 | 5,71 | 7,14 | 7,42 | 8,85 | 13,86 |
| UK12-5-BE | 5 | 1050 | 7,42 | 8,57 | 9,71 | 11,42 | 16,57 |
| UK12-5-BY | 5 | 1100 | 10,63 | 11,78 | 12,35 | 13,21 | 18,96 |
| UK17-1-BE | 1 | 1050 | 9,85 | 11,54 | 11,83 | 12,11 | 17,46 |
| UK17-1-BY | 1 | 1100 | 8,52 | 8,8 | 9,65 | 10,79 | 14,48 |
| UK17-3-BE | 3 | 1050 | 9,11 | 10,22 | 11,32 | 11,87 | 16,02 |
| UK17-3-BY | 3 | 1100 | 6,01 | 9,56 | 9,83 | 10,38 | 14,35 |
| UK17-5-BE | 5 | 1050 | 8,68 | 8,96 | 9,8 | 10,64 | 15,12 |
| UK17-5-BY | 5 | 1100 | 5,29 | 6,34 | 7,14 | 7,93 | 12,16 |

Hacim genişmesi 1050 ve 1100°C' de sinterlenen hafif agregalarda sırasıyla % 53-73 ve % 130-163 aralığındadır (Şekil 5). Hacim genişmesi; UK12 serilerinde artan presleme kuvveti ile artarken, UK17 serilerinde azalmaktadır. UK miktarı arttıkça; düşük (1kN) presleme kuvveti için hacim genişmesi artarken, yüksek (5kN) presleme kuvveti için azalmaktadır. Bu durum UK'nın küresel şekilli olması ve KT'ye göre daha yüksek blaine değerine sahip olmasından dolayı, hammaddelerin sıkıştırılabilirliğini ve taneler arası boşluk yapısını etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



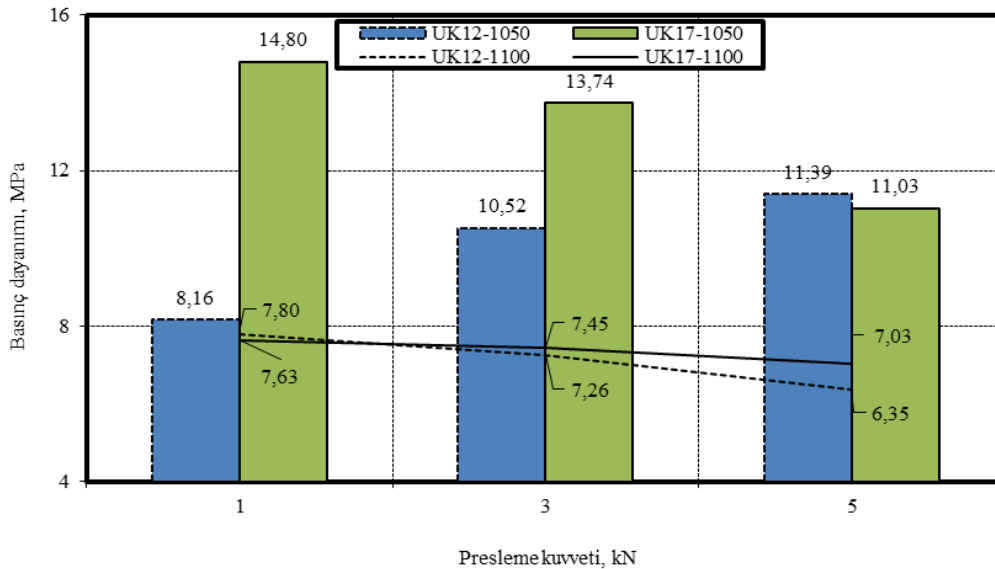
Şekil 5. Hafif agregaların hacim genişmeleri

Bütün hafif agregalar için hızlı sinterleme süresi 4 dakikadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda hafif agrega dış yüzeyindeki taneler daha hızlı birleşerek boşlukları kapatmakta ve böylece hafif agrega kabuğu daha kısa sürede oluşmaktadır. EAAÇ'nin yanmasıyla oluşan gaz dışarıya çıkamayıp henüz plastik kıvamdaki kabuğu daha uzun süre şişirerek hafif agregayı daha fazla genişletmektedir. Şekil 6'dan hacim genişlemelerinden ve yanma sonucu kütle kaybından dolayı birim hacim ağırlık değerlerinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir.



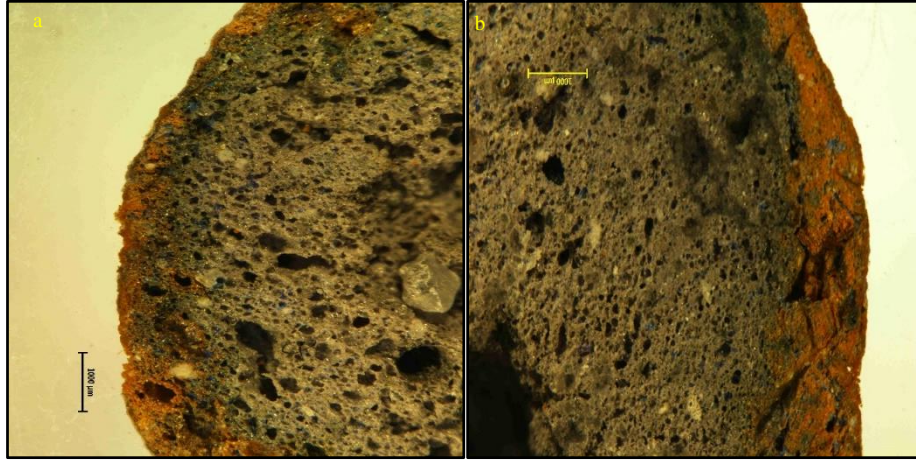
Şekil 6. Hafif agregaların tane yoğunlukları

Şekil 7'de UK12 ve UK17 serilerinde 1050°C'de pişirilen hafif agrega dayanımlarının 1100°C'de sinterlenenlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. UK17 serilerinde bu fark daha belirgindir. Sıcaklık artışı hafif agregaları dayanımı düşürmektedir. Presleme kuvvetinin artması UK12 serilerinde 1050°C'de üretilen hafif agregalarda basınç dayanımlarını artırırken 1100°C için düşürmüştür. UK17 serilerinde ise presleme kuvvetinin artması bütün sıcaklıklar için basınç dayanımlarını düşürmüştür. Sıvı faz oluşumunu destekleyerek hafif agregayı sağlamlaştırması nedeniyle uçucu kül miktarı arttığında hafif agregaların basınç dayanımlarında artış gözlemlenmektedir. Bu artış 1kN ile preslenen ve 1050°C'de üretilen hafif agregalarda çok daha belirgindir.



Şekil 7. Hafif agregaların basınç dayanımları

Şekil 8’de UK17-3-BE numunesinde UK12-3-BE numunesine göre daha kalın ve sağlam kabuk oluşumu meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca boşlukların daha küçük olduğu ve daha homojen dağıldığı gözlenmektedir. UK17-3-BE’nin basınç dayanımı yapılan gözlemlere paralel bir şekilde UK12-3-BE’den % 30 daha yüksektir.



Şekil 8. a) UK12-3-BE ve b) UK17-3-BE numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

IV. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ön çalışmalarda sadece kil, uçucu kül ve evsel atıkla oluşturulan numunelerde hızlı sinterlemenin başarılı olmadığı görülmüştür. Sinterlemede sıvı faz oluşumunu desteklemek amacıyla Na_2CO_3 kullanılmıştır. Hafif agregalarda 1100°C ’ye kadar hızlı sinterleme sürecinde sıvı fazda köpürme oluşmadığı gözlemlenmiştir. Hacim genişmesi 1050 ve 1100°C ’de sinterlenen agregalarda sırasıyla %53-%73 ve %130-%163 aralığındadır. Tane yoğunluğu 1050 ve 1100°C ’de sinterlenen agregalarda sırasıyla $0,93-1,04 \text{ gr/cm}^3$ ile $0,60-0,73 \text{ gr/cm}^3$ aralığındadır. Üretilen hafif agregalarda uçucu kül miktarı arttıkça basınç dayanımının arttığı, bu etkinin 1050°C ’de sinterlenen serilerde çok daha belirgin olduğu görülmüştür. En yüksek hafif agrega özgül dayanımı ($14,80 \text{ MPa} / 0,98 \text{ ton/m}^3 = 15,10 \text{ kN.m/kg}$) dikkate alınarak en uygun üretim %17 oranında uçucu kül kullanımı, 1 kN ile presleme ve 1050°C ’de hızlı sinterleme ile elde edilmiştir. Hafif agreganın genişleme miktarı, boşluk yapısı ve basınç dayanımını; sinterlenen malzemelerin mineralojik yapısı, tane boyutları, hızlı sinterleme süre ve sıcaklığı önemli oranda etkilemektedir. Bu etkilerin termal ve mineralojik analiz yöntemleri, elektron mikroskopu kullanarak daha kapsamlı araştırılması önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, Söğüt Toprak Madencilik Sanayi A.Ş.’ye evsel atık arıtma çamuru temini ve hafif agrega üretiminde bilgi ve tecrübe paylaşımlarından dolayı teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- [1] Kalpana, M. & Tayu, A. (2020). Light weight steel fibre reinforced concrete: A review. *Materials Today: Proceedings*, 22 (3), 884-886.
- [2] Costa, H. Carmo, R. N. F. & Júlio E. (2018). Influence of normal stress and reinforcement ratio on the behavior of LWAC interfaces. *Construction and Building Materials*, 192, 317-329.
- [3] Vingiani, S. Di Iorio, E. Colombo, C. & Terribile, F. (2018). Integrated study of Red Mediterranean soils from Southern Italy. *Catena*, 168, 129-140.
- [4] Torrent, J. (2005). Mediterranean soils. In: Hillel, D. Ed., *Encyclopaedia of Soils in the Environment*, 2, Elsevier Academic Press, Oxford, 418-427.
- [5] Diella, V. Adamo, I. Pagliari, L. Pavese, A. & Francescon, F. (2015). Effects of particle size distribution and starting phase composition in Na-feldspar/kaolinite system at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (4), 1327-1335.
- [6] Das, S. K. & Dana K. (2003). Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies. *Thermochim Acta*, 406, 199-206.

- [7] Alves, H. J. Melchiades, F. G. & Boschi, A. O. (2012). Effect of feldspar size on the porous microstructure and stain resistance of polished tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2095-2102.
- [8] Seyhan, İ. (2001). Genleşen Killer. DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III (Ponza-Perlit-Vermikülit-Flogopit-Genleşen Killer) Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2617 - ÖİK: 628, 69-72.
- [9] Lee, K. G. (2016). Bloating Mechanism of Lightweight Aggregate with the Size. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53-2, 241-245.
- [10] Koçkal, N. U. & Özturan, T. (2011). Durability of Lightweight Concretes with Lightweight Fly Ash Aggregates. *Construction and Building Materials*, 25(3), 1430-1438.
- [11] Lo, T. Y., Cui, H., Memon, S. A. & Noguchi, T. (2016). Manufacturing of sintered lightweight aggregate using high-carbon fly ash and its effect on the mechanical properties and microstructure of concrete. *Journal of Cleaner Production*, 112 (1), 753-762.
- [12] Mininni, G., Blanch, A.R., Lucena, F. & Berselli, S. (2015). EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 7361-7374.
- [13] IPTS (Institute for Prospective Technological Studies). (2014) End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals. Final report 2013, *European Commission, JRC scientific and policy reports*, ISBN 978-92-79-35062-7 (pdf), available at: <http://ftp.jrc.es/EURdoc/JRC87124.pdf>.
- [14] Areias, I. O. R., Vieira, C. M. F., Colorado, H. A., Delaqua, G. C. G. & Azevedo, A. R. G. (2020). Could city sewage sludge be directly used into clay bricks for building construction? A comprehensive case study from Brazil. *Journal of Building Engineering*, 31, 101374.
- [15] Mercan, C. (2020). Alkaliler, Uçucu Kül ve Sinterlemenin Hafif Agregat Üretimine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [16] Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F. & Yeğınobalı, A. (2009). Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri. *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. Ar-Ge*, Y03.03, 109.
- [17] TS EN 1097-6. (2013). *Agregaların Mekanik ve Fiziksel Özellikleri İçin Deneyler Bölüm 6: Tane Yoğunluğu ve Su Emme Oranının Tayini*. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kazık Nihai Taşıma Gücünün Farklı Yöntemlerle Analizi

Analysis of Pile Ultimate Bearing Capacity by Different Methods

Halil Kabaca¹, İsa Vural², Semiha Poyraz^{3*}

Geliş / Received: 08/01/2021

Revize / Revised: 04/08/2021

Kabul / Accepted: 05/08/2021

ÖZ

Kentleşmenin günümüzde hızla artması ve buna paralel olarak dar alanlarda yüksek ve ağır yapıların inşa edilmesinde zemin koşullarının dikkate alınma ihtiyacı daha da önem kazanmaktadır. Zayıf zemin koşullarında kazık temel seçimi taşıma gücü değerlerine olumlu katkı sağlayabilmektedir. Kazık taşıma gücü belirlenmesinde yapılan hatalar güvensiz sonuçlara veya ekonomiktikten uzaklaşmaya sebep olabilmektedir. Bu nedenle kazık taşıma gücü değerinin hesaplanmasında gerçeğe yakın değer elde etmek yapı güvenliği ve ekonomiklik açısından önemlidir. Çalışma kapsamında 8 adet kazık yükleme deneyi doğrudan Standart Penetrasyon Deneyi (SPT) verilerine dayalı yöntemler, dolaylı SPT verilerine dayalı yöntemler, matematiksel modele dayalı kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemleri ve sonlu elemanlar yöntemi ile taşıma gücü değerleri elde edilmiş ve yöntemler karşılaştırılmıştır. Kazıkların farklı zemin koşullarında bulunması haline göre taşıma gücünün belirlenmesi ile ilgili birbiriyle ve ortalama ile en uyumlu yöntemler tespit edilmiştir. Tüm deney sonuçları göz önüne alındığında ortalama taşıma gücü değerine en yakın sonuçlar Bazaara & Kurkur, Plaxis 2D ve Decourt (1995) yöntemleri ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Kazık Yükleme Deneyi, Nihai Taşıma Gücü, Fore Kazık, Analiz Yöntemleri*

ABSTRACT

With the rapid increase in urbanization and parallel to this, the need to take into account the soil conditions in the construction of high and heavy structures in narrow areas becomes more important. In poor soil conditions, the choice of pile foundation can make a positive contribution to the bearing capacity values. Errors in determining the pile bearing capacity can lead to unsafe results or to moving away from economy. For this reason, it is important to obtain a realistic value in the calculation of the pile bearing capacity value in terms of building safety and economy. Within the scope of the study, 8 pile loading tests methods based on direct Standard Penetration Test (SPT) data, methods based on indirect SPT data, pile loading test evaluation methods based on mathematical model and finite element method were used to obtain bearing capacity values and the methods were compared. According to the situation of the piles in different soil conditions, the most compatible methods with each other and with the average were determined for determining the bearing capacity. Considering all the test results, the closest result to the average bearing capacity value was obtained with the Bazaara & Kurkur, Plaxis 2D and Decourt (1995) methods.

Keywords- *Pile Loading Test, Ultimate Bearing Capacity, Bored Pile, Analysis Methods*

¹İletişim: halilkabaca@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-8700-2751>)

Uzo Sadıkoğlu İnşaat Ticaret Limited Şirketi, Bursa, Türkiye

²İletişim: ivural@subu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2370-7597>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Sakarya, Türkiye

^{3*}Sorumlu yazar İletişim: semiha.poyraz@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5449-7847>)

İnşaat Bölümü, İnşaat Teknolojisi Programı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, MYO, Bilecik, Türkiye

I. GİRİŞ

Kentleşmenin günümüzde hızla artması ve buna paralel olarak dar alanlarda yüksek ve ağır yapıların inşa edilmesinde zemin koşullarının dikkate alınma ihtiyacı daha da önem kazanmaktadır. Zayıf zemin koşullarında imal edilen kazık temeller taşıma gücü değerlerine olumlu katkı sağlayabilmektedir. Kazıklar ile yapıdan gelen yükler derin tabakalara aktarılabilir. Kazıkların taşıma gücü araştırmacılar tarafından arazi deneyleri ve laboratuvar çalışmaları ile farklı birçok yöntem ile belirlenebilmektedir. Bunun yanında kazıklar üzerinde gerçekleştirilen yükleme testlerinden elde edilen bulgular ile kazıkların taşıma gücü belirlenebilmektedir. Son yıllarda gerçeğe yakın çözüm imkânı sunması ile sonlu elemanlar analizleri de kullanılmaktadır [1].

Kazıkların taşıma gücü analizlerinde dünyada ve ülkemizde oldukça yaygın olarak Standart Penetrasyon Deneyi (SPT) verilerine dayalı yöntemler kullanılmaktadır. SPT verilerine dayanarak bazı araştırmacılar tarafından elde edilmiş bağıntılardan bazıları Meyerhof [2], Bazaara ve Kurkur [3] ve Decourt (1995) [4] tarafından önerilmiş yöntemlerdir.

Kazık taşıma gücünü belirlemek için Meyerhof, SPT verilerine dayalı olarak iri daneli zeminlerde öneride bulunmuştur. Çakma ve delme (fore) imalat tipine göre farklılık gösteren bu bağıntılar ile SPT verileri ile kazık taşıma gücü belirlenebilmektedir [2]. Bazaara ve Kurkur ise Mısır zeminlerinde imal edilen delme (fore) kazıklar için belirli aralıklarda ampirik katsayılar aracılığı ile SPT verilerine dayalı bağıntılar önermişlerdir [3]. Decourt (1995) tarafından yapılan çalışmada çakma ve delme (fore) kazıklar için ince daneli veya iri daneli zeminlerde SPT değerlerine bağlı olarak ampirik katsayılar önerilmiştir [4].

SPT değerlerinin dolaylı olarak kullanıldığı kazık nihai taşıma gücü yöntemleri de mevcuttur. Bu yöntemlerden bazıları ise Tomlinson [5], O'Neil ve Reese [6] yöntemleridir. Zeminin kayma direnci parametrelerinin SPT verilerinden ampirik bağıntılarla geçiş yapılarak kazık taşıma kapasitesinin hesaplanması esasına dayanır.

Kazık taşıma gücünün belirlenmesinde kullanılmakta olan bir diğer yöntem ise kazık yükleme deneyi verileridir. Alku [7], 10 adet kazık üzerinde yapmış olduğu yükleme deneyi verilerini Teğet [8], Fuller-Hoy [9], Butler-Hoy [10], De Beer [11], Chin-Kondner [12], Decourt (1995), Brinch Hansen %80 [13], Mazurkiewicz [14] ve Davisson [15] yöntemleri ile hesaplayarak karşılaştırmıştır. En büyük göçme yüklerini genelde Chin-Kondner ve Decourt (1995) yöntemleri, en küçüklerini ise Davisson ve De Beer yöntemleri vermiştir. Chin-Kondner yöntemi uygulamanın yapıldığı 10 deneyin 7'sinde en büyük göçme yükü değerini vermiştir. Davisson yöntemi 10 deneyin 5'inde ve De Beer yöntemi bu deneylerin 5'inde en küçük göçme yükü değerini vermiştir. Verilerin belirsizlik parametreleri olan standart sapma, değişim katsayısı ve rastgele hata oranları göz önünde bulundurulduğunda %7 ve %5 rastgele hata oranlarıyla Davisson ve De Beer yöntemlerinin %1-2 rastgele hata oranlarına sahip olan diğer yöntemlerden daha belirsiz sonuçlar verdiği görülmüştür [7].

Geoteknik mühendisliğinde sonlu elemanlar yönteminin kullanılması son yıllarda artış göstermektedir. Cloung ve Woodward dolguda gerilmeleri, yanal ve düşey hareketleri belirlemek amacı ile Reyes ve Deene yeraltında kayada kazı uygulamasında sonlu elemanlar yöntemini kullanmıştır [16].

İran'ın Hazar Denizi'ne yakın bölgelerinde yapılan kazık yükleme deneylerinin üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemi ile tahkik edilmesi çalışmasında sonlu elemanlar yöntemi olarak Plaxis 3D programı kullanılmıştır. 50x50 m alan içerisinde 1 metre çapında ve 7 metre boyundaki kazıklar üzerinde yapılan deneylerde sonlu elemanlar yönteminin verdiği, göçme yükü değerlerine en yakın yöntemin Bazaara ve Kurkur yöntemi olduğunu ve bu iki yöntemin de kazık yükleme deneyinden elde edilen yük-oturma grafiğine uygun olduğunu belirtmişlerdir [17].

Yapılan çalışmalardan biri beş adet aynı ortamda gerçekleştirilen geleneksel kazık yükleme deneyi ve Osterberg hücresi ile yapılan kazık yükleme deneylerinin hem birbirleriyle hem de iki boyutlu sonlu elemanlar yöntemi ile kıyaslanmasıdır. Sonlu elemanlar yöntemi uygulaması için Plaxis 2D-V8 programı kullanılmıştır. Model olarak Mohr Columb yöntemi seçilmiştir. Çalışmanın sonucunda sonlu elemanlar yönteminin Osterberg hücresi deneyine göre daha rijit bir yük-oturma grafiği verdiği, geleneksel yöntemle göre ise daha fazla nihai taşıma kapasitesi verdiği sonucuna ulaşılmıştır [18].

Bu çalışmada SPT verilerine dayalı teorik yöntemler, SPT verilerine dolaylı dayalı yöntemler, tam ölçekli kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemleri ve sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak kazık taşıma gücü değerleri belirlenmiştir. Ayrıca yöntemlerden elde edilen hesap sonuçları karşılaştırılarak bu dört hesap yöntemi arasındaki uyumun ortaya konulması amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Materyal

Çalışmada Türkiye'nin farklı bölgelerinde uygulanmış sekiz adet kazık yükleme deneyi verileri kullanılmıştır. Bu veriler, kazık imalatını gerçekleştiren firmalardan temin edilmiştir. İlgili bilgiler Tablo 1'de belirtilmiştir. Kazıkların tümü betonarmedir. Kazık parametreleri Betonarme Yapıların Tasarım ve Yapım Kuralları (TS500)'na uygun olarak belirlenmiştir [19].

Tablo 1. Araştırma kapsamında kullanılan kazık yükleme deneylerine ait genel bilgiler

| Veri / Deney No | İmalat Tipi | Çalışma Biçimi | Kesit Geometrisi | | Uzunluk (L) (m) | Çevre Zemini | Uç Zemini |
|--------------------|-------------|-------------------|------------------|------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------|
| | | | Şekli | Çap (D) / Ayrıt (m) | | | |
| 1 | Fore | Basma | Daire | 1,20 | 36,00 | Ayrışmış Kaya / Sert Kil | Sert Kil |
| 2 | Fore | Basma | Daire | 1,00 | 25,00 | Ayrışmış Kaya / Sert Kil | Sert Kil |
| 3 | Fore | Çekme | Daire | 0,80 | 18,00 | Ayrışmış Kaya / Sert Kil | Sert Kil |
| 4 | Fore | Basma | Daire | 1,00 | 20,00 | Ayrışmış Kaya / Sert Kil | Sert Kil |
| 5 | Fore | Basma | Daire | 1,00 | 34,00 | Ayrışmış Kaya / Sert Kil | Sert Kil |
| 6 | Fore | Basma | Daire | 0,80 | 26,00 | Çakıl / Kum | Sert Kil |
| 7 | Fore | Basma | Daire | 0,65 | 25,00 | Sert Kil | Sert Kil |
| 8 | Çakma | Çekme | Daire | 0,65 | 30,30 | Sert Kil | Sert Kil |

Kazıkların bulunduğu bölgelerde yapılan sondaj çalışmaları sonucunda elde edilen zemin parametreleri Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Deneysel kazıklarına ait, sonlu elemanlar hesabına ve teorik hesaplara esas teşkil eden idealize zemin özellikleri

| Deneysel Kazık No | YASS derinlik (m) | Zemin Türü | z (m) | c' (kPa) | c _u (kPa) | φ' (°) | E ₅₀ (mPa) | v | N _{a(ort)} |
|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------|----------|----------------------|--------|-----------------------|------|---------------------|
| 1 | ±0,00 | Ayrışmış kaya | 0,00- 16,00 | 30,53 | 160 | 19,38 | 387,60 | 0,25 | 38 |
| | | Kumlu siltli çok sert-katı kil | 16,00-36,00 | | | | | | |
| 2 | ±0,00 | Ayrışmış kaya | 0,00- 2,50 | 22,22 | 84 | 22,96 | 405,9 | 0,25 | 20 |
| | | Kumlu siltli çok sert-katı kil | 2,50-7,30 | | | | | | |
| | | Kumlu siltli çok sert- katı kil | 7,30-25,00 | | | | | | |
| 3 | ±0,00 | Ayrışmış kaya | 0,00- 2,00 | 22,22 | 84 | 22,96 | 405,9 | 0,25 | 20 |
| | | Kumlu siltli çok sert-katı kil | 2,50-7,30 | | | | | | |
| | | Kumlu siltli çok sert-katı kil | 7,30-18,00 | | | | | | |
| 4 | ±0,00 | Ayrışmış kaya | 0,00- 8,00 | 18,08 | 78 | 25,79 | 425 | 0,25 | 18 |
| | | Kumlu siltli çok katı kil | 8,00-11,00 | | | | | | |
| | | Kumlu siltli sert kil | 11,00-20,00 | | | | | | |
| 5 | ±0,00 | Kumlu siltli sert kil | 0,00- 7,50 | 31,09 | 185 | 21,25 | 436,4 | 0,25 | 43 |
| | | Kumlu siltli sert kil | 7,50-34,00 | | | | | | |
| 6 | ±0,00 | Ayrışmış kaya | 0,00- 24,00 | 0 | 180 | 38 | 50 | 0,30 | 4 |
| | | Kumlu, siltli sert kil | 24,00-26,00 | | | | | | |
| 7 | 6,50 | Yumuşak kil | 0-2,80 | 17 | 26 | 73 | 91 | 130 | 17 |
| | | Orta katı kil | 2,80-8,00 | | | | | | |
| | | Çok katı kil | 8,00-11,00 | | | | | | |
| | | Çok katı kil | 11,00-19,50 | | | | | | |
| | | Sert kil | 19,50-22,00 | | | | | | |
| | | Çok katı-sert kil | 22,00-25,00 | | | | | | |
| 8 | 6,00 | Yumuşak kil | 0-2,95 | 13 | 26 | 69 | 104 | 117 | 3 |
| | | Katı kil | 2,95-7,65 | | | | | | |
| | | Çok katı kil | 7,65-15,15 | | | | | | |
| | | Çok katı-sert kil | 15,15-20,15 | | | | | | |
| | | Çok katı-sert kil | 20,15-30,30 | | | | | | |

Sonlu elemanlar yöntemi parametreleri:

- İnce daneli zeminler için Poisson oranı 0.33, drenajsız Poisson oranı suya doygun ince daneli zeminlerde otomatik olarak 0,495 alınmıştır.
- Hem fore (delme) kazıklar için hem de çakma kazıklar için kazık zemin arayüzeyi dayanım parametresi katsayısı (R_{int}) 0,70 alınmıştır. Ayrışmış kayalarda ise değer 1,00 olarak alınmıştır. Bu değer, zemin dayanım parametrelerinin sadece zemin-kazık arayüzeyinde o oranda azaltıldığı anlamına gelmektedir.
- Pekleşen zemin (hardening soil) modelindeki sekant modülü (E_{50}^{ref}), elastisite modülüne eşit kabul edilmiştir.
- Pekleşen zemin (hardening soil) modelinde boşaltma-tekrar yükleme rijitlik modülü, elastisite modülünün (sekant modülünün) 3 katı alınmıştır.
- Pekleşen zemin (hardening soil) ile oluşturulan tüm zemin modellerinde power (m) değeri 1.00 alınmıştır.

Eksenel Kazık Yükleme ve Çekme Deneyi:

Kazıkların her zaman deterministik açıdan ideal bir zemin ortamında olmamasından dolayı teorik yöntemlerle her zaman taşıma kapasitesinin belirlenmesinde gerçek değere ulaşmak zordur. Bu sebeple daha gerçekçi kazık taşıma gücü değerlerini elde etmek amacıyla kazık yükleme deneyleri kullanılmaktadır.

Kazık yükleme deneyleri kazığın üzerine ölü yük uygulanmasıyla yada kazık çevresine reaksiyon sistemi ile bir düzenek uygulanması ile gerçekleştirilmektedir. Yükler belirli zamanlarda artırılmak yada azaltılmak suretiyle yük-oturma ilişkisi incelenerek deney yorumlanır. Basınç deneyinde ASTM D1143 [20] ve çekme deneyinde ASTM D3689 [21] standartları yaygın olarak kullanılmaktadır.

B. Metot

Çalışma kapsamında deney kazıkları, içerisinde yer aldığı zemin türü ve imalatına uygun SPT verilerine dayalı kazık taşıma gücü belirleme yöntemleri, SPT verilerine dolaylı dayalı kazık taşıma gücü belirleme yöntemleri, matematiksel modele dayalı kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemleri ve sonlu elemanlar yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar birbirileri ile karşılaştırılmıştır. İlgili yöntemler detaylı olarak anlatılmıştır.

1) Standart Penetrasyon Deneyi ile Kazık Taşıma Gücünün Bulunması Yöntemleri:

Meyerhof yöntemi:

Meyerhof yönteminde Denk. (1)'e göre hesaplamalar yapılmaktadır [2]. İri daneli zeminlerde kullanılmıştır. Denklemde belirtilen N_b : Kazık tabanından 10D kadar üstteki ve 5D kadar alttaki SPT vuruş değerlerinin ortalamasıdır. Delme (fore) kazıklarda $n_s=1$, $k=0,012$, $m=0,12$; Çakma kazıklarda: $n_s=2$, $k=0,04$, $m=0,4$. Uç Direnci q_b (MPa) = $k \cdot N_b$, çevre direnci q_s (kPa) = $n_s \cdot N_s$ olarak belirlenir. 6 no.'lu deney kazığı için Tablo 3'te yöntemin uygulanma örneği belirtilmiştir.

$$m \cdot N_b \leq \left(\frac{L}{D}\right) \quad (1)$$

Taşıma gücü değeri 992 ton olarak elde edilir.

Tablo 3. 6 no.'lu deney kazığının Meyerhof yöntemine göre kazık taşıma gücü hesabı [2]

| Çevre Direnci (Sürtünme) | Tabaka | Kalınlık (m) | Is (MPa) | qu (MPa) | SPT- N _(ort) | Tabaka Taşıma Gücü (kN) | Kümülatif Taşıma Gücü (kN) |
|--------------------------|------------------|------------------------|----------|----------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | | | | | | | |
| Uç Direnci | Çakıl-kum | 24.00 | - | - | 50 | 7539.82 | 7539.82 |
| | Kumlu siltli kil | 2.00 | - | - | 50 | 628.32 | 8168.14 |
| Uç Direnci | Birim | Alan (m ²) | Is (MPa) | qu (MPa) | SPT- N _(ort) | Uç Taşıma Gücü (kN) | |
| | Kil | 0.7854 | - | - | 50 | 1570.80 | |

Decourt (1995) Yöntemi:

Denk. (2) ve Denk. (3)'de Decourt (1995) hesap yönteminin kullanıldığı eşitlikler verilmiştir [4]. Bu denklemlere göre ince daneli zeminlerde: $\alpha = 1,0$, k_b değeri ise çakma kazıkta 0,10 fore kazıkta 0,08 alınmıştır. İri daneli zeminlerde: $\alpha = 0,5-0,6$ (hesaplarda ortalaması alınmıştır), $k_b = 0,325$, $(N_b)_{60}$: Kazık tabanı çevresindeki düzeltilmiş SPT vuruş değerlerinin ortalaması ve $(N_s)_{60}$: Hesap edilecek ilgili katman boyunca düzeltilmiş SPT vuruş ortalama değeridir. 2 no.'lu deney kazığı üzerinde yöntemin uygulanışı Tablo 4'te belirtilmiştir. Basınca çalışan fore kazığın çapı 1.00 m, boyu 25.0 m ve birim çevre alanı 3.1416 m²'dir.

$$q_b \text{ (MPa)} = k_b \cdot (N_b)_{60} \quad (2)$$

$$q_s \text{ (kPa)} = \alpha \cdot \{2,8 \cdot (N_s)_{60} + 10\} \quad (3)$$

Tablo 4'teki veriler doğrultusunda nihai taşıma gücü 818 ton olarak bulunur.

Tablo 4. 2 no.'lu deney kazığının Decourt (1995) yöntemine göre kazık taşıma gücü hesabı [4]

| Çevre Direnci (Sürtünme) | Tabaka | Kalınlık (m) | Is (MPa) | qu (MPa) | SPT- N _(ort) | N ₍₆₀₎ | Tabaka Taşıma Gücü (kN) | Kümülatif Taşıma Gücü (kN) |
|--------------------------|-----------------------|--------------|----------|----------|----------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| | | | | | | | | |
| Uç Direnci | Kumlu siltli sert kil | 4.80 | - | - | 20 | 15 | 784.14 | 1726.62 |
| | Kumlu siltli sert kil | 17.70 | - | - | 32 | 24 | 4292.80 | 6019.42 |

Bazaara ve Kurkur Yöntemi:

Bazaara ve Kurkur [3] delme fore kazıklar için geçerli olan bağıntıları Denk. (4) ve Denk. (5)'de ifade edilmektedir. Denklemlerde ifade edilen N_b : $N_b \leq 50$ şartı ile kazık tabanından 1D kadar üstteki ve 3,75D kadar alttaki SPT-N değerlerinin ortalamasıdır. N_s : Hesap edilecek ilgili katman boyunca yapılan SPT vuruş değerlerinin ortalamasıdır. n_b : 0,06-0,2 (hesaplarda ortalaması alınmıştır), n_s : 2-4 (hesaplarda ortalaması alınmıştır) olarak belirlenmiştir. Yöntemin uygulanması ile ilgili örnek 2 no.'lu deney kazığı için Tablo 5'te verilmiştir. Basınca çalışan fore kazığın çapı 1.00 m, boyu 25.0 m ve birim çevre alanı 3.1416 m²'dir.

$$q_b \text{ (MPa)} = n_b \cdot N_b \quad (4)$$

$$q_s \text{ (kPa)} = n_s \cdot N_s \quad (5)$$

Tablo 5'teki veriler doğrultusunda nihai taşıma gücü 674 ton olarak bulunur.

Tablo 5. 2 no.'lu deney kazığının Bazaara ve Kurkur (1989) yöntemine göre kazık taşıma gücü hesabı [3]

| Çevre (Sürtünme) Direnci | Tabaka | Kalınlık (m) | Is (MPa) | q _u (MPa) | SPT-N _(ort) | N ₍₆₀₎ | Tabaka Taşıma Gücü (kN) | Kümülatif Taşıma Gücü (kN) |
|--------------------------|------------------|------------------------|----------|----------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| | | Siltli kil | 4.80 | - | - | 20 | - | 603.19 |
| | Kumlu siltli kil | 17.70 | - | - | 32 | - | 3558.80 | 5104.46 |
| Uç Direnci | Birim | Alan (m ²) | Is (MPa) | q _u (MPa) | SPT-N _(ort) | N ₍₆₀₎ | Uç Taşıma Gücü (kN) | |
| | Kil | 0.7854 | - | - | 32 | - | 1507.96 | |

2) SPT Deneyi Verilerinin Dolaylı Kullanılmasıyla Kazık Taşıma Gücünün Bulunması Yöntemleri:

O'Neill ve Reese yöntemi:

O'Neill ve Reese [6] tarafından " α_u " adezyon faktörü fore kazıklar için Denk. (6) ve Denk. (7)'deki gibi bağıntı önerilmiştir (c_u : drenajsız kayma direnci (kN/m²), p_a : Atmosfer basıncı (101.3 kN/m²) ve α_u : adezyon faktörü). 5 no.'lu deney kazığı üzerinde yöntemin uygulanışı Tablo 6'da belirtilmiştir. Basınca çalışan fore kazığın çapı 1.00 m, boyu 34.0 m ve birim çevre alanı 3.1416 m²'dir.

$$\frac{c_u}{p_a} \leq 1,5 \quad \alpha_u = 0,55 \quad (6)$$

$$1,5 \leq \frac{c_u}{p_a} \leq 2,5; \quad \alpha_u = 0,55 - 0,1 \cdot \left(\frac{c_u}{p_a} - 1,5 \right) \quad (7)$$

Tablo 6'daki veriler doğrultusunda nihai taşıma gücü 1120 ton olarak bulunur.

Tablo 6. 5 no.'lu deney kazığı O'Neill ve Reese yöntemine göre taşıma gücü hesabı [6]

| Çevre (Sürtünme) Direnci | Tabaka | Kalınlık (m) | Is (MPa) | q _u (MPa) | SPT-N _(ort) | c _u (kPa) | α | Tabaka Taşıma Gücü (kN) | Kümülatif Taşıma Gücü (kN) |
|--------------------------|------------------|------------------------|----------|----------------------|------------------------|----------------------|----------|-------------------------|----------------------------|
| | | Kumlu siltli kil | 7.50 | - | - | 38 | 164 | 0.538 | 2079.32 |
| | Kumlu siltli kil | 26.50 | - | - | 43 | 185 | 0.537 | 7968.42 | 10047.74 |
| Uç Direnci | Birim | Alan (m ²) | Is (MPa) | q _u (MPa) | SPT-N _(ort) | c _u (kPa) | α | Uç Taşıma Gücü (kN) | |
| | Kil | 0.7854 | - | - | 43 | 165 | | 941.65 | |

Tomlinson Yöntemi:

Çevre sürtünme direnci iri daneli zeminlerde düşey efektif gerilmeye bağlı olarak Denk. (8)'de belirtilmiştir [5]. $f_{s,ult}$: Birim alan düşen nihai çevre taşıma direnci (kN/m²), σ'_0 : Hesap yapılan tabakaya ait ortalama düşey efektif gerilme (kN/m²), K_s : Yanal toprak basıncı katsayısı (Birimsiz), δ : zemin-kazık arası sürtünme açısıdır ($^\circ$: Derece), K_0 : sükunetteki toprak basıncıdır. Tomlinson tarafından K_s yanal toprak basıncı katsayısının K_0 sükunetteki toprak basıncına olan oranı tarafından sunulmuş öneriler Tablo 7'de belirtilmiştir [5]. 6 no.'lu deney kazığı üzerinde yöntemin uygulanışı Tablo 8'de belirtilmiştir. Basınca çalışan fore kazığın çapı 1.20 m, boyu 26.00 m ve birim çevre alanı 3.1416 m²'dir.

$$f_{s,ult} = \sigma'_0 \cdot K_s \cdot \tan \delta \quad (8)$$

Tablo 7. İri daneli zeminlerde K_s/K_0 önerileri [5]

| Kazık imal şekli | K_s/K_0 |
|--------------------------------------------|-------------|
| Çakma kazıklar (Büyük sıkıştırma etkili) | 1 ~ 2 |
| Çakma kazıklar (Küçük sıkıştırma etkili) | 0.75 ~ 1.25 |
| Betonarme fore (delme) kazıklar | 0.75 ~ 1.00 |
| Su jeti kullanılarak imal edilmiş kazıklar | 0.50 ~ 0.70 |

Tablo 8’deki veriler doğrultusunda nihai taşıma gücü 673 ton olarak bulunur.

Tablo 8. 6 no.’lu deney kazığının Tomlinson yöntemine göre taşıma gücü hesabı [5]

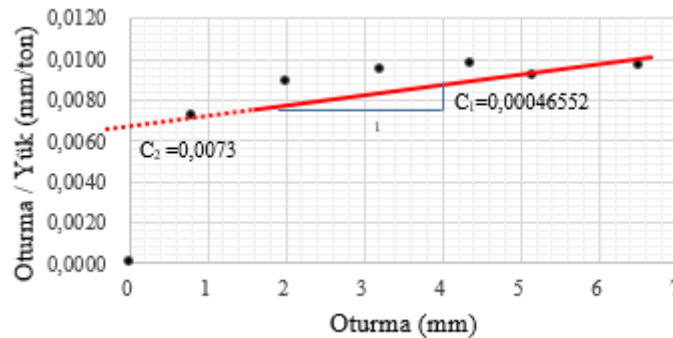
| Çevre (Sürtünme) Direnci | Tabaka | Kalınlık (m) | SPT- $N_{(ort)}$ | c_u | α | ϕ (°) | K_0 | K_δ | σ'_0 (kPa) | δ | Tabaka Taşıma Gücü (kN) | Kümülatif Taşıma Gücü (kN) |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------|-------------|------------------|------------|-------------|---------------------|-------------------|----------|-------------------------|----------------------------|
| | Çevre (Sürtünme) Direnci | Çakıl-kum | 24.00 | 50 | 0 | - | 38 | 0.3843 | 0.3363 | 240.00 | 38 | 4754.49 |
| Kumlu siltli kil | | 2.00 | - | 180 | 0.522 | - | - | - | - | - | 590.72 | 5345.21 |
| Uç Direnci | Birim | Alan (m ²) | Is (MPa) | q_u (MPa) | SPT- $N_{(ort)}$ | | c_u (kPa) | Uç Taşıma Gücü (kN) | | | | |
| | Kil | 0.7854 | - | - | - | - | 180 | 1258.71 | | | | |

3) Matematiksel Modele Dayalı Kazık Yükleme Deneyi Değerlendirme Yöntemleri;

Chin-Kondner Yöntemi:

Chin, Kondner’in 1963’te gerilme-deformasyon üzerine yaptığı çalışmayı tüm kazıklar için genelleyerek, göçme yüküne ulaşmamış kazık yükleme deneylerinin ekstrapolasyon ile yorumlanması üzerine bir yöntem geliştirmiştir [12]. Dağılım gösteren noktalar ideal bir doğru üzerinde toplanır. Doğrunun oturma/yük eksenini kestiği nokta C_2 , eğimi ise C_1 ’dir. Doğrunun eğiminin tersi, Denk. (9)’da gösterildiği gibi kazığın göçme yükünü vermektedir. Yöntemin 1 no.’lu deney kazığı üzerinde uygulanışı Şekil 1’de gösterilmiştir.

$$Q_{ult} = \frac{1}{c_1} \quad (9)$$

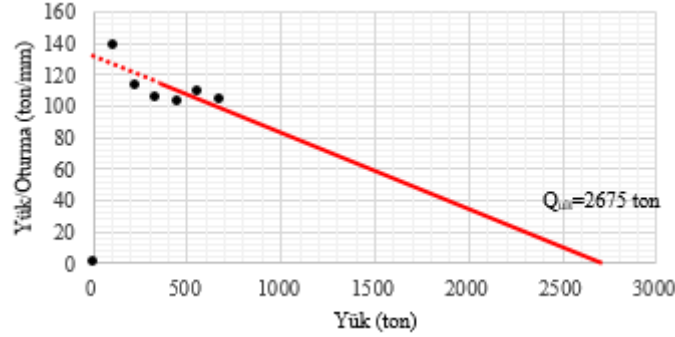


Şekil 1. Chin-Kondner (1970) yönteminin 1 no.’lu deney kazığı üzerinde uygulanması [12]

Decourt (1999) yöntemi:

Decourt (1999) yönteminde her kademedeki yer alan yük değeri, o değere karşılık gelen oturma değerine bölünmektedir. Bulunan değerler ile yük değerleri bir grafik üzerinde dağılım halinde gösterilmektedir [23]. Dağılımın lineer olan nokta değerleri yaklaşık bir doğru üzerinde toplanır. Bu doğrunun eğimi C_1 , yük/oturma eksenini kestiği noktanın niceliğine C_2 dersek, göçme yükü değeri Denklem 7 ile hesaplanır. 1 no.’lu deney kazığı üzerinde yöntemin uygulanışı Şekil 2’de gösterilmiştir.

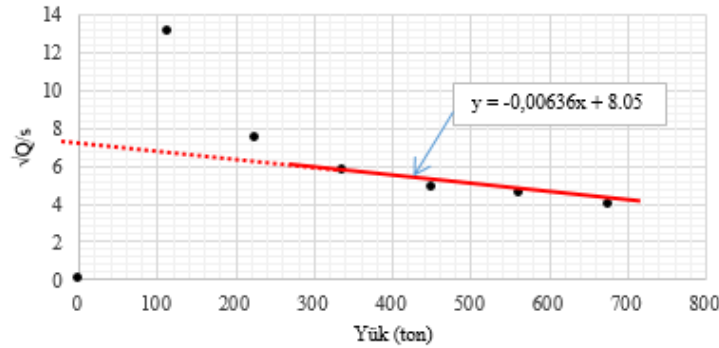
$$Q_{ult} = \frac{c_2}{c_1} \quad (8)$$



Şekil 2. Decourt (1999) yönteminin 1 no.'lu deney kazığında uygulanması [24]

Özkan-Alku Yöntemi:

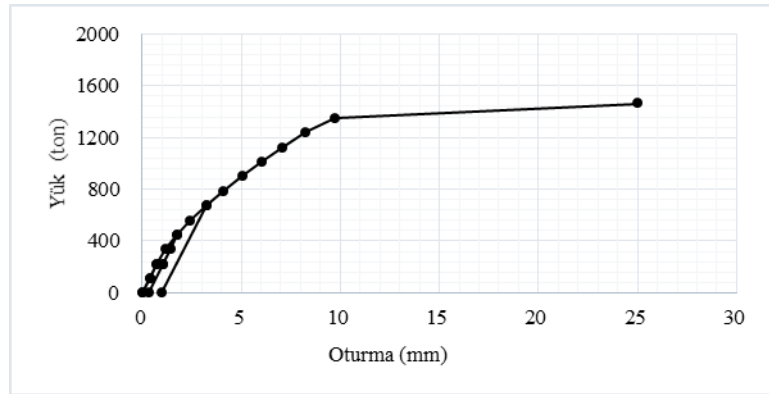
Bu yöntemde esas olan yük-oturma grafiğini çift fonksiyon olarak belirlemektir. Göçme (nihai) yükünün bulunması da son fonksiyon aracılığıyla yapılır [7]. Son fonksiyon için Şekil 3'te gösterildiği gibi $\sqrt{Q} / \delta - Q$ (yükün karekökü bölü oturma - yük) grafiği çizilir. Bu dağılımdaki noktalar belli bir değerden sonra doğrusal halde ilerlemektedir. Doğrusal nokta değerleri birleştirilerek oluşturulan doğrunun eğimi ve düşey eksenini kestiği nokta bulunur. Düşey eksenini kesen nokta Özkan-Alku göçme yükünü verir. 1 no.'lu deney kazığı üzerinde yöntemin uygulanışı Şekil 3'te belirtilmiştir.



Şekil 3. 1 no.'lu deney kazığı üzerinde Özkan-Alku yönteminin uygulanışı [7]

4) Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Kazık Nihai Taşıma Gücünün Bulunması;

Çalışmada sonlu elemanlar yöntemi ile kazık taşıma gücünün belirlenmesinde Plaxis 2D yazılımı kullanılmıştır [22]. Bu yazılım, hesaplamalarını karmaşık sonlu elemanlar problemlerini kullanıcının belirlediği malzeme modelleri ve sınır koşullarına dayanarak iki boyutta gerçekleştirmektedir. Kazık yükleme deneylerini bilgisayar yazılımı üzerinde temsil etmek amacıyla aksel simetrik (axisymmetric) model kullanılmıştır. Şekil 4'te 1 no.'lu deney kazığı üzerinde sonlu elemanlar yönteminin uygulanışı gösterilmektedir. Grafikte yük-oturma eğrisinin keskin dönüş yapan eğri olması sebebiyle plastikleşmeye başladığı yük göçme yükü değeri kabul edilmiştir.



Şekil 4. Sonlu elemanlar (Plaxis 2D) yönteminin 1 no.'lu deney kazığına uygulanması [22]

III. ARAŞTIRMA BULGULARI

8 adet deney kazığı üzerinde Standart Penetrasyon Deneyi verilerine dayalı Decourt (1995), Bazaara ve Kurkur ve Meyerhof, Standart Penetrasyon Deneyi verilerine dolaylı dayalı O'Neill ve Reese, Tomlinson yöntemleri, Matematiksel modele dayalı kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemleri Chin-Kondner, Decourt (1999), Özkan-Alku ve Sonlu elemanlar yöntemi ile yapılan taşıma gücü analizleri ortalama değerleri Şekil 5'te belirtilmiştir.

Şekil 5(a)'da 1 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde ortalama taşıma kapasitesi değeri 1816 ton çıkmaktadır. Bu değere en yakın yöntemin 1691 ton taşıma kapasitesi değeri ile Özkan-Alku yöntemi olduğu görülmektedir. En yüksek göçme değerini 2635 ton ile Decourt (1999) yöntemi vermiştir. En düşük taşıma kapasitesi değeri ise 135 ton olup Plaxis 2D sonlu elemanlar analizi ile elde edilmiştir.

Şekil 5(b)'de 2 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde ortalama taşıma kapasitesi 867 ton elde edilmiştir. Ortalama değere en yakın yöntemin Decourt (1995) olduğu görülmektedir. Ortalama değere en uzak yüksek göçme yükü veren yöntem 1140 ton değeri ile Chin-Kondner yöntemidir. Ortalama taşıma kapasitesi değerine en uzak düşük göçme yükü veren yöntem Standart Penetrasyon Deneyi verilerine dolaylı dayalı O'Neill ve Reese yöntemi olup 638 ton taşıma kapasitesi değeri elde edilmiştir.

Şekil 5(c)'de 3 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde ortalama göçme yükü değeri 342 ton olarak bulunmuştur. Bu ortalama değere en yakın göçme yükünü 337 ton değeri ile O'Neill ve Reese yöntemi vermiştir. 272 ton taşıma kapasitesi değeri ile Özkan-Alku yöntemi en düşük değeri vermiştir. Decourt (1999) yöntemi en yüksek değeri vermiş olup bu değer 425 ton taşıma kapasitesi değeri olarak elde edilmiştir.

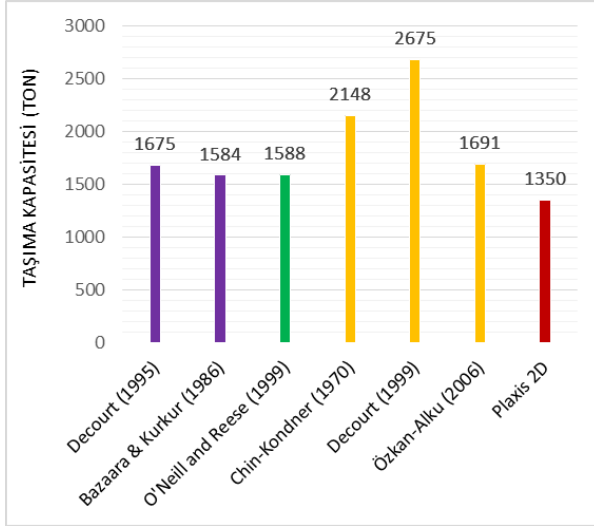
Şekil 5(d)'de 4 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan analizlerde 806 ton ortalama taşıma kapasitesi elde edilmiştir. Bu değere en yakın 770 ton taşıma kapasitesi değeri ile Özkan-Alku yöntemi ile ulaşılmıştır. Ortalama taşıma kapasitesi en uzak ve yüksek değeri Chin-Kondner yöntemi vermiş olup bu değer 1075 ton'dur. O'Neill ve Reese 646 ton taşıma kapasitesi değeri ile en düşük sonucu vermiştir.

Şekil 5(e)'de 5 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan analizler sonucunda ortalama taşıma kapasitesi 1247 ton olarak bulunmuştur. 1325 ton taşıma kapasitesi değeri ile ortalamaya en yakın değer Decourt (1999) yöntemi olduğu belirlenmiştir. En düşük göçme değerini 885 ton ile Özkan-Alku yöntemi, en yüksek göçme yükü değerini ise 1500 ton ile Chin-Kondner yöntemi vermiştir.

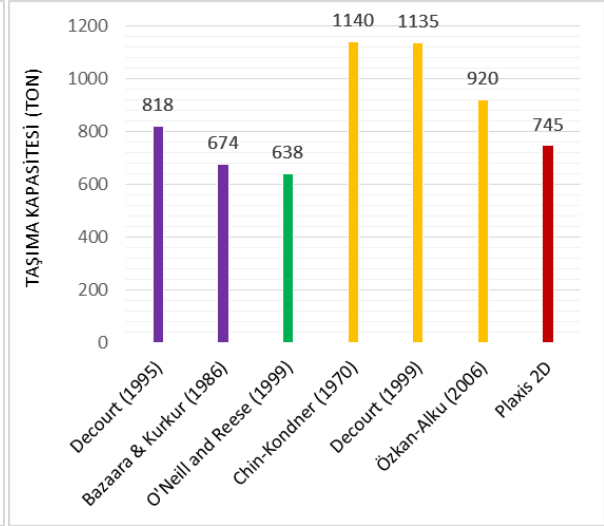
Şekil 5(f)'de 6 no.'lu deney kazığı analiz sonuçlarına göre ortalama taşıma kapasitesi 794 ton elde edilmiştir. Bu ortalama değere en yakın 755 ton ile taşıma kapasitesi değeri ile Decourt (1995) ve Decourt (1999) yöntemleri olduğu görülmüştür. En yüksek taşıma kapasitesi değeri veren yöntem Meyerhof yöntemi olup 992 ton sonuç elde edilmiştir. En düşük değeri veren yöntem ise 673 ton taşıma kapasitesi değeri ile Tomlinson yöntemidir.

Şekil 5(g)'de 7 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen analizler çalışmalarında ortalama değer 298 ton olarak bulunmuştur. Bu ortalama değere en yakın göçme yükü veren değer Plaxis 2D analiz yöntemidir. En düşük göçme yükünü 211 ton değeri ile O'Neill ve Reese yöntemi, en yüksek göçme yükünü 380 ton değeri ile Chin-Kondner yöntemi vermiştir.

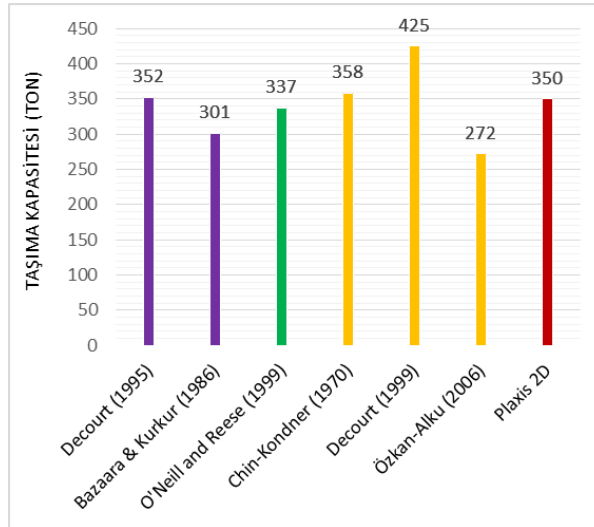
Şekil 5(h)'de 8 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen analizlerde ortalama taşıma gücü 294 ton bulunmuştur. Bu değere en yakın taşıma kapasitesi değeri veren yöntem Decourt (1995) yöntemi olup 303 ton'dur. En yüksek taşıma gücü değeri veren yöntem ise 425 ton değeri ile Tomlinson yöntemidir. En düşük taşıma gücü değeri ise 209 ton olup Özkan-Alku yöntemi ile elde edilmiştir.



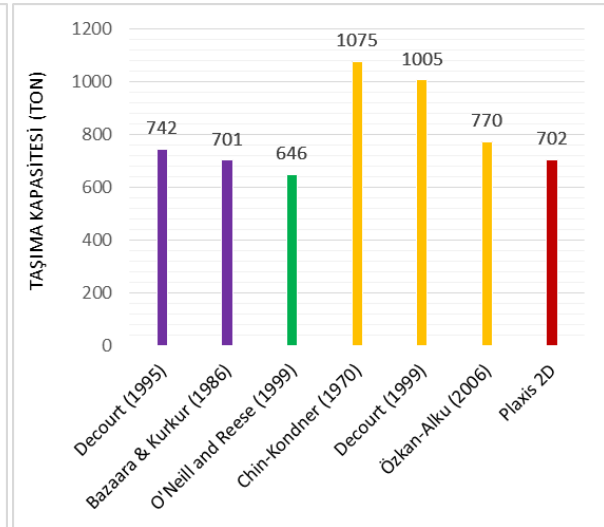
(a)



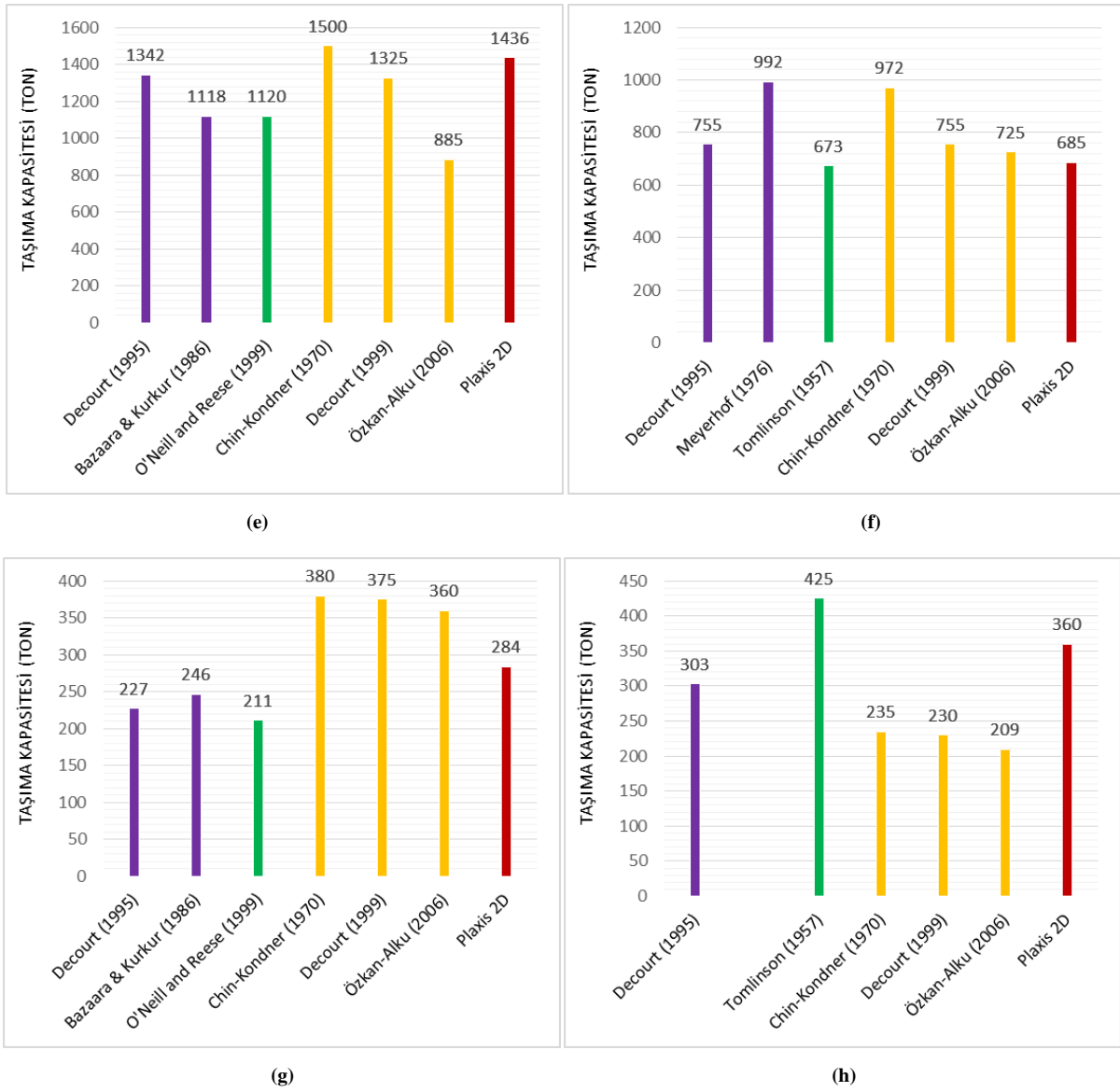
(b)



(c)

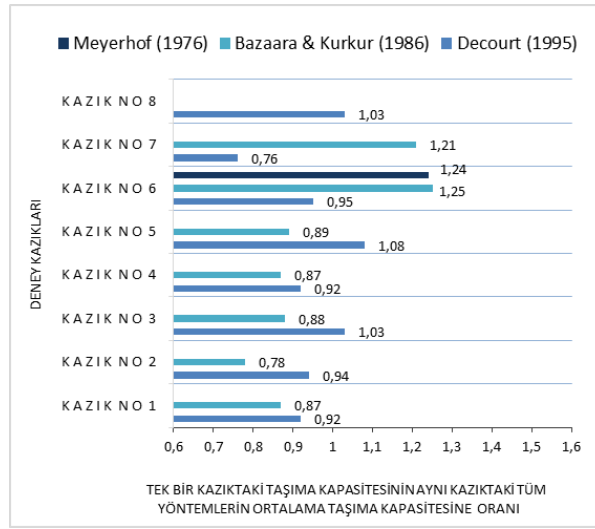


(d)



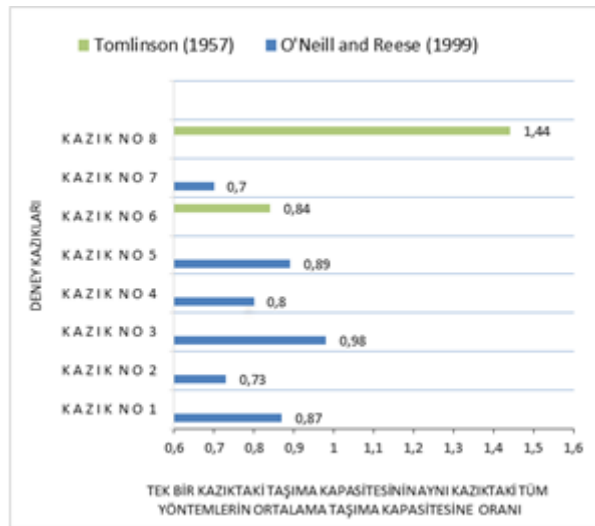
Şekil 5. (a) 1 no.'lu deney kazığı (b) 2 no.'lu deney kazığı (c) 3 no.'lu deney kazığı (d) 4 no.'lu deney kazığı (e) 5 no.'lu deney kazığı (f) 6 no.'lu deney kazığı (g) 7 no.'lu deney kazığı (h) 8 no.'lu deney kazığı analizleri sonuçları

SPT verilerine dayalı Decourt (1995), Bazaara ve Kurkur ve Meyerhof yöntemleri ile elde edilen her bir deney kazığı için taşıma kapasitesi değerinin aynı kazıdaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesi değerine oranı Şekil 6'da verilmiştir. Decourt (1995) yöntemi ortalama değer 1 no.lu deney kazığı üzerinde 0,92 katı, 2 no.lu deney kazığı üzerinde 0,94 katı, 3 no.'lu deney kazığı üzerinde 1,03 katı, 4 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,92 katı, 5 no.'lu deney kazığı üzerinde 1,08 katı değeri ile Bazaara & Kurkur yöntemine göre daha yakın sonuç vermiştir. 6 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen hesaplar ortalama değere en yakın değeri 1,24 katı ile Meyerhof yöntemi vermiştir. 6 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen taşıma kapasitesi hesaplarında en yakın değeri ortalamanın 0,95 katı ile Decourt (1995) yöntemi vermiştir. Ardından ortalama taşıma kapasitesinin 1,24 katı Meyerhof yöntemi ve 1,25 katı Bazaara ve Kurkur yöntemi ile elde edilmiştir. 8 no.'lu deney kazığı üzerinde Decourt (1995) yöntemiyle gerçekleştirilen taşıma kapasitesi hesabında ortalama değer 1,03 katı değer bulunmuştur.



Şekil 6. SPT verilerine dayalı yöntemlerin tek bir kazıdaki taşıma kapasitesinin aynı kazıdaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesine oranları

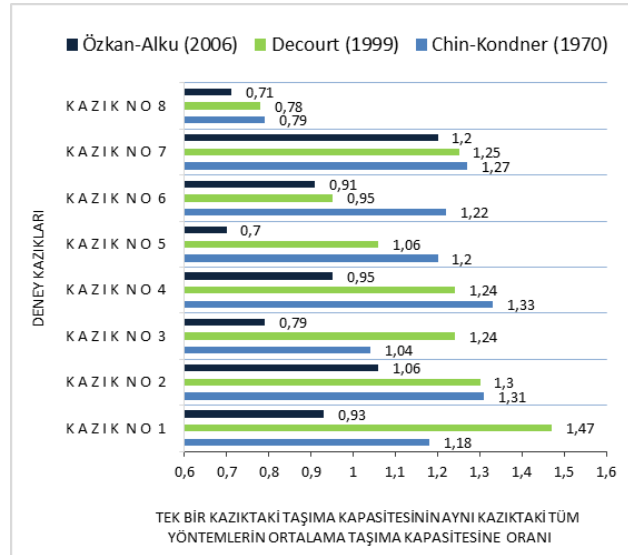
SPT verilerine dolaylı dayalı O'Neill ve Reese, Tomlinson yöntemleri ile elde edilen her bir deney kazığı için taşıma kapasitesi değerinin aynı kazıdaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesi değerine oranı Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre O'Neill ve Reese yöntemi ile kazık taşıma kapasitesi hesap sonuçları ortalama değerlerin 1 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,87 katı, 2 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,73 katı, 3 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,98 katı, 4 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,80 katı 5 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,89 katı, 7 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,70 katı değer elde edilmiştir. Tomlinson yöntemi ile 6 no.'lu deney kazığı taşıma kapasitesi hesaplamasında ortalamanın 0,84 katı, 8 no.'lu deney kazığında ise ortalamanın 1,44 katı değer elde edilmiştir.



Şekil 7. SPT verilerine dolaylı dayalı yöntemlerin tek bir kazıdaki taşıma kapasitesinin aynı kazıdaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesine oranları

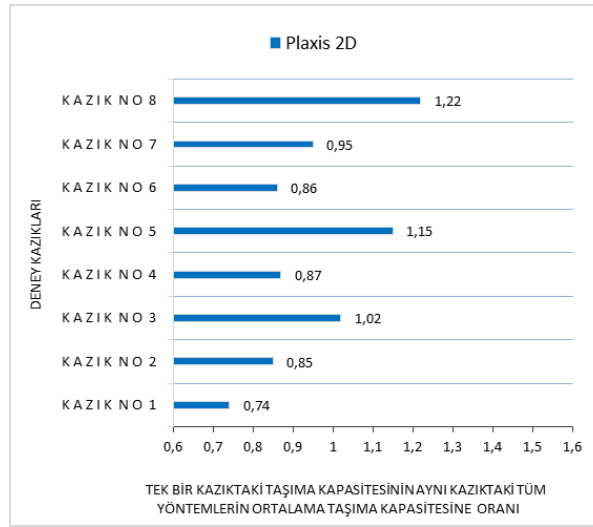
Matematiksel modele dayalı kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemleri Chin-Kondner, Decourt (1999), Özkan-Alku yöntemleri ile elde edilen her bir deney kazığı için taşıma kapasitesi değerinin aynı kazıdaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesi değerine oranı Şekil 8'de verilmiştir. Buna göre 1 no.'lu deney kazığında ortalamanın 0,93 katı ile en yakın değeri Özkan-Alku yöntemi vermiştir. Ardından Chin-Kondner yöntemi ortalamanın 1,18 katı değeri vermiştir. 1,47 katı değer ile en uzak değeri Decourt (1999) yöntemi vermiştir. 2 no.'lu deney kazığında ortalamanın 1,06 katı ile ortalama en yakın değeri Özkan-Alku yöntemi vermiştir. Decourt (1999) yöntemi ortalamanın 1,3 katı değer, Chin-Kondner ise ortalamanın 1,31 katı değer vermiştir. 3 no.'lu kazıkta Chin-Kondner yöntemiyle ortalamanın 1,04 katı ile en yakın değer elde edilmiştir.

Ardından Özkan-Alku yöntemi ile ortalamanın 0,79 katı, Decourt (1999) yöntemi ile 1,24 katı değerler elde edilmiştir. 4 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan taşıma kapasitesi hesaplarında ortalamanın 0,95 katı ile en yakın değer Özkan-Alku yöntemiyle en uzak değer ise ortalamanın 1,33 katı ile Chin-Kondner ile elde edilmiştir. Decourt (1999) yöntemi ile ortalamanın 1,24 katı değer elde edilmiştir. 5 no.'lu deney kazığı üzerinde yapılan taşıma kapasitesi hesaplarında ortalamanın 1,06 katı ile en yakın değer Decourt (1999) yöntemi ile elde edilmiştir. Ardından Chin-Kondner yöntemiyle ortalamanın 1,2 katı ve Özkan-Alku yöntemiyle 0,7 katı ile en uzak değer elde edilmiştir. 6 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen hesaplarda ortalamaya en yakın değer 0,95 katı ile Decourt (1999) yöntemiyle elde edilmiştir. En uzak değer ise ortalamanın 1,22 katı ile Chin-Kondner yöntemiyle elde edilmiştir. Özkan-Alku yöntemiyle ise ortalama değerinin 0,91 katı değer elde edilmiştir. 7 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen taşıma kapasitesi hesabında ortalamaya en yakın değer 1,2 katı ile Özkan-Alku yöntemiyle elde edilmiştir. En uzak değer ise 1,27 katı ile Chin-Kondner yöntemiyle elde edilmiştir. Decourt (1999) yöntemi ise ortalamanın 1,25 katı değer vermiştir. 8 no.'lu deney kazığı ortalama taşıma kapasitesi değerine en yakın değer 0,79 katı ile Chin-Kondner yöntemi ile elde edilmiştir. En uzak değer ise 0,71 katı ile Özkan-Alku yöntemiyle elde edilmiştir. Decourt yöntemi ise 0,78 katı değer vermiştir.



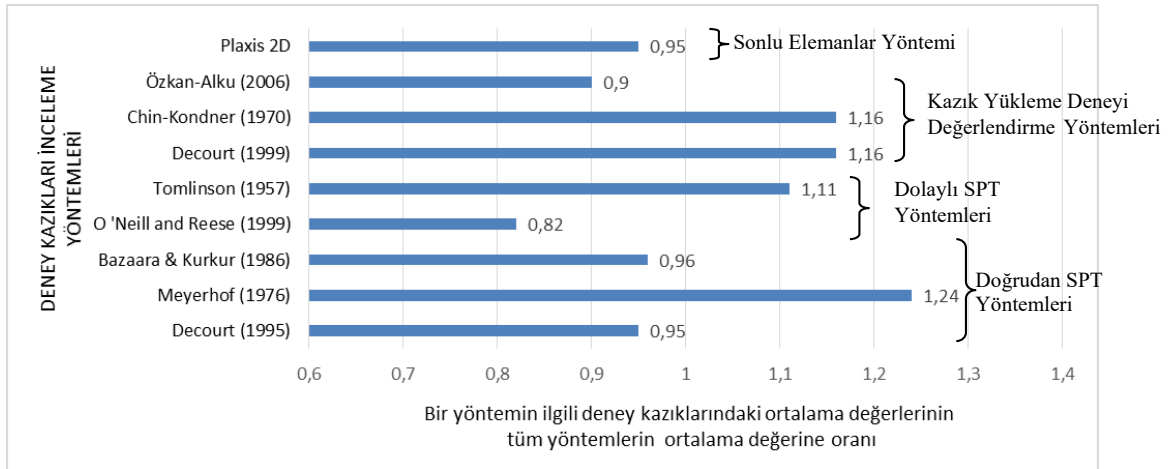
Şekil 8. Matematiksel modele dayalı kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemlerinin tek bir kazıktaki taşıma kapasitesinin aynı kazıktaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesine oranları

Sonlu elemanlar yöntemi (Plaxis 2D) ile elde edilen her bir deney kazığı için taşıma kapasitesi değerinin aynı kazıktaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesi değerine oranı Şekil 9'da verilmiştir. Sonlu elemanlar yöntemiyle gerçekleştirilen taşıma kapasitesi hesaplamalarında 1 no.lu deney kazığında ortalamanın 0,74 katı, 2 no.'lu deney kazığı üzerinde 0,85 katı, 3 no.'lu deney kazığında 1,02 katı, 4 no.'lu deney kazığında 0,87 katı, 5 no.'lu deney kazığında 1,15 katı, 6 no.'lu deney kazığında 1,15 katı, 6 no.'lu deney kazığında 0,86 katı, 7 no.'lu deney kazığında 0,95 katı, 8 no.'lu deney kazığı üzerinde 1,22 katı değerler elde edilmiştir.



Şekil 9. Sonlu elemanlar yönteminin tek bir kazıdaki taşıma kapasitesinin aynı kazıdaki tüm yöntemlerin ortalama taşıma kapasitesine oranları

Şekil 10'da her bir yöntemin deney kazıklarından elde edilen ortalama değerlerinin tüm yöntemlerin ortalama değerine oranları verilmiştir. Buna göre ortalamaya en yakın değer 0,96 katı ile Bazaara ve Kurkur yöntemi ile elde edilmiştir. Ardından en yakın değerleri veren yöntemler 0,95 katı ile Decourt (1995) ve 0,95 katı ile Plaxis 2D yöntemleridir. En uzak değeri ise ortalama değer 1,24 katı ile Meyerhof yöntemi vermiştir.



Şekil 10. Deney kazıklarının her bir yöntem için toplam ortalama değerlerinin, tüm yöntemlerin hesap değeri ortalamasına oranları

Deney numaraları 1, 2, 3, 4, 5, 7 ve 8 olan çevresi ayrışmış kaya/sert kil ucu sert kil zeminlerdeki deney kazıklarında SPT verilerinden taşıma gücü veren yöntemler kendi aralarında incelendiğinde Bazaara ve Kurkur yönteminin ortalamanın %9 daha az göçme yükü değeri verdiği görülmüştür. Decourt (1995) yönteminin Bazaara ve Kurkur yönteminden ortalama %4 daha fazla göçme yükü değeri verdiği tespit edilmiştir. Çevresi çakıl/kum, ucu sert kil zemin olan 6 no.'lu deney kazığı için ise Decourt (1995) yönteminin ortalamanın %5 daha az göçme yükü değeri verdiği Meyerhof ve Bazaara ve Kurkur yöntemlerinin Decourt (1995) yöntemine göre yaklaşık %30 daha fazla göçme yükü verdiği sonucu elde edilmiştir. 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 no.'lu kazıklarda SPT verilerine dolaylı dayalı yöntemler incelendiğinde Tomlinson yöntemi O'Neill and Reese yöntemine göre ortalama değer olarak %60 daha fazla göçme yükü vermektedir. 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 no.'lu kazıklarda matematiksel modele dayalı kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemlerinden Özkan-Alku yöntemi ortalamanın %10 daha az göçme yükü değeri vermiştir. Decourt (1999) yöntemi Özkan-Alku yöntemine göre yaklaşık ortalama %32 fazla göçme yükü değeri vermektedir. Chin-Kondner yöntemi ise Özkan-Alku yöntemine göre %29 göçme değeri vermektedir. Çevresi çakıl/kum, ucu sert kil zemin olan 6 no.'lu deney kazığı için ise Decourt (1999) yöntemi Özkan-Alku

yöntemine göre yaklaşık %4 fazla göçme yükü, Chin-Kondner yöntemi ise Decourt (1999) yönteminin ortalama olarak yaklaşık %6 göçme değeri verdiği elde edilmiştir.

Çevresi ayrılmış kaya/sert kil ucu sert kil zeminlerdeki 1, 2, 3, 4, 5, 7 ve 8 deney kazıklarında tüm yöntemler birlikte değerlendirildiğinde ise Plaxis 2D ve Decourt (1995) yöntemleri birbirlerine ve ortalama en yakın sonuçları vermişlerdir. Aynı kazıklarda Plaxis 2D ve Decourt (1995) yöntemlerinin ortalama değerlerinin yaklaşık %50 fazlası göçme değeri ile en uzak sonucu veren yöntem Tomlinson 'dur. Plaxis 2D ve Decourt (1995) yöntemlerine göre %17 daha az göçme yükü değeri ile en az göçme yükünü veren yöntem ise Bazaara & Kurkur yöntemidir.

Çevresi iri daneli ucu sert kil zemin içerisinde bulunan 6 no.'lu deney kazığı üzerinde gerçekleştirilen göçme yükü analizlerinde ortalama ve birbirine en yakın sonucu veren yöntemler ortalamanın %5 daha az göçme yükü değeri vermeleri ile Decourt (1995) ve Decourt (1999) yöntemleridir. Bazaara ve Kurkur ve Meyerhof yöntemleri ise Decourt (1995) ve Decourt (1999) yöntemlerinden yaklaşık %32 daha fazla göçme yükü değeri verdiği görülmüştür. Decourt (1995) ve Decourt (1999) yöntemlerinden yaklaşık %13 daha az göçme yükü değeri ile en az göçme yükü değeri veren yöntem ise Tomlinson yöntemi olmuştur.

IV. SONUÇLAR

Kazık taşıma gücünün belirlenmesinde tercih edilecek hesap yönteminin güvenli ve ekonomik koşullara uygun seçilmesi muhakkaktır. Aşırı taşıma gücü değeri güvenlik koşulundan uzaklaştırarak, düşük taşıma gücü ise ekonomiklik koşulunu gözardı edecektir. Çalışma ile ortalama değere yakın sonuçlar veren yöntemler ortaya konulmuş olup ortalama değere aşırı uzak sonuçlar veren yöntemler de belirlenmiştir.

- SPT verilerine dayalı Decourt (1995) ile Bazaara ve Kurkur yöntemleri tüm kazıklar içinde değerlendirildiğinde ortalama ve birbirine yakın sonucu vermiştir. Meyerhof yöntemi ise Decourt ve Bazaara ve Kurkur yöntemlerine göre yaklaşık %30 daha fazla göçme yükü vermektedir.
- SPT verilerine dolaylı dayalı O'Neill ve Reese, Tomlinson yöntemleri tüm kazıklar için değerlendirildiğinde Tomlinson yönteminin O'Neill ve Reese yöntemine göre %35 oranında oldukça uzak daha fazla göçme yükü değeri verdiği sonucuna ulaşılmıştır.
- Kazık yükleme deneyi değerlendirme yöntemleri tüm kazıklar için değerlendirildiğinde Chin Kondner ve Decourt (1999) yöntemlerinin birbirleriyle uyumlu ortalamanın yaklaşık %16 fazla göçme yükü değeri sonucu verdiği görülmektedir. Özkan-Alku yöntemi ise ortalama değerden %10 daha az göçme değeri vermektedir.
- Tüm yöntemler ve tüm kazıklar bir arada değerlendirildiğinde ortalama göçme değerlerine en yakın sonuçları Bazaara ve Kurkur, Plaxis 2D ve Decourt (1995) yöntemleri vermiştir. Meyerhof yöntemi Bazaara ve Kurkur yönteminden yaklaşık %30 daha fazla göçme yükü değeri vererek ortalama en yüksek göçme yükü veren yöntem olmaktadır. O'Neill ve Reese yöntemi ise Bazaara ve Kurkur yönteminin ortalama yaklaşık %17 daha az göçme yükü değeri vermesiyle ortalama en düşük göçme yükü veren yöntemdir.

KAYNAKLAR

- [1] Kabaca, H. (2018). *Kazıkların Taşıma Gücü ve Oturma Parametrelerinin İncelenmesi, Taşıma Gücü İçin Yeni Bir Metot Önerisi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [2] Meyerhof, G. G. (1976). Bearing Capacity and Settlement of Pile Foundations. *Journal of Geotech. Eng. Div.*, ASCE, 102, GT3.
- [3] Bazarara, A. R & Kurkur, M. M. (1986). N-values used to predict settlements of piles in Egypt. *Proceedings of In Situ*, 86, 462-474.
- [4] Decourt, L. (1995). Prediction of load-settlement relationships for foundations on the basis of the SPT. *Ciclo de Conferencias Internationales*, Leonardo Zeevaert, UNAM, Mexico, 85-104.
- [5] Tomlinson, M. J. (1994). *Pile Design and Construction Practise* Fourth Edition, E & FN Spon, an imprint of Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN, United Kingdom, London.
- [6] O'Neill, M. W., & Reese, L. C. (1999). *Drilled Shafts: Construction Procedures and Design Methods*, Publication No. FHWA-IF-99-025. Federal Highway Administration, Washington, DC.

- [7] Alku, Y. (2006). *Kazık Yükleme Deneylerinin Değerlendirilmesi ile İlgili Bir Araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Mansur, C., & Kaufman R. (1958). Mansur-Kaufman on Pile Tests. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 123(1).
- [9] Fuller, F. M., & Hoy, H. E. (1970). Pile Load Tests Including Quick Load Test Method Conventional Methods and Interpretations. *Highway Research Record No.333*, 78-89.
- [10] Butler, H. D., & Hoy, H. E. (1977). Users Manual for the Texas Quick Load Method for Foundation Load Testing, FHWA, Office of Development, Washington, D.C., FHWA-IP-77-8, 59.
- [11] De Beer, E. E. (1970). Exp. Determination on the shape factors and the bearing capacity factors of sand. *Geotec.*, 2(4), 387.
- [12] Chin, F. K. (1970). Estimation of the Ultimate Load of Piles Not Carried to Failure, *Proc. 2nd Southeast Asia. Conference on soil Engineering*, 81-90.
- [13] Brinch-Hansen, P. (1963). Discussion on Hyperbolic Stress-Strain Response, American Society of Civil Engineering, ASCE, *Journal for Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 97, 931-932.
- [14] Mazurkiewicz, B. K. (1972). Test Loading of Piles According to Polish Regulations. Preliminary Report No.35, Commission on Pile Research, Royal Swedish Academy of Eng. Science, Stockholm.
- [15] Davisson, M. T. (1970). Static Measurement of Pile Behaviour, *Proc. Conf. On Design and Installation of Pile Foundations and Cellular Structures*, Ed. H. Y., Fang and T.D. Dismuke, Bethlehem, (PA), 159-164.
- [16] Osmanoğlu, D. (2007). *Tünellerde Zemin İyileştirilmesi ve Stabilitenin Sonlu Elemanlar Yöntemi İle Plaxis Programında Analiz Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [17] Shooshpasha, I., Hasanzadeh, A., & Taghavi, A. (2013). Prediction of the Axial Bearing Capacity of Piles by SPT-based and Numerical Design Method, *Int. J. of GEOMATE*, 4(2) 560-564
- [18] Aygül, T. (2011). *Finite Element Study On Axially Static And Bidirectional Static Osterberg Cell Pile Load Testing*, Graduate Thesis, Bogazici University. Science Institute, İstanbul.
- [19] Türk Standardları Enstitüsü, Betonarme Yapıların Tasarım ve Yapım Kuralları, TS500/Şubat 2000, ICS 91.080.40, Necatibey Caddesi, 112 Bakanlıklar, Ankara.
- [20] ASTM D 1143-81. (1989). Standart Test Method for Piles under Statical Axial Compressive Loads. *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [21] ASTM D 3689. (1989). The Standart Method Of Testing Individual Piles Under Statical Axial Tensile Loads. *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [22] Plaxis 2D 2016. (2016). Reference Manual, Build 8122.
- [23] Decourt, L. (1999). Behaviour of Foundations under Working Load Conditions. *Proc. of the 11th Pan-American Conf. on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, Dolguassu, Brasil, 4, 453-488.

Araştırma Makalesi - Research Article

Generalized Sub-Equation Method for the (1+1)- Dimensional Resonant Nonlinear Schrödinger's Equation

(1+1)-Boyutlu Rezonant Doğrusal Olmayan Schrödinger Denklemini İçin Genelleştirilmiş Alt Denklem Yöntemi

Orkun Tasbozan¹, Ali Tozar², Ali Kurt^{3*}

Geliş / Received: 31/01/2021

Revize / Revised: 03/09/2021

Kabul / Accepted: 03/09/2021

ABSTRACT

Interest in studying nonlinear models has been increasing in recent years. Dynamical systems, in which the state of the system changes continuously over time, have nonlinear interactions. The use of unique nonlinear differential equations is inescapable in the evaluation of such systems. In mathematical point of view, for obtaining analytical solutions of nonlinear differential equations, it must be fully integrable. Consequently, the importance of fully integrable nonlinear differential equations for nonlinear science has become indisputable. Among these equations, one of the most studied by physicists and mathematicians is the nonlinear Schrödinger equation. This equation has undergone many modifications to evaluate different phenomena. In this study, the resonant nonlinear Schrödinger equation, which is the most important of these physical equations in terms of explaining many physical phenomena, is solved analytically with the generalized sub-equation method.

Keywords- *Generalized Sub-Equation Method, (1+1)-Dimensional Resonant Nonlinear Schrödinger's Equation, Exact Solution*

ÖZ

Doğrusal olmayan modelleri incelemeye olan ilgi son yıllarda artmaktadır. Sistemin durumunun zaman içinde sürekli olarak değiştiği dinamik sistemler doğrusal olmayan etkileşimlere sahiptir. Bu tür sistemlerin değerlendirilmesinde benzersiz doğrusal olmayan diferansiyel denklemlerin kullanılması kaçınılmazdır. Matematiksel bakış açısına göre, doğrusal olmayan diferansiyel denklemlerin analitik çözümlerini elde etmek için, tamamen integre edilebilir olmalıdır. Sonuç olarak, doğrusal olmayan bilim için tamamen integre edilebilir doğrusal olmayan diferansiyel denklemlerin önemi tartışılmaz hale gelmiştir. Bu denklemler arasında fizikçiler ve matematikçiler tarafından en çok çalışılanlardan biri doğrusal olmayan Schrödinger denklemdir. Bu denklem, farklı olayları değerlendirmek için birçok değişikliğe uğramıştır. Bu çalışmada birçok fiziksel olguyu açıklama açısından bu fiziksel denklemlerin en önemlisi olan rezonans doğrusal olmayan Schrödinger denklemini genelleştirilmiş alt denklem yöntemi ile analitik olarak çözülmüştür.

Anahtar Kelimeler- *Genelleştirilmiş Alt Denklem Yöntemi, (1+1) Boyutlu Rezonant Doğrusal Olmayan Schrödinger Denklemi, Tam Çözüm*

¹İletişim: otasbozan@mku.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5003-6341>)

Matematik Bölümü, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye

²İletişim: tozarali@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-3039-1834>)

Fizik Bölümü, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye

^{3*}Sorumlu yazar iletişimi: akurt@pau.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0617-6037>)

Matematik Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye

I. INTRODUCTION

The interest on nonlinear phenomena has been increasing in recent decades. The main reason behind this is the fact that many events in nature are based on nonlinear interactions. These types of systems where interactions are nonlinear are called dynamical systems. Modelling and examining of such dynamical systems are generally done with some specific nonlinear differential equations. For instance, Korteweg-de Vries (KdV) [1] equation is best fitting equation for examining surface waves of shallow waters. On the other hand, Ginzburg-Landau equation is very useful in evaluating many concepts, such as superfluidity [2], Bose-Einstein condensation [3], strings in eld theory [4] and lasers [5], etc. Although 150 years have passed since it was first observed by John Scott Russell (1808-1882), the concept of soliton is growing in importance. Many researchers, especially from the eld of physics and mathematics, concentrate heavily on solitons [6, 7]. While mathematicians are interested in solitons because of the aesthetic and compelling appeal of mathematics used to explain solitons [8]. Physicists are interested in solitons due to their particle grade stability which can be described as remaining unchanged after a collision. Due to these unique properties, solitons are used in many areas of physics, such as plasma physics [9], particle physics [10], condensed matter physics [11] and astrophysics [12], etc. The fully integrability of the differential equation used to explain a nonlinear phenomenon in terms of mathematics is vital for the obtaining the exact solutions. Among the fully integrable nonlinear differential equations, nonlinear Schrödinger equation (NLSE) is of great importance in both physics and mathematics. NLSE is very successful in describing the evolution of slowly varying packets of quasi-monochromatic waves in weakly nonlinear media that have dispersion. With the development of our understanding of explaining nonlinear phenomena, some modifications were made on the NLSE and some physical events could be better explained. The most generic example for modified NLSEs is the resonant nonlinear Schrödinger equation (rNLSE) which is used for describing intermediate cases (inter-modal dispersion) between focusing and defocusing [13].

The (1+1)-dimensional resonant nonlinear Schrödinger's equation is given by [14,15],

$$i\psi_t + a\psi_{xx} + (b|\psi|^2 + c|\psi|^4)\psi + d \left(\frac{|\psi|_{xx}}{|\psi|} \right) \psi = 0, \quad i = \sqrt{-1}. \quad (1)$$

where $\psi(x,t)$ is the complex wave profile and x,t spatial and temporal variables. In the last term $\frac{|\psi|_{xx}}{|\psi|}$ the differentiation with respect to x describes the Broglie quantum potential. Its coefficient d plays an important role in the form of the rNLSE, as it determines solutions with different behavior. Many studies on Schrödinger and rNLSE are made by various scientists [19-24]. For instance, Williams et al. [17] argued the stability and dynamical properties of soliton waves in rNLSE. Lee and Pashaev [18] used the Hirota bilinear approach to consider physically relevant soliton solutions of the resonant nonlinear Schrödinger equation with nontrivial boundary conditions.

To the best of our knowledge sub equation method is used for the first time to obtain the solution exact solutions of rNLSE. By this method trigonometric and hyperbolic solutions are obtained. Using chain rule with this method gives us a chance to turn nonlinear partial differential equation into nonlinear ordinary differential equation without using any normalization or discretization.

II. DESCRIPTION OF GENERALIZED SUB-EQUATION METHOD

In this section a brief description of the considered method called sub-equation method [16] can be expressed step by step. Take into account following nonlinear partial differential equation (NLPDE),

$$P(u, u_t, u_x, u_{tt}, u_{xx}, \dots) = 0. \quad (2)$$

Step 1. The wave transform

$$\xi = x + \lambda t, \quad (3)$$

Here, λ describes the velocity of the wave. By the help of this transformation and chain rule the function $u(x, t)$ changes into $U(\xi)$ which includes only one independent variable, also NLPDE turns into a nonlinear ordinary differential equation (NODE),

$$G(U, U', U'', \dots) = 0 \quad (4)$$

where prime indicates the Newtonian concept derivative with respect to ξ .

Step 2. Assume that the solution of Eq. (4) can be obtained in the following form

$$U(\xi) = a_{-1} [(\varphi(\xi))]^{-n} + a_0 + a_1 [(\varphi(\xi))]^n, \quad a_{-1} \neq 0 \text{ or } a_1 \neq 0 \quad (5)$$

where a_{-1}, a_0, a_1 are constant coefficients and going to be achieved later. Also n can be obtained using balancing procedure in Eq. (4) and $\varphi(\xi)$ is the solution of the following ODE

$$\varphi'(\xi) = \sigma + (\varphi(\xi))^2 \quad (6)$$

and σ is a constant. For the Eq. (6), some special solutions can be stated as follows

$$\varphi(\xi) = \begin{cases} -\sqrt{-\sigma} \tanh(\sqrt{-\sigma}\xi), & \sigma < 0, \\ -\sqrt{-\sigma} \coth(\sqrt{-\sigma}\xi), & \sigma < 0, \\ \sqrt{\sigma} \tan(\sqrt{\sigma}\xi) & , \sigma > 0, \\ \sqrt{\sigma} \cot(\sqrt{\sigma}\xi) & , \sigma > 0, \\ \frac{-1}{\xi + \varpi}, \varpi \text{ is cons.} & , \sigma = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Step 3. By replacing the Eqs. (5) and (6) into Eq. (4) and regulating the obtained equation due to powers of $\varphi^i(\xi)$ and also equating the coefficients of $\varphi^i(\xi)$ to zero, we deduce an algebraic equation system with respect to a_i ($i = 0, \dots, n$), k, w and σ .

Step 4. Finally, the determined values of a_i ($i = 0, \dots, n$), k, w and σ are put into Eq. (5) by the help of formulas given in (7). So, we get the exact solutions for Eq. (2).

III. ANALYTICAL SOLUTIONS OF THE (1+1) DIMENSIONAL RESONANT NONLINEAR SCHRÖDINGER'S EQUATION

Using the following transformations in Eq. (1):

$$\psi(x, t) = \Phi(\xi) e^{i\Omega}, \quad \xi = x + \lambda t, \quad \Omega = -kx + \omega t + \theta \quad (8)$$

leads to

$$(a + d)\Phi'' - (\omega + ak^2)\Phi + b\Phi^3 + c\Phi^5 = 0 \quad (9)$$

and

$$\lambda = 2ak.$$

Considering the terms Φ'' and Φ^5 for in Eq. (9) for balancing procedure, yields $n = \frac{1}{2}$. Here, balancing term is a non-integer value. So, this concludes the solution of the Eq. (9) as in the following form

$$\Phi(\xi) = a_{-1} \left[(\varphi(\xi)) \right]^{-\frac{1}{2}} + a_0 + a_1 \left[(\varphi(\xi)) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

Subrogating Eq. (10) into Eq. (9), yields following algebraic equation system.

$$12a_2\sigma^2(a+d) + 4a_2^5c = 0,$$

$$5a_0a_2^4c = 0,$$

$$40a_0^2a_2^3c + 20a_1a_2^4c + 4a_2^3b - a_1\sigma^2(a+d) = 0,$$

$$10a_0^3a_2^2c + 20a_0a_1a_2^3c + 3a_0a_2^2b = 0,$$

$$a_0^5c + 20a_0^3a_1a_2c + a_0^3b + 30a_0a_1^2a_2^2c + 6a_0a_1a_2b - a_0(ak^2 + \omega) = 0,$$

$$a_1\sigma(a+d) - 2a_1(ak^2 + \omega) + 10a_0^4a_1c + 60a_0^2a_1^2a_2c + 6a_0^2a_1b + 20a_1^3a_2^2c + 6a_1^2a_2b = 0,$$

$$10a_0^3a_1^2c + 20a_0a_1^3a_2c + 3a_0a_1^2b = 0,$$

$$a_2(a+d) - 40a_0^2a_1^3c - 20a_1^4a_2c - 4a_1^3b = 0,$$

$$5a_0a_1^4c = 0,$$

$$12a_1(a+d) + 4a_1^5c = 0,$$

$$a_2\sigma(a+d) + 2a_2(-ak^2 - \omega) + 10a_0^4a_2c + 60a_0^2a_1a_2^2c + 6a_0^2a_2b + 20a_1^2a_2^3c + 6a_1a_2^2b = 0.$$

Solving the above systems yields:

For $\sigma < 0$,

$$c = -\frac{3b}{16a_1^2\sqrt{-\sigma}}, a_0 = 0, d = \frac{-4a\sqrt{-\sigma} + a_1^2b}{4\sqrt{-\sigma}}, a_2 = a_1\sqrt{-\sigma}, \omega = (-ak^2 + a_1^2b\sqrt{-\sigma}), \quad (11)$$

$$\psi_1(x, t) = \left(a_1 \sqrt{-\sqrt{-\sigma} \tanh(\sqrt{-\sigma}\xi)} + \frac{a_1\sqrt{-\sigma}}{\sqrt{-\sqrt{-\sigma} \tanh(\sqrt{-\sigma}\xi)}} \right) e^{i\Omega},$$

$$\psi_2(x, t) = \left(a_1 \sqrt{-\sqrt{-\sigma} \coth(\sqrt{-\sigma}\xi)} + \frac{a_1\sqrt{-\sigma}}{\sqrt{-\sqrt{-\sigma} \coth(\sqrt{-\sigma}\xi)}} \right) e^{i\Omega}.$$

For $\sigma > 0$,

$$c = \frac{3b}{16a_1^2\sqrt{\sigma}}, a_0 = 0, d = \frac{-4a\sqrt{\sigma} - a_1^2b}{4\sqrt{\sigma}}, a_2 = -a_1\sqrt{\sigma}, \omega = \frac{1}{4}(-4ak^2 - 5a_1^2b\sqrt{\sigma}), \quad (12)$$

$$\psi_3(x, t) = \left(a_1 \sqrt{\sqrt{\sigma} \tan(\sqrt{\sigma}\xi)} - \frac{a_1\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\sqrt{\sigma} \tan(\sqrt{\sigma}\xi)}} \right) e^{i\Omega},$$

$$\psi_4(x, t) = \left(a_1 \sqrt{\sqrt{\sigma} \cot(\sqrt{\sigma}\xi)} - \frac{a_1\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\sqrt{\sigma} \cot(\sqrt{\sigma}\xi)}} \right) e^{i\Omega}.$$

IV. GRAPHICAL REPRESENTATION OF PROBABILITY DISTRIBUTION FOR SOME SOLUTIONS

A single soliton propagated along x axis can be seen from the Figure 1(a). Moreover, the fading of the amplitude with time due to compulsion can be seen from the Figure 1(b). Three solitons having different amplitudes propagated along x axis can be seen from the Figure 1(c). Contrary to $\psi_1(x,t)$, three distinct solitons corresponding to $\psi_3(x,t)$ localized at different x positions without fading of the amplitude can be seen from the Figure 1(d).

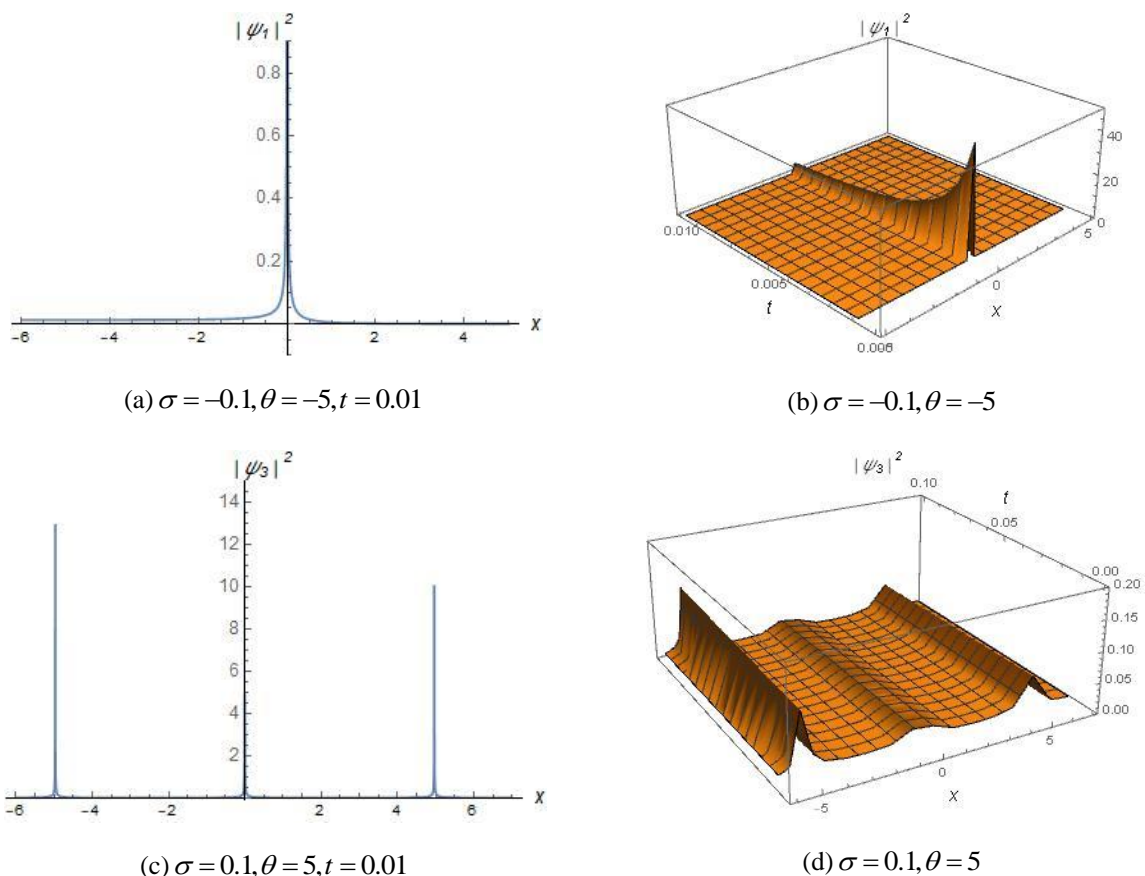


Figure 1. 3D and 2D graphical representations of $\psi_3(x,t)$ for different values

V. CONCLUSION

In this article authors find new trigonometric and hyperbolic solutions of the Schrödinger equation and interpret them graphically, and the generalized sub-equation method was used to achieve these goals. Also, the graphical illustrations and explanations of some solutions are given to express the physical nature of the solutions. All generated solutions are verified by utilizing symbolic computation. The results obtained here can be useful to understand the physics of various problems encountered in nature.

REFERENCES

- [1] Tahir, M., & Awan, A. U. (2019). The study of complexitons and periodic solitary-wave solutions with fifth-order KdV equation in $(2+ 1)$ dimensions. *Modern Physics Letters B*, 33(33), 1950411.
- [2] Berti, A., & Berti, V. (2013). A thermodynamically consistent Ginzburg–Landau model for superfluid transition in liquid helium. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, 64(4), 1387-1397.

- [3] Kengne, E., Lakhssassi, A., Vaillancourt, R., & Liu, W. M. (2012). Exact solutions for generalized variable-coefficients Ginzburg-Landau equation: Application to Bose-Einstein condensates with multi-body interatomic interactions. *Journal of mathematical physics*, 53(12), 123703.
- [4] Rivers, R. J. (2001). Zurek-Kibble causality bounds in time-dependent Ginzburg-Landau theory and quantum field theory. *Journal of low temperature physics*, 124(1), 41-83.
- [5] Tasbozan, O., Kurt, A., & Tozar, A. (2019). New optical solutions of complex Ginzburg-Landau equation arising in semiconductor lasers. *Applied Physics B*, 125(6), 1-12.
- [6] Khamrakulov, K. P. (2019). Two-soliton molecule bouncing in a dipolar Bose-Einstein condensates under the effect of gravity. *Modern Physics Letters B*, 33(36), 1950452.
- [7] Seadawy, A. R., Iqbal, M., & Lu, D. (2019). Analytical methods via bright-dark solitons and solitary wave solutions of the higher-order nonlinear Schrödinger equation with fourth-order dispersion. *Modern Physics Letters B*, 33(35), 1950443.
- [8] Yan, X. W. (2020). Generalized (3+ 1)-dimensional Boussinesq equation: Breathers, rogue waves and their dynamics. *Modern Physics Letters B*, 34(01), 2050003.
- [9] Diaz, P., Laroze, D., Ávila, A., & Malomed, B. A. (2019). Two-dimensional composite solitons in a spin-orbit-coupled fermi gas in free space. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 70, 372-383.
- [10] Tian, Z., & Du, J. (2019). Analogue Hawking radiation and quantum soliton evaporation in a superconducting circuit. *The European Physical Journal C*, 79(12), 1-7.
- [11] Arshad, M., Seadawy, A. R. & Lu, D. (2019). Study of bright-dark solitons of strain wave equation in micro-structured solids and its applications. *Modern Physics Letters B*, 33(33), 1950417.
- [12] Marsh, D. J., & Pop, A. R. (2015). Axion dark matter, solitons and the cusp-core problem. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 451(3), 2479-2492.
- [13] Tala-Tebue, E., & Seadawy, A. R. (2018). Construction of dispersive optical solutions of the resonant nonlinear Schrödinger equation using two different methods. *Modern Physics Letters B*, 32(33), 1850407.
- [14] Zayed, E. M. E., & Alurrfi, K. A. E. (2016). Extended auxiliary equation method and its applications for finding the exact solutions for a class of nonlinear Schrödinger-type equations. *Applied Mathematics and Computation*, 289, 111-131.
- [15] Durur, H. (2020). Different types analytic solutions of the (1+ 1)-dimensional resonant nonlinear Schrödinger's equation using G'/G -expansion method. *Modern Physics Letters B*, 34(03), 2050036.
- [16] Tasbozan, O., & Kurt, A. (2020). New Exact Solutions of the MkdV-Sine-Gordon Equation, *Sohag Journal of Mathematics*, 7, 1-4.
- [17] Williams, F., Tsitoura, F., Horikis, T. P., & Kevrekidis, P. G. (2020). Solitary waves in the resonant nonlinear Schrödinger equation: Stability and dynamical properties. *Physics Letters A*, 384(22), 126441.
- [18] Lee, J. H., & Pashaev, O. K. (2007). Solitons of the resonant nonlinear Schrödinger equation with nontrivial boundary conditions: Hirota bilinear method. *Theoretical and Mathematical Physics*, 152(1), 991-1003.
- [19] Başhan, A., Uçar, Y., Yağmurlu, N. M., & Esen, A. (2018). A new perspective for quintic B-spline based Crank-Nicolson-differential quadrature method algorithm for numerical solutions of the nonlinear Schrödinger equation. *The European Physical Journal Plus*, 133(1), 1-15.
- [20] Başhan, A., & Esen, A. (2021). Single soliton and double soliton solutions of the quadratic-nonlinear Korteweg-de Vries equation for small and long-times. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 37(2), 1561-1582.
- [21] Başhan, A. (2019). A mixed methods approach to Schrödinger equation: Finite difference method and quartic B-spline based differential quadrature method. *An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications (IJOCTA)*, 9(2), 223-235.
- [22] Başhan, A. (2018). An effective application of differential quadrature method based on modified cubic B-splines to numerical solutions of the KdV equation. *Turkish Journal of Mathematics*, 42(1), 373-394.
- [23] Başhan, A. (2021). Modification of quintic B-spline differential quadrature method to nonlinear Korteweg-de Vries equation and numerical experiments. *Applied Numerical Mathematics*, 167, 356-374.
- [24] Bashan, A., Yagmurlu, N. M., Ucar, Y., & Esen, A. (2017). An effective approach to numerical soliton solutions for the Schrödinger equation via modified cubic B-spline differential quadrature method. *Chaos, Solitons & Fractals*, 100, 45-56.

Araştırma Makalesi - Research Article

Dişli Pompaların Mekanik Veriminin Artırılması Increasing Mechanical Efficiency of Gear Pumps

Erdem Yalçın^{1*}, Orçun Oral², Ahmet Oktay Devecili³

Geliş / Received: 25/02/2021

Revize / Revised: 04/07/2021

Kabul / Accepted: 02/08/2021

ÖZ

Endüstride hidrolik ve hidrolik pompalar sürekli bir gelişme göstermektedir. Özellikle sanayileşen ve multi-disipliner teknolojilerin kullanıldığı günümüzde hidrolik dişli pompaların konfor beklentisi de her geçen gün artmaktadır. Günümüzde pompaların en önemli değerlendirme kriterlerinden biri de verimliliğidir. Pompanın verimliliğinin artırılması daha düşük bir enerji maliyetine neden olacaktır. Bu çalışmada, pompa kalkış ve dönüş torklarının burç keçelerinin malzemesinde yapılan değişiklikler sayesinde düştüğü dolayısı ile mekanik verimin ve nihayetinde toplam verimliliğin yükseldiği deneysel çalışmalar ile gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Tork, Mekanik Verim, Dişli Pompa, Kalkış Torku, Dönüş Torku*

ABSTRACT

In industry, hydraulic and hydraulic pumps are developed continually. The comfort expectation of hydraulic gear pumps is increasing day by day, especially when industrializing and multidisciplinary technologies are used. Nowadays, one of the most important evaluation criteria of selection pumps is efficiency. When pump's efficiency is increased, cost of energy decreases in hydraulic pump gear. In this study, it has been shown by experimental studies that the pump input and rotation torques decrease thanks to the changes made in the material of the bush seals, thus increasing the mechanical efficiency and ultimately the total efficiency.

Keywords- *Torque, Mechanical Efficiency, Gear Pump, Input Torque, Rotation Torque*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: erdemyalcin@hattat.com.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8632-5185>)
Hema Endüstri A.Ş., Gazi Osman Paşa, Organize Sanayi Bölgesi, 4.Cad No:5, 59500 Çerkezköy/Tekirdağ
²İletişim: orcunoral39@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9602-0967>)
Hema Endüstri A.Ş., Gazi Osman Paşa, Organize Sanayi Bölgesi, 4.Cad No:5, 59500 Çerkezköy/Tekirdağ
³İletişim: ahmetoktay@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-0770-3908>)
Hema Endüstri A.Ş., Gazi Osman Paşa, Organize Sanayi Bölgesi, 4.Cad No:5, 59500 Çerkezköy/Tekirdağ

I. GİRİŞ

Dişli pompalar, pompa tiplerinin içinde en çok tercih edilen pompalardır [1]. Dişli pompaların imalatının kolaylığı, uzun ömürlü ve güvenilir olması nedeniyle birçok sanayi uygulamalarında kullanılmaktadır [5]. Endüstride dişli pompalar; akaryakıtı, endüstriyel yağları ve diğer akışkanları aktarmak için kullanılabilir [2].

Günümüz dişli pomplarda kurulum maliyeti kadar verimlilikte ön plandadır. Özellikle mobil hidrolikte harcanan yakıt önemli bir seçim parametresidir. Dişli pompalarda verim, hidrolik (hacimsel) verim (μ_h) ve mekanik verim (μ_m) olarak değerlendirilebilir ve bu iki parametrenin çarpımı ile toplam verimlilik (μ_t) hesaplanır.

$$\mu_t = \mu_h \times \mu_m \quad (1)$$

Mekanik verim;

$$\mu_m = \frac{V \times p}{20 \times \pi \times M} \cong \frac{0.0159 \times V \times p}{M} \quad (2)$$

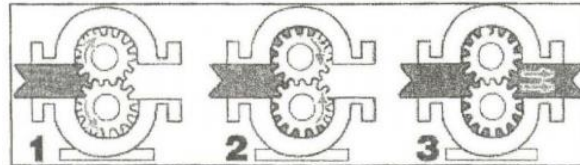
denklem 2'deki formülle bulunur. Burada, V: Pompa hacmi (cm^3/dev), p: Basınç (bar), M: Döndürme torku (Nm)'dur. Döndürme torkunda yapacağımız herhangi bir iyileştirme toplam verimliliğe yansıtacaktır.

Ayrıca mekanik verimsizlik, dolayısı ile sürtünme kayıpları sonucu oluşan ısı, kullanılan hidrolik yağ vasıtası ile tüm sisteme taşınacağından sistemde kullanılan malzemelerin ömürlerini de azalacaktır. Bu nedenle sistemde oluşan fazla ısıyı tahliye etmek için de ayrıca enerji harcanması gerekmektedir.

Tüm bu nedenlerden dolayı pompa içindeki sürtünmelerden oluşan mekanik verimsizlik, pompa şaftının yüksek torklarda dönmesine neden olacaktır. Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı pompa kalkış ve dönüş torklarının olabildiğince düşürülmesi önemli bir sistem kazancı olarak görülebilir.

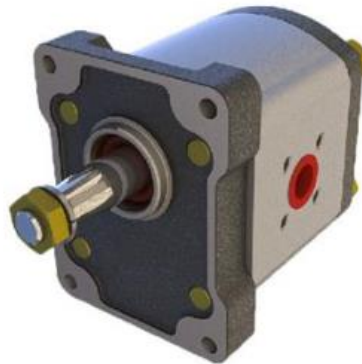
II. DİŞLİ POMPA

En bilinen pompalama yöntemiyle çalışırlar. Çeşitli makinalarda yağlama, güç aktarma veya yakıt besleme pompası olarak kullanılırlar. Boyutları büyüdükçe helisel dişliler ile daha yumuşak ve sessiz bir çalışma sağlanır. Küçük boyutlardaki pompalar 1750 ve 3450 devirlerde doğrudan motordan tahrikle çalışırlar [6].



Şekil 1. Dişli pompanın çalışma prensibi [6]

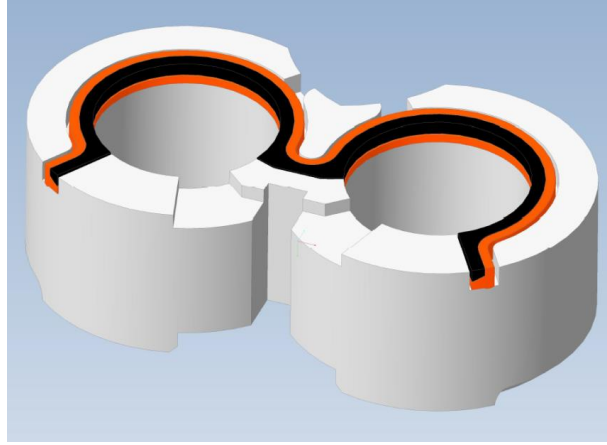
Dişli pompa; Testlerde kullanılan ve üzerinde çalışma yapılan pompa 12cc düz dişli hidrolik pompadır (Şekil 2). Dişli pompanın çalışma devri 700-3000 rpm, çalışma basıncı 0-210 bar arasında çalışmaktadır.



Şekil 2. 12cc Düz dişli pompa

III. DİŞLİ POMPA KEÇELERİ

Yağ keçesi, hidrolik sistemlerde dinamik ve statik sızdırmazlık elemanlarının imalatında kullanılan başlıca elastomerdir [3]. Şekil 3’de gösterilen turuncu ve siyah parçalar keçelerdir.



Şekil 3. Keçe montajı katı modeli

A. NBR Keçesi

NBR (Nitrile rubber) keçeler yağ ve grese karşı dayanıklı malzemelerdir. Kimyasal bileşimleri nitril, butadien ve akrilonitrilinden oluşmaktadır. Bu özelliği ile elastomerlere göre daha dayanıklıdır. Malzemenin içerisindeki nitril miktarı yükseldikçe sıcaklık ve sertlik dirençleri de artış gösterir. İçerisindeki nitril miktarının azalması ile düşük sıcaklıkta esneklik özelliği de azalmış olur. Çalışma sıcaklığı -40 °C ile 105 °C arasındadır [3].

NBR yağ ve yakıtlara karşı olan yüksek dayanımı nedeniyle hortum, bağlantı elemanları, konveyör bantları gibi yerlerde yaygın olarak kullanılan malzemedir [4].

B. FKM (Viton) Keçesi

Çok yüksek sıcaklığın yanında aşındırıcı kimyasallar içeren yerlerde oldukça sık kullanılan bir malzemedir. Otomotiv sektöründe döner mil keçesi malzemesi olarak kullanılır. Çalışma sıcaklığı -40 °C ile 220 °C arasındadır [3].

C. HNBR Keçesi

HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber) yüksek sıcaklığa dayanıklı bir kauçuktur. Doymuş halde bulunan NBR’ler peroksitler ile peroksitler ile çapraz bağ oluştururlar. Çift bağ boyunca oluşan peroksit çapraz bağlar, ısı ve oksidasyon dengesini daha iyi hale getirirler. Bu nedenle çok iyi bir mekanik dayanım ve aşınma direnci sağlarlar. Ortam çalışma sıcaklığı -30 °C ile 150 °C arasındadır [3].

D. PU Keçesi

PU keçesi genellikle endüstride aşınma direncinin yüksek olmasının istendiği yerde kullanılır.

IV. TEST TEZGAHLARI

Şekil 4’de test tezgahı kontrol bilgisayar gösterilmiştir. Burada gerekli veriler girilip pompanın testi yapılır. Şekil 5’te pompanın bağlı tezgah gösterilmiştir.



Şekil 4. Kontrol bilgisayarını



Şekil 5. Test tezgahı

V. TORKMETRE

Şekil 6'da gösterilen alet pompa kalkış torklarını ölçmeye yarayan ekipmandır.



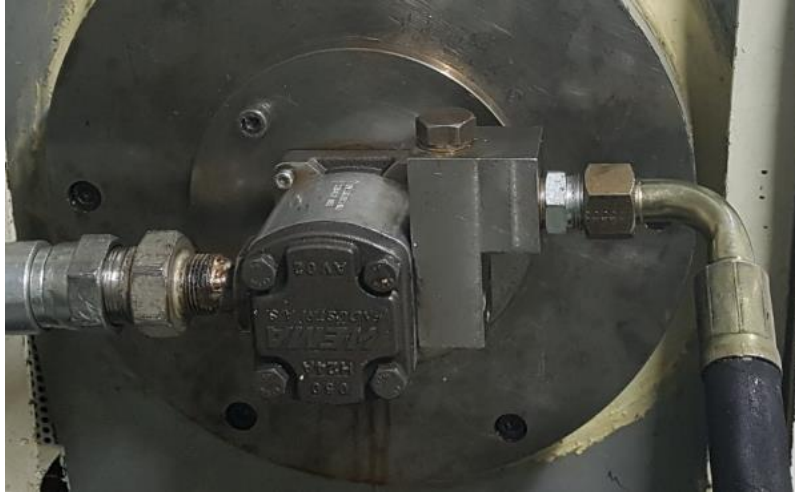
Şekil 6. Torkmetre

VI. YÖNTEM

Söz konusu çalışma öncelikle kalkış torklarının ana nedenini bulmak ve bulunan ana neden ile ilgili iyileştirme çalışmalarını kapsamaktadır.

Öncelikle iki ayrı yüzey pürüzlülük değerine sahip (Ra cinsinden kaba ve hassas) pompa toplanarak pompa dönüşünü zorlaştıran temel parametre bulunmuştur.

Bu ana nedeni iyileştirmek için üç farklı keçeğe sahip 15'er adet pompa 12cc montajlanmıştır. Toplanan bu pompaların VG46 yağ ile 50°C 1500 rpm'de 250 bar basınç altında debileri ölçülmüştür. Aşağıda Şekil 7'de pompanın tezgaha bağlanması, Şekil 8'de pompayı tahrik eden motor ve Şekil 9'da basınçlanmayı sağlayan valf bloğu ile debi ölçümünü gerçekleştiren debimetre ve Şekil 10'da ile tezgahı kontrol eden yazılım gösterilmiştir.



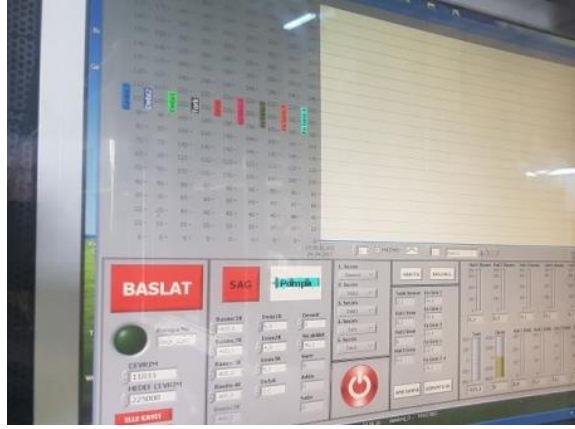
Şekil 7. Tezgaha bağlanmış dişli pompa



Şekil 8. Pompayı tahrik eden motor

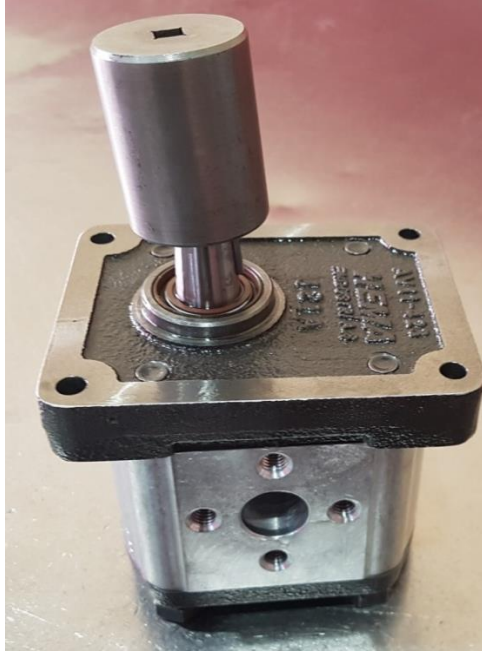


Şekil 9. Basınçlanmayı sağlayan valf bloğu



Şekil 10. Tezgağı kontrol eden yazılım arayüzü

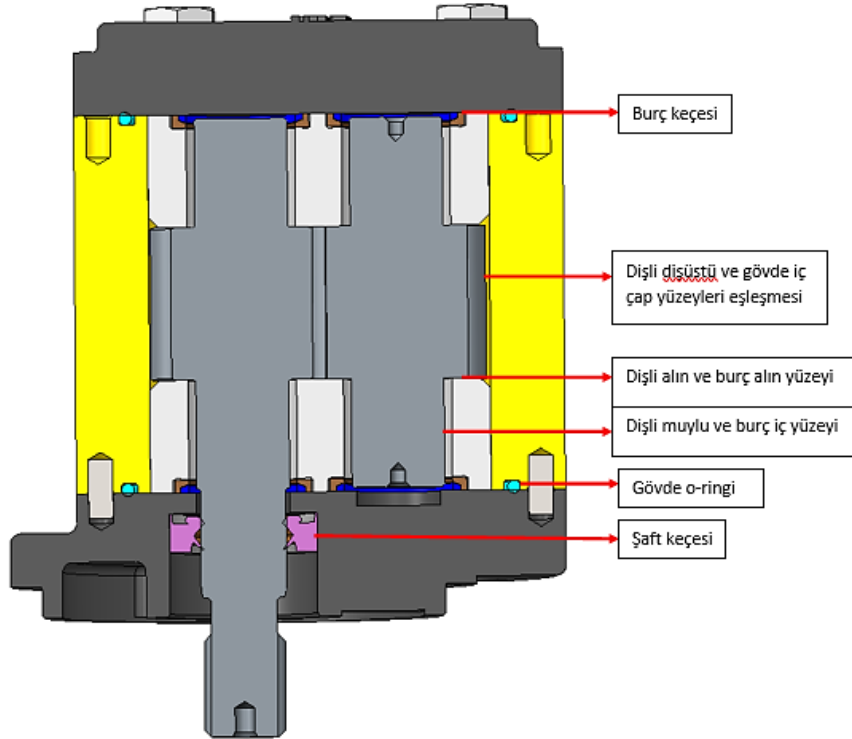
Performans testi yapılan ve debileri kayıt edilen farklı keçelere sahip pompalar bir saat ortam şartlarında soğumaya bırakılmıştır. Bir saat sonra Şekil 11’de gösterildiği gibi bir aparat yardımı ve torkmetre kullanılarak pompa döndüren dişlisi tahrik edilmiştir. Pompa dönme ilk başladığı esnada görece yüksek bir tork oluşturarak harekete geçer. Pompaların bu ilk harekete geçtiği esnada torklar kayıt edilmiştir.



Şekil 11. Torkmetre Aparatı

VII. KALKIŞ/DÖNÜŞ TORKUNUN KÖK NEDEN TAYINI

Hidrolik pompalar çalışma prensipleri gereği çıkış portlarında basınç oluşan devre elemanlarıdır. Bu basınç sisteme iletildiği gibi pompa içinde emiş- düşük basınç- tarafına geçmek ister. Bu akışı, pompanın eşleşme toleranslarından çok sızdırmazlık elemanları engeller. Dişli pompalarda burç keçesi olarak adlandırılan bu sızdırmazlık elemanlarının çalışabilmesi için pompa burçlarının genişliği, dişli genişlikleri ve keçeler, ön ve arka kapak arasında tam sıkışma sağlamalıdır. Böylece akışın basınç altında emiş hattına dönmesiyle hacimsel verimi düşürülmesi engellenmiş olur, aksi durumda pompa basınç altında debi üretemeyeceğinden fonksiyonunu yerine getiremez. Bu bakış açısı ile kalkış/dönüş torkunun olası sebepleri burç keçeleri, şaft keçesi, gövde o-ringi ve dişli&burç ve dişli&gövde yüzey kalitesi (yüzeyler arası sürtünme katsayıları) gösterilebilir.



Şekil 12. Dişli pompa kesit görünüşü

Çalışma esnasında burç&dişli alın yüzeyi, dişüstü&gövde, burç iç çapı &muylu eşleşmeleri arasında sürtünmelerin analizi için kaba işlenmiş ve hassas işlenmiş 2 farklı pompa montaj edilmiştir. Montajlanan pompaların yüzey pürüzlülükleri Ra cinsinden aşağıda Tablo 1’de sunulmuştur.

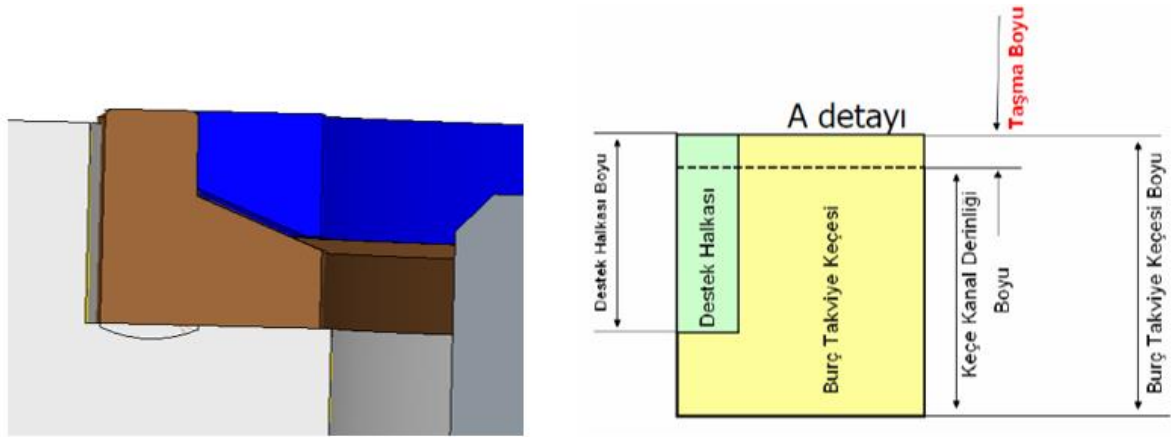
Tablo 1. Yüzey pürüzlülükleri

| Yüzey | Kaba | Hassas |
|-------------------|-------|--------|
| Burç Yüzeyi | 0,65 | 0,25 |
| Gövde İç çap | 0,35 | 0,1 |
| Dişli Alın Yüzeyi | 0,075 | 0,05 |
| Dişli muylu çapı | 0,1 | 0,05 |

Aşağıda Tablo 2’de olası durumlar ile ilgili çalışmalar yapılmış ve temel ana nedeninin beklenildiği gibi burç keçesi olduğu anlaşılmıştır. Burç keçesi, elastik deformasyon özelliği yüksek olduğundan basınç altında yay özelliği gösterdiğinden sıkışmayı sağlamaktadır.

Tablo 2. Kalkış torkları

| S | Yüzey Pürüzlülüğü kaba pompa kalkış torku (Nm) | Yüzey pürüzlülüğü hassas pompa Kalkış torku (Nm) |
|--------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Alıştırma Sonrası | 5 | 5 |
| Şaft keçesi çıkarıldı | 4,9 | 4,9 |
| Gövde oringi çıkarıldı | 5 | 5 |
| Tüm keçeler çıkarıldı | 0 | 0 |
| Gövde O-ringi takıldı | 0,2 | 0,2 |
| Sadece burç keçeleri çıkarıldı | 0,1 | 0,1 |
| Sadece burç keçesi takıldı | 5,3 | 5,2 |
| Tüm keçeler takıldı | 5,1 | 5,1 |

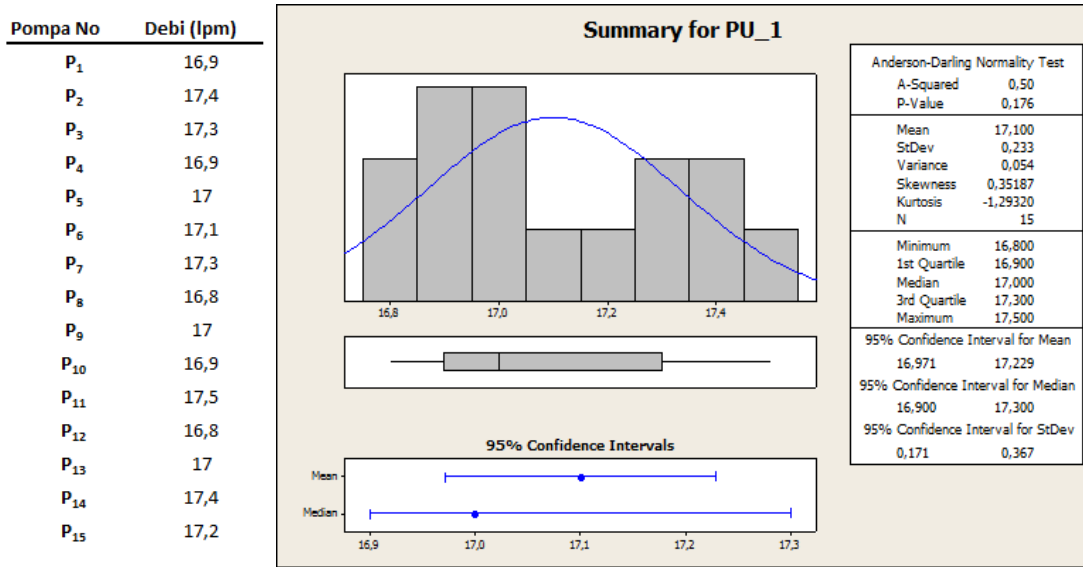


Şekil 13. Keçe kesitinin serbest durumda görünüşü

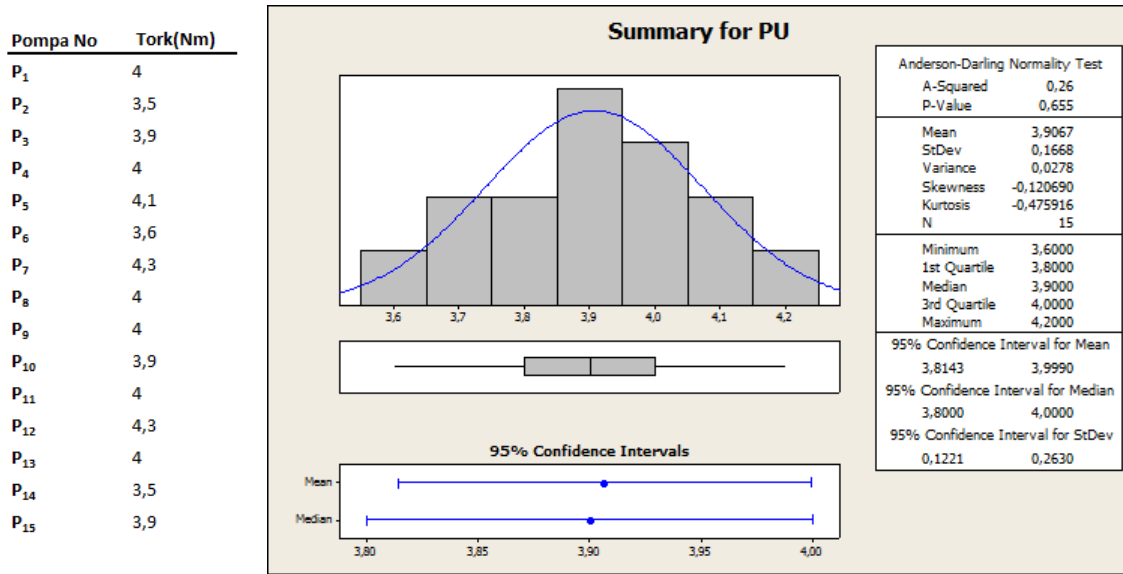
VIII. MEVCUT DURUMDA POMPA KALKIŞ TORKLARININ TESPİTİ

A. PU Keçe Testleri

İyileştirme ölçütü olarak kalkış torkunu belirlediğimizden dolayı öncelikle mevcut durumda kalkış torkları ölçülmüştür. Bu ölçüm için birbirinin aynı olan 15 adet 12cc iletim hacmine sahip dişli pompa tedarik edilmiştir. Pompaların önce hacimsel verimlilik testi yapılmıştır. 1500rpm'de ve 250bar basınç altında 50°C ve ISO VG46 yağ ile sağladıkları debiler kayıt altına alınmıştır. Pompalar 1 saat soğumaya bırakıldıktan sonra dönme torkları Tablo 2 sonrasında ise kalkış torkları ölçülerek Şekil 15'de gösterilen değerlere ulaşılmıştır. Şekil 14'te PU keçeli pompaların test debileri gösterilmiştir.



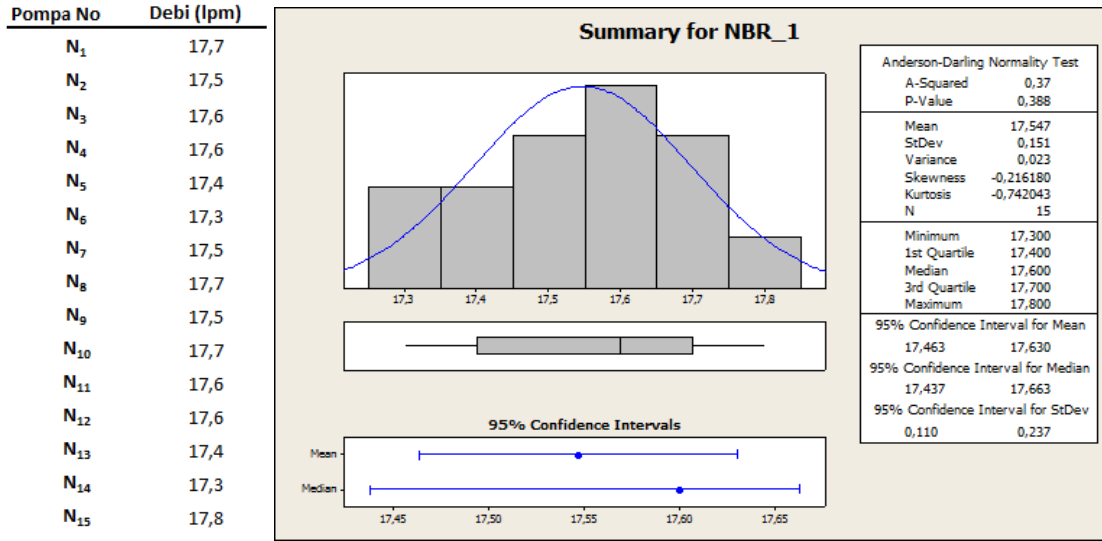
Şekil 14. PU Keçeli pompaların test debileri (250 bar, 50 °C)



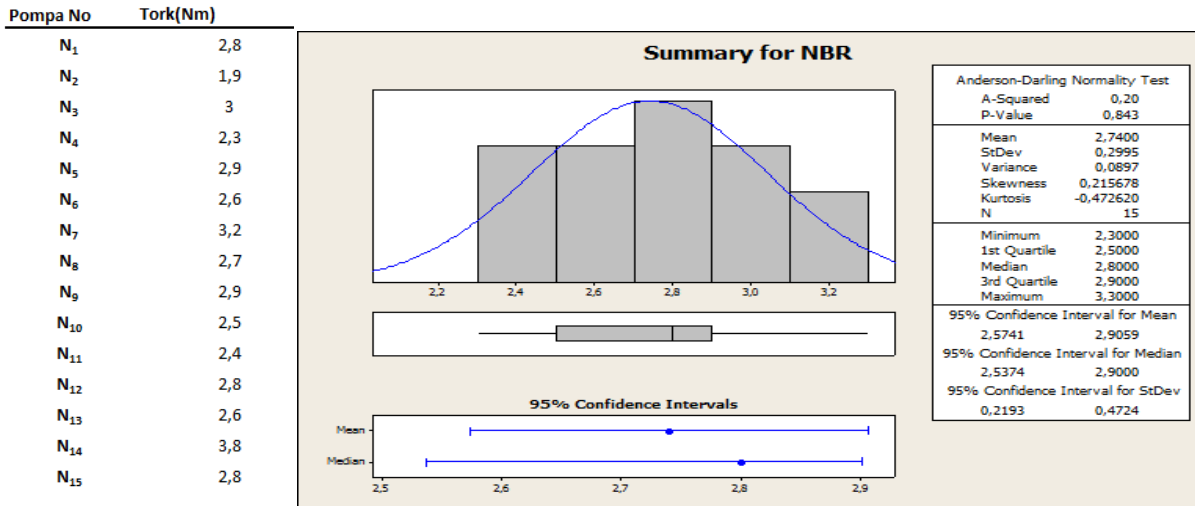
Şekil 15. PU Keçeli pompaların kalkış torkları (250 bar, 50 °C)

IX. MEVCUT DURUMUN İYİLEŞTİRİLMESİ

Mevcut keçeler ile oluşan kalkış torklarını düşürmek için NBR, FKM (viton) ve HNBR malzemesine sahip keçeler ile 15'er adet pompa toplanmış ve ayrı ayrı her birine 50°C ve ISO VG46 yağ ile hidrolik test yapılmış ve 1500rpm'de 250 bar basınç altında debileri kayıt edilmiştir. Pompalar 1 saat soğumaya bırakıldıktan sonra dönme torkları ölçülmüş ve değerler kayıt edilmiştir. NBR keçeli pompaların kalkış torkları Şekil 17'de gösterilmiştir. Şekil 16'da NBR keçeli pompaların test debileri gösterilmiştir.

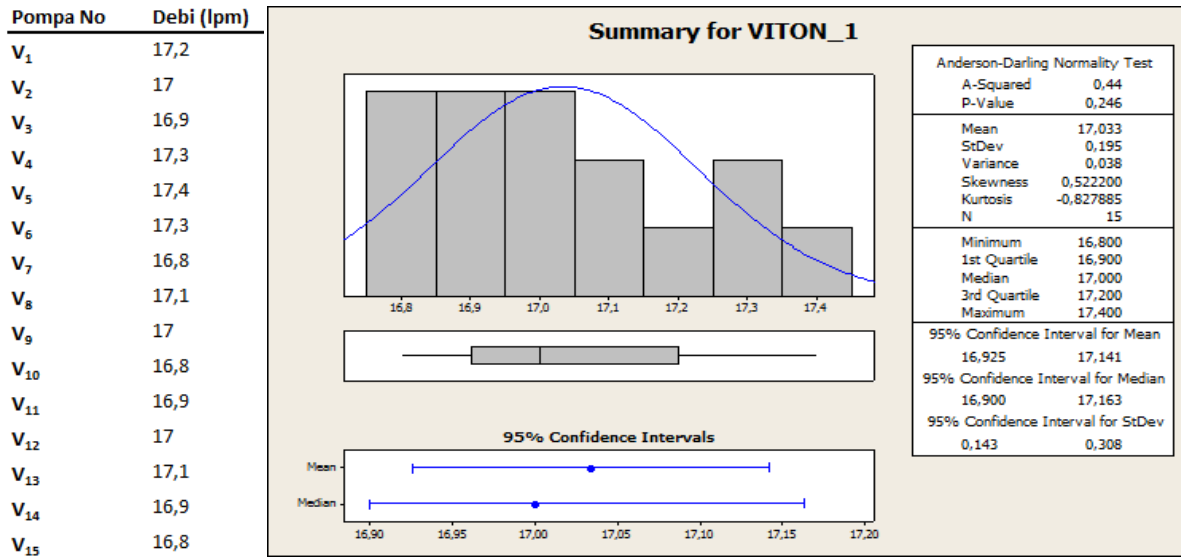


Şekil 16. NBR Keçeli pompaların test debileri (250 bar, 50 °C)

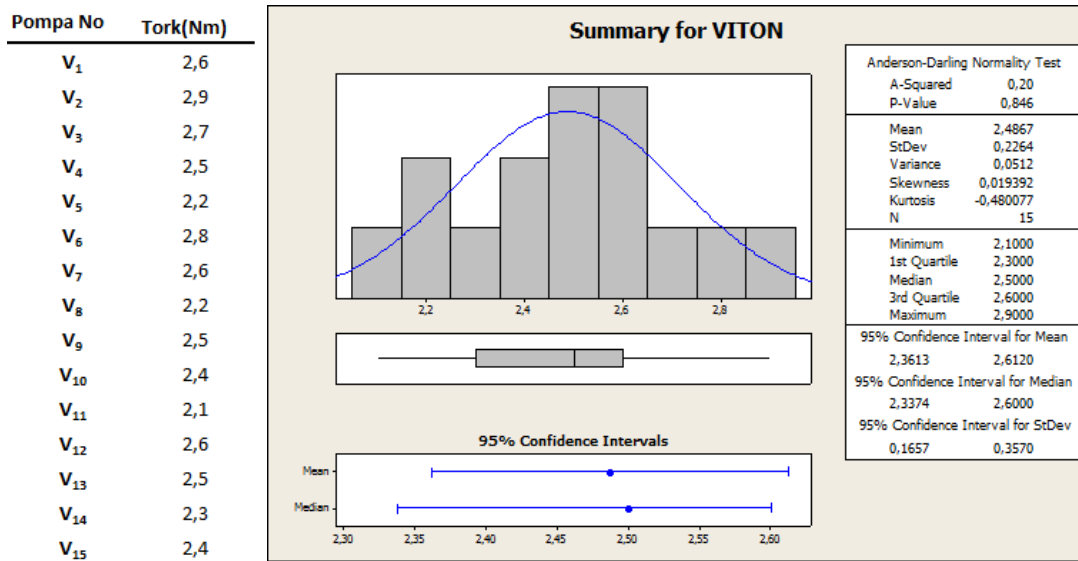


Şekil 17. NBR Keçeli pompaların kalkış torqları (250 bar, 50 °C)

FKM (Viton) keçeli pompaların kalkış torqları Şekil 19’da gösterilmiştir. Şekil 18’de FKM (Viton) keçeli pompaların test debileri gösterilmiştir.

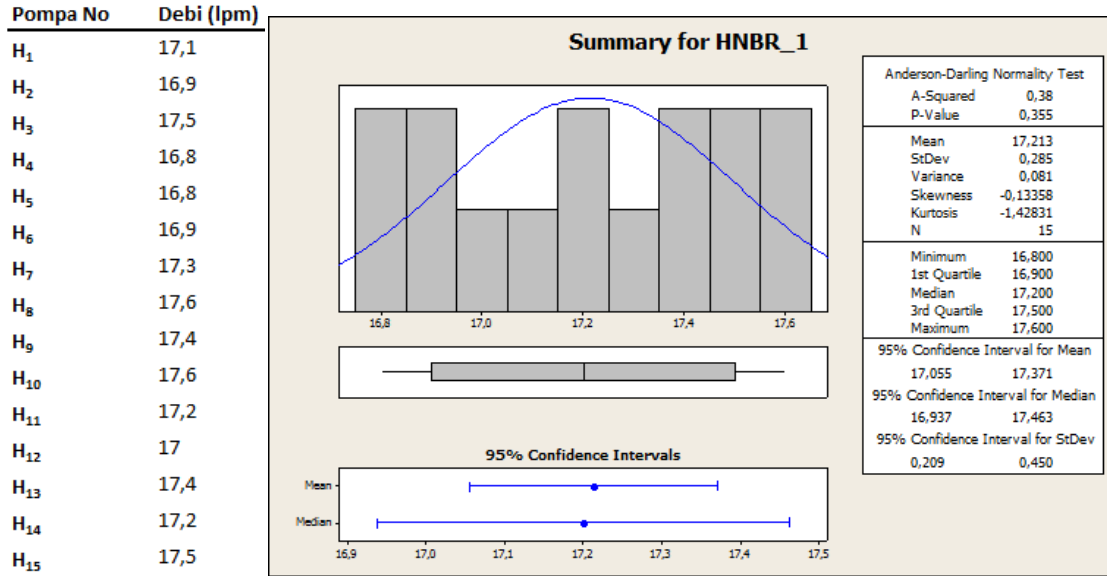


Şekil 18. FKM (Viton) Keçeli pompaların test debileri (250 bar, 50 °C)

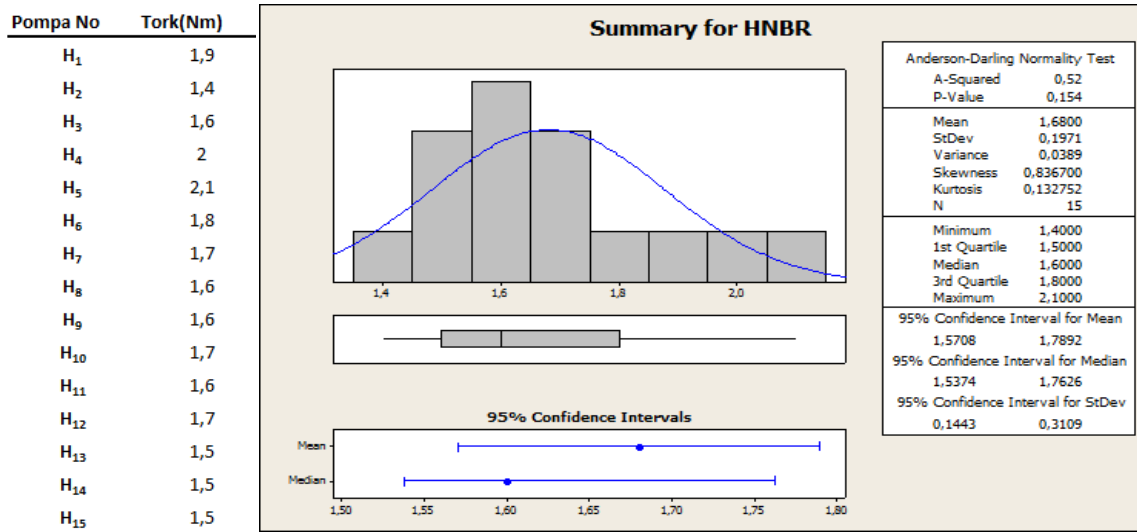


Şekil 19. FKM (Viton) Keçeli pompaların kalkış torkları (250 bar, 50 °C)

HNBR keçeli pompaların kalkış torkları Şekil 21’de gösterilmiştir. Şekil 20’de HNBR keçeli pompaların test debileri gösterilmiştir.



Şekil 20. HNBR Keçeli pompaların test debileri (250 bar, 50 °C)



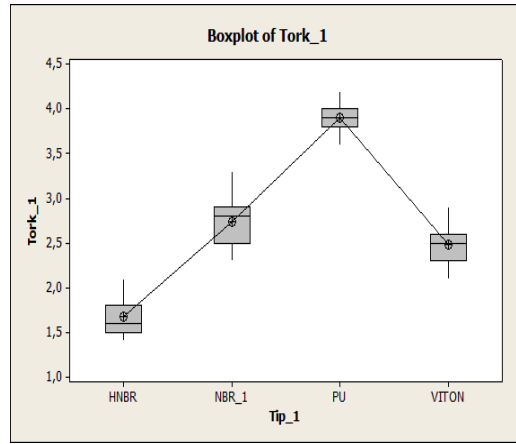
Şekil 21. HNBR Keçeli pompaların kalkış torkları (250 bar, 50 °C)

X. YAPILAN ÖLÇÜMLERİN MEVCUT DURUM İLE KARŞILAŞTIRMASI

A. Torkların Karşılaştırılması

Şekil 22'deki sonuçlara göre HNBR tipi keçeler kullanıldığında daha düşük bir kalkış torku oluşuyor. 15 adet örnek incelendiğinde HNBR tip keçenin kalkış torku 1.68Nm olarak görülüyor. Viton malzemeli keçelerin kalkış torkları ise yaklaşık 2.5Nm olduğu belirlenerek alternatif bir keçe malzemesi görünümü sergilemektedir. NBR malzeme ile yapılan kalkış torku testlerinde ise yaklaşık 2.75 Nm olarak ölçüm yapılmıştır. Bu nedenle kalkış torkları açısından NBR malzeme pek tercih edilmemelidir.

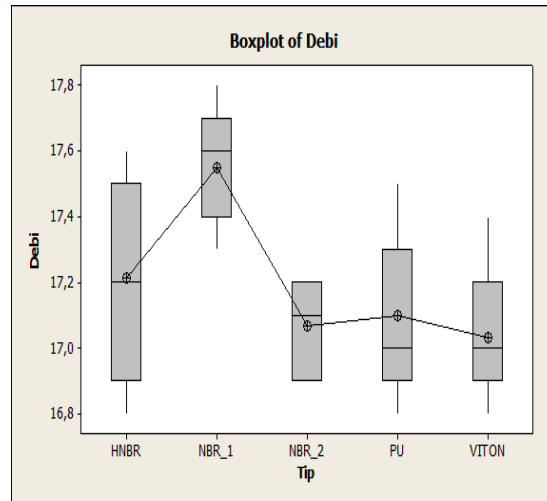
Başlangıçta kullandığımız keçe malzemesi olan PU ise 4Nm'ye yaklaşan kalkış torkları ile en yüksek kalkış torkunu oluşturduğu gözlenmiştir. Bu nedenle bu malzeme kalkış torku açısından son sırada tercih edilmelidir.



Şekil 22. Tork değerleri

B. Debilerin Karşılaştırılması

Şekil 23'teki sonuçlara göre NBR tipi keçeler kullanıldığında daha yüksek bir debi iletim oranı ile karşılaşıyoruz. 15 adet pompanın 50°C, 1500 rpm'de 250 bar basınç altında ISO VG46 yağ ile ilettiği dakikadaki ortalama debi 17.5 litre olarak görülmektedir. Diğer 3 tip keçe ise aralarında küçük farklar barındırmakla birlikte istatistiksel anlamda aralarında fark görülmediğinden aynı davranışı sergilemektedirler. Bu keçeler, NBR tip keçeye göre ilettikleri debi düşük olmakla birlikte 250 bar basınç altında yaklaşık olarak %95 hacimsel verimliliğe sahip olduklarından debi iletimleri ve hidrolik verimleri kabul edilebilir orandadır.



Şekil 23. Debi değerleri

XI. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı keçeler kullanılarak dişli pompanın döndürme torkundaki iyileştirmeler ile mekanik verimi artırılmıştır. Test tezgahından alınan veriler ışığında keçeleri değiştirilerek mekanik verimi arttırabildiğimiz gözlemlenmiştir. Yapılan testler neticesinde hidrolik verimliliğin daha önemli olduğu özellikle endüstriyel uygulamalarda NBR keçe kullanımı hacimsel verim yüksekliğinden dolayı tercih edilmelidir. Fakat bu çalışmaya konu olan kalkış torklarının, dolayısı ile mekanik verimin ve esasen enerji tüketiminin daha önemli olduğu, özellikle mobil uygulamalarda HNBR keçe tercih edilme yoluna gidilmelidir.

Yukarıda yapılan testlere göre PU keçe kullanımı hem hacimsel hemde mekanik verimlilik açısından kaçınılması gereken bir keçe türüdür. PU keçesi sistemin torku yükselttiğinden pompanın performansı düşürmektedir. Dişli pompa böylece daha düşük bir verimle çalışmak zorunda kalıyor.

KAYNAKLAR

- [1] Makine Mühendisleri Odası. (2001). *Dişli Pompalar. Hidrolik Devre Elemanları ve Uygulama Teknikleri*, İstanbul, 21.
- [2] Düzdar, A. İ., Kantoğlu, B., & Öztürk, B. (2018). A New Product Design After Benckmarking Analysis of Helis Gear Pumps And Optimization In Energy Consumption. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 610-617.
- [3] Turgut, M. & Çavdar, K. (2020).Atmosferik Plazma İşlemi Kullanılarak Farklı Kauçuk ve Nonwomen Malzemelerin Yapışma Davranışının İyileştirilmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 25, 289-302.
- [4] Feyzullahoğlu, E. (2016). The Influences of Environmental Factors on Abrasive Wear of FKM, NBR and CR. *Politeknik Dergisi*, 19, 1-8.
- [5] İmamoğlu, D. & Ertunç, Ö. (2020). Dıştan Dişli Pompalarda Diş Ucundaki Kaçakların Teorik ve Sayısal Karşılaştırılması. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 12, 47-60.
- [6] Çalışkan, H. Ç. & Ekmekçi, İ. (2003). Pozitif Deplasmanlı Pompalar. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7, 206-212.

Araştırma Makalesi - Research Article

Yaprak Sınıflandırmak için Yeni Bir Evrişimli Sinir Ağı Modeli Geliştirilmesi

Developing a Novel CNN Model for Leaf Classification

Yunus Camgözlü^{1*}, Yakup Kutlu²

Geliş / Received: 28/02/2021

Revize / Revised: 20/07/2021

Kabul / Accepted: 03/10/2021

ÖZ

Doğanın bir parçası olan bitkiler çevremize güzellik katmanın yanı sıra alternatif tıp gibi farklı sebep için de kullanılmaktadır. Bu gibi uzmanlık gerektiren durumlarda halk arasında yayılan yanlış bilgilerle zehirli bitkilerin şifalı olduğu düşünülerek kullanılması ölüme kadar gidebilecek sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmada yapay zeka teknikleri kullanılarak yaprak görüntülerindeki yaprak türlerinin belirlendiği bir sistem aracılığıyla bu sorunlara çözüm sağlanması amaçlanmaktadır. Son zamanlarda yaygın olarak kullanılan yapay zeka tekniklerinden biri olan evrişimli sinir ağı kullanılmıştır. Çok katmanlı yapısı, birçok parametreye sahip olması ve çok fazla ön işlem gerektirmeden öznetelik öğrenebilmesi, birçok çalışmada kullanılmasının nedenlerinden biridir. Bu çalışmada, sabit bir arka plana sahip yaprak görüntülerinden oluşan 5 farklı veri seti ile evrişimli sinir ağının eğitimi ayrı ayrı yapılmış ve bu eğitim sonucu parametrelerin eğitime olan etkisi incelenmiştir. Bu veri setlerinin birleştirilmesiyle elde edilen 270 türden oluşan birleştirilmiş bir veri seti oluşturulmuştur. Evrişimli sinir ağı ile genel amaçlı bir yaprak sınıflandırma modeli elde edilmiştir. Sınıflandırma işlemi ile elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Segmentasyon, Derin Öğrenme, Görüntü İşleme, Yaprak Sınıflandırma*

ABSTRACT

Plants, which are a part of nature, are used for different reasons, such as alternative medicine as well as adding beauty to our environment. In such cases requiring expertise, the misinformation spread among the public and the use of poisonous plants considering that they are medicinal causes problems that can go up to death. In this study, it is aimed to solve these problems through a system that determines the species of leaves in leaf images using artificial intelligence techniques. Convolutional Neural Network (CNN), one of the most widely used artificial intelligence techniques, has been used recently. Its multi-layer structure, having many parameters and being able to learn features without requiring too much pre-processing is one of the reasons why it is used in many studies. In this study, the training of the convolutional neural network was carried out separately with 5 different data sets consisting of leaf images with a fixed background, and the effect of these training parameters on training was investigated. A combined data set consisting of 270 species obtained by combining these data sets was created. A general purpose leaf classification model is obtained with convolutional neural network. The results obtained by the classification process were compared with the studies in the literature.

Keywords- *Segmentation, Deep Learning, Image Processing, Leaf Classification*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: yunuscamgozlu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9849-8155>)

Bilgisayar Mühendisliği, İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun, Hatay

²İletişim: yakup.kutlu@iste.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9853-2878>)

Bilgisayar Mühendisliği, İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun, Hatay

I. GİRİŞ

Bitkilerin süs eşyası olmak dışında alternatif tıp gibi farklı alanlarda da sıkça kullanıldığı görülmektedir. Bu gibi uzmanlık gerektiren durumlarda kulaktan dolma bilgilerle bitkilerin yanlış şekilde ya da zehirli olmasına rağmen şifalı olduğu düşünülerek kullanılması ölüme kadar gidebilecek pek çok soruna yol açmaktadır. Türkiye ve Dünya’da pek çok bitki alternatif tıp ya da farklı nedenlerle kullanılmaktadır, bu durumu göz önüne alarak herhangi bir uzmanlığı olmayan sıradan insanların bitkiler hakkında detaylı bir bilgiye sahip olması beklenemez. Günlük hayatımızın birçok alanında teknolojinin sorunları çözdüğü veya iyileştirdiği dikkate alındığında, bitkilerin doğru kullanımı gibi uzmanlık gerektiren bu sorunu yaprak görüntülerine uygulanan yapay zeka teknikleri ile oluşturulan bir sistemin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Yapay zeka ve alt dalları insanların yapacağı işlemleri daha hızlı yapmak, karmaşık hesaplamalarla girdi olarak aldıkları verileri işleyen ve buna göre istenen sonucu üretebilmektedir. Çağın önde gelen teknolojilerinden biri olarak birçok alanda önemli mesafeler kat edilmesini sağlamıştır. Geliştirilen yapay zeka teknolojileri günlük hayatta pek çok durumda yarar sağlamışlardır, bunun yanı sıra akademik olarak sağladıkları katkılara örnek vermek gerekirse doğadaki hayvan, bitki, böcek ve daha küçük canlıları daha iyi anlayabilmek için bir çok bilim insanının yararlandığı önemli bir araçtır.

Derin öğrenmenin alt dallarından biri olan Evrişimli Sinir Ağı (ESA), yüksek başarımlar elde ederek kullanım alanlarını her geçen gün genişleten görüntü odaklı çalışan bir yöntemdir. Evrişimli sinir ağının yapısında bulunan birden çok parametre (katmanlar, fonksiyonlar, filtreler gibi) mevcuttur. Yeni bir evrişimli sinir ağı modeli geliştirilirken havuzlama katman parametresi [1], filtre boyutu [2], görüntü boyutu [3], katman sayısı gibi pek çok parametreyi dikkate alarak uygun parametrelerin incelenmesi gerekmektedir. Bu modeller 2 parçaya ayrılır, öznitelik öğrenimi yapılan bölüm ve bu öznitelik yardımıyla sınıflandırma yapılan bölümden oluşmaktadır. Girdi olarak aldığı görüntülerden öznitelikleri öğrenerek bu özniteliklere göre sınıflandırma yapması diğer sınıflandırma metodların da gerekli olan ek işlemleri ortadan kaldırarak daha az işlem yapılmasına ve bu işlemler yapılmayarak elde edilen zamanın, yapılan eğitimdeki iterasyon sayısının arttırılmasına katkı sağlayabilmektedir.

Bu çalışmada sabit arka plan görüntüsüne, farklı ölçeklerde yaprak görüntülerine sahip olan 5 farklı yaprak veri seti ve bu veri setlerinin birleştirilmiş halinin ESA ağı ile sınıflandırılması yapılmıştır. Bu veri setleri literatürde yapılan araştırmalar sonucu elde edilen birçok veri seti arasından seçilmiştir. Eğitim için uygunluklarını test etmek amacıyla bu çalışmada kullanılacak model ile farklı denemeler yapılmıştır. Yapılan bu denemeler sonucu kullanılacak modeldeki konvolüsyon filtre boyutu, havuzlama katmanı sayısı ve türünün yanı sıra veri setlerinde bulunan görüntülerin boyutlarının değişimine bakılarak kullanılacak yapı oluşturulmuştur. Buna ek olarak yaprak görüntülerinin renkli veya gri resim olması ile birlikte arka plan renginin etkisi de incelenmiştir. Belirlenen veri setlerine döndürme, aynalama gibi çeşitli görüntü işleme teknikleri kullanılarak veri çoğaltma işlemi uygulanmıştır. Ayrıca bu veri setlerinin birleştirilmesi sonucu elde edilen yeni veri setinde farklı arka plan rengine sahip veri setleri arka plan çıkarma işlemi uygulanarak beyaz arka plana sahip yaprak resimleri bulunacak şekilde düzenlenmiştir. Son olarak birleştirilmiş veri setinde, farklı veri setlerinde bulunan aynı türdeki görüntüler birleştirilerek aynı türden birden fazla olması engellenmiştir. Yapılan bu işlemler sonucu elde edilen sonuçlar literatürdeki evrişimli sinir ağı kullanılan çalışmaların görüntü sayısı, kullanılan tür sayısı ve elde edilen başarımları ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

Akademik çalışmalar için oluşturulan yaprak veri setlerinin kullanıldığı çalışmalara bakıldığında destek vektör makinesi, [4–8] en yakın komşu algoritması, [9,10] karar ağacı, [11] olasılıksal sinir ağı, [12,13] ve evrişimli sinir ağı eğitimi sırasında çıkarılan özniteliklerin farklı sınıflandırma yöntemleri ile kullanılması [14-17] gibi farklı yöntemler göze çarpmaktadır. Bu çalışmanın da konusu olan evrişimli sinir ağı kullanılarak yaprak veri setlerinin sınıflandırıldığı çalışmalara bakıldığında ESA modellerinin farklı kombinasyonlarda kullanılması ya da farklı görüntü boyut ve türlerinin girdi olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Renkli görüntülerden oluşan 3 farklı yaprak veri seti, 11 konvolüsyon ve 6 maksimum havuzlamalı bir yapıya sahip modelle renkli görüntüler kullanılarak sınıflandırılmıştır [18]. Yaprak ve çiçek görüntülerinden oluşan veri seti, segmentasyon işlemi sonrası farklı işlemlerden geçerek evrişimli sinir ağı sınıflandırılır. Tahmin edilen türlere dayalı bir analiz ile sınıflandırma yapılır [19]. Evrişimli sinir ağı modelinde doğrusallık fonksiyonu olan ReLU yerine ELU kullanılarak sınıflandırma yapılmıştır [20]. 2 farklı yaprak görüntüsü, 2 farklı ESA modeli ile sınıflandırılmıştır [21].

II. MATERYAL VE METOD

A. Veri Setleri

Literatürde yapılan araştırmalar sonucu farklı sayıda tür, görüntü sayısı ve bu görüntülerin renkli, gri veya siyah beyaz görüntüler bulunduran yaprak veri setlerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Ayrıca bu veri setleri birleştirilerek yeni bir veri seti (Birleşmiş VS) haline getirilmiştir. Daha sonra oluşturulan evrişimli sinir ağı modeli ile sınıflandırma çalışmaları yapılmıştır.

- 1) *Mendeley Veri Seti*: Mendeley [22] veri seti hastalıklı ve sağlıklı yapraklardan oluşmaktadır. 12 tür ve 4404 görüntünün bulunduğu bu veri setinde hastalıklı yaprak görüntülerinden kullanıma uygun olmayanlar çıkarılmıştır.
- 2) *Swedish Leaf Veri Seti*: Swedish Leaf [23] veri setinde bulunan 15 türdeki 1125 yaprak görüntüsü beyaz arka planlıdır.
- 3) *Flavia Veri Seti*: 32 tür ve 1907 görüntünün bulunduğu Flavia [12] veri setindeki yaprak görüntüleri beyaz arka planlıdır.
- 4) *UCL Veri Seti*: 40 tür ve 443 görüntünün bulunduğu UCL [24] veri setinde yaprak görüntülerinin arka plan renkleri farklılık göstermektedir.
- 5) *Leafsnap Veri Seti*: 2 bölümden oluşan Leafsnap [25] veri setinde bulunan lab adlı bölümdeki görüntüler kullanılmıştır. Bu veri seti 185 tür ve 23147 görüntüden oluşmaktadır.
- 6) *Birleşik Veri Seti*: Tüm veri setleri birleştirilirken ortak türler tek bir türe indirgenmiştir, bu sayede 283 olan toplam tür sayısı 270'e düşürülmüştür.

Kullanılan veri setleri incelendiğinde, her veri setindeki tür başına düşen görüntü sayısının az olması ve yapılacak eğitimler sonucu elde edilecek başarımların artırılması amacıyla görüntü işleme teknikleri kullanılarak veri çoğaltma yapılmıştır. Bu işlemler sonucu elde edilen görüntü sayıları Tablo 1'de görülmektedir. Kullanılan görüntü işleme teknikleri veri setlerinin orijinal görüntü sayısına göre farklılık göstermektedir. UCL gibi tür sayısı fazla, görüntü sayısı çok az olan veri setine öncelikle yansıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra ise diğer veri setlerine de uygulanan 30 dereceden 330 dereceye kadar 30 derecelik artışlarla 11 farklı açıda döndürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucu veri setindeki orijinal görüntülerde dahil olmak üzere 12 farklı açının bulunduğu bir yapı oluşturulmuştur. Leafsnap ve birleşik veri setinde ise farklı görüntü sayısına sahip olan birçok tür bulunmaktadır. Bu veri setlerinde düşük görüntü sayısına sahip türlerdeki görüntülere farklı sayıda döndürme işlemi uygulanmıştır. Veri setlerinde bulunan görüntülerin farklı rotasyonlarda olması sebebiyle aşırı öğrenmeyi önlemek için veri çoğaltma işlemi sınırlı ve çok fazla görüntüye sahip türler için farklı bir şekilde yapılmıştır. Ayrıca yapılan çoğaltma işlemleri sonrası eğitim ve test verisi ayrımı yapılmıştır. Kullanılan 5 farklı veri setinden arka plan rengi beyaz olmayanlara, arka plan çıkarma işlemi uygulanarak tüm veri setleri birleştirilirken aynı arka plana sahip görüntüler elde edilmiştir. Yapılan bu işlem tüm veri setlerinin birleştirilmiş haline özgü olmakla birlikte, oluşturulmuş olan bu birleştirilmiş veri setinin benzer özelliklere sahip olmasını da sağlamıştır. 5 farklı veri setinin birleştirilmesi sonucu 283 tür olduğu görülmektedir, aynı türlerin bulunduğu bu veri setlerinin birleştirilmesinde ortak türlerin görüntüleri birleştirilmiştir. 270 türe sahip olan birleştirilmiş veri seti, birleştirilirken kullanılan veri setleri farklı sayıda döndürme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Tablo 1 Kullanılan veri setlerinin tür sayısı, görüntü sayısı ve veri çoğaltma sonrası elde edilen görüntü sayısı

| Veri Seti | Tür Sayısı | Görüntü Sayısı | Veri Çoğaltma Sonrası Görüntü Sayısı |
|-----------------------------------------------------|------------|----------------|--------------------------------------|
| Mendeley | 12 | 4 149 | 52 624 |
| Swedish Leaf | 15 | 1 125 | 13 500 |
| Flavia | 32 | 1 907 | 22 877 |
| UCL, | 40 | 443 | 10 632 |
| Leafsnap | 184 | 11 234 | 57 966 |
| Birleşmiş VS(Tüm Veri Setleri Birleşik Hali) | 270 | 18 858 | 65 100 |

B. Evrişimli Sinir Ağı

ConvNets, derin öğrenme alanında daha genel bir model sınıfının bir çeşididir. Bu modeller, birçok katmanlı mimariye özel bir vurgu yapmaktadır [26]. Evrişimli sinir ağı modelleri, farklı sayıda katmandan ve bu katmanlardaki farklı parametreler ile fonksiyonlardan oluşmaktadır. Konvolüsyon, havuzlama, düzleme ve sınıflandırma katmanlarında yapılan değişikliklerle farklı amaçlara hizmet eden modeller oluşturulmaktadır. Bu katmanlardan biri olan konvolüsyon katmanı, görüntüleri işlerken kullandığı filtreleri resim üzerine uygulayarak yüksek seviyeli özniteliklerin çıkarılmasını sağlar. Bu işlem yapılırken kullanılan filtre boyutlarının artıp azalması öğrenilen öznitelik miktarını etkilemektedir. Havuzlama katmanı, maksimum, ortalama ve minimum havuzlama olarak 3 farklı türde bulunmaktadır. Filtreler resim üzerinde dolaşırken kullanılan havuzlama katmanına göre maksimum veya ortalama değeri olarak işleme sonuçlandırılır.

Modele göre değişiklik gösteren farklı sayıdaki konvolüsyon ve havuzlama katmanlarından sonra gelen düzleme katmanı, bu katmanlarla sınıflandırma katmanı arasında köprü görevi görür. Düzleme katmanı önceki katmanlar tarafından oluşturulan çok boyutlu matrisi, tek boyutlu matris haline dönüştürerek iletir. Sınıflandırma katmanında bulunan nöronlar aracılığıyla etiket ile eşlenmiş değerleri inceler ve doğruluğu fazla olan etiketler belirlenerek sınıflandırma yapılır.

C. Model

Bu çalışmada kullanılan veri setlerinden bir kaçı ile yapılan bu çalışmalar sonucunda farklı veri setlerinin, farklı görüntü sayısı ve farklı boyuttaki yaprak görüntülerine göre elde ettiği sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre oluşturulan modelde, 6 konvolüsyon ve 3 ortalama havuzlama katmanı bulunmaktadır, konvolüsyon filtre boyutu ise 3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu model için yapılan görüntü boyutu ve yaprak görüntülerinin arka plan renklerine dayalı analize göre görüntü sayısı fazla olan veri setleri de dikkate alınarak 90x75 boyutlu gri resimlerin kullanılması tercih edilmiştir.

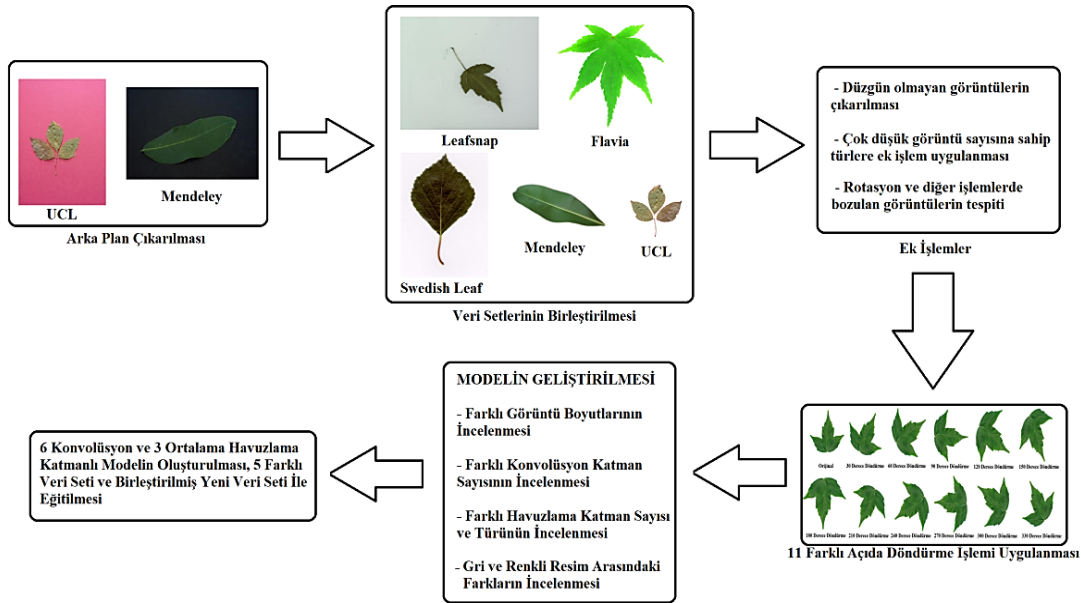
ESA modeli kullanılırken belirli değerler ve fonksiyonlar standart şekilde bırakılırken bazıları ise yapılan denemeler sonucunda özel olarak değiştirilmiştir. Rastsallaşma değeri 4 olarak belirlenirken aktivasyon fonksiyonu ReLu olarak belirlenmiştir. Son katmanda ise Softmax aktivasyon fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyon fonksiyonu olarak Adam kullanılan modelimizde öğrenme oranı 0.001 olarak belirlenmiştir. Son olarak parça boyutu ise 250 olarak belirlenmiştir.

III. SONUÇLAR

A. Sonuç

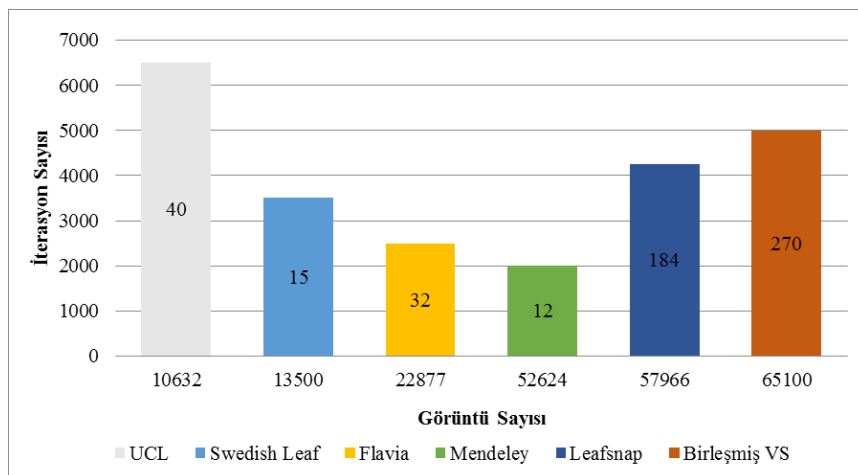
Yaprak sınıflandırılmasında yeni bir ESA modeli geliştirmek ve bu model için uygun parametrelerin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 5 farklı veri seti ve bu veri setlerinin birleştirilmesi sonucu elde edilen yeni veri setinin görüntü işleme teknikleri ile ön işlemler yapılmıştır. Daha sonra ise oluşturulan evrişimli sinir ağı modeli ile bu veri setleri sınıflandırılmıştır. Bu çalışmada ESA eğitimi için kullanılan açık kaynak kodlu tensorflow kütüphanesi kullanılmıştır. Python programlama dilinde yazılan kodlar AMD Ryzen 5 3600x işlemci, Nvidia GTX 1080 ekran kartı ve 32 gigabayt sistem belleğine sahip bir bilgisayarda çalıştırılmıştır.

Şekil 1'de yapılan çalışmanın kısa bir özeti gösterilmektedir. Farklı arka plana sahip veri setlerine uygulanan arka plan çıkarma işlemi sonrası birleştirilen veri setleri döndürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem öncesinde uygun olmayan görüntüler çıkarılır ve yapılan tarama sonucunda az görüntü sayısına sahip olan türlere yansıtma işlemi uygulanır. Farklı veri setleri ve farklı değişkenlerin test edilmesi ile yapılan çalışmalar sonucunda model oluşturulur ve bu model kullanılarak sınıflandırma işlemi yapılır.

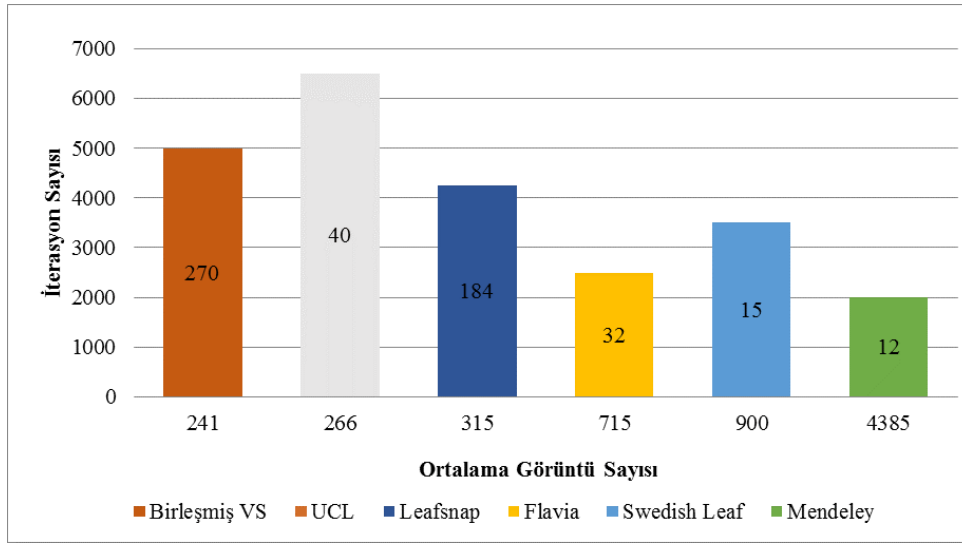


Şekil 1. Yapılan çalışmanın akış diyagramı

Model geliştirilmesinde veri setleri %80 eğitim %20 test verisi olarak kullanılmış ve sınıflandırma sonucu elde edilen sonuçlar, veri setlerindeki görüntü sayısı, tür sayısı, iterasyon sayısı ve başarımları birlikte değerlendirilmiştir. Ayrıca literatürde ESA sınıflandırma yöntemi kullanılan çalışmalar ile kıyaslama yapılmıştır. Yeni bir evrimsel sinir ağı modeli geliştirirken sınıflandırma ve birleşik veri seti oluşturulması için seçilen 5 veri seti ile yapılan simülasyon sonuçları değerlendirilmiştir. Dikkate değer parametreleri kullanarak yeni modelin tasarımı belirlenmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilen grafiklere bakıldığında, kullanılan veri setlerinin görüntü sayılarına, ortalama görüntü sayıları ve sınıflandırma için belirlenen iterasyon sayıları arasındaki kayda değer bir ilişki söz konusudur. Genel olarak örnek sayısı arttıkça iterasyon sayısı artmaktadır. Fakat her tür için ortalama görüntü sayısı arttıkça iterasyon sayısının azaldığı görülmektedir. Örneğin Mendeley veri seti gibi her bir türünde çok sayıda yaprak görüntüsü olması eğitimi kısa sürede yani düşük iterasyonla tamamlayabildiğini göstermektedir. Diğer taraftan yakın sayıda olan UCL ve Flavia veri setlerine (sırasıyla 40 tür ve 32 tür) bakıldığında UCL veri setinde ortalama örnek sayısı 266/Tür iken Flavia veri setinde ortalama örnek sayısı 715/Tür görülmektedir. Burada iterasyon sayılarına bakıldığında UCL veri seti daha uzun sürede eğitilmiştir.



Şekil 2. Evrimsel sinir ağı ile yaprak sınıflandırmada iterasyon sayısı, görüntü sayısı ve tür sayısı arasındaki ilişki



Şekil 3. Evrişimli sinir ağı ile yaprak sınıflandırmada iterasyon sayısı, ortalama görüntü sayısı ve tür sayısı arasındaki ilişki

Evrişimli sinir ağı ile yapılan yaprak sınıflandırma işleminde veri setlerinin tür sayısı, görüntü sayısı, iterasyon sayısı ve başarımları Tablo 2’de görülmektedir. Buna göre yüksek görüntü sayısı ve düşük tür sayısı için az iterasyonla yüksek eğitim başarımları sağlanmaktadır. Yüksek tür ve görüntü sayısına sahip veri setleri için iterasyon sayıları da artmaktadır.

Literatüre baktığımızda evrişimli sinir ağı ile yaprak veri setlerinin sınıflandırılması az olmakla birlikte bu çalışmada kullanılan UCL, Mendeley ve birleşik veri setleri için herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Yapılan eğitimlerin uzun sürmesi ve yüksek donanım ihtiyacı duyulması araştırmacıların işini zorlaştırmaktadır.

Literatürde, yeni model eğitmek yerine hazır eğitilmiş modellerin kullanıldığı yaprak tanıma modelleri mevcuttur.

Tablo 2. Veri setlerinin tür sayısı, görüntü sayısı ve başarımları

| Veri Seti | Tür Sayısı | Görüntü Sayısı | İterasyon Sayısı | Eğitim Başarımları | Test Başarımları | Eğitim/Test Oranı |
|---------------------|------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Mendeley | 12 | 52 624 | 2 000 | 96,22 | 91,30 | %80 - %20 |
| Swedish Leaf | 15 | 13 500 | 3 500 | 97,89 | 90,00 | %80 - %20 |
| Flavia | 32 | 22 877 | 2 500 | 96,57 | 90,99 | %80 - %20 |
| UCL | 40 | 10 632 | 6 500 | 97,48 | 86,02 | %80 - %20 |
| Leafsnap | 184 | 57 966 | 4 250 | 94,05 | 87,32 | %80 - %20 |
| Birleşmiş VS | 270 | 65 100 | 5 000 | 88,01 | 79,00 | %80 - %20 |

Leafsnap veri setinin kullanıldığı derin öğrenme tabanlı sınıflandırma yöntemlerinin karşılaştırılması Tablo 3’de görülmektedir. Aynı veri setini kullanan diğer çalışmaya (Barre, 2017) bakıldığında yaprak görüntüleri farklı veri çoğaltma yöntemleriyle kullanılarak 272300’e çıkarılmış ve 200000 iterasyona kadar eğitim yapılmıştır. Düşük görüntü boyutu kullanılmasına rağmen daha iyi bir başarımları elde edilmiştir.

Tablo 3. Leafsnap veri setinin sınıflandırılmasında metod, tür, görüntü sayısı ve başarımları kıyaslaması

| Çalışmayı Yapan | Metot | Tür Sayısı | Görüntü Sayısı | Başarımları | Eğitim/Test Oranı |
|----------------------|------------|------------|----------------|--------------|-------------------|
| Barre, 2017 | ESA | 184 | 272 300 | 86,30 | %99 - %1 |
| Shah, 2017 | ESA | 150 | 7 710 | 95,61 | %70 - %30 |
| Bu çalışma da | ESA | 184 | 57 966 | 87,32 | %80 - %20 |

Swedish Leaf veri setinin kullanıldığı derin öğrenme tabanlı sınıflandırma yöntemlerinin karşılaştırılması Tablo 4’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere aynı veri seti kullanılarak farklı görüntü sayısı ile yapılan çalışmaya baktığımızda, yapılan sınıflandırmanın daha iyi başarımları sağladığı görülmektedir. Fakat görüntü çoğaltma algoritmalarının kullanılma sebeplerinden biri genelleme performansını arttırmaktır.

Yaptığımız çalışmada eğitilen modelin rotasyon bağımsız hale getirilmesi ve ESA eğitimlerinin daha iyi yapılmasıdır. Ayrıca düşük görüntü sayısına sahip çalışmanın yüksek görüntü boyutlu resim kullanılarak eğitim gerçekleştirilmiş olması da yüksek başarıma ulaşmasındaki etkenlerden biridir.

Tablo 4. Swedish Leaf veri setinin sınıflandırılmasında metot, tür, görüntü sayısı ve başarı oranı kıyaslaması

| Çalışmayı Yapan | Metot | Tür Sayısı | Görüntü Sayısı | Başarı Oranı | Eğitim/Test Oranı |
|----------------------|------------|------------|----------------|--------------|-------------------|
| Atabay, 2016 | ESA | 15 | 2 250 | 99,11 | %70 - %20 |
| Bu çalışma da | ESA | 15 | 13 500 | 90,00 | %80 - %20 |

Literatürde farklı sınıflandırma yöntemleri ile sıkça kullanılan Flavia veri seti, evrişimli sinir ağı modelleri ve bazı parametreleri sınıflandırma yapıldığı Tablo 5’de görülmektedir. Yapılan çalışmalara baktığımızda görüntü sayısının etkisi önemli olduğundan farklı oranlarda görüntü çoğaltma yapıldığı görülmektedir. Shah (2017) yaptığı çalışmada veri çoğaltma işlemi yapılmamıştır. Buna karşın Atabay (2016), Barre (2017) ve önerdiğimiz çalışmada farklı veri artırma oranları kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra yüksek görüntü boyutu ile işlem yapılan bu çalışmalardan en iyi başarıma sahip olan çalışmada hem yaprak görüntüleri hem de yaprak doku parçalarıyla eğitilen 2 farklı model birleştirilerek eğitim yapılmış bir evrişimli sinir ağı yaklaşımı kullanılmıştır.

Tablo 5. Flavia veri setinin sınıflandırılmasında metot, tür, görüntü sayısı ve başarı oranı kıyaslaması

| Çalışmayı Yapan | Metot | Tür Sayısı | Görüntü Sayısı | Başarı Oranı | Eğitim/Test Oranı |
|---------------------|------------|------------|----------------|--------------|-------------------|
| Atabay, 2016 | ESA | 32 | 3 814 | 97,24 | %70 - %20 |
| Barre, 2017 | ESA | 32 | 44 623 | 97,90 | %99 - %1 |
| Shah, 2017 | ESA | 32 | 1 907 | 99,28 | %70 - %30 |
| Bu çalışmada | ESA | 32 | 22 877 | 90,99 | %80 - %20 |

Son olarak Tablo 2’de verilmiş sonuçlara bakıldığında birleşmiş veri setinde artırılmış görüntü sayısı ile toplam 65100 örnek kullanılırken 5000 iterasyonda %88 eğitim başarımları ve %79 test başarımları elde edilmiştir. Bu açıdan literatüre baktığımızda 270 farklı türe sahip birleşmiş veri seti için yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Bu sebeple karşılaştırma yapılamamaktadır.

B. Tartışma

Bu çalışmada, bitkilerin genel tür çeşitliliği göz önüne alındığında, görsel bitki türü tanımlamasının tam bir otomatikleşme olmaması sebebiyle yaprak türlerini sınıflandırmak için yapılan modellerin karşılaştırılması yapılmıştır. Derin Öğrenme yaklaşımları, yeni görsel eğitim verileri ile kendi kendine öğrenen bir alternatif sunan bir modeldir. Bu sebeple farklı veri setleriyle performans incelenerek farklı özelliklere sahip yaprak veri setlerinin oluşturulan modele göre davranışları gösterilmiştir. Yapılan çalışmalara baktığımızda eğitimde görüntü sayısının etkisi önemli olduğundan farklı oranlarda görüntü çoğaltma yapıldığında, bu işlemin başarımları arttığı görülmektedir.

Tüm veri setleri birleştirilerek elde edilen 270 farklı türe sahip yeni birleşmiş veri setinde artırılmış görüntü sayısı ile toplam 65100 örnek kullanılmıştır. Derin öğrenme modeli eğitiminde 5000 iterasyonda %88 eğitim başarımları ve %79 test başarımları elde edilmiştir. Bu açıdan literatüre baktığımızda 270 farklı türe sahip geniş bir veri seti için yapılmış bir çalışma mevcut değildir.

KAYNAKLAR

- [1] Camgözlü, Y. & Kutlu, Y. (2019). Analysis of Pooling Effect on CNN using Leaf Database. *Natural and Engineering Sciences*, 4(3), 118 – 123.
- [2] Camgözlü, Y. & Kutlu, Y. (2020). Analysis of Filter Size Effect in Deep Learning. arXiv: 2101.01115.
- [3] Camgözlü, Y. & Kutlu, Y. (2020). Derin Öğrenme ile Yaprak Sınıflandırma da Görüntü Boyutu Arka Plan Rengi ve Gri Resim ile Renkli Resim Arasındaki Farkın İncelenmesi. *Akıllı Sistemler ve Uygulamaları Dergisi*, 3(2), 130-133.
- [4] Tsolakidis, D., Kosmopoulos, D. & Papadourakis, G. (2014). Plant Leaf Recognition Using Zernike Moments and Histogram of Oriented Gradients. *Artificial Intelligence: Methods and Applications*. SETN 2014. Lecture Notes in Computer Science, 8445, 406-417.

- [5] Tomar, D. & Agarwal, S. (2016). Leaf Recognition for Plant Classification Using Direct Acyclic Graph Based Multi-Class Least Squares Twin Support Vector Machines. *International Journal of Image and Graphic*, 16 (3), 1650012-1 – 1650012-17.
- [6] Wang, Z., Sun, X., Ma, Y., Zhang, H., Ma, Y., & Xie, W. (2014). *Plant Recognition Based on Intersecting Cortical Model*. 2014 International Joint Conference on Neural Networks, 975-980.
- [7] Wang, X., Du, W., Guo, F. & Hu, S. (2020). Leaf Recognition Based on Elliptical Half Gabor and Maximum Gap Local Line Direction Pattern. *IEEE Access*, 8, 39175 – 39183.
- [8] Zhang, Y., Cui, J., Wang, Z., Kang, J. & Min, Y. (2020). Leaf Image Recognition Based on Bag of Features. *Applied Sciences*, 10, 5177 - 5194.
- [9] Kır, B., Öz, C. & Gülbağ, A. (2012). *K-NN Sınıflandırma Algoritması Kullanılarak Yaprak Tanıma*. 20. Signal Processing and Communications Applications Conference, 18 – 20 April 2012, Fethiye, Muğla Turkey, 1 - 4.
- [10] Lavania, S. & Matey, P. (2014). *Leaf Recognition using Contour Based Edge Detection and SIFT Algorithm*. 2014 IEEE International Conference on Computational Intelligence and Computing Research, 1-4.
- [11] Keivani, M., Mazloum, J., Sedaghatfar, E. & Tavakoli, M. (2020). Automated Analysis of Leaf Shape, Texture and Color Features for Plant Classification. *International Information and Engineering Technology Association, Traitement du Signal*, 37(1), 17 – 28.
- [12] Wu, S., Bao, F., Xu, E., Wang, Y., Chang, Y. & Xiang, Q. (2007). *A Leaf Recognition Algorithm for Plant Classification Using Probabilistic Neural Network*. 2007 IEEE Int. Symp. Signal Process. Inf. Technol. 11-16.
- [13] Kadir, A., Edi, L., Susanto, A. & Santosa, P. (2011). Leaf Classification Using Shape, Color and Texture Features. *International Journal of Computer Trends and Technology*, 1(3), 306-311.
- [14] Lee, S., Chan, C., Mayo, S. & Remagnino, P. (2017). How Deep Learning Extract and Learns Leaf Features for Plant Classification. *Pattern Recognition*, 71, 1-13.
- [15] Wang, Z., Sun, X., Yang, Z., Zhang, Y., Ying, Z. & Ma, Y. (2017). Leaf Recognition Based on DPCNN and BOW. *Neural Processing Letters*, 47, 99 – 115.
- [16] Hewitt, C. & Mahmoud, M. (2018). Shape-only Features for Plant Leaf Identification. arXiv:1811.08398.
- [17] Beikmohammadi, A. & Faez, K. (2018). *Leaf Classification for Plant Recognition with Deep Transfer Learning*. 2018 4th Iranian Conference on Signal Processing and Systems, 21-26.
- [18] Barre, P., Stöver, B., Müller, K. & Steinhage, V. (2017). Leaf Net: A Computer Vision System for Automatic Plant Species Identification. *Ecological Informatics*, 40, 50 – 56.
- [19] Krause, J., Baek, K., Lim, L. & Sugita, G. (2018). *WTPlant (What's That Plant?): A Deep Learning System for Identification Plants in Natural Images*. International Conference on Multimedia Retrieval, 517-520.
- [20] Atabay, H. (2016). A Convolutional Neural Network with A New Architecture on Leaf Classification. *IIOAB*, 7(5), 326 – 331.
- [21] Shah, M., Singha, S. & Awate, S. (2017). *Leaf Classification using Marginalized Shape Context and Shape + Texture Dual-Path Deep Convolutional Neural Network*. 2017 International Conference on Image Processing, 860-864.
- [22] Chouhan S., Singh, U., Kaul, A. & Jain, S. (2019). *A Data Repository of Leaf Images: Practice towards Plant Conservation with Plant Pathology*. 2019 4th International Conference on Information Systems and Computer Networks (ISCON), 700-707.
- [23] Söderkvist, O. (2001). *Computer Vision of Leaves from Swedish Trees*. Master's thesis, Linköping University, The Institute of Technology, Department of Electrical Engineering, Computer Vision.
- [24] Silva, P., Marcal, A. & Silva, R. (2013). Evaluation of Features for Leaf Discrimination. *Springer Lecture Notes in Computer Science*, 7950, 197-204.
- [25] Kumar, N., Belhumeur, P., Biswas, A., Jacobs, D., Kress, W., Lopez, I. & Soares, V. (2012). *Leafsnap: A Computer Vision System for Automatic Plant Species Identification*. European Conference on Computer Vision (ECCV 2012), 502-516.
- [26] Humphery, E. & Bello, J. (2012). *Rethinking Automatic Chord Recognition with Convolutional Neural Networks*. 2012 11th International Conference on Machine Learning and Applications, 357-362.

Araştırma Makalesi - Research Article

Asenkron Motor Geometrisinin Motor Yol Alma Süresine Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of the Effects of Induction Motor Geometry on Motor Starting Time

Mehmet Murat Tezcan¹, Asım Gökhan Yetgin^{2*}

Geliş / Received: 18/03/2021

Revize / Revised: 24/08/2021

Kabul / Accepted: 13/09/2021

ÖZ

Asenkron motorlar endüstride en çok kullanılan motor olması nedeniyle, farklı uygulamalarda motorun yol alma süresi büyük önem kazanmaktadır. Özellikle ağır yüklerin yol alması sırasında çekilen büyük akımlar motorda çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Asenkron motorda yol alma süresinin ve çekilen akımın sınırlandırılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada asenkron motorun rotor oluk yüksekliğinin, hava aralığı boyunun ve farklı rotor oluk geometrilerinin motorun yol alma süresine etkileri araştırılmıştır. Rmxprt programı ile motor tasarımı yapılmış, daha sonrasında Rmxprt programından elde edilen parametreler kullanılarak MATLAB-Simulink modeli oluşturulmuş ve motorların yol alma süreleri elde edilmiştir. Ayrıca her bir motor modeli için devir sayısındaki salınımlar incelenmiştir. Modellemelerde 13 kW, 400 V, 3 fazlı sincap kafesli asenkron motor kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Asenkron Motor, Yol Alma Süresi, Rotor Oluk Yüksekliği, Hava Aralığı Boyu, Rotor Oluk Geometrisi*

ABSTRACT

Since induction motors are the most used motors in the industry, the starting time of the motor is of great importance for different applications. Especially large currents drawn during the movement of heavy loads cause various problems in the motor. Different methods are used to limit the starting time and the current drawn in the induction motor. In this study, the effects of rotor slot height, air gap length, and different rotor slot geometries on induction motor's starting time were investigated. Motor design was made with the Rmxprt program, and MATLAB-Simulink model was created using obtained parameters from Rmxprt, and then the starting times of the motors were obtained. In addition, the oscillations in the number of speeds were examined for each motor model. 13 kW, 400 V, 3 phase squirrel cage induction motor was used in the models.

Keywords- *Induction Motor, Starting Time, Rotor Slot Height, Air Gap Length, Rotor Slot Geometry*

¹İletişim: murat.tezcan@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5390-4527>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Merkez Kampüs, Kütahya

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: agvetgin@mehmetakif.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3971-0504>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Müh.-Mim. Fakültesi, İstiklal Yerleşkesi, Burdur

I. GİRİŞ

Asenkron motorlar üretim maliyetlerinin düşük olması, geniş güç aralığı ve güvenilir çalışma gibi nedenlerden dolayı ev aletlerinde ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar [1]. Ayrıca birkaç yüz W seviyesindeki güçlerden, MW seviyesindeki güçlere kadar imal edilebilmektedirler. Sabit güç, sabit moment, hızla orantılı moment artışı, hızın karesiyle orantılı moment artışı ve hızla ters orantılı moment azalması gibi değişik moment-hız karakteristiklerine dayalı farklı tip endüstriyel uygulamalar için de kullanılabilir [2].

Asenkron motorların farklı uygulamalarda kullanılması özellikle ağır yüklerin hareket ettirilmesi (yol alması) noktasında büyük önem kazanmaktadır. Motora bağlı olan bir yükün hareket ettirilmesi için motor yol alma momentinin yük momentinden büyük olması gerekmektedir. Ayrıca yükün hareket ettirilmesi ve motorun nominal devir sayısına ulaşması için geçen süre oldukça önemlidir. Bu süre zarfında motorun devir sayısında bir salınım meydana gelmektedir ve bu salınım motorda titreşimlere neden olmaktadır. Doğrudan moment kontrolü [3], skaler denetim [4], dolaylı alan yönlendirmeli kontrol [5] gibi çeşitli kontrol yöntemleri ile bu salınım minimize edilebilmektedir ve motorun daha kısa sürelerde yol alması sağlanabilmektedir.

Asenkron motorların yol alması, motorun durağan pozisyonundan nominal çalışma hızına kadar olan geçici bir süreçtir. Bu periyotta motorun devir sayısı, akım ve momentte değişiklikler meydana gelmektedir. Motor şebekeye bağlandığı anda sekonderi kısa devre edilmiş bir transformatör gibi davranır ve bu anda kayma değeri 1'e eşit olur. Kayma değerinin 1 olması motorun empedansının minimum seviyede olmasına neden olur. Bu durumda motorun yol alma esnasındaki akım değeri çok yüksek çıkar. Yol alma esnasındaki akım değerinin büyük olması beraberinde bazı problemleri de meydana getirmektedir. Çok uzun yol alma süreleri, akımın yüksek olmasından dolayı ve sıcaklık değerinin yol alma süresi ile akımın karesine bağlı olması nedeniyle motorda sıcaklık artışına neden olmaktadır [6]. Bu sıcaklık artışı izolasyon malzemelerinin daha hızlı bir şekilde zarar görmesine ve buna bağlı olarak motorun çalışma ömrünün kılınmasına neden olmaktadır [7]. Ayrıca sıcaklık artışı sargı direnç değerinin artması ve motorun performansının azalması ile sonuçlanmaktadır. Bu sebeple motorlardaki yol alma süresinin motoru tehlikeye atacak kadar uzun sürmemesi gerekmektedir.

Popa vd. üç fazlı sincap kafesli bir asenkron motor tarafından sürülen sabit moment dirençli bir iş makinesinin yol alma süresinin hesabını analitik olarak hesaplamışlardır. Hesaplamaları basitleştirilmiş Kloss denklemini kullanarak yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kullanılan yöntemin daha hızlı ve hata payının daha düşük olduğunu belirtmişlerdir [8]. Aree çalışmasında büyük güçlü asenkron motorların yol alma zamanlarını, motorun moment-devir sayısı eğrisini, motor üretici verilerini kullanarak tahmin edilmesi prensibine dayanarak doğru bir şekilde hesaplanabileceğini ifade etmiştir [9]. Calasan çalışmasında doğrudan şebekeden beslenen üç fazlı bir asenkron motorun yüksüz çalışma şartlarında motor hızının ve yol alma süresinin hesabını gerçekleştirmiştir. Asenkron motorun eşdeğer devre parametrelerini ve moment formülasyonunu kullanarak motorun zaman-hız bağlantılarını analitik olarak ifade etmiştir [10]. Grover ve Mankar çalışmalarında üç fazlı bir asenkron motorun yol alma anındaki moment, akım ve devir sayısı eğrilerinin değişimini direk şebeke bağlantı yapılarak, yıldız-üçgen yol vererek ve oto transformatör gibi üç farklı yöntem ile incelemişlerdir. En kısa sürede devir sayısına ulaşan yöntemin yıldız-üçgen yol verme yöntemi olduğu ifade edilmiştir [11]. Kim çalışmasında, sincap kafesli bir asenkron motorun yol alma karakteristiklerini, rotor malzemesine ve farklı rotor oluk şekilleri için analiz etmiştir. Analizler sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak yapılmış ve farklı kullanım amaçları ve kapasitesi için uygun tasarım verileri elde edilmiştir [12].

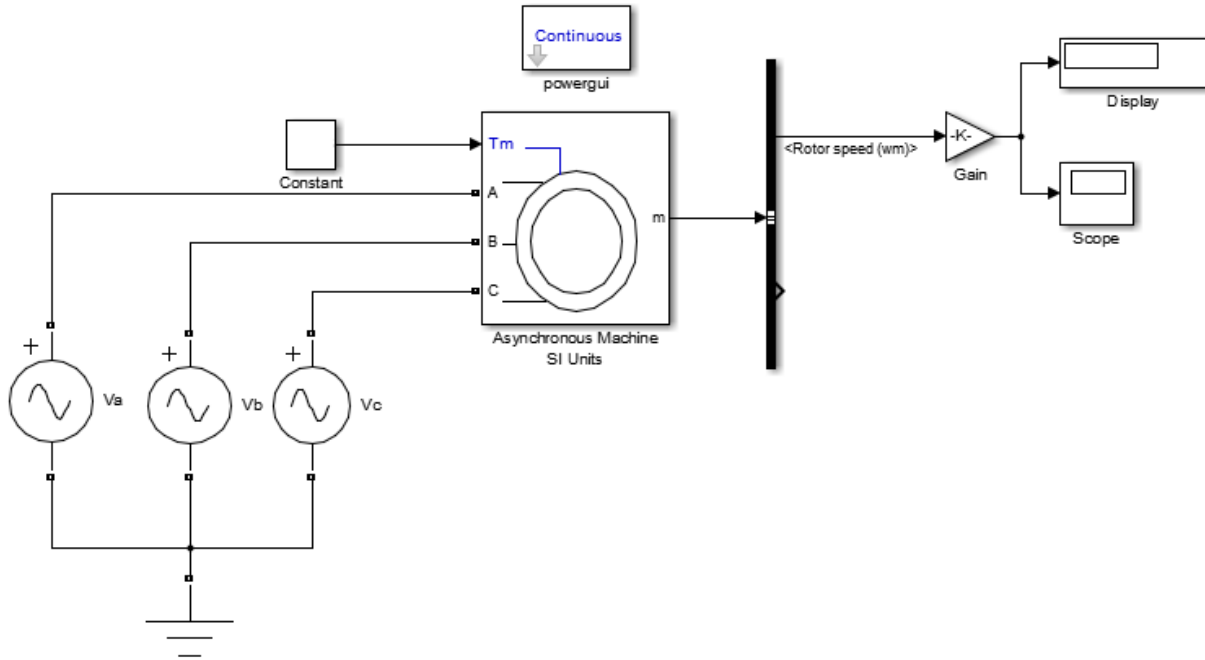
Bu çalışmada asenkron motorlarda rotor oluk yüksekliğinin, hava aralığı boyunun ve farklı rotor oluk geometrilerinin motorun yol alma süresini nasıl değiştirdiği araştırılmıştır. Çalışma asenkron motorun herhangi bir kontrol bloğu kullanılmaksızın devir sayısındaki salınımların farklı oluk yüksekliği ve geometrileri ile hava aralığı uzunluğunun etkilerini açıklaması noktasında katkı sağlayacaktır. Modellemeler ANSYS Maxwell-RMxpert [13] ve Matlab Simulink [14] programları kullanılarak yapılmıştır. Modellemelerde 13 kW, 400 V, 50 Hz, 4 kutuplu, 3 fazlı sincap kafesli bir asenkron motor kullanılmıştır. Modellemelerde ilk aşamada RMxpert programı ile motorun tasarımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen stator ve rotor sargı dirençleri (R_1 ve R_2) ile kaçak reaktans (X_1 ve X_2) değerleri, mıknatıslanma reaktansı (X_m) gibi parametreler Matlab Simulink programına aktarılmıştır. Simulink programında her bir motor modelinin devir sayısı-yol alma süresi grafikleri elde edilmiş ve en kısa sürede yol alan motor modeli ortaya konulmuştur.

Tablo 2. Referans motorun stator ve rotor oluk geometri değerleri [15]

| Oluk Geometri Parametreleri | Stator [mm] | Rotor [mm] |
|--------------------------------|-------------|------------|
| Oluk Ağız Açıklığı ($Bs0$) | 3.1 | 1.5 |
| Oluk Üst Genişliği ($Bs1$) | 9 | 6 |
| Oluk Alt Genişliği ($Bs2$) | 13.15 | 3.5 |
| Oluk Ağız Yüksekliği ($Hs0$) | 0.6 | 0.8 |
| Oluk Kama Yüksekliği ($Hs1$) | 1.08 | 1.4 |
| Oluk Yüksekliği ($Hs2$) | 23.82 | 25.3 |
| Oluk Dibi Yarıçapı (Rs) | 0 | 1 |

Çalışmanın ikinci aşamasında, Şekil 2’ de verilen Matlab Simulink modeli kullanılarak devir sayısı-yol alma süresinin değişimleri elde edilmiştir. Her bir motor modeline ayrı ayrı RMxprt modellerinden elde edilen stator ve rotor direnç ile reaktans değerleri, mıknatıslanma reaktansı, gerilim, güç, kutup sayısı gibi parametrelerin girilmesi ile devir sayısı-yol alma süresi grafikleri elde edilmiştir. Modellemelerde moment parametresi olarak nominal moment değerleri girilmiş ve analizler yapılmıştır. Asenkron motorların yol alma süresini minimum seviyeye çekmek ve yol alma akımını sınırlamak amacı ile literatürde birçok model ve yöntem mevcuttur [12, 16-18]. Bu çalışmada ise asenkron motorun rotor oluk yüksekliğinin, hava aralığı boyunun ve farklı rotor oluk yapılarının etkisinin net bir şekilde görülebilmesi amacıyla Matlab Simulink modeli sadece kaynak, motor modeli ve rotor devir sayısının gösterildiği bir göstergeden meydana gelecek şekilde tasarlanmıştır.

Yol alma süresinin hesaplanmasında atalet momenti değerleri her bir motor modeli için farklı elde edilmiş (RMxprt modelinden) ve bu değerler Matlab Simulink modeline girilerek analizler yapılmıştır.



Şekil 2. Matlab Simulink modeli

Şekil 1’ de verilen rotor oluk geometrisi için rotor oluk alanı (A_b) Denklem 1 ile elde edilebilir. Rotor parametreleri ile ilgili diğer hesaplamalar detaylı bir şekilde [19]’dan elde edilebilir.

$$A_b = \frac{\pi}{8} (b_{s1}^2 + b_{s2}^2) + \frac{(b_{s1} + b_{s2})(2h_{s2} - b_{s1} - b_{s2})}{2} \quad (1)$$

III. ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada üç fazlı bir asenkron motorun yol alma süresinin değişimi, rotor oluk yüksekliğinin etkisi, hava aralığı boyunun etkisi ve rotor oluk yapılarının etkisi olmak üzere 3 farklı kategoride incelenmiştir. Ayrıca motor modellerinin devir sayılarındaki salınım değişimleri de verilmiştir.

A. Rotor Oluk Yüksekliğinin Etkileri

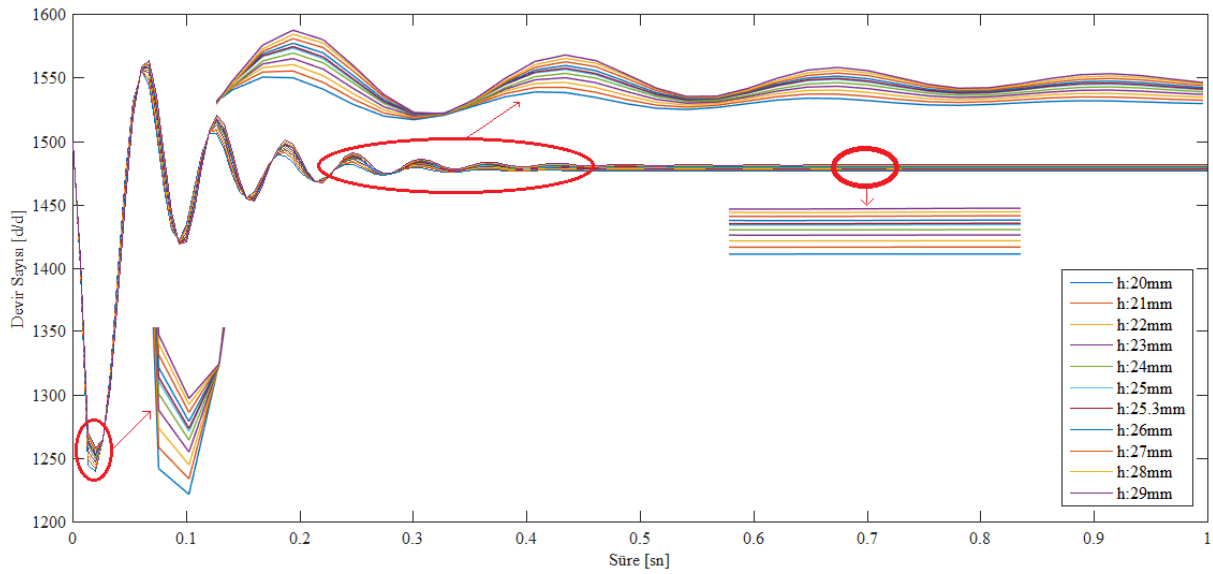
Asenkron motorlardaki en kritik parametrelerden birisi de rotor oluk yapısıdır. Zira rotor sargısı kaçak reaktans ve direnç değeri motor performansı üzerinde oldukça etkilidir. Bu sebeple rotorun tek kafes mi, çift kafes mi olacağı veya rotor oluk geometri parametrelerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada referans motorun rotor oluk yükseklik değeri değiştirilerek motor yol alma süresinin değişimi incelenmiştir. Referans motorun rotor oluk yüksekliği (Hs_2) 25.3 mm' dir. Oluk yüksekliğinin etkisinin görülebilmesi için bu değer 20 mm' den 29 mm' ye kadar 1' er mm olacak şekilde artırılmıştır. Modellemeler yapılırken stator dış çapı, rotor iç çapı, stator oluk geometrisi, sargı yapısı ve kullanılan malzemeler vb. parametreler sabit tutulmuştur.

Rotor oluk yükseklik değerleri için RMxprt modelinden elde edilen ve Matlab Simulink programında kullanılan eşdeğer devre parametrelerinin değerleri Tablo 3' de verilmiştir. Eşdeğer devre parametrelerinin değerleri ' Ω ' cinsinden verilmiştir.

Tablo 3. Rotor oluk yüksekliği değişimine göre eşdeğer devre parametreleri

| Rotor Oluk Yüksekliği [mm] | R_1 | R_2 | X_1 | X_2 | X_m |
|----------------------------|---------|----------|----------|----------|---------|
| 20 | | 0.164282 | 0.784659 | 0.750414 | 35.2236 |
| 21 | | 0.159445 | 0.781178 | 0.756229 | 34.8261 |
| 22 | | 0.155015 | 0.777513 | 0.761851 | 34.4063 |
| 23 | | 0.150944 | 0.773645 | 0.767232 | 33.9653 |
| 24 | | 0.147189 | 0.769610 | 0.772439 | 33.5042 |
| 25 | | 0.143715 | 0.761624 | 0.773315 | 32.5920 |
| 25.3 | 0.26532 | 0.142723 | 0.760160 | 0.774602 | 32.4241 |
| 26 | | 0.140492 | 0.756678 | 0.777525 | 32.0262 |
| 27 | | 0.137493 | 0.751466 | 0.781434 | 31.4307 |
| 28 | | 0.134695 | 0.745212 | 0.784200 | 30.7164 |
| 29 | | 0.132080 | 0.737030 | 0.784851 | 29.7823 |

Stator sargı direnci bütün motor modellerinde aynı kalmıştır. Bunun nedeni ise stator nüve, oluk ve sargı yapısı gibi parametrelerde herhangi bir değişiklik yapılmamasıdır. Elde edilen rotor oluk yükseklik değişimine göre stator ve rotor sargı setlerinde reaktans, mıknatıslanma reaktansı gibi değerlerde değişiklikler meydana gelmiştir. Ayrıca rotor oluk yüksekliğindeki artış rotor oluk alanının da % 52' lik (minimum ve maksimum oluk yüksekliği için) bir artışa neden olmuştur. Bu durum rotor direncinin azalması ile sonuçlanmıştır. Bu değişimlerin motor yol alma süresine etkileri Şekil 3' de verilmiştir. Motorun yol alma süresinin değişimi (0-1) saniye aralığında incelenmiştir. Motor modeline bağlı olarak, motor milinin maksimum ve minimum hız salınım değerleri ise Tablo 4' de verilmiştir.



Şekil 3. Rotor oluk yüksekliğinin yol alma süresi-devir sayısı değişimleri

Tablo 4. Rotor oluk yükseklik değerlerine göre motor modellerinin motor mili hız salınım değerleri

| Rotor Oluk Yüksekliği [mm] | Maksimum Devir Sayısı [d/d] | Minimum Devir Sayısı [d/d] |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 20 | 1555.0203 | 1239.4083 |
| 21 | 1555.9676 | 1242.4399 |
| 22 | 1556.6177 | 1245.1957 |
| 23 | 1557.0280 | 1247.7274 |
| 24 | 1557.2341 | 1250.0655 |
| 25 | 1557.9470 | 1251.7760 |
| 25.3 | 1558.0690 | 1252.3450 |
| 26 | 1559.3940 | 1253.7160 |
| 27 | 1561.1090 | 1255.5210 |
| 28 | 1562.5530 | 1257.0630 |
| 29 | 1563.6890 | 1258.2400 |

Motorun ilk yol alma anındaki hız salınım değerleri incelendiğinde rotor oluk yüksekliği 20 mm olan model en fazla hız salınımı yapan motor modeli olurken, en az hız salınımı ise rotor oluk yükseklik değeri 29 mm olan motor modelinden elde edilmiştir. Devir sayısının pik yapmış olduğu yani ikinci salınım kısmında 29 mm rotor oluk yüksekliğine sahip motor modelinin en yüksek salınım değerine sahip iken, 20 mm motor modelinin ise pik kısmındaki salınım değeri en az olmuştur. Diğer rotor oluk yüksekliklerinde bu değerlerin arasında hız salınımları elde edilmiştir. Ayrıca rotor oluk yükseklik değerinin artması ile beraber ortalama hız salınımı miktarında bir azalma olduğu anlaşılmaktadır. Asenkron motorun farklı rotor oluk yükseklikleri için elde edilen yol alma süresi değerleri Tablo 5’ de verilmiştir.

Tablo 5. Farklı rotor oluk yükseklik değerleri için elde edilen yol alma süreleri

| Rotor Oluk Yüksekliği [mm] | Yol Alma Süresi [sn] |
|----------------------------|----------------------|
| 20 | 0.52000 |
| 21 | 0.43333 |
| 22 | 0.40666 |
| 23 | 0.56000 |
| 24 | 0.43333 |
| 25 | 0.61333 |
| 25.3 | 0.58666 |
| 26 | 0.46666 |
| 27 | 0.50000 |
| 28 | 0.52666 |
| 29 | 0.49333 |

Tablo 5 incelendiğinde rotor oluk yükseklik değerinin değişimine göre yol alma sürelerinin de salımlı olduğu görülmektedir. En uzun sürede yol alan motor modeli rotor oluk yüksekliğinin 25 mm olduğu model iken en kısa sürede yol alan motor modelinin ise 22 mm rotor oluk yüksekliğindeki model olduğu görülmektedir.

B. Hava Aralığı Boyunun Etkisi

Asenkron motorlarda hava aralığı boyu (g) motor performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Motorlarda hava aralığı boyunun seçimini belirleyen faktörlerin başında mekanik etmenler gelmektedir. Çok küçük hava aralıkları mekanik olarak yapılması zor olmakla beraber, çok büyük hava aralıkları ise motor performansı (özellikle mıknatıslanma akımı) üzerinde negatif etkiye sahiptir. Bu sebeple hava aralığı boyunun motor performansını maksimum yapacak şekilde seçilmesine özen gösterilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada hava aralığı boyu 0.25 mm' den 0.6 mm' ye kadar artırılarak motorun yol alma süresindeki değişimler incelenmiştir. Stator ve rotor dişlerinde herhangi bir doyma meydana gelmemesi açısından hem stator iç çapı hem de rotor dış çapı aynı anda değiştirilerek hava aralığı boyları ayarlanmıştır. Motorun diğer parametrelerinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır.

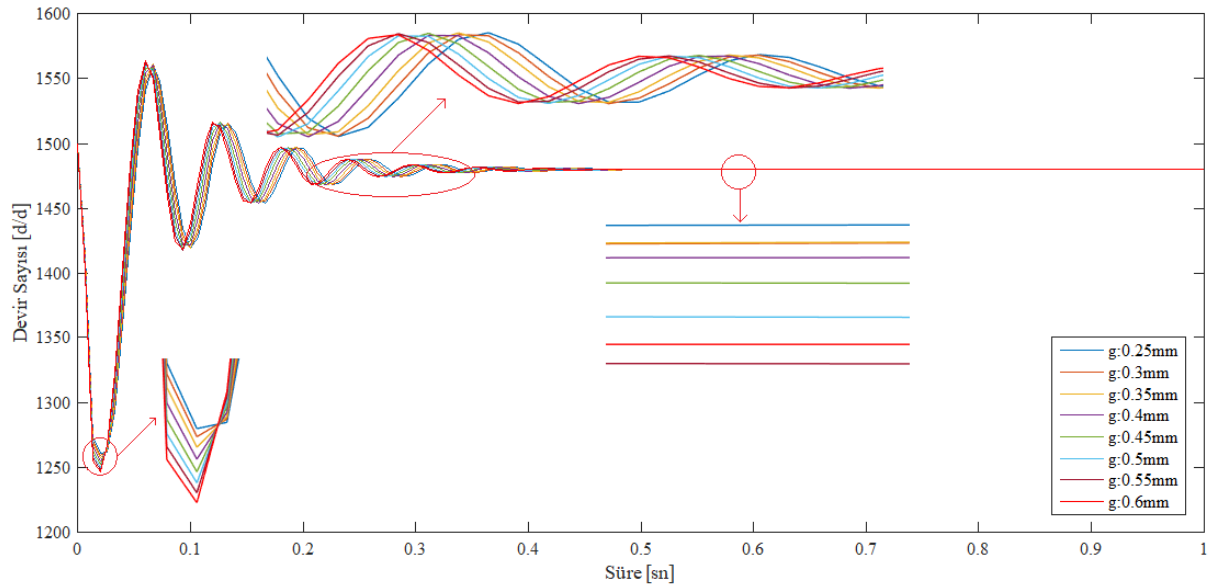
Farklı hava aralığı boyları için RMXprt modelinden elde edilen ve Matlab Simulink programında kullanılan eşdeğer devre parametrelerinin değişimleri Tablo 6' da verilmiştir. Eşdeğer devre parametrelerinin değerleri ' Ω ' cinsinden verilmiştir. Referans motorun hava aralığı boyu 0.45 mm'dir.

Tablo 6. Hava aralığı boyu değişimine göre eşdeğer devre parametreleri

| Hava Aralığı Boyu [mm] | R_1 | R_2 | X_1 | X_2 | X_m |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 0.25 | 0.265216 | 0.142798 | 0.830794 | 0.842458 | 42.2102 |
| 0.3 | 0.265242 | 0.142779 | 0.814379 | 0.828266 | 39.5259 |
| 0.35 | 0.265268 | 0.142761 | 0.798277 | 0.813785 | 37.1395 |
| 0.4 | 0.265294 | 0.142742 | 0.779502 | 0.794761 | 34.7664 |
| 0.45 | 0.265320 | 0.142723 | 0.760160 | 0.774602 | 32.4241 |
| 0.5 | 0.265345 | 0.142704 | 0.743667 | 0.757393 | 30.4417 |
| 0.55 | 0.265371 | 0.142686 | 0.728768 | 0.741818 | 28.6634 |
| 0.6 | 0.265397 | 0.142667 | 0.715755 | 0.728203 | 27.1180 |

Tablo 6 incelendiğinde eşdeğer devre parametrelerde en çok değişimin stator ve rotor kaçak reaktans değerlerinde ve mıknatıslanma reaktansında olduğu görülmektedir. Direnç değerlerinde net bir değişim olmadığı görülmektedir.

Hava aralığı boyunun motor yol alma süresine olan etkisi Şekil 4' de verilmiştir. Yol alma süresi (0-1) saniye için elde edilmiştir. Hava aralığı boyu değerlerine göre motor modellerinin motor mili hız salınım değerleri ise Tablo 7' de verilmiştir.



Şekil 4. Hava aralığı boyunun yol alma süresi-devir sayısı değişimleri

Tablo 7. Hava aralığı boyu değerlerine göre motor modellerinin motor mili hız salınım değerleri

| Hava Aralığı Boyu [mm] | Maksimum Devir Sayısı [d/d] | Minimum Devir Sayısı [d/d] |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 0.25 | 1560.466 | 1260.659 |
| 0.3 | 1560.948 | 1259.095 |
| 0.35 | 1560.985 | 1257.054 |
| 0.4 | 1560.084 | 1254.764 |
| 0.45 | 1558.069 | 1252.345 |
| 0.5 | 1560.638 | 1250.222 |
| 0.55 | 1562.476 | 1248.291 |
| 0.6 | 1563.750 | 1246.403 |

Motorun yol alma anındaki salınım değerleri incelendiğinde hava aralığı boyunun 0.6 mm olduğu modelde en fazla salınımın meydana geldiği, 0.25 mm hava aralığı boyu olan modelde salınımın en küçük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Devir sayısının maksimum olduğu noktadaki değerler incelendiğinde hava aralığının artması ile birlikte bu değerinde arttığı görülmektedir. Ayrıca hava aralığı boyu değerinin artması ile beraber salınım miktarında bir artış olduğu anlaşılmaktadır. Hava aralığı boyu değerleri için elde edilen motor yol alma süreleri Tablo 8’ de verilmiştir.

Tablo 8. Farklı hava aralığı boyu değerleri için elde edilen yol alma süreleri

| Hava Aralığı Boyu [mm] | Yol Alma Süresi [sn] |
|------------------------|----------------------|
| 0.25 | 0.55333 |
| 0.3 | 0.54666 |
| 0.35 | 0.59333 |
| 0.4 | 0.59333 |
| 0.45 | 0.58666 |
| 0.5 | 0.58000 |
| 0.55 | 0.62666 |
| 0.6 | 0.56666 |

Tablo 8 incelendiğinde hava aralığı boyu 0.55 mm olan motor modeli en uzun yol alma süresine sahipken, en kısa sürede yol alan motor modeli ise hava aralığı boyu 0.3 mm olduğu görülmektedir. Referans motor modelinin ise 0.58666 saniyede yol aldığı görülmektedir. Genel olarak hava aralığı boyunun artması ile çok küçük bir oranda yol alma süresinin arttığı anlaşılmaktadır.

C. Rotor Oluk Geometrisinin Etkisi

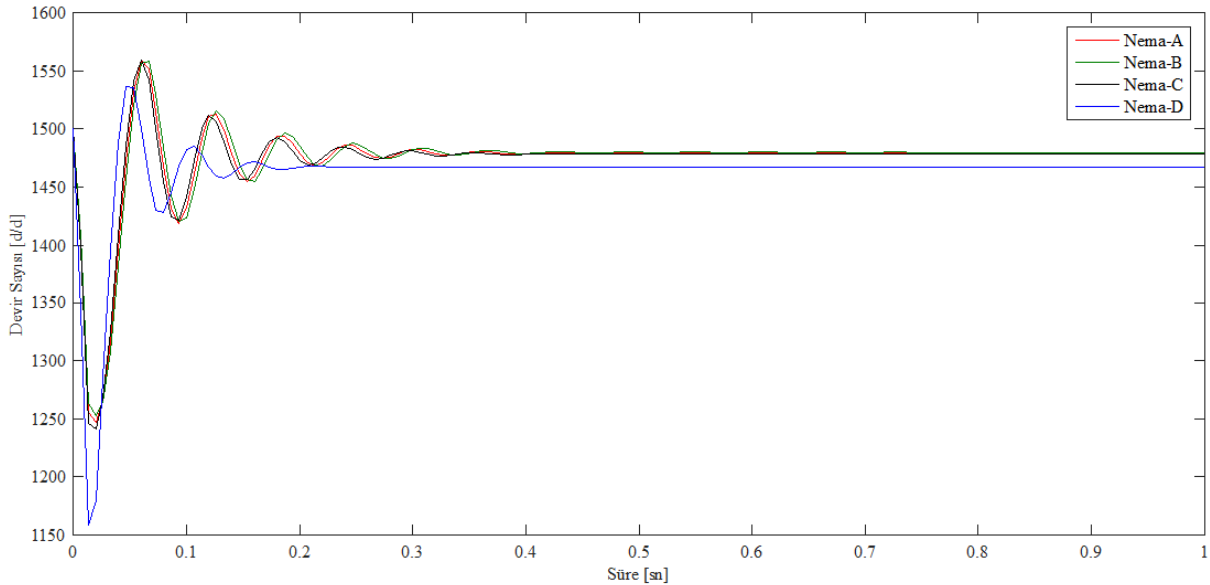
Asenkron motor tasarım sürecinde en kritik parametrelerden birisi de rotor oluk geometrisidir. Rotor oluk geometrisinin değişik yapıda olması rotor direncinin de değişmesine neden olmaktadır ve bu durum motor performansını diğer parametrelere göre daha fazla etkilemektedir. Özellikle aynı çıkış gücüne sahip motorlardan, farklı yol alma akımları, yol alma momentleri ve devir sayıları elde edilebilmektedir. NEMA (Ulusal Elektrik Üreticileri Birliği) rotor oluk geometrilerini A, B, C ve D sınıfı olmak üzere dört grupta toplamıştır [20].

Çalışmanın bu kısmında NEMA tasarım sınıfında yer alan A, B, C ve D sınıfı rotor oluk geometrilerinin motorun yol alma süresine etkileri incelenmiştir. Elde edilen eşdeğer devre parametrelere değerleri Tablo 9' da verilmiştir. Motorun stator ve sargı yapısı ile ilgili herhangi bir değişiklik yapılmamıştır.

Tablo 9. Rotor oluk geometri değişimine göre eşdeğer devre parametreleri

| Rotor Oluk Geometrisi | R_1 | R_2 | X_1 | X_2 | X_m |
|-----------------------|---------|----------|----------|----------|---------|
| NEMA-A | 0.26532 | 0.148728 | 0.763827 | 0.743304 | 32.8428 |
| NEMA-B | | 0.143770 | 0.770217 | 0.784095 | 33.5739 |
| NEMA-C | | 0.154752 | 0.758177 | 0.708188 | 32.1972 |
| NEMA-D | | 0.233170 | 0.725065 | 0.526577 | 28.4159 |

Tablo 9 incelendiğinde rotor oluk geometrisine göre elde edilen eşdeğer devre parametrelerinde rotor ile ilgili parametrelerde farklılıkların olduğu görülmektedir. Bu durum rotor geometrisine ait oluk genişlik, yükseklik gibi parametrelerin her bir oluk yapısı için farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5' de farklı rotor oluk geometrilerinin devir sayısı-yol alma süresi değişimleri verilmiştir.



Şekil 5. Rotor oluk geometrilerine göre yol alma süresi-devir sayısı değişimleri

Şekil 5 incelendiğinde NEMA A, B ve C rotor oluk geometrilerinin salınım değişimlerinin birbirlerine yakın elde edildiği görülmekte iken, NEMA-D sınıfına ait rotor oluk geometrisinin salınım değerlerinin diğerlerine göre farklı elde edildiği görülmektedir. Ayrıca yine NEMA-D rotor oluk geometrisinin diğer rotor oluk yapılarına göre daha düşük devir sayısı ile döndüğü görülmektedir. Rotor oluk geometri değerlerine göre motor modellerinin motor mili hız salınım değerleri Tablo 10' da verilmiştir.

Tablo 10. Rotor oluk geometri değerlerine göre motor modellerinin motor mili hız salınım değerleri

| Rotor Oluk Geometrisi | Maksimum Devir Sayısı [d/d] | Minimum Devir Sayısı [d/d] |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| NEMA-A | 1559.54269 | 1247.04287 |
| NEMA-B | 1558.60407 | 1252.92285 |
| NEMA-C | 1559.70625 | 1240.77246 |
| NEMA-D | 1536.41401 | 1158.69085 |

Tablo 10 incelendiğinde NEMA-D sınıfı rotor oluk geometrisinin minimum ve maksimum salınım noktalarında diğer üç rotor oluk geometrisine göre elde edilen hız değerinin net bir şekilde farklı çıktığı anlaşılmaktadır. Buna rağmen daha az salınım yaparak nominal devir sayısına ulaştığı görülmektedir. NEMA A, B, C ve D rotor oluk geometrileri için elde edilen yol alma süreleri Tablo 11’ de verilmiştir.

Tablo 11. Rotor oluk geometri değerleri için elde edilen yol alma süreleri

| Rotor Oluk Geometrisi | Yol Alma Süresi [sn] |
|-----------------------|----------------------|
| NEMA-A | 0.46 |
| NEMA-B | 0.62 |
| NEMA-C | 0.40 |
| NEMA-D | 0.25333 |

Tablo 11 incelendiğinde en düşük yol alma süresinin NEMA-D sınıfı rotor oluk geometrisi olduğu, en uzun sürede yol alan geometrinin ise NEMA-B olduğu görülmektedir. NEMA-D ile NEMA-B sınıfı rotor geometrilerinin yol alma süreleri arasında neredeyse 2.5 katı fark olduğu görülmektedir. Bu durum motor gücünün büyümesi ile birlikte artan akımın sınırlandırılmasını zorunlu kılmaktadır.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada 3 fazlı sincap kafesli bir asenkron motorun yol alma süresi; rotor oluk yükseklik değeri, hava aralığı boyu ve rotor oluk geometrisi olmak üzere üç farklı kategoride incelenmiştir. Bununla beraber motor modellerinin minimum ve maksimum salınım yaptıkları değerler elde edilmiştir.

Rotor oluk yükseklik değerlerinin değiştirilmesi ile elde edilen motorun yol alma süreleri incelendiğinde en düşük yol alma süresinin 22 mm yükseklik değerine sahip olan motor modelinden elde edildiği görülmektedir. Rotor oluk yükseklik değerinin artması ile birlikte yol alma süresinde de bir miktar artış olduğu görülmektedir. Hava aralığı boyunun değiştirilmesi sonucunda asenkron motorun yol alma süresi değişimlerinde net bir farklılık göze çarpmaz iken, hava aralığı boyunun artması ile sürenin de bir artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Yol alma süresinde en belirgin değişimler farklı rotor oluk geometrilerinin modellenmesi ile elde edilmiştir. Özellikle rotor olukları yüzeye daha yakın olan NEMA-D sınıfı tasarım modeli en kısa sürede yol alan motor olmuştur. En uzun sürede yol alan model ise NEMA-B rotor geometrisine sahip model olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Pejovski, D., & Velkovski, B. (2016). Calculation of induction motor starting parameters using MATLAB. *Infoteh-Jahorina*, 15, 879-884.
- [2] Garg, A., & Tomar, A. (2015). Starting time calculation for induction motor. *Journal of Electrical & Electronic Systems*, 4(2), 1-4.
- [3] Khoucha, F., Marouani, K., Kheloui, A., & Benbouzid, M. E. H. (2006). A Minimization of Speed Ripple of Sensorless DTC for controlled Induction Motors used in Electric Vehicles. *32nd Annual Conference on IEEE Industrial Electronics*, 6-10 November, Paris, France, 1339-1344.
- [4] Otkun, Ö. (2020). Scalar speed control of induction motors with difference frequency, *Journal of Polytechnic*, 23(2), 267-276.
- [5] Sadhwani, R., & Ragavan, K. (2016). A Comparative Study of Speed Control Methods for Induction Motor Fed by Three Level Inverter. *1st IEEE International Conference on Power Electronics, Intelligent Control and Energy Systems (ICPEICES-2016)*, 4-6 July, Delhi, India, 1-6.

- [6] Kocman, S., Orsag, P., & Pecinka, P. (2017). Simulation of start-up behaviour of induction motor with direct online connection. *Power Engineering and Electrical Engineering*, 15(5), 754-762.
- [7] Firago, B., & Vasilyev, D. (2012). Soft starting and braking application for squirrel-cage induction motors operating in intermittent duty. *Studia I Materialy*, 66, 339-349.
- [8] Popa, G. N., Popa, I., Dinis, C. M., & Iagar, A. (2010). Determining Start Time for Three-Phase Cage Induction Motors that Drive Belt Transport Conveyers. *12th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment*, 447-452.
- [9] Aree, P. (2016). Starting Time Calculation of Large Induction Motors Using their Manufacturer Technical Data. *19th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, 13-16 November, Chiba, Japan, 1-5.
- [10] Calasan, M. P. (2020). An invertible dependence of the speed and time of the induction machine during no-load direct start-up. *Automatika*, 61(1), 141-149.
- [11] Grover, S., & Mankar, M. (2019). Minimization of starting torque and inrush current of induction motor by different starting methods using matlab/simulink. *International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJTSRD)*, 3(3), 646-651.
- [12] Kim, Y. S. (2015). Analysis of starting torque and speed characteristics for squirrel cage induction motor according to material properties of rotor slot. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 16(6), 328-333.
- [13] Ansys Maxwell 2D User's Guide, 2012.
- [14] Mathworks, Simulink, Simulation and Model-Based Design, 2004.
- [15] Plesinger, J. (2015). *Brushless DC traction motor 13 kW with permanent magnets*. Czech Technical University in Prague, Faculty of Electrical Engineering, Czechia.
- [16] Bao, X., Di, C., & Fang, Y. (2016). Analysis of slot leakage reactance of submersible motor with closed slots during starting transient operation. *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 11(1), 135-142.
- [17] Bernatt, J., & Bernatt, M. (2013). High power squirrel cage motors for heavy starting conditions. *Przegląd Elektrotechniczny*, R.89(2a), 25-27.
- [18] Aree, P. (2018). Precise analytical formula for starting time calculation of medium and high-voltage induction motors under conventional starter methods. *Electrical Engineering*, 100, 1195-1203.
- [19] Boldea, I., & Nasar, S. A. (2002). *The Induction Machine Handbook*, Crc Pres Llc, Washington.
- [20] Jeon, K. W., Chung, T. K., & Hahn, S. C. (2011). NEMA Class a Slot Shape Optimization of Induction Motor for Electric Vehicle Using Response Surface Method. *IEEE International Conference on Electrical Machines and Systems*. 20-23 August, Beijing, China, 1-4.

Araştırma Makalesi - Research Article

Fonksiyonel Derecelendirilmiş Kürenin Geçici Rejimdeki Isı İletim Analizi

Transient Heat Conduction Analysis of a Functionally Graded Sphere

Mehmet Ulutaş¹, Durmuş Yarımabuç^{2*}

Geliş / Received: 25/03/2021

Revize / Revised: 18/06/2021

Kabul / Accepted: 07/09/2021

ÖZ

Fonksiyonel derecelendirilmiş kalın cidarlı içi boş kürenin hiperbolik ısı iletim modeli kullanılarak geçici rejimdeki analizi ele alınmıştır. Isı iletim katsayısı, yoğunluk ve özgül ısı gibi malzeme özelliklerinin radyal yönde üstel olarak değiştiği kabul edilmiştir. Bu koşullar altında, geleneksel analitik yöntemlerle çözülmesi zor olan değişken katsayılı kısmi diferansiyel denklem elde edilir. Bu diferansiyel denkleme Laplace dönüşümü uygulanarak, Laplace uzayında zamandan bağımsız lineer adi diferansiyel denklem oluşturulur. Daha sonra, diferansiyel denklem Chebyshev Pseudospektral Yöntemi kullanılarak sayısal olarak çözülüp, Modifiye Edilmiş Durbin Ters Dönüşüm Yöntemi kullanılarak zaman uzayındaki çözüm elde edilir. Sıcaklık ve ısı akısının termal gevşeme, bağlı sıcaklık parametrelerine karşı geçici rejimdeki dinamik davranışları metal-seramik karışımı özel bir malzeme için incelenmiş, homojen malzeme ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Literatürde mevcut olan çözümler, bu çalışmada elde edilen sonuçları doğrulamak için kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan birleştirilmiş yöntemin, iyi yapılandırılmış, basit, etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Hiperbolik Isı İletimi, Fonksiyonel Derecelendirilmiş Küre, Laplace Dönüşümü, Chebyshev Pseudospektral Yöntemi, Durbin Ters Dönüşüm Yöntemi*

ABSTRACT

The functionally graded thick-walled hollow sphere is analysed in transient regime using a hyperbolic heat conduction model. It is assumed that the material properties, such as heat conduction coefficient, density, and specific heat change exponentially in radial direction. Under these conditions, a partial differential equation which is difficult to solve by conventional methods is obtained. By applying Laplace transform to this differential equation, time-independent linear ordinary differential equation is created in Laplace space. Then the differential equation is solved numerically using Chebyshev Pseudospectral Method and the solution in time space is obtained by using the Modified Durbin Inverse Transformation Method. The dynamic reactions of heat and heat flux in the transient regime and their behaviour against thermal relaxation, relative temperature parameters are investigated for a special material of metal-ceramic mixture and comparisons are made with homogeneous material. The solutions available in the literature are used to validate the results. The combined method used in this study is shown to be a well-structured, simple, and effective.

Keywords- *Hyperbolic Heat Conduction, Functionally Graded Sphere, Laplace Transform, Chebyshev Pseudospectral Method, Durbin's Inverse Method*

¹İletişim: ulutasmehmet@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-6592-0073>)

Matematik Bölümü, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Osmaniye, Türkiye

²Sorumlu yazar iletişimi: durmusyariimpabuc@osmaniye.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8763-1125>)

Matematik Bölümü, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Osmaniye, Türkiye

I. GİRİŞ

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme (FDM)'yi oluşumu derecelendirilmiş fonksiyona sahip, bir malzemeden diğer malzemeye doğru geçişin kademeli olduğu kendine özgü bir malzeme olarak ifade edebiliriz. Bilimdeki gelişmeler sayesinde birçok alanda kendine özgü özelliklere sahip malzeme gereksinimine ihtiyaç duyulmuştur. Bu bağlamda, genel olarak yüksek mukavemete ve ısı dirence dayanıklı malzeme gereksiniminden kaynaklı olarak ortaya çıkan bu malzemeler ilk olarak Japonya'da malzemeler üzerine çalışma yapan bir grup malzeme bilimcisi tarafından ortaya atılmış ve geliştirilmeye başlanmıştır [1,2]. FDM genelde metal-seramik parçacıkların yapısal olarak dereceli birleştirilmesinden meydana gelen malzemedir. Dolayısıyla metalin yüksek mukavemet, iletkenlik, işlenebilirlik özellikleri ile seramiğin yüksek ısı dirence dayanıklılık, düşük özgül ağırlık özellikleri bir araya getirilerek bu özellikler yeni oluşturulan yapıda optimize edilebilir. FDM'ler uzay ve havacılık, endüstriyel malzeme, tıp, savunma sanayi vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Literatürde bu konu çerçevesinde, farklı geometriler, ortamlar ve durumlar için birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir. Sıcaklık farkı olan ortamlarda, katı cisimlerde ısı transferi genellikle ısı iletimi şeklinde gerçekleşir ve bu transfer belirli bir zaman sonra dengeye ulaşır. Dolayısı ile katılarda, termal gerilmelerin doğru olarak hesaplanabilmesi için ısı iletim analizinin doğru yapılması gerekir. Katılardaki ısı iletiminin matematiksel ifadesi ile ilgili farklı teoriler vardır. Bunlardan en çok kullanılanı Fourier ısı iletimi teorisidir. Bu teoride katılardaki ısı transferinin, sıcaklık farkıyla doğru orantılı olduğu varsayılmaktadır. Bu teori birçok mühendislik uygulaması için yeterli olmasına karşın, termal şok, darbeli lazerli ısıtma gibi çok çeşitli termal yüklemelerin neden olduğu durumlarda ısı iletimini doğru bir şekilde açıklayamaz. Bu şekildeki yüksek sıcaklık veya sıcaklık farkının olduğu durumlarda, katılarda ısı iletimini daha iyi açıklamak için Fourier olmayan ısı iletim teorileri geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi de hiperbolik ısı iletimi teorisidir. Sıcaklık için elde edilen kısmi diferansiyel denklemin hiperbolik olmasından dolayı bu şekilde isimlendirilen bu teoride ortaya atılan termal gevşeme süresi, sıcaklık alanının kendini ısısal düzensizliklere göre ayarlaması gereken zamandır. Hiperbolik ısı iletimi teorisi üzerine küresel geometri kullanılarak birçok analiz yapılmıştır.

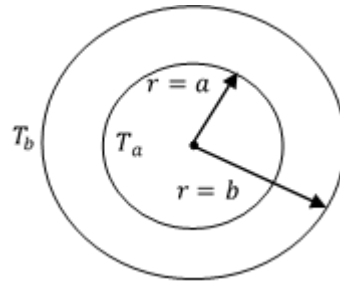
Literatürde bu alanda yapılmış bazı çalışmalar sırasıyla şu şekilde verilebilir. Doğrusal olmayan hiperbolik sistemde enerji korunumu ve ısı akısı gevşeme denklemlerini kullanarak metallerdeki silindirik termal dalgalar için kapalı formda bir çözüm [3]'de önerilmiştir. Hiperbolik ısı iletimi probleminde karşılaşılan keskin süreksizliklerin çevresindeki salınımları çözebilen bir sayısal yöntem çalışılmıştır [4]. Silindirik ve küresel geometride hiperbolik ısı iletim problemlerini sayısal olarak incelenmiştir [5]. Hiperbolik ısı iletim probleminin analitik çözümünün temel özellikleri [6]'da sunulmuştur. Sonsuz uzunluktaki içi boş silindirde gevşeme süresini içeren kararlı-periyodik ısı iletim modeli [7]'de ele alınmıştır. Anizotropik malzemenin termal davranışını tanımlamak için hiperbolik ısı iletim modeli genişletilmiştir [8]. Tek boyutlu ters hiperbolik ısı iletim probleminin bilinmeyen yüzey koşullarını tahmin etmek için, hiperbolik şekil fonksiyonu ve en küçük kareler yöntemiyle birlikte Laplace dönüşüm tekniği ve kontrol hacmi yöntemini uygulamıştır [9]. İç ve dış yüzeyinde ani sıcaklık değişimine maruz bırakılmış içi boş bir kürenin hiperbolik ısı iletimi denklemi için analitik bir çözüm oluşturulmuştur [10]. Yüzeyinde ani sıcaklık değişimine maruz bırakılmış katı, içi boş ve çift katmanlı kompozit kürelerdeki dinamik termal davranışların Fourier olmayan etkileri incelenmiştir [11]. İki yüzeyinde de ani sıcaklık değişimine maruz bırakılmış içi boş bir kürenin ani hiperbolik ısı iletim problemi integral dönüşümü yoluyla analitik olarak çözmüştür [12]. Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş kalın oyuk silindirin geçici rejimdeki ısı iletimi için analitik bir çözüm, aksel simetri koşullarında sunulmuştur [13]. Heterojen kürede Fourier olmayan hiperbolik ısı iletim modeli [14]'te ele alınmıştır. İçi boş bir küre içindeki sıcaklık dağılımı, Cattannotte-Vernotte yaklaşımına bağlı olan hiperbolik ısı iletim denklemi kullanarak analitik olarak incelemiştir [15]. Periyodik sınır ısı akısına maruz bırakılmış içi boş bir kürenin Fourier olmayan etkisi [16]'da incelenmiştir. Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeden yapılmış heterojen içi boş silindir ve küreler için Fourier olmayan hiperbolik ısı iletimini [17]'de ele alınmıştır. Silindirik koordinat sistemindeki hiperbolik ısı iletim problemi, hibrit bir Green fonksiyon metodu kullanarak analiz edilmiştir [18].

Bu çalışmada, fonksiyonel derecelendirilmiş kalın cidarlı içi boş kürenin hiperbolik ısı iletim modeli kullanarak geçici rejimdeki analizi sayısal olarak çözümlenmiştir. Termal gevşeme süresi dışında, diğer tüm malzeme özelliklerinin radyal doğrultuda üstel olarak değiştiği varsayılmıştır. Bu koşullar altında, geleneksel analitik yöntemlerle çözülemeyen değişken katsayılı kısmi diferansiyel denklem elde edilmiştir. Hiperbolik ısı iletim problemi, zaman yönünde Laplace dönüşümü, uzay yönünde Chebyshev Pseudospektral Yöntemi kullanılarak çözülmüştür [19-21]. Modifiye Edilmiş Durbin Ters Dönüşüm Yöntemi [22] kullanılarak kısmi diferansiyel denklemin zaman uzayındaki çözümü elde edilmiştir. Kürenin iç ve dış yüzeyi arasında oluşacak olan yüksek sıcaklık farkı için, sıcaklık ve ısı akısının geçici rejimdeki dinamik tepkileri ve termal gevşeme, bağlı

sıcaklık parametrelerine karşı davranışları metal-seramik karışımı özel bir malzeme için incelenmiş, homojen malzeme ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Literatürde mevcut olan çözümler, bu çalışmada elde edilen sonuçları doğrulamak için kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan birleştirilmiş yöntemin, iyi yapılandırılmış, basit, etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

II. MATERYAL VE METHOD

Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş içi boş, kalın cidarlı heterojen kürenin tek boyutlu hiperbolik ısı iletim problemi ele alınmıştır. Kürenin iç yarıçapı a ve dış yarıçapı b olmak üzere kesit alanı Şekil 1'deki gibi verilmiştir.



Şekil 1. Fonksiyonel derecelendirilmiş kalın cidarlı kürenin kesiti

İzotropik ortamlar için sistemi idare eden ısı iletim denklemi ve enerji denge denklemi [5,15]

$$\vec{q} + \tau \frac{\partial \vec{q}}{\partial t} = -\lambda \nabla T \quad (1)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{q} \quad (2)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada \vec{q} , T , τ , λ , ∇ , ρ ve c_p sırasıyla ısı akı vektörünü, sıcaklığı, termal gevşeme süresini, ısıl iletkenliği, gradyan operatörünü, yoğunluğu ve özgül ısıyı göstermektedir. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin metal-seramik parçacıkların yapısal olarak dereceli birleştirilmesinden meydana gelen malzeme olduğu varsayılarak, malzeme özelliklerinin radyal yönde üstel olarak değişimi

$$\lambda(r) = \lambda_m e^{\beta(r-a)} \quad (3)$$

$$\rho(r) = \rho_m e^{\gamma(r-a)} \quad (4)$$

$$c_p(r) = c_{pm} e^{\omega(r-a)} \quad (5)$$

biçiminde olup, homojensizlik parametreleri $\beta = \ln(\lambda_c/\lambda_m)/(b-a)$, $\gamma = \ln(\rho_c/\rho_m)/(b-a)$ ve $\omega = \ln(c_{pc}/c_{pm})/(b-a)$ bağıntıları kullanılarak hesaplanır. m ve c alt indisleri sırasıyla iç ve dış cidardaki malzeme özelliklerini göstermektedir. İç cidardaki malzeme %100 metal ve dış cidardaki malzeme %100 seramik olacak şekilde bir model oluşturulmuştur. Böylelikle metalce zengin iç yüzey ile yüksek mukavemetli, seramikçe zengin dış yüzey ile de yüksek sıcaklığa dayanıklı bir malzeme küresel geometri için elde edilmiştir. İki farklı malzemenin istenilen özellikleri atomik düzeyde bir araya getirilerek, malzemenin tek bir malzeme gibi davranması sağlanmıştır. Bütün değişkenleri aynı mertebeye getirmek ve daha etkili bir sayısal çözüm elde edebilmek için aşağıdaki boyutsuz parametreler kullanılmıştır.

$$\eta = \frac{r}{b}, \quad r_\alpha = \frac{a}{b}, \quad \theta = \frac{T - T_i}{T_b - T_i}, \quad T_\alpha = \frac{T_a - T_i}{T_b - T_i} \quad (6)$$

$$\xi = \frac{\kappa_m t}{b^2}, \quad \varepsilon_0 = \frac{\kappa_m \tau}{b^2}, \quad \kappa_m = \frac{\lambda_m}{\rho_m c_{pm}}, \quad Q = \frac{b q_r}{\lambda_m T_i} \quad (7)$$

Burada, κ_m , T_i , ε_0 ve T_α sırasıyla seramik iç yüzeydeki ısı yayımını, fonksiyonel derecelendirilmiş küreye etki eden ilk sıcaklığı, boyutsuz termal gevşeme süresini ve bağıl sıcaklığı göstermektedir. Üstel olarak değişen malzeme özellikleri (3-5) ve boyutsuz parametreler (6-7) kullanarak küresel geometride boyutsuz hiperbolik ısı transfer denklemi (1) ve boyutsuz enerji denkleminin (2) bağlı (coupled) formu aşağıdaki şekilde oluşturulur.

$$\mathbf{M}_1(\eta) \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \xi} + \mathbf{M}_2(\eta) \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \eta} + \mathbf{M}_3(\eta) \mathbf{Y} = \mathbf{0} \quad (8)$$

Burada

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} \theta \\ Q \end{bmatrix}$$

bilinmeyen sıcaklık ve ısı akısı içeren vektörü ve

$$\mathbf{M}_1(\eta) = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon_0 \\ (T_b - T_i)/T_i e^{(b\eta-a)(\gamma+\omega)} & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{M}_2(\eta) = \begin{bmatrix} (T_b - T_i)/T_i e^{\beta(b\eta-a)} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{M}_3(\eta) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 2/\eta \end{bmatrix}$$

kısmi diferansiyel denklemin değişken katsayılar matrisleridirler.

A. Başlangıç ve Sınır Koşulları

Küresel cismin geçici rejimdeki sıcaklık davranışını idare eden hiperbolik ısı iletim denkleminin tam çözümünü oluşturmak için, başlangıç ve sınır koşullarını tam olarak belirtmek gerekir. Cisme herhangi bir sıcaklık etkisi olmadan önce sistemin sabit sıcaklık (T_i) etkisi altında olduğu ve ısı akısının ilk anda sıfır olduğu varsayılmıştır. Bu sınır koşullarının boyutsuz hallerinin $\theta(\eta, 0) = Q(\eta, 0) = 0$ şeklinde olduğu varsayılmıştır. İç ve dış cidar arasındaki sıcaklık farkının fazla ($T_b \gg T_\alpha$) olduğu durağan sınır koşulları alınmıştır. Bu koşullar boyutsuz olarak aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\theta(r_\alpha, \xi) = T_\alpha, \quad \theta(1, \xi) = 1 \quad (9)$$

B. Laplace Dönüşümü

Sistemi modelleyen kısmi diferansiyel denkleme (8), Laplace dönüşümü zaman yönünde uygulanarak adi diferansiyel denklem elde edilir. Bu Laplace dönüşümü için sıcaklık ve ısı akısını içeren $\mathbf{Y}(\eta, \xi)$ vektörü, Laplace uzayında $\mathcal{L}[\mathbf{Y}(\eta, \xi)] = \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$ şeklinde tanımlanmış olsun. Başlangıç anındaki boyutsuz sıcaklık ve ısı akısının değeri sıfırdır. O halde başlangıç koşulu $\mathbf{Y}(\eta, 0) = [0 \ 0]^T$ şeklindedir. Bu durumda, bağlı (coupled) formdaki kısmi diferansiyel denklemin Laplace uzayında

$$\mathbf{M}_2(\eta) \frac{\partial \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)}{\partial \eta} + (\mathbf{M}_1(\eta)s + \mathbf{M}_3(\eta)) \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s) = \mathbf{M}_1(\eta) \mathbf{Y}(\eta, 0) \quad (10)$$

şeklinde bir adi diferansiyel denkleme dönüşür. Burada s Laplace parametresidir.

C. Chebyshev Pseudospektral Yöntemi

Chebyshev Pseudospektral Yönteminde (CPY) belirlenen aralıkta çözüme yaklaşırken, hatayı minimum tutacak örgü noktaları seçerek bu noktalardaki interpolasyon polinomu bulunur. Problemin çözümünde daha az nokta kullanarak yüksek hassasiyette çözümler elde etmek için, orta noktalara göre sınır noktalarında daha sık bir noktasal dağılım içeren Chebyshev Gauss-Lobatto noktaları tercih edilmiştir. Bu noktalar:

$$\eta_j = \cos\left(\frac{j\pi}{N}\right), \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots, N \quad (11)$$

biçiminde yarım çember üzerine eşit aralıklarla yerleştirilmiş olmalarına karşın yatay eksene izdüşümleri alındığında sınırlarda sık aralıklı, orta noktalarda daha seyrek aralıklı bir dağılım oluştururlar. Böylelikle daha az örgü noktasıyla yüksek hassasiyette çözümler elde edilebilir.

Chebyshev Gauss-Lobatto noktaları kullanılarak Lagrange interpolasyon yöntemiyle oluşturulan $(N + 1) \times (N + 1)$ boyutundaki Chebyshev diferansiyel matrisinin (\mathbf{D}_N) en genel formu aşağıdaki bağıntı [21] kullanılarak elde edilir:

$$\mathbf{D}_{Nij} = \begin{cases} \frac{2N^2 + 1}{6} & i = j = 0 \\ -\frac{\eta_j}{2(1 - \eta_j^2)} & 1 \leq i = j \leq N - 1 \\ \frac{c_i (-1)^{i+j}}{c_j \eta_i - \eta_j} & i \neq j \\ -\frac{2N^2 + 1}{6} & i = j = N \end{cases} \quad (12)$$

öyleki

$$c_i = \begin{cases} 2, & i = 0, N \\ 1, & \text{diğer durumlarda} \end{cases}$$

Bu oluşturulan diferansiyel matris (\mathbf{D}_N), sol taraftan bir kere $\bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$ vektörü ile çarpıldığında bu vektörün birinci türevine $\bar{\mathbf{Y}}'(\eta, s) = \mathbf{D}_N \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$, iki kere çarpıldığında bu vektörün ikinci türevine $\bar{\mathbf{Y}}''(\eta, s) = \mathbf{D}_N^2 \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$, üç kere çarpıldığında bu vektörün üçüncü türevine $\bar{\mathbf{Y}}'''(\eta, s) = \mathbf{D}_N^3 \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$ karşılık gelir. Bu şekilde soldan diferansiyel matris ile çarpım yapılarak yüksek mertebeli türev ifadelerine yüksek hassasiyetli yaklaşımlar sağlanır [19-21].

Bağlısımlı (coupled) formda Laplace uzayında elde edilen adi diferansiyel denklem (10) Chebyshev diferansiyel matrisi kullanılarak

$$\mathbf{L}_N \bar{\mathbf{Y}} = \mathbf{Rhs} \quad (13)$$

lineer denklem sistemine dönüştürülür. Burada lineer operatörü \mathbf{L}_N ve sağ taraf vektörü \mathbf{Rhs} ,

$$\mathbf{L}_N = \mathbf{M}_2(\eta) \mathbf{D}_N + \mathbf{M}_1(\eta) s + \mathbf{M}_3(\eta), \quad \mathbf{Rhs} = \mathbf{M}_1(\eta) \mathbf{Y}(\eta, 0)$$

şeklinde olup, (9) sınır koşulları uygulandıktan sonra aşıkâr olmayan çözüm, uygun bir ayrıklaştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

D. Modifiye Edilmiş Durbin Ters Laplace Yöntemi

Laplace dönüşümünün tersi, aşağıdaki kontur integrali olarak tanımlanır:

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)] = \mathbf{Y}(\eta, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \bar{\mathbf{Y}}(\eta, s) e^{st} ds \quad (2.10)$$

burada $\alpha > 0$, $\bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$ içindeki tüm tekilliklerin reel kısımlarından daha büyük olan keyfi reel sabittir. Laplace uzayında sayısal olarak CPY ile çözülen problemin fiziksel zaman uzayına geri dönüşümü, etkili bir sayısal ters dönüşüm yöntemi olan, Modifiye Durbin Ters Dönüşümü [22] ile yapılmıştır. Sonlu Fourier-cosinüs-sinüs dönüşümüne dayalı olan bu yöntem, Dubner ve Abate'nin [23] ters dönüşüm metodunun geliştirilmiş halidir. Fiziksel uzayda çözümü aranan $\bar{\mathbf{Y}}(\eta, s)$ matrisinin zaman uzayı yönündeki ters Laplace dönüşümü için:

$$Y(\eta, t_j) = \frac{2e^{aj\Delta t}}{N_T} \left[-\frac{1}{2} \text{Re}\{\bar{Y}(\eta, a)\} + \text{Re} \left\{ \sum_{k=0}^{N-1} (A(\eta, k) + iB(\eta, k)) e^{(2\pi i/N)kj} \right\} \right], \quad j = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$A(\eta, k) = \sum_{m=0}^M \text{Re} \left\{ \bar{Y} \left(\eta, a + i(k + mN) \frac{2\pi}{N_T} \right) \right\}, \quad B(\eta, k) = \sum_{m=0}^M \text{Im} \left\{ \bar{Y} \left(\eta, a + i(k + mN) \frac{2\pi}{N_T} \right) \right\}$$

ile verilen Durbin'in formülasyonu uygulanmıştır [17, 24-29]. Burada i karmaşık sayıyı, N_T zaman aralığını, N eşit uzaklıkta örgü noktalarının toplam sayısını, $s_k = a + ik2\pi/N_T$ ise k 'nıncı Laplace dönüşüm parametresini ifade etmektedir. Zaman uzayındaki ayrık noktalar da $t_j = j\Delta t = jN_T/N$, $j = 0, 1, 2, \dots, N-1$ şeklinde örüntülenmiştir. Yapılan dönüşümde, Narayanan [30] tarafından önerildiği gibi ters Laplace dönüşümünde daha iyi sonuçlar elde edebilmek için her bir terim Lanczos faktörü

$$L_k = \begin{cases} 1, & k = 0 \\ \sin\left(\frac{\pi k}{N}\right) / \left(\frac{\pi k}{N}\right), & k > 0 \end{cases}$$

ile çarpılmıştır. Bu ters dönüşüm yönteminde istenen hassasiyette çözümlerin elde edilmesi; örgü noktalarının toplam sayısına (N), zaman aralığına (N_T) ve a parametresine bağlıdır. Literatürde, ters dönüşümün doğru sonuçlar vermesi için $5 \leq aN_T \leq 10$ aralığında seçilmesi gerektiği belirtilmiştir [22]. Bu çalışmada, ters dönüşüm uygulanırken $aN_T = 7.5$ alınmıştır.

III. BULGULAR

Bu çalışmada, fonksiyonel derecelendirilmiş içi boş kalın cidarlı kürenin geçici rejimdeki sıcaklık ve ısı akı analizi Chebyshev Pseudospektral Yöntemi (CPY) ile sayısal olarak çözümlenmiştir. İçi boş kalın cidarlı kürenin iç yarıçapı $a = 0.6$ ve dış yarıçapı $b = 1$ olarak alınmıştır. Bu cisimlerin tüm malzeme özelliklerinin üstel olarak radyal yönünde derecelendirildiği kabul edilmiştir. Fonksiyonel dercelendirilmiş malzemeyi oluşturan metal ($Ti - 6Al - 4V$) yüksek süneklik, homojenlik ve yüksek mukavemete sahip iken diğer malzeme olan seramik (ZrO_2) yüksek çatlak dağılma direncine ve çok yüksek termal genişlemeye sahiptir. Kürenin iç cidarı metalce ($Ti - 6Al - 4V$), dış cidarı ise seramikçe (ZrO_2) zengin olacak şekilde özel olarak seçilen metal ve seramik karışımından oluştuğu düşünülmektedir. Bu özel malzemenin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu metal-seramik karışıma karşılık gelen homojensizlik parametreleri de $\beta = -3.1944$, $\gamma = 0.5409$ ve $\omega = -0.7311$ verilmiştir. Malzeme özelliklerin radyal değişimi için verilmiş olan homojensizlik parametrelerinin sıfır alınması ($\beta = \gamma = \omega = 0$) durumunda, homojen metal malzemenin elde edileceği açıktır.

Tablo 1. Karışımda kullanılacak malzemelerin özellikleri [31] (Metal-Seramik)

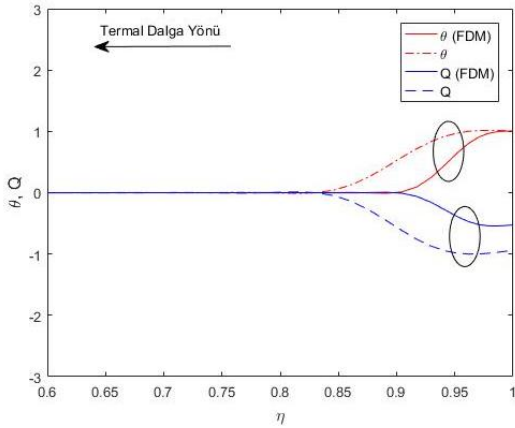
| Malzeme | $\lambda, W/(mK)$ | $\rho, kg/m^3$ | $c_p, J/(kg.K)$ |
|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|
| $Ti - 6Al - 4V$ | 7.5 | 4430 | 560 |
| ZrO_2 | 2.09 | 5500 | 418 |

Bu çalışmada kullanılan yöntemin doğruluğunu göstermek için, malzeme özelliklerinin radyal yönde kuvvet kuralına göre sabit bir homojensizlik parametresi ile değiştiği $\lambda = \lambda_m r^\beta$, $\rho = \rho_m r^\beta$, $c_p = c_{pm} r^\beta$ bağlaşımlı (coupled) formdaki sınır değer probleminin çözümü yapılmış ve Babaei ve Chen [14]'nin yapmış olduğu analitik çalışma ile Tablo 2'de karşılaştırılmıştır. Kürenin dış yüzeyine etki eden yüksek dış sıcaklığın ilk anlarında ($\xi = 0.06$), ilk yansımadan sonra ($\xi = 0.42$) ve dengeye ulaşmaya yakın bir zaman dilimindeki ($\xi = 1.92$) aşamalarda boyutsuz zamanlarda karşılaştırmalar yapılmıştır. Laplace-Pseudospektral-Durbin birleşik yöntemi ile elde edilen sonuçların analitik çözümlerle iyi bir uyum içerisinde olduğu ve 18 kolokasyon noktasında en az beş haneli hassasiyete sahip olduğu görülmüştür.

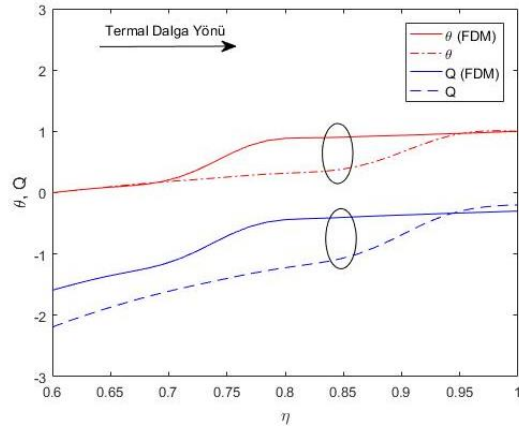
Tablo 2. Sıcaklığın farklı boyutsuz zaman dilimlerinde [14] ile karşılaştırılması

| | $\xi = 0.6$ | | $\xi = 0.42$ | | $\xi = 1.92$ | |
|------|-------------|-------------|--------------|------------|--------------|------------|
| | CPY | [14] | CPY | [14] | CPY | [14] |
| 0.60 | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| 0.61 | 0.00225578 | 0.00225568 | 0.02972289 | 0.02972303 | 0.08088687 | 0.08088683 |
| 0.65 | 0.00278298 | 0.00278273 | 0.10125040 | 0.10125061 | 0.28236426 | 0.28236421 |
| 0.70 | -0.00373811 | -0.00373823 | 0.18460801 | 0.18460781 | 0.50092556 | 0.50092567 |
| 0.77 | 0.00456380 | 0.00456344 | 0.27545754 | 0.27545782 | 0.66775188 | 0.66775190 |
| 0.83 | 0.02932910 | 0.02932900 | 0.34237135 | 0.34237136 | 0.79525960 | 0.79525964 |
| 0.90 | 0.59738223 | 0.59738233 | 0.38361732 | 0.38361754 | 0.89001757 | 0.89001750 |
| 0.95 | 1.01381454 | 1.01381467 | 0.51493020 | 0.51493011 | 0.95337175 | 0.95337174 |
| 0.99 | 1.02351076 | 1.02351074 | 0.85413478 | 0.85413474 | 0.98932549 | 0.98932551 |
| 1.00 | 1.00584200 | 1.00584200 | 1.00071672 | 1.00071672 | 1.00069693 | 1.00069693 |

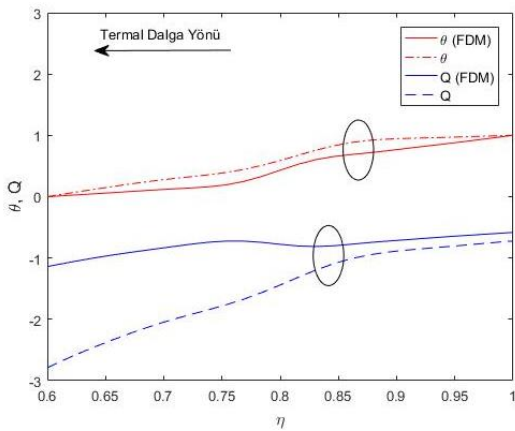
Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme ile homojen malzemenin boyutsuz termal gevşeme süresinde (ε_0), boyutsuz sıcaklık (θ) ve boyutsuz ısı akısı (Q) için farklı boyutsuz zaman (ξ) dilimlerinde termal dalgaları cidar boyunca Şekil 2’de incelenmiştir. Şekiller üzerindeki elipsler fonksiyonel derecelendirilmiş ve homojen malzeme için sıcaklık ve ısı akı çiftlerini göstermektedir.



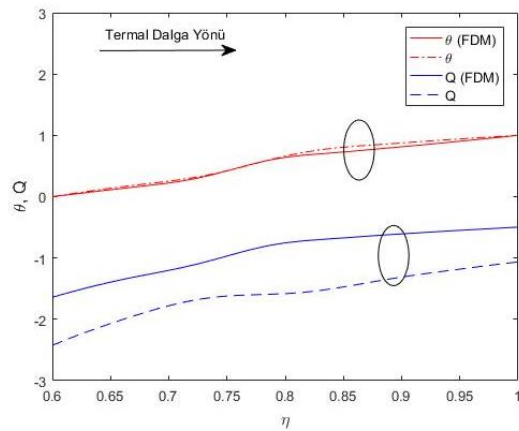
(a) $\xi = 0.06$



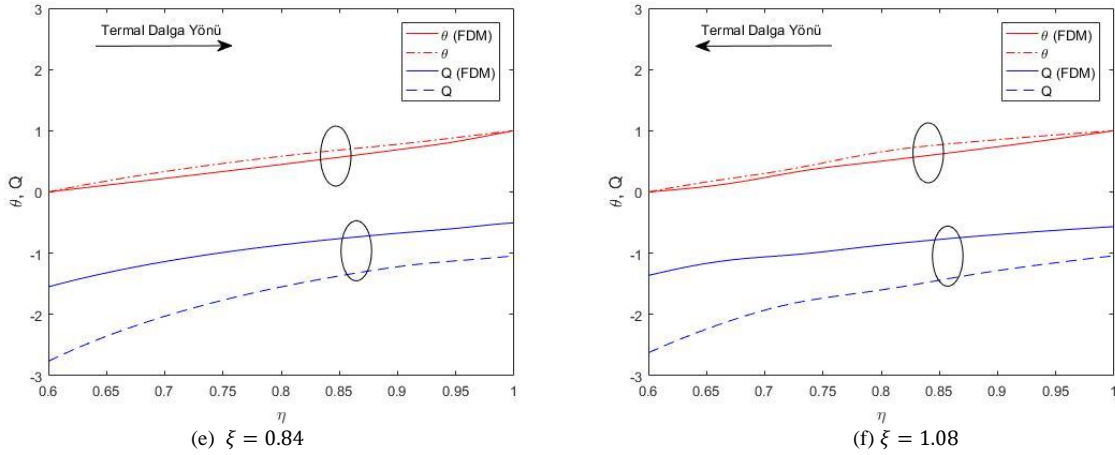
(b) $\xi = 0.42$



(c) $\xi = 0.84$

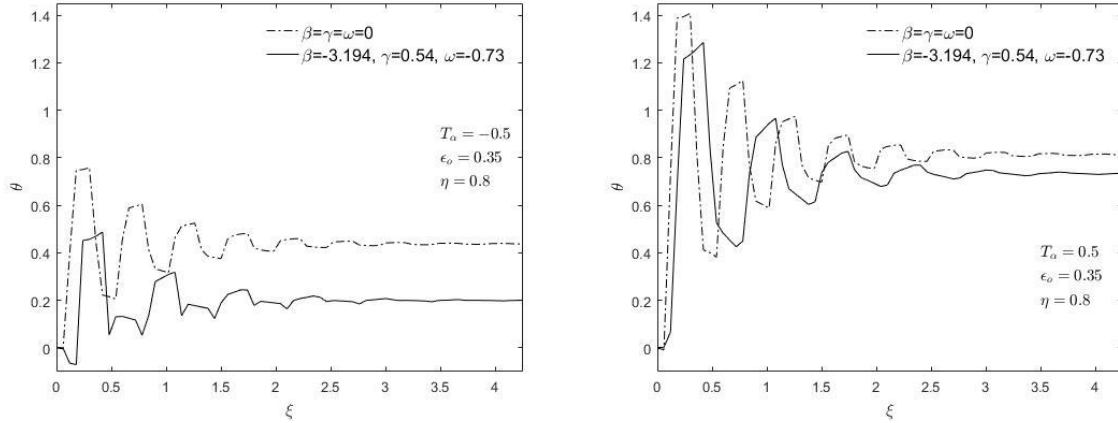


(d) $\xi = 1.08$



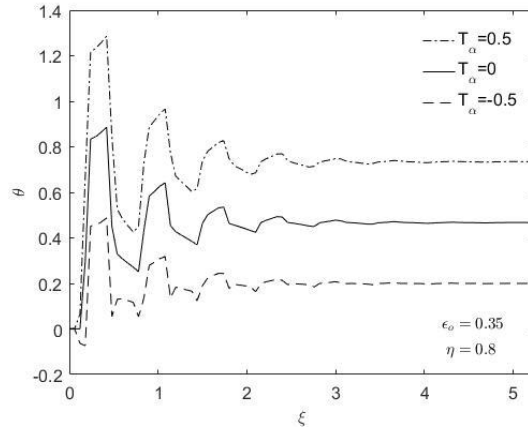
Şekil 2. Sıcaklık ve ısı akısının kürenin kalınlığı boyunca farklı zaman dilimlerindeki dağılımları.

İç ve dış cidarda sıcaklığın sabit ancak dış cidardaki sıcaklığın iç cidardan daha fazla olduğu sınır koşulu (9) ele alınmıştır. Dolayısı ile fonksiyonel derecelendirilmiş (düz çizgi) ve homojen malzemede (kesikli çizgi) zaman yönünde başlangıçta dış cidardan iç cidara doğru ilerleyen sıcaklık (θ) ve ısı akısı (Q) dalgası (Şekil 2(a)), iç cidara çarptıktan sonra düşey doğrultusunda bir değişiklik olmadan geri yansıyor tekrar dış cidara doğru yönelmiştir (Şekil 2(b)). Hem fonksiyonel olarak derecelendirilmiş hem de homojen malzeme için yansımalar dögüsel olarak tekrarlayıp dalga yüksekliği azalıp dengeye ulaşana kadar devam etmektedir (Şekil 2(c-f)). Benzer karakteristik gösteren her iki malzemenin cidar boyunca ilerleme ve yansıma süreleri farklıdır. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme öngöröldüğü gibi homojen malzemeye göre daha yavaş ilerlemektedir. Homojen malzeme sadece metalden oluştuğu için ısı iletimi fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeden daha yüksektir. Her iki malzeme de belli bir zaman sonunda dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 3. Kürenin başlangıç sıcaklığının iç sıcaklıktan daha yüksek (soldaki şekil) ve daha düşük (sağdaki şekil) olduğu durumlarda, cidarın orta noktasındaki sıcaklığın zaman boyunca sabit bir termal gevşeme süresinde FD ve homojen malzeme için karşılaştırması.

İç cidardaki sıcaklığın başlangıç sıcaklığından küçük ($T_\alpha = -0.5$) ve büyük ($T_\alpha = 0.5$) olduğu durumlarda, cidarın orta noktasında ($\eta = 0.8$) sabit bir termal gevşeme süresi ($\epsilon_0 = 0.35$) için boyutsuz zaman boyunca sıcaklık dağılımının fonksiyonel derecelendirilmiş ve homojen malzeme için karşılaştırılması Şekil 3'te verilmiştir. Homojen malzemenin her iki durum için hem genliğinin hem de sıcaklık değerinin fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeye göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. İç cidardaki sıcaklığın başlangıç sıcaklığından büyük olduğu durumda sıcaklık değerlerinin beklendiği gibi daha yüksek olduğu açıkça görölmektedir.



Şekil 4. Fonksiyonel derecelendirilmiş kürenin iç sıcaklık değerlerinin başlangıç sıcaklık değerinden küçük, eşit ve büyük olması durumunda cidarın orta noktasındaki sıcaklık dağılımı.

Dış cidarı yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış fonksiyonel derecelendirilmiş kürenin sabit bir termal gevşeme süresinde, iç sıcaklığının başlangıç sıcaklığından küçük ($T_{\alpha} = -0.5$), eşit ($T_{\alpha} = 0$) ve büyük ($T_{\alpha} = 0.5$) olduğu durumlar Şekil 4'te verilmiştir. İç sıcaklığın değeri arttıkça sıcaklığın dalgalanma genliğinin arttığı ve genel olarak pozitif yönde ötelenmenin olduğu da görülmüştür.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, fonksiyonel derecelendirilmiş içi boş kalın cidarlı kürenin geçici rejimdeki sıcaklık ve ısı akı analizi, zaman yönünde Laplace dönüşümü, uzay yönünde Chebyshev Pseudospektral Yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Daha sonra, modifiye edilmiş Durbin ters dönüşüm yöntemi kullanılarak kısmi diferansiyel denklemin zaman uzayındaki çözümü elde edilmiştir. Termal gevşeme süresi dışında, diğer tüm malzeme özelliklerinin radyal doğrultuda üstel olarak değiştiği varsayılmıştır. Kürenin iç cidarı metalce, dış cidarı ise seramikçe zengin olacak şekilde özel olarak seçilen metal ve seramik karışımından oluştuğu varsayılmıştır. Sonuç olarak, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş küresel kapların homojen malzemelere göre termal davranışlarının daha yavaş ve düşük ısılarda tepkiler verdiği görülmüştür. Farklı malzeme çeşitleri kullanılarak oluşturulacak fonksiyonel derecelendirilmiş kürelerle, ihtiyaca en uygun termal davranışlar elde edebilir. Bunu yanında, kullanılan birleştirilmiş yöntemin, iyi yapılandırılmış, basit, etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) destekli OKÜ BAP-2019-PT3-012 numaralı projenin ürünüdür.

KAYNAKLAR

- [1] Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T. & Shiota, I. (1990). Proceedings of the 1st International Symposium on Functionally Gradient Materials, Sendai, Japan.
- [2] Koizumi, M. (1993). The Concept of FGM. *Ceramic Transactions, Functionally Gradient Materials*, 34, 3-10.
- [3] Wilhelm, H. E. & Choi, S. H. (1975). Nonlinear hyperbolic theory of thermal waves in metals. *The Journal of Chemical Physics*, 63(5), 2219-2123.
- [4] Chen, H. T. & Lin, J. Y. (1993). Numerical analysis for hyperbolic heat conduction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36(11), 2891-2898.
- [5] Lin, J. Y. & Chen, H. T. (1994). Numerical solution of hyperbolic heat conduction in cylindrical and spherical systems. *Applied Mathematical Modelling*, 18, 384-390.
- [6] Antaki, P. J. (1995). Key Features of analytical solutions for hyperbolic heat conduction, *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 95(2044), 1-15.
- [7] Zanchini, E. & Pulvirenti, B. (1998). Periodic heat conduction with relaxation time in cylindrical geometry, *Heat and Mass Transfer*, 33, 319-326.
- [8] Al-Nimr, M. A. & Naji, M. (2000). The hyperbolic heat conduction equation in an anisotropic material. *International Journal of Thermophysics*, 21(1), 281-287.

- [9] Chen, H. T., Peng, S. Y. & Yang, P. C. (2001). Numerical method for hyperbolic inverse heat conduction problems. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 28(6), 847-856.
- [10] Jiang, F. (2005). Analytical solution for hyperbolic heat conduction in a hollow sphere, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 19(4), 595-598.
- [11] Tsai, C. S., Lin, Y. C. & Hung, C. I. (2005). A study on the non-Fourier effects in spherical media due to sudden temperature changes on the surfaces. *Heat Mass Transfer*, 41, 709-716.
- [12] Jiang, F. (2006). Solution and analysis of hyperbolic heat propagation in hollow spherical objects. *Heat Mass Transfer*, 42, 1083-1091.
- [13] Hosseini, S. M., Akhlaghi, M. & Shakeri, M. (2007). Transient heat conduction in functionally graded thick hollow cylinders by analytical method. *Heat Mass Transfer*, 43, 669-675.
- [14] Babaei, M. H. & Chen, Z. T. (2008). Hyperbolic heat conduction in a functionally graded hollow sphere. *International Journal of Thermophysics*, 29, 1457-1469.
- [15] Moosaie, A. (2009). Axisymmetric non-Fourier temperature field in a hollow sphere. *Archive of Applied Mechanics*, 79, 679-694.
- [16] Shirmohammadi, A. & Moosaie, A. (2009). Non-Fourier heat conduction in a hollow sphere with periodic surface heat flux. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36, 827-833.
- [17] Keles, I. & Conker, C. (2011). Transient hyperbolic heat conduction in thick-walled FGM cylinders and spheres with exponentially-varying properties, *European Journal of Mechanics A/Solids*, 30, 449-455.
- [18] Chen, T. M. (2010). Numerical solution of hyperbolic heat conduction problems in the cylindrical coordinate system by the hybrid Green's function method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53, 1319-1325.
- [19] Trefethen, L. N. (2000). *Spectral Methods in Matlab*. SIAM, Philadelphia, PA.
- [20] Eker, M., Yarimpabuç, D. & Çelebi, K. (2020). Thermal stress analysis of functionally graded solid and hollow thick-walled structures with heat generation. *Engineering Computations*, 38(1), 371-391.
- [21] Eker, M., Yarimpabuç, D., Yıldırım, A. & Çelebi, K. (2020). Elastic solutions based on the Mori-Tanaka scheme for pressurized functionally graded cylinder. *Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics*, 19(4), 57-68.
- [22] Durbin, F. (1974). Numerical inversion of Laplace transforms: an efficient improvement to Dubner and Abate's method. *The Computer Journal*, 17(4), 371-376.
- [23] Dubner, R. & Abate, J. (1968). Numerical inversion of Laplace transforms by relating them to the finite Fourier Cosine transform. *Journal of Applied and Computational Mechanics*, 15(1), 115-123.
- [24] Çalım, F. F. (2009). Dynamic analysis of beams on viscoelastic foundation. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 28(3), 469-476.
- [25] Temel, B., Yıldırım, S. & Tutuncu, N. (2014). Elastic and viscoelastic response of heterogeneous annular structures under arbitrary transient pressure. *International Journal of Mechanical Sciences*, 89, 78-83.
- [26] Çalım, F. F. (2016). Transient analysis of axially functionally graded Timoshenko beams with variable cross-section. *Composites Part B: Engineering*, 98, 472-483.
- [27] Temel, B. & Şahan, M. F. (2018). Investigation of the Efficiency of the Solution of a Simple Mechanical Model by Using Laplace Transformation. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 7(10), 276-282.
- [28] Noori, A. R., Aslan, T. A. & Temel, B. (2021). Dynamic Analysis of Functionally Graded Porous Beams Using Complementary Functions Method in the Laplace Domain. *Composite Structures*, 256, 113094.
- [29] Temel, B., Aslan, T. A. & Noori, A. R. (2021). In-plane vibration analysis of parabolic arches having a variable thickness. *Int. J. Dynam. Control*.
- [30] Narayan, G. V. (1979). *Numerical operational methods in structural dynamics*. Doktora Tezi, University of Minnesota, Minneapolis, MN.
- [31] Yıldırım, A., Yarimpabuç, D. & Celebi K. (2020). Transient thermal stress analysis of functionally graded annular fin with free base. *Journal of Thermal Stresses*, 43(9), 1138-1149.

Araştırma Makalesi – Research Article

Rosen-Morse Kuantum Kuyusunun Safsızlıkla İlgili Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

Impurity-Related Nonlinear Optical Properties of Rosen-Morse Quantum Well

Aslan Türkoğlu^{1*}

Geliş / Received: 31/03/2021

Kabul / Accepted: 13/07/2021

ÖZ

Bu çalışmada, dış statik elektrik ve manyetik alanın Rosen-Morse kuantum kuyusundaki temel durumla ilişkili hidrojenik donör safsızlık atomunun bağlanma enerjisi üzerindeki etkisi teorik olarak etkin kütle yaklaşımında varyasyonel bir yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bu yapıdaki safsızlıkla ilişkili doğrusal olmayan optik özellikler, kompakt yoğunluklu matris yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Doğrusal olmayan optik özelliklerin sayısal sonuçları, merkezi donör safsızlığı için statik elektrik ve manyetik alanın iki farklı değeri için gelen foton enerjisinin fonksiyonları olarak sunulmuştur. Ayrıca, hidrojenik donör safsızlığının bağlanma enerjisi, statik elektrik ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak, yapının doğrusal olmayan optik özelliklerinin, donör atomunun varlığından ve statik elektrik ve manyetik alanların büyüklüğünden önemli ölçüde etkilendiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler- *Kuantum Kuyusu, Safsızlık Bağlanma Enerjisi, Elektrik ve Manyetik Alan*

ABSTRACT

In this present study, the effect of external static electric and magnetic field on the binding energy of hydrogenic donor impurity associated with the ground state in Rosen-Morse quantum well were theoretically investigated by using a variational method in the effective-mass approximation. The impurity-related nonlinear optical properties in this structure were calculated by using the compact-density-matrix approach. The numerical results of nonlinear optical properties were presented as functions of incident photon energy for two different values of the static electric and magnetic field for on-center donor impurity. Moreover, the binding energy of the hydrogenic donor impurity was shown as a function of static electric and magnetic field. As a result, it was found that the nonlinear optical properties of the structure were significantly affected by the impurity atom and the magnitude of static electric and magnetic fields.

Keywords- *Quantum Well, Impurity Binding Energy, Electric and Magnetic Field*

*Sorumlu yazar iletişim: aslan.turkoglu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-4260-6217>)
Bağımsız Araştırmacı, Ankara, Türkiye.

I. GİRİŞ

Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD) ve Moleküler Işın Epitaksi (MBE) gibi gelişmiş yapay kristal büyütme teknikler vasıtası ile kuantum kuyuları (QWs) gibi yüksek kaliteli düşük boyutlu yarıiletken heteroyapıların üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Ayrıca, bu büyüme yöntemleri bize kare, parabolik, yarı-parabolik, eğimli, basamak-tipi, V-şekilli, ters parabolik, Pösch-Teller, Gaussian, WoodsSaxon, Morse, Tietz-Hua ve Rosen-Morse gibi farklı kuşatma geometrilerine sahip kuantum kuyularını elde etmemizi sağlar [1-11]. Farklı geometrik kuşatma potansiyeline sahip tüm kuantum kuyularında, önemli bir şekilde ortaya çıkan bazı önemli fiziksel özellikler vardır. Bu yapıların en önemli fiziksel özelliklerinden biri, farklı sınırlı alt bant enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlere dayanan optik özellikleridir. Ayrıca, yarıiletken kuantum kuyularının geometrik şekli elektronun hareketi üzerinde önemli bir kısıtlama etkisine sahiptir ve bu nedenle bu kuantum kuşatma etkisi, bu sistemlerin elektronik yapısını önemli ölçüde etkiler. Farklı sınırlı alt bant enerji seviyeleri bu yapılar içinde güçlü bir şekilde sınırlandırıldığından, taban ve ilk uyarılmış seviyeler arasındaki enerji ayrımı nispeten küçüktür, ancak bu yapılar daha büyük dipol moment matris elemanlarına sahip olurlar. Bu modifikasyon, elektronik durumların ve dolayısıyla bu sistemlerin optoelektronik özelliklerinin değişmesine neden olur. Böylece bu modifikasyonlar sistemlerin daha yüksek rezonans genlikli THz bölgesindeki optik yanıtlar vermesine neden olur. Sonuç olarak, lazerler, foto-diyotlar, optik anahtarlar, faz ve elektro soğurma modülatörleri gibi optoelektronik aygıtlar yukarıdaki fiziksel özelliklere sahip bu kuantum kuyularının kullanımıyla üretilebilir [12-15]. Yukarıda özetlenen sonuçlar bize gösteriyor ki, bu yapıların doğrusal olmayan optik özellikleri hakkında detaylı bir çalışma yapılması gerekmektedir.

Kuantum kuyularından üretilen cihazların elektronik ve optik özelliklerini iyileştirmek ve kontrol etmek için safsızlıkların ve dış alanların varlığı ve etkisinin dikkate alınması büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, elektrik, manyetik ve yüksek frekanslı yoğun lazer alanları (ILF) gibi harici alanların, kuantum kuyu yapılarındaki hidrojenik donör safsızlığının bağlanma enerjisi ve ilgili optik spektrum üzerindeki etkisi yoğun bir şekilde araştırılmış ve halen araştırılmaktadır [16-24]. Örneğin; elektrik alan altındaki bir süper örgünün doğrusal ve doğrusal olmayan optik soğurma katsayıları Shi ve Pan [16] tarafından hesaplanmıştır. Yoğun lazer alanının oluşturduğu potansiyelin kuşatılmış enerji durumları üzerindeki etkisi Radu [17] tarafından incelenmiştir. Karimi ve Vafaei [18] yüksek gerilimli $In_xGa_{1-x}N / Al_yGa_{1-y}N$ kuantum kuyusunun potansiyel profili üzerine kendiliğinden ve piezoelektrik polarizasyon alanlarının etkisini hesaba katarak sistemin optik düzeltmeleri üzerindeki etkisini tartışmışlar ve ayrıca bu makalede sistemin ikinci harmonik nesilleri üzerine de çalışmışlardır. Zeiri ve arkadaşları [19] rezonant güçlendirme için asimetrik (CdS/ZnSe) / X-BeTe kuantum kuyusunun doğrusal olmayan optik özelliklerini incelemiştir. Keshavarz ve Karimi [20], simetrik çift yarı parabolik kuantum kuyusundaki doğrusal ve doğrusal olmayan altbantlar arası optik soğurma katsayıları üzerinde çalışmışlardır. Rodriguez ve arkadaşları [21] n-katkılı bir GaAs kuantum kuyusunun kırılma indisi değişimi ve optik soğurma katsayılarını hesaplamıştır. Kasapoglu ve arkadaşları [22], rezonant olmayan yüksek frekanslı yoğun lazer alanı tarafından modüle edilen bir Morse kuantum kuyusundaki sığ donör safsızlıklarıyla ilgili bağlanma enerjisini ve optiksel soğurma katsayılarını araştırmıştır. Al ve arkadaşları [23], uygulanan bir statik elektrik alan altındaki Tietz-Hua kuantum kuyusundaki donör safsızlık durumlarının bağlanma enerjisini ve sistemin optik soğurma katsayılarını hesaplamışlardır. Kasapoglu ve arkadaşları [24], "12-6" ayarlı GaAs / GaAlAs çift kuantum kuyusundaki donör safsızlık durumlarının bağlanma enerjisi ve optik soğurma katsayıları üzerine uygulanan harici alanların etkisini incelemişlerdir.

Bu çalışmada, harici olarak uygulanan statik elektrik ve manyetik alanın Rosen-Morse kuyusunun merkezine yerleştirilmiş verici atomunun 1s safsızlık durumlarının bağlanma enerjileri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, donör safsızlıkları olan ve olmayan Rosen-Morse kuantum kuyusunun iletim bandındaki en düşük iki elektron durumu arasındaki geçişlere karşılık gelen doğrusal, doğrusal olmayan ve toplam optik soğurma katsayıları üzerine bu dış alanların etkisini de hesaplanmıştır. Etkin kütle ve parabolik bant yaklaşımı çerçevesinde yapının öz-enerjilerinin ve öz-fonksiyonlarının hesaplamaları, harici alanların yokluğunda sonsuz kuantum kuyusunun kesin çözümleri olarak elde edilen fonksiyonların seri ifadesi kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, safsızlık bağlama enerjisi, hidrojen benzeri deneme dalgası fonksiyonları kullanan bir varyasyonel yaklaşım metodu ile belirlenmiştir. Son olarak, sistemin doğrusal olmayan optik özellikleri, iki seviyeli bir yaklaşım dahilinde kompakt yoğunluklu matris formalizmi kullanılarak hesaplanmıştır. Makalenin organizasyonu aşağıdaki gibidir: teorik hesaplamalar Bölüm 2'de sunulmaktadır. Bölüm 3'de elde edilen sayısal sonuçlar tartışılmış ve son bölümde ise çalışmanın sonunda elde edilen fiziksel sonuçlar rapor halinde okuyucuya sunulmuştur.

II. MATERYAL VE METOT

Bu makalede sunulan araştırma problemi, statik elektrik ve manyetik alan altındaki Rosen-Morse kuantum kuyusunun elektronik ve optiksel özellikleri üzerine z-doğrultusu boyunca yerleşmiş alan bir donör safsızlığının etkisini araştırmaktır. Burada, biz Rosen-Morse kuantum kuyusunun z-doğrultusunda büyütüldüğünü kabul ediyoruz. Ayrıca bu yapının büyütme doğrultusuna paralel uygulanan F büyüklüğünde bir statik elektrik alanı $\vec{F} = F\hat{z}$ ve büyütme doğrultusuna dik doğrultuda uygulanan statik bir manyetik alanı $\vec{B} = B\hat{x}$ altında olduğunu göz önüne alıyoruz. Landau ayarındaki manyetik alanın karşılık gelen vektör potansiyeli şu şekilde verilir: $\vec{A}(\vec{r}) = -Bz\hat{y}$. Bu şartlar altında ve etkin kütle yaklaşımından yararlanılarak, elektron-verici safsızlık çifti sistemi için Hamiltoniyen şu şekilde verilir:

$$H = -\frac{1}{2m^*} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + V_{RM}(z) + eFz - \frac{e^2}{\epsilon\sqrt{\rho^2 + (z-z_i)^2}} \quad (1)$$

Burada, m^* elektronun etkin kütlelerini, \vec{p} momentum operatörünü, e elektron yükünü, c boş uzaydaki ışık hızını ve $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ $x - y$ düzlemindeki elektron-safsızlık arasındaki mesafeyi tanımlar. Ek olarak, z ve z_i , sırasıyla Rosen-Morse kuantum kuyusu boyunca elektron ve safsızlık pozisyonlarıdır. Denklem (1) deki kuşatma potansiyeli $V_{RM}(z)$ ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$V_{RM}(z) = -V_1 \sec^2(\eta z) + V_2 \tanh^2(\eta z). \quad (2)$$

Burada V_1 ve V_2 Rosen-Morse kuantum kuyusunun derinlik parametrelerini ve η ise kuantum kuyusunun genişlik parametresidir.

Elektronik dalga fonksiyonlarını ve 1s benzeri durumun karşılık gelen enerjilerini elde etmek için, iyi bilinen varyasyon yöntemi kullanılır. Bu durumda, sistemi tanımlayan deneme dalgası fonksiyonu $\psi(\rho, z, \lambda)$, zarf dalga fonksiyonu $\varphi(z)$ ve hidrojenik benzeri bir dalga fonksiyonundan $\chi(\rho, z, \lambda)$ üretilir:

$$\psi(\rho, z, \lambda) = \varphi(z)\chi(\rho, z, \lambda). \quad (3)$$

1s durumu için hidrojenik dalga fonksiyonları [23]

$$\chi(\rho, z, \lambda) = Ne^{-\frac{\sqrt{\rho^2 + (z-z_i)^2}}{\lambda}} \quad (4)$$

ile verilir. Burada, N normalizasyon sabitini ve λ varyasyonel parametreyi temsil eder. Taban durum safsızlık bağlanma enerjisi

$$E_b^\lambda = E_z - \min_\lambda \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (5)$$

ile verilir. Burada, E_z Rosen-Morse kuantum kuyusunda kuşatılmış elektronun taban durum enerjisidir ve ikinci terim varyasyonel parametresine göre Denklem (1) 'de Hamiltoniyen'in beklenen değerini minimuma indirerek bulunan safsızlık enerjisi E_{1s} verir.

Kompakt yoğunluk matris formalizmi kullanılarak 1s benzeri durumlar için enerji öz değerleri ve karşılık gelen dalga fonksiyonları elde edildikten sonra, iki elektron durumu arasındaki doğrusal ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik geçişlerdeki değişiklikler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\beta^{(1)}(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{|\mu_{12}|^2 \sigma_v \hbar \Gamma_{12}}{(E_{21} - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma_{12})^2} \quad (6)$$

$$\beta^{(3)}(\omega, I) = -2\omega \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \left(\frac{I}{\epsilon_0 n_r c} \right) \frac{|\mu_{12}|^4 \sigma_v \hbar \Gamma_{12}}{[(E_{21} - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma_{12})^2]^2} \times \left(1 - \frac{|\mu_{22} - \mu_{11}|^2}{4|\mu_{12}|^2} \times \frac{\{(E_{21} - \hbar\omega)^2 - (\hbar\Gamma_{12})^2 + 2(E_{21})(E_{21} - \hbar\omega)\}}{(E_{21})^2 + (\hbar\Gamma_{12})^2} \right) \quad (7)$$

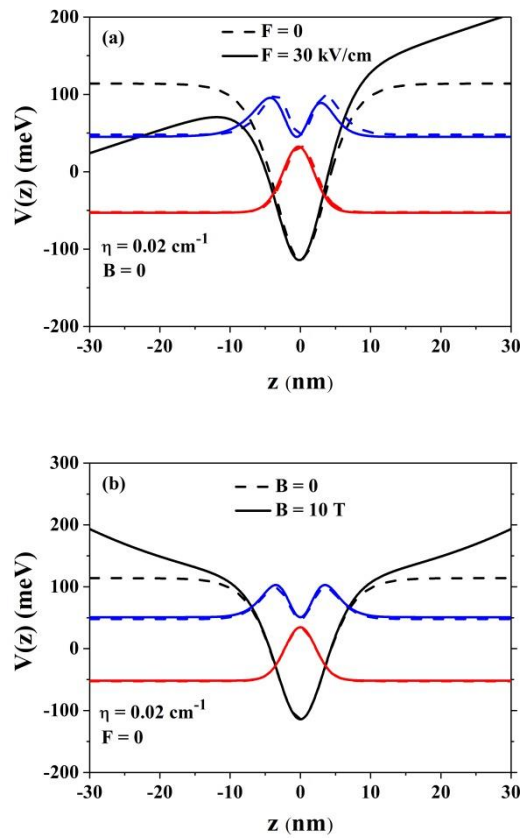
Toplam optiksel soğurma katsayısı $\beta(\omega, I)$ Denklem (6) ile Denklem (7) de verilen iki terimin toplamından $\beta(\omega, I) = \beta^{(1)}(\omega) + \beta^{(3)}(\omega, I)$ elde edilir. Denklem (6) ve (7) ifadelerindeki terimlerin fiziksel tanımları şöyledir: $\mu_{ij} = \langle \psi_i | e z | \psi_j \rangle$ köşegen dışı matris elemanının mutlak değerini temsil eder, μ geçirgenlik, n_r kırılma indisini, σ_v sistemdeki elektron yoğunluğunu, ω sistemi uyaran fotonun açısal frekansını, I gelen elektromanyetik alanın yoğunluğunu, $E_{21} = E_2 - E_1$ farklı iki elektronik durumun enerji aralığını ve $\Gamma_{12} = \frac{1}{\tau_{12}}$ bant içi gevşeme zamanı göstermektedir.

Bu çalışmada sayısal hesaplamalarda kullanılan fiziksel sabitler aşağıda verilmiştir:

$m^* = 0.067m_0$ (burada m_0 serbest elektron kütesidir.), $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C, $\hbar = 1.056 \times 10^{-34}$ Js, $\sigma_v = 3 \times 10^{22} m^{-3}$, $n_r = 3.2$, $\mu = 4\pi \times 10^7$ Hm⁻¹, $\varepsilon = 12.58$, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$, $I = 0.01$ MW/cm², $V_1 = V_2 = 114$ meV ve $\tau_{12} = 0.2$ ps.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Rosen-Morse kuantum kuyusundaki temel durumla ilişkili hidrojenik donör safsızlığının bağlanma enerjisi üzerindeki harici statik elektrik ve manyetik alanın etkisi teorik olarak etkin kütle yaklaşımında varyasyonel bir yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu yapıdaki safsızlıklarla ilgili doğrusal olmayan optik özellikler, kompakt yoğunluklu matris yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir.



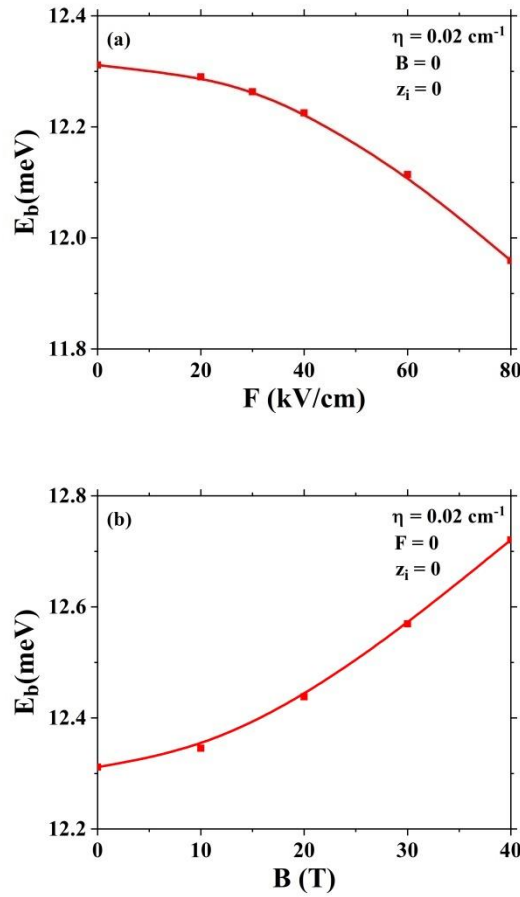
Şekil 1. (a) Statik elektrik alan ve (b) Statik manyetik alanın farklı değerleri için sistemin kuşatma potansiyel profilleri ve ilk iki altbant enerji seviyeleri ile bu enerji seviyelerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarının karesi

İlk olarak, Şekil 1 (a) ve 1 (b) 'de -şematik olarak- yapının kuşatma potansiyelini ve en düşük iki altbant enerji seviyesini ve bu enerji seviyelerine karşılık gelen olasılık yoğunluklarını gösteriyoruz. Bu şekiller, yapıya dışarıdan uygulanan alanların incelenen heteroyapının elektronik ve optik özellikleri üzerindeki etkisi hakkında bize önemli fikirler vermektedir. Sistematik bir karşılaştırma yapmak için öncelikle tüm dış alanları kapatıyoruz. Bu durumda, taban durum dalga fonksiyonunun tam olarak yapının ortasında bulunduğunu görüyoruz. Bu karakter, uygulanan alanlar yokken yapının simetrisi nedeniyle taban durumun güçlü bir şekilde kuantum sınırlandırılmasından kaynaklanmaktadır. Kuantum mekaniği ilkelerinden beklenebileceği gibi, en düşük durumlara karşılık gelen dalga fonksiyonları, uyarılmış olanlardan daha sınırlıdır. Sonuç olarak, uzaysal yayılma, yüksek enerji seviyeler için alt enerji seviyelerden daha önemlidir. Bu şekillerden açıkça görüldüğü gibi birinci

uyarılmış seviyeye karşılık gelen olasılık yoğunluğunun uzaysal dağılımının yapının ortasında iki ana zirveye sahip olduğu fark edilebilir. Bununla birlikte, ikinci uyarılmış dalga fonksiyonu daha fazla yayılmıştır.

Şekil 1 (a), statik elektrik alanın elektronik durumlar üzerindeki etkisini göstermektedir. Burada biz, elektrik alanını 30 kV/cm değerinde açıp manyetik alanı sıfırda tutuyoruz. Yapının büyütme doğrultusuna paralel uygulanan statik elektrik alanın etkisi ile Rosen-Morse kuantum kuyusundaki kuşatılmış elektronlar, elektrik alanına ters yönde etki eden kuvvetle yapının sol tarafına hareket ederek kuşatma potansiyelini bükür. Böylece yapının simetrisi bozulur ve taban durum ile ilk uyarılmış durum enerji seviyesi arasındaki enerji farkı azalır. Ek olarak, bu enerji seviyeleri uzayın farklı yerlerine yerleşir ve sonuç olarak taban ile ilk uyarılmış durum dalga fonksiyonları arasındaki örtüşme azalır.

Sisteme statik bir manyetik alanın etkisi Şekil 1 (b) 'de gösterilmektedir. Bu durumda statik manyetik alan 10 T'de sabitlenir. Diğer alanlar kapatılır. Bilindiği gibi, statik manyetik alan parabolik bir sınırlama getirir. Bu sınırlandırmanın etkisiyle, bağlı durumlar kuantum kuyusunun tabanına yaklaşır ve en düşük iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı da artar. Ayrıca, taban durum ve ilk uyarılmış durum enerji seviyeleri dalga fonksiyonları, artan statik manyetik alanla daha fazla örtüşür.

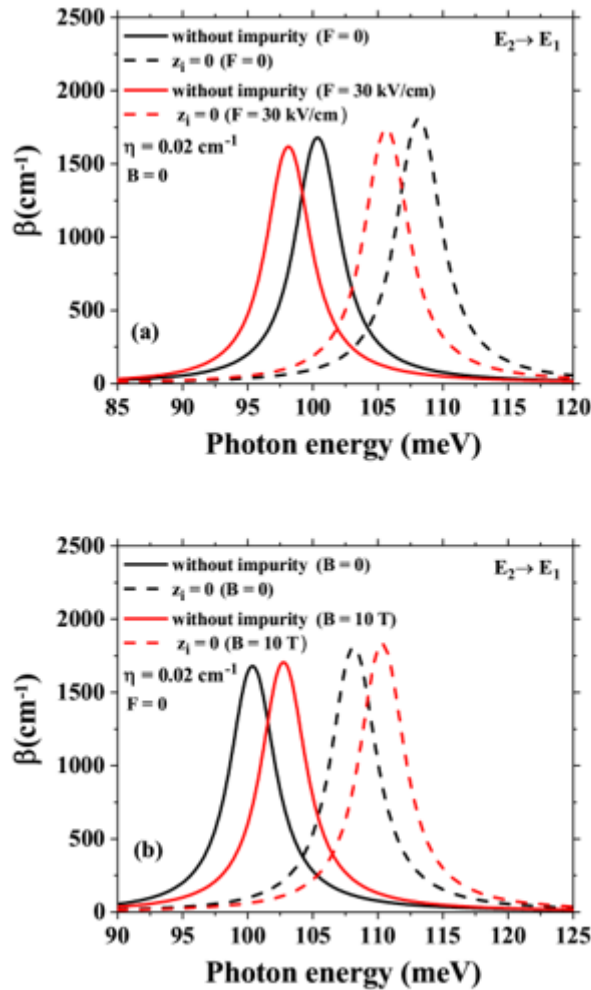


Şekil 2. (a) Statik elektrik alanın ve (b) Statik manyetik alanın bir fonksiyonu olarak yapının merkezindeki bir safsızlık atomunun bağlanma enerjisinin değişimi

Şekil 2 (a), Rosen-Morse kuantum kuyusundaki safsızlık atomunun bağlanma enerjisinin statik elektrik alanına göre değişimini göstermektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi statik elektrik alanının artmasıyla safsızlık bağlanma enerjisi azalır. Ayrıca yapı üzerine uygulanan statik elektrik alanının artması ile yük taşıyıcılarının (elektron-safsızlık atomu) geometrik kuşatılması azalır. Geometrik kuşatmadaki bu azalma, aynı düzlemde

elektron ve safsızlık atomunun bulunma olasılığını azaltır. Böylece, elektron ve safsızlık atomu arasındaki Coulombik etkileşim azaldığı için, safsızlık bağlanma enerjisi de azalır.

Şekil 2b'de, Rosen-Morse kuantum kuyusundaki safsızlık atomu bağlama enerjisinin statik manyetik alana göre değişimi verilmiştir. Bu şekilden de açıkça görüldüğü üzere statik manyetik alanın büyüklüğündeki artışla birlikte, donör safsızlık atomunun bağlama enerjisi artar. Bilindiği üzere yük taşıyıcılarının geometrik kuşatılması (elektron-safsızlık atomu), manyetik alanın artmasıyla artar (bkz. Şekil 1 (b)). Geometrik kuşatmadaki bu artış, elektron ve safsızlık atomunun aynı düzlem içinde bulunma olasılığını artırır. Bu davranış, elektron ve safsızlık atomu arasındaki Coulombic etkileşimini arttırdığından, safsızlık bağlanma enerjisi de artar.



Şekil 3. İki farklı (a) Statik elektrik alan ve (b) Statik manyetik alan değerleri için gelen foton enerjisine karşı toplam soğurma katsayısı

Şekil 3 (a) 'da biz daha önce bahsettiğimiz en düşük iki elektron enerji seviyesi arasındaki geçişler ile alakalı Toplam Optik Soğurma Katsayısı (TOAC) spektrumunu gelen foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak sunuyoruz. Bu şekildeki düz çizgiler $F = 0$ ve kesikli çizgiler ($F = 30$ kV/cm) etkisini göstermektedir. TOAC spektrumu, ilgili elektron seviyeleri arasındaki enerji farkının azalmasına bağlı olarak azalan genliklerle daha düşük foton enerjilerine doğru kayar. Statik elektrik alanı, dipol moment matris elemanlarının azalmasına neden olur. Sisteme katılan donör safsızlık atomu, sistemin bağlı durum enerji spektrumunu değiştirir. Safsızlık atomu, alt bantlar arası geçişlerin meydana geldiği en düşük iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkını büyütür. Böylece, yapıya katılan merkezi safsızlık atomu en düşük iki elektron enerji seviyesi arasındaki enerji farkını artırdığı için TOAC'lar daha yüksek enerjilere doğru kayar.

Statik manyetik alanın sistemin elektronik ve optik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu iddiasını desteklemek için, Şekil 3 (b) 'de iki farklı manyetik alan için gelen foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak TOAC'ların değişimini gösteriyoruz. Bunun için önce sisteme uygulanan statik elektrik alan kapatılır. Şekil 3 (b) 'yi inceleyerek, TOAC'ların genliklerinin artan statik manyetik alanı ile büyüdüğünü görebiliriz. Ek olarak, statik manyetik alanın artmasıyla TOAC piklerinin daha yüksek enerjilere doğru hareket ettiğini yani mavi renge doğru bir kaymanın olduğu açıkça görülebilir. Statik elektrik alanındaki duruma benzer şekilde, donör safsızlık atomu, sistemin toplam enerjisini bağlanma enerjisinin değeri kadar artırır. Bu artan enerji farkı, sistemin TOAC'larının tepe noktasının daha yüksek enerjilere doğru kaymasına neden olur.

IV. SONUÇ VE ÖNERİLER

Özet olarak, bu çalışmada Rosen-Morse kuantum kuyusuna dayalı bir heteroyapıdaki toplam optik soğurma katsayılarının yanı sıra donör safsızlık bağlama enerjilerinin sayısal bir araştırmasını gerçekleştirdik. Bu yapı statik elektrik ve manyetik alan etkisi altında incelenmiştir. Etkin kütle ve zarf dalga fonksiyonu yaklaşımları çerçevesinde sistemin alt bant enerji seviyeleri ve zarf dalga fonksiyonları hesaplanmış ve daha sonra varyasyonel yöntem kullanılarak safsızlık bağlanma enerjisi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar donör safsızlık bağlanma enerjisinin, bu yapı için harici olarak uygulanan statik elektrik ve manyetik alana zayıf bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Safsızlık bağlanma enerjisi, temel olarak Rosen-Morse kuantum kuyusundaki kuşatılmış elektronun elektronik dalga fonksiyonunun uzaysal dağılımı tarafından belirlenen karakteristik bir özellik sunar. Ayrıca elde edilen sayısal sonuçlar, sistemin toplam optik soğurma katsayılarının, statik elektrik alan ile kırmızıya (düşük enerji seviyelerine) ve statik manyetik alan ile de maviye bir kayma sergilediğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuçların yeni nesil elektronik ve optoelektronik cihazların tasarımı ve üretimi ile ilgilenenler için faydalı olabileceğine inanıyoruz.

KAYNAKLAR

- [1] Hien N. D., Dinh L., & Anh N. T. T. (2020). Influence of confined optical phonons on the magneto-optical properties in parabolic quantum wells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 145, 109501.
- [2] Tung L. V., Vinh P. T., & Phuc H. V. (2018). Magneto-optical properties of semi-parabolic plus semi-inverse squared quantum wells, *Physica B: Condensed Matter*, 539, 117-122.
- [3] Ungan F., Restrepo R. L., Mora-Ramos M. E., Morales A. L., & Duque C. A. (2014). Intersubband optical absorption coefficients and refractive index changes in a graded quantum well under intense laser field: Effects of hydrostatic pressure, temperature and electric field, *Physica B: Condensed Matter*, 434, 26-31.
- [4] Dakhlaoui H., (2018). Tunability of the optical absorption and refractive index changes in step-like and parabolic quantum wells under external electric field, *Optik*, 168, 416-423.
- [5] Niculescu E. C., Radu A., & Stefe M. (2009). Laser effects on the donor states in V-shaped and inverse V-shaped quantum wells, *Superlattices and Microstructures*, 46, 443-450.
- [6] Şakiroğlu S., Ungan F., Yesilgul U., Mora-Ramos M. E., Duque C. A., Kasapoglu E., Sari H., & Sökmen I., (2012). Non linear optical rectification and the second and third harmonic generation in Pöschl-Teller quantumwell under the intense laser field, *Physics Letters A*, 376, 1875-1880.
- [7] Zhang Z. H., Zou L., Guo K. X., & Yuan J. H., (2016). The nonlinear optical rectification in asymmetrical and symmetrical Gaussian potential quantum wells with applied electric field, *Optics Communications*, 359, 316-321.
- [8] Restrepo R. L., Morales A. L., Akimov V., Tulupenko V., Kasapoglu E., Ungan F., & Duque C. A., (2015). Intense laser field effects on a Woods-Saxon potential quantum well, *Superlattices and Microstructures*, 87, 143-148.
- [9] Mo S., Guo K., Lui G., He X., Len J., & Zhou Z. (2020). Exciton effect on the linear and nonlinear optical absorption coefficients and refractive index changes in Morse quantum wells with an external electric field, *Thin Solid Films*, 710, 138286.
- [10] Ungan F., Sari H., Kasapoglu E., Yesilgul U., Sakiroglu S., & Sökmen I., (2018). Study of electron-related optical responses in the Tietz-Hua quantum well: Role of applied external fields, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 32, 47-52.
- [11] Ungan F., & Bahar M. K., (2019). Optical specifications of laser-induced Rosen-Morse quantum well, *Optical Materials*, 90, 231-237.
- [12] Nakamura S., Senoh M. & Mukai T., (1993). P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes, *Japon Journal of Applied Physics*, 32, 1A/B.
- [13] Nguyen L. D., Brown A. S., Thompson M.A. & Jelloian L.M., (1992). 50-nm self-aligned-gate pseudomorphic AlInAs/GaInAs high electron mobility transistors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39, 9.

- [14] Ejeckam F. E., Chua C. L., Zhu Z. H., & Lo Y. H., (1995). High-performance InGaAs photodetectors on Si and GaAs substrates, *Applied Physics Letters*, 67, 26.
- [15] Zheng J., Zhang Y., Li L., Tang S., Sh Y. & Chen X., (1992). Temperature dependence of GaAs-AlGaAs vertical cavity surface emitting lasers, *Applied Physics Letters*, 60, 6.
- [16] Shi J. & Pan S. (1995). Calculation of linear and non linear intersubband optical absorptions in a superlattice with a step-well basis, *Superlattice sand Microstructures*, 17, 91-95.
- [17] Radu A. (2013) Laser-dressing of electronic quantum states in graded semiconductor nanostructures, *Solid State Communications*, 157, 11-15.
- [18] Karimi M. J. & Vafaei H. (2015). Second-order nonlinear optical properties in a strained InGaN/AlGaIn quantum well under the intense laser field”, *Superlattices and Microstructures*, 78, 1-11.
- [19] Zeiri N., Sfina N., Nasrallah S. A. B. & Said M., (2013). Intersubband resonant enhancement of the non linear optical properties in asymmetric (CdS/ZnSe)/X-BeTe based quantum wells, *Optical Materials*, 35, 875-880.
- [20] Keshavarz A. & Karimi M. (2010). Linear and nonlinear intersubband optical absorption in symmetric double semi-parabolic quantumwells”, *Physics Letters A*, 374, 2675-2680.
- [21] Rodriguez-Magdaleno K., Martinez-Orozco J., Rodriguez-Vargas I., Mora-Ramos M. & Duque C. A. (2014). Asymmetric GaAs n-type double δ -doped quantum wells as a source of intersubband-related nonlinear optical response: Effects of an applied electric field, *Journal of Luminescence*, 147, 77-84.
- [22] Kasapoglu E., Sakiroglu S., Sari H., Sökmen I., & Duque C. A. (2019). Morse quantum well modulated by nonresonant intense laser field: Binding energy and optical absorption related to shallow donor impurities, *Optik*, 181, 432-439.
- [23] Al E. B., Kasapoglu E., Sakiroglu S., Duque C. A., & Sökmen I. (2018). Binding energy of donor impurity states and optical absorption in the Tietz-Hua quantum well under an applied electric field, *Journal of Molecular Structure*, 1157, 288-291.
- [24] Kasapoglu E., Sakiroglu S., Sari H., Sökmen I. & Duque C. A. (2019). Binding energy and optical absorption of donor impurity states in “12-6” tuned GaAs/GaAlAs double quantum well under the external fields, *Physica B: Condensed Matter*, 554, 72-78.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kalsiyumoksit (CaO) ve Magnezyumoksit (MgO) İçeriğine Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBCs) Mikroyapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Micro-structural and Mechanical Properties of Thermal Barrier Coatings (TBCs) Containing Calcium Oxide (CaO) and Magnesium Oxide (MgO)

Yasin Özgürlük^{1*}

Geliş / Received: 03/04/2021

Revize / Revised: 07/10/2021

Kabul / Accepted: 08/10/2021

ÖZ

Termal bariyer kaplamalar (TBCs), havacılık endüstrisindeki gaz türbin motorlarının yanma odaları ve türbin kanatçıkları gibi yüksek sıcaklıklara maruz kalan kritik bölge parçalarında ısı yalıtım sağlanması amacıyla kullanılan kaplama türüdür. TBC sistemlerin kullanımı ile metalik parçaların yüzey sıcaklığının azaltılarak türbin verimliliğinin artırılması ve daha uzun kullanım ömrü elde edilmesi sağlanmaktadır. Bu çalışmada, Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CoNiCrAlY içeriğine sahip metalik bağ kaplamalar yaklaşık 100 µm kalınlığa sahip olarak atmosferik plazma sprej (APS) kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. TBC sistemlerinin CaO ile stabilize edilmiş zirkonya (CSZ) ve MgO ile stabilize zirkonya (MSZ) üst seramik kaplamaları yaklaşık 300 µm kalınlığa sahip olarak APS yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen farklı TBC sistemlerinin üretim sonrası mikroyapısal ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenerek, değerlendirilmiştir. Kaplamaların mikroyapısal özellikleri ve faz yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), elemental haritalama ve X-Işını Difraktometresi (XRD) analizleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, mikroyapı ve faz yapıları haricinde porozite, sertlik ve yüzey pürüzlülük özellikleri ölçülerek sunulmuştur. Elde edilen analiz sonuçları, bulgular ve TBC sistemleri literatürdeki diğer ilgili çalışmalar ışığında karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Termal Bariyer Kaplamalar (TBCs), Atmosferik Plazma Sprej (APS), Magnezyumoksit (MgO), Kalsiyumoksit (CaO)*

ABSTRACT

Thermal barrier coatings (TBCs) are a type of coating used to provide thermal insulation in critical zone parts exposed to high temperatures, such as combustion chambers and turbine blades of gas turbine engines in the aviation industry. With the use of TBC systems, it is ensured that the surface temperature of metallic parts is increased and the efficiency of the turbine is increased, and the longer service life is achieved. The metallic material used as a substrate for a typical TBC system has a combination of metallic bond coating with MCrAlY content and yttria-stabilized zirconia coating (YSZ). In this study, metallic bond coatings with CoNiCrAlY content on Inconel 718 superalloy substrate were produced using atmospheric plasma spray (APS) coating method with a thickness of approximately 100 µm. CaO stabilized zirconia (CSZ) and MgO stabilized zirconia (MSZ) top ceramic coatings of TBC systems were produced using the APS method with a thickness of approximately 300

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: yozgurluk@bartin.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-1121-5018>)

Metaller ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Bartın, Türkiye

µm. Post-production microstructural and mechanical properties of different TBC systems produced were comparatively investigated and evaluated. Microstructural properties, and phase structures of the coatings were determined using scanning electron microscopy (SEM), elemental mapping, and X-Ray Diffractometry (XRD) analysis. Also, apart from microstructure and phase structures, porosity, hardness, and surface roughness properties were measured. The obtained analysis results, findings, and TBC systems were evaluated comparatively in the light of other relevant studies in the literature.

Keywords- *Thermal Barrier Coatings (TBCs), Atmospheric Plasma Spray (APS), Magnesium Oxide (MgO), Calcium Oxide (CaO)*

I. GİRİŞ

TBC sistemleri hem endüstriyel gaz türbinlerinde hem de uçak motorlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler, yüksek sıcaklık uygulamalarında ısı yalıtımı sağlarken, kullanım koşullarında sıcaklık düşüşü sağlar. Ayrıca bu sistemler, yanma türbinlerinin yapısal yüklerini aşırı ortamlardan (yüksek sıcaklık, yüksek basınç, korozyon) koruyan ve gaz türbinli motorların daha iyi verimliliği ve performansı için tercih edilen malzeme sistemleridir [1]. Bilim adamları ve yüzey mühendisleri TBC'leri geliştirmek için birçok çalışmalar yapmaktadır ve TBC teknolojilerinin gaz türbini endüstrisinin satış ve onarım işi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu göz önüne alındığında, türbin parçaları Ar-Ge çalışmalarının ana odağı haline gelmiştir. Geleneksel bir TBC sistemi 4 farklı katmandan oluşur. Bu katmanlar seramik üst kaplama, termal olarak büyüyen oksit tabakası (TGO), bağ kaplama ve altlık malzemedir. Yoğun olarak çalışan dizel motorları ve gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarındaki yüksek performansı nedeniyle kullanılan üst kaplama malzemelerinden biri, zirkonyadır (ZrO_2) [2-4]. Saf ZrO_2 , dikkate alınması gereken iki fazlı dönüşümlere sahiptir. Tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm ZrO_2 yapısında %3-5 hacim değişimine neden olur. Bu hacim değişimi de ZrO_2 yapısının hasara uğramasına sebep olur. ZrO_2 'ye CaO, MgO, Y_2O_3 ve CeO_2 gibi bileşiklerin eklenmesiyle tetragonal yapı, faz değişikliği olmaksızın tüm sıcaklıklarda stabil hale gelir; bu durum stabilize ZrO_2 olarak bilinir [4,5]. Mekanik, termal, indirgeyici ve korozif ortam ile ilgili çalışma koşullarında yer alan zorluklar nedeniyle, termal bariyer kaplamalar yüksek erime noktası, oda sıcaklığı ile çalışma sıcaklığı arasında faz dönüşümü olmaması, düşük iletkenlik, kimyasal olarak inert gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca metalik bağ kaplama ve üst kaplama arasındaki termal genleşme katsayısının uygun bir koordinasyon içinde olması gereklidir [4,6]. Günümüze kadar gerçekleştirilen çalışmalarda, termal bariyer kaplama malzemesi olarak birkaç bileşik kullanılmıştır; ancak, termal bariyer kaplama için tüm uygun özelliklere sahip tek bir malzeme henüz önerilmemiştir. Jet motorlarında, çalışan egzoz memesi malzemeleri, ısı yalıtımı sağlamak için $MgO+ZrO_2$ (MSZ) ve $CaO+ZrO_2$ (CSZ) ile kaplanabilir. Her iki TBC sisteminin termal özellikleri ile ilgili olarak, MSZ ve CSZ termal iletkenliği $Y_2O_3+ZrO_2$ (YSZ)' kinden nispeten daha düşüktür. Diğer yandan, MSZ ve CSZ sistemlerinin ısıl genleşme katsayısı YSZ kaplamaya yakın özellik göstermektedir [7]. Çok yüksek erime noktalarına sahip bu üst kaplama malzemeleri çoğunlukla termal sprey kaplama yöntemlerinden olan APS yöntemiyle üretilmektedir. Üretim yöntemi kaplama kalınlığı, aerodinamik gereksinim, tamir edilebilirlik ve üretim maliyetleri gibi faktörlere bağlıdır [8,9].

Bağ kaplama tabakası, TBC sisteminde TGO oluşumu sırasında $\alpha-Al_2O_3$ oluşumunu kolaylaştırmak için yerel bir Al rezervuarı görevi görür. TBC' deki bağ kaplama tabakası, TGO' nun morfolojisini şekillendirdiği ve dayanıklılığını artırdığı için sistemdeki en önemli bileşendir [10,11].Yaygın olarak kullanılan bağ kaplama malzemesi MCrAlY (burada M: Ni veya Co veya her ikisi)'dir. Sistemdeki bağ kaplamanın işlevi, yüksek sıcaklıklarda oluşan oksidasyonu önlerken altlık malzemenin oksidasyon süresini uzatmaktır. Bağ kaplamaların içeriği metal bazlı olduğundan, termal püskürtme yöntemlerinin çoğu ile bunları üretmek mümkündür [12]. Literatürde en çok tercih edilen yöntem ise, uygulamadaki kolaylığı ve uygun maliyetinden dolayı APS yöntemidir. Süper alaşım altlık malzemelerinin özelliği, yüksek sıcaklıklarda uzun süreli sıcak korozyon ve aşınmaya karşı yüksek dirençleridir. TBC sistemleri servis kullanım koşulları altında oksidasyon, korozyon, termal şok ve $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (CMAS) etkisi gibi farklı agresif çevresel koşullarına maruz kalmaktadır. Yüksek sıcaklıklar, atmosferden gelen oksijen, uçaklarda ve jetlerde kullanılan yakıtlardan kaynaklanan V_2O_5 ve Na_2SO_4 safsızlıkları, volkanik dağ bölgelerinden ve çöl ortamlarından gelen toz partikülleri oksidasyona, sıcak korozyona ve CMAS hasarına neden olmaktadır [13,14].

Bu çalışmanın amacı, geleneksel TBC malzemesi olan YSZ'ye alternatif olarak gerçekleştirilen TBC malzemeleri olan CSZ ve MSZ kaplamaların mikroyapısal ve mekaniksel özelliklerinin birbirleri ve literatürdeki çalışmalar esas alınarak karşılaştırmalı olarak incelenmesidir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Altlık Malzemenin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, uzay ve havacılık endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan oksidasyona, sürünmeye ve korozyona karşı direnci yüksek olan nikel esaslı Inconel 718 süperalaşım malzeme TBC sisteminde altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Servis koşulları altında hasar oluşumlarına karşı dayanıklı olan Inconel 718 çökeltme sertleştirilmesiyle elde edilmiş nikel-krom esaslı bir malzemedir. Alaşım içerisinde molibden, niyobiyum, titanyum ve alüminyum da bulunmaktadır. Tablo 1'de Inconel 718 süper alaşım malzemenin fiziksel özellikleri, Tablo 2'de ise mekanik özellikler ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 1. Nikel esaslı süper alaşım Inconel 718 altlık malzemeye ait fiziksel özellikler [15]

| | |
|------------------------|-----------------------|
| Erime Noktası | 1260 - 1336 °C |
| Yoğunluk | 8,5 g/cm ³ |
| Isıl İletkenlik | 11,4 W/mK |
| Isısal Genleşme Sabiti | 7,2-13,0 µm/m.K |
| Elektriksel Direnç | 1250 n.m |
| Özısı | 435-0,104 J/kg.K |

Tablo 2. Inconel 718 altlık malzemenin mekanik özellikleri [15]

| Test Sıcaklığı (°C) | 0.2% Akma Dayanımı (MPa) | Çekme Dayanımı (MPa) | Uzama % |
|------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------|
| 93 | 1172 | 1407 | 21 |
| 204 | 1124 | 1365 | 20 |
| 316 | 1096 | 1344 | 20 |
| 427 | 1076 | 1317 | 19 |
| 538 | 1069 | 1276 | 18 |
| 649 | 1027 | 1158 | 19 |
| 760 | 758 | 758 | 27 |

Inconel 718 malzeme ticari olarak piyasada uzun silindirler şeklinde bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan nikel esaslı Inconel 718, 1 inç (25,4 mm) çapında silindirik çubuklar halindedir. Ticari olarak elde edilen çubuklar yaklaşık 5 mm'lik kalınlıklarda halinde tel erozyon kesme prosesi yardımıyla kesilmiştir. Inconel 718 malzemeye ait kimyasal bileşim Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 3. Inconel 718 süperalaşım malzemeye ait kimyasal bileşim [16]

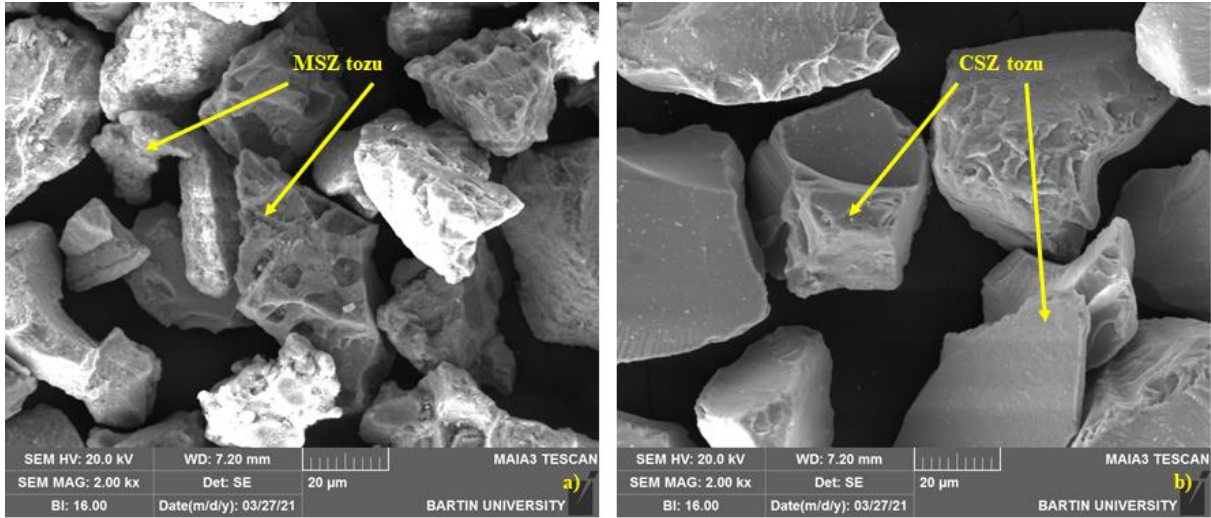
| Inconel 718 Kimyasal Bileşim (%ağ.) | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| Element | Ni | Fe | Cr | Nb | Mo | Ti | Al | Co |
| Ağırlıkça (%) | 54,20 | 19,03 | 17,95 | 4,02 | 2,89 | 1 | 0,49 | 0,18 |
| Element | Si | Cu | Mn | C | Ta | B | S | |
| Ağırlıkça (%) | 0,08 | 0,04 | 0,07 | 0,024 | 0,01 | 0,003 | 0,004 | |

Kesme işleminin ardından Inconel 718 süperalaşım altlık malzemeler metalik bağ kaplama işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Bağ kaplama malzemesinin altlık yüzeyine tutunmasının daha iyi olması ve yüzeyinde bulunan oksit ve kir tabakalarının uzaklaştırılması için altlık malzemeler kumlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Kumlama işlemi için 55-60 mesh boyut aralığındaki Al₂O₃ aşındırıcı parçacıkları kullanılarak yaklaşık 75-90°'lik bir açı ve 3 bar'lık basınçlı hava ile püskürtülerek sağlanmıştır. Kumlama işlemi yardımıyla altlık malzeme yüzeyleri pürüzlendirilmiş ve bu sayede bağ kaplama malzemesinin yüzeye daha iyi tutunması sağlanmıştır. Kumlama işleminin ardından altlık malzemeler alkol içerisinde ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizlenen numunelerin bağ kaplama işlemleri APS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 100 µm kalınlığındaki CoNiCrAlY bağ kaplama katmanı Inconel 718 süper alaşım altlık malzemelerin üzerine APS tekniği

kullanılarak kaplanmıştır. Bağ kaplama işleminin ardından MSZ ve CSZ içerikli seramik üst kaplama tozları yine APS yöntemi kullanılarak yaklaşık 300 µm kalınlık olacak şekilde kaplanarak TBC üretimleri tamamlanmıştır.

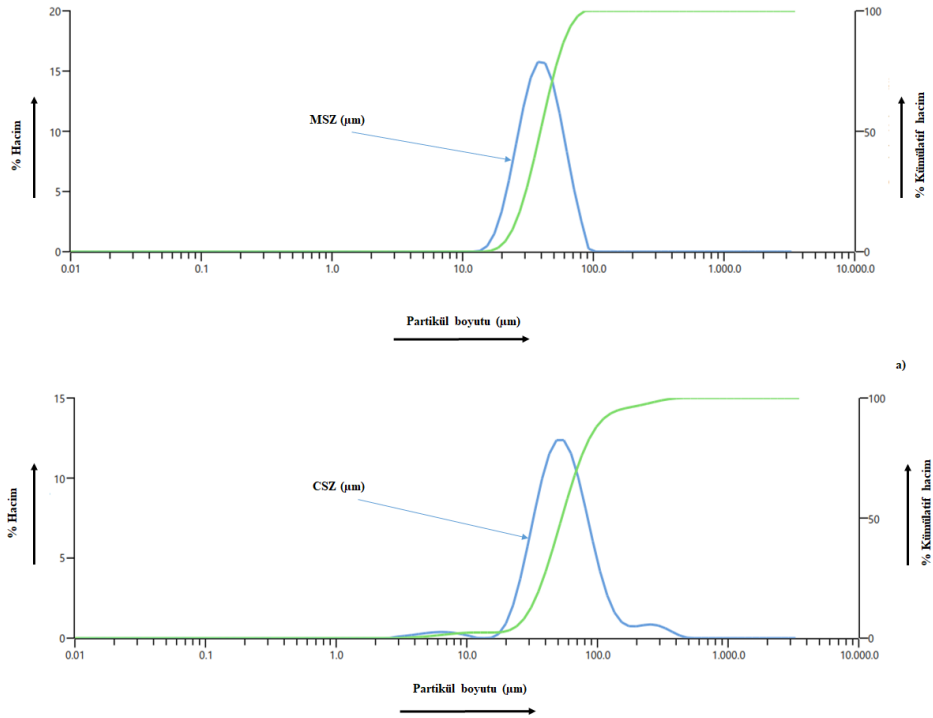
B. Kaplama Tozlarının Mikroyapısal Karakterizasyonu

MAIA3 TESCAN SEM cihazının kullanıldığı kaplama toz malzemelerinin karakterizasyon işleminde, 2000x büyütme kadar çıkılarak görüntüler alınmıştır. Gerçekleştirilen SEM analizi neticesinde tozların farklı geometrik şekillerde ve sık aralıklı olduğu görülmüştür. Şekil 1a'da MSZ kaplama tozuna ait, Şekil 1b' de ise, CSZ kaplama tozuna ait SEM görüntüleri mevcuttur. Her iki mikroyapı görüntülerinden de kaplama tozlarının küresel şekle yakın fakat çoğunlukla köşeli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



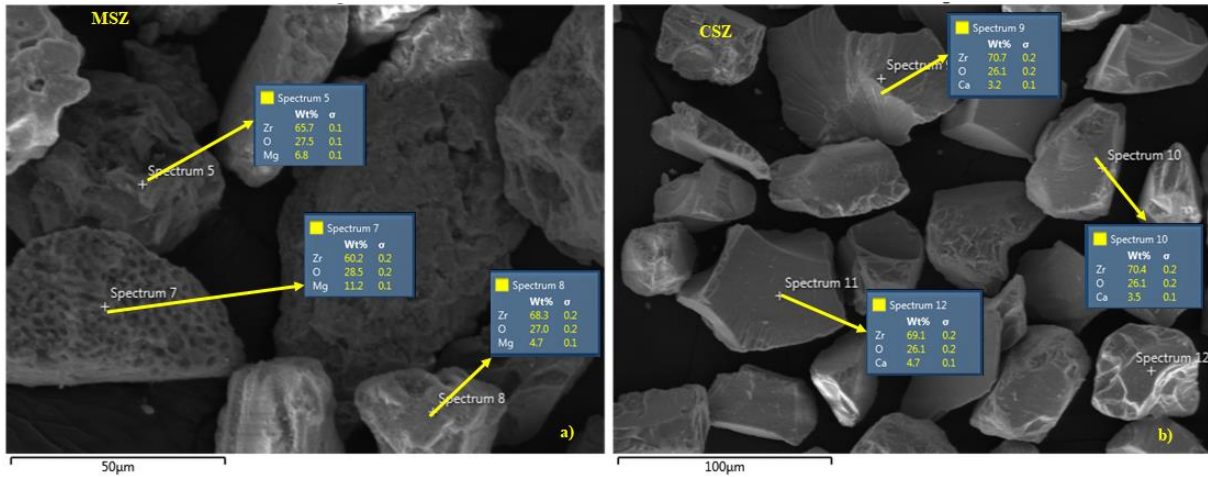
Şekil 1. Kaplama Tozlarının Mikroyapısal SEM görüntüsü: a) MSZ tozu, b) CSZ tozu

Kaplama tozlarının ortalama hangi boyutlarda olduğunu tespit edilebilmesi için Mastersizer 3000 partikül boyut ölçüm cihazı kullanılmıştır. Lazer difraksiyon tekniğine sahip olan cihaz farklı özelliklere sahip partiküllerin yüzde ve kümülatif olarak boyut dağılımını ölçmektedir. Cihazda ışın saçılımı ile birlikte optik parametreler yardımıyla partiküllerin boyut dağılımları ölçülmüştür. Oda sıcaklığında ve saf su eşliğinde gerçekleştirilen partikül boyut dağılımı analizi sonuçların verimli olması açısından 3'er kez tekrar edilerek nihai sonuçlara ulaşılmıştır. Testler sonucunda, MSZ tozlarının ortalama boyut dağılımı yaklaşık olarak 39,4 µm ölçülürken, CSZ tozlarının ortalama boyut dağılımı yaklaşık olarak 53,3 µm olarak ölçülmüştür. Analizler sonucunda elde edilen % hacim ve % kümülatif hacim dağılımı MSZ için Şekil. 2a'da, CSZ için Şekil 2b'de verilmiştir.



Şekil 2. Kaplama tozlarının partikül boyut dağılımı analizi sonuçları a) MSZ, b) CSZ

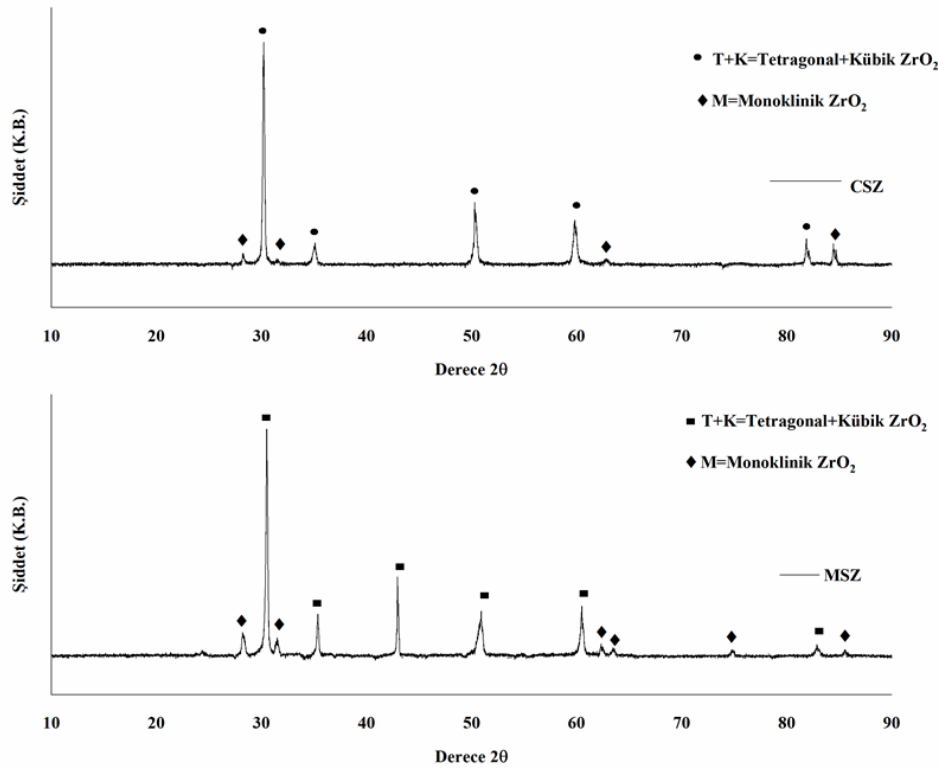
MSZ ve CSZ kaplama tozlarının içeriğindeki elementel oranları belirlemek için gerçekleştirilmiş olan noktasal EDS analizinin sonuçları sırasıyla Şekil 3-a ve Şekil 3-b' de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre MSZ tozlarının içeriğindeki Mg miktarının %4,7 ile %11,2 oranında değişiklik gösterdiği görülmüştür. CSZ içeriğindeki Ca miktarının ise, %3,2 ile %4,7 oranında değiştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen bu oranlar ZrO₂'yi stabilize etmek için kullanılmış olan Mg ve Ca yüzdeleri vermektedir.



Şekil 3. Kaplamatozlarının noktasal EDS analizi a) MSZ, b) CSZ

Saf zirkonya kübik (c), monoklinik ve tetragonal (t) faz yapılarına sahiptir. Zirkonya malzemesinin hangi polimorflara sahip olduğu basınca ve sıcaklığa bağlıdır. Atmosfer basıncı altında 1170°C' ye kadar zirkonya yapısı monoklinik fazda kararlıdır. Atmosfer basıncının sabit kaldığı ve sıcaklığın değiştiği durumlarda 1170°C'nin üzerinde zirkonya malzemesi polimorfik dönüşüm göstererek 2300°C' ye kadar tetragonal faz yapısına sahip olur. 2300°C-2700°C'ye kadar ise, kübik faz yapısında bulunur ve bu sıcaklığın üzerinde ise, erimeye başlar. Bu üç polimorfik dönüşümün dışında yüksek sıcaklık ve basınçta ortorombik faz yapısı da oluşmaktadır. Bu faz

dönüşümleri zirkonya malzemesinde hacimsel değişimler meydana getirmektedir. Bu hacimsel değişiklikler özellikle kaplama malzemesi olarak kullanıldıkları durumlarda termal şok özelliklerinde olumsuz etkiler oluşturur. Olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması amacıyla saf zirkonya malzemesine stabilize edici MgO ve CaO gibi oksitler ilave edilmektedir [17]. Stabilizatör oksitler saf zirkonyayı oda sıcaklığından ergime noktasına kadar kübik kafes yapısında stabil hale getirmektedir. Bu işlemle birlikte tetragondan monokliniğe dönüşüm esnasında hacimsel değişikliğin neden olduğu etkiler azaltılmış olmaktadır. Kısmi stabilize zirkonya da ise, iki veya daha fazla faz yapısı bulunabilir. Genellikle ise, kübik ve tetragonal faz yapısı bir aradadır. Kısmi stabilize zirkonya da soğuma esnasında tetragonal faz monoklinik faza dönüşebilmektedir. TBC sistemlerinin üretimlerinde kullanılan seramik tozları faz yapılarının belirlenebilmesi için XRD analizine tabi tutulmuştur. Rigaku marka analiz cihazıyla test edilen MSZ ve CSZ seramik tozlarının faz yapıları Şekil 4'te verilmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde üst kaplamada kullanılan MSZ ve CSZ tozlarının kübik, tetragonal ve monoklinik faz yapısını bir arada bulundurduğu görülmektedir.



Şekil 4. MSZ ve CSZ tozlarına ait XRD analizi sonuçları

III. DENEYSEL SONUÇLAR

Üretilen TBC sistemlerinin mikroyapısal, porozite, sertlik ve yüzey pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Porozite ölçümleri, matris ve gözeneklilik farklılıkların belirlenmesi yoluyla Image J yazılım programı kullanılarak yapılmıştır. 1000x büyütmede kaplamaların farklı bölgelerinden görüntüler alınarak ortalama porozite değerleri belirlenmiştir.

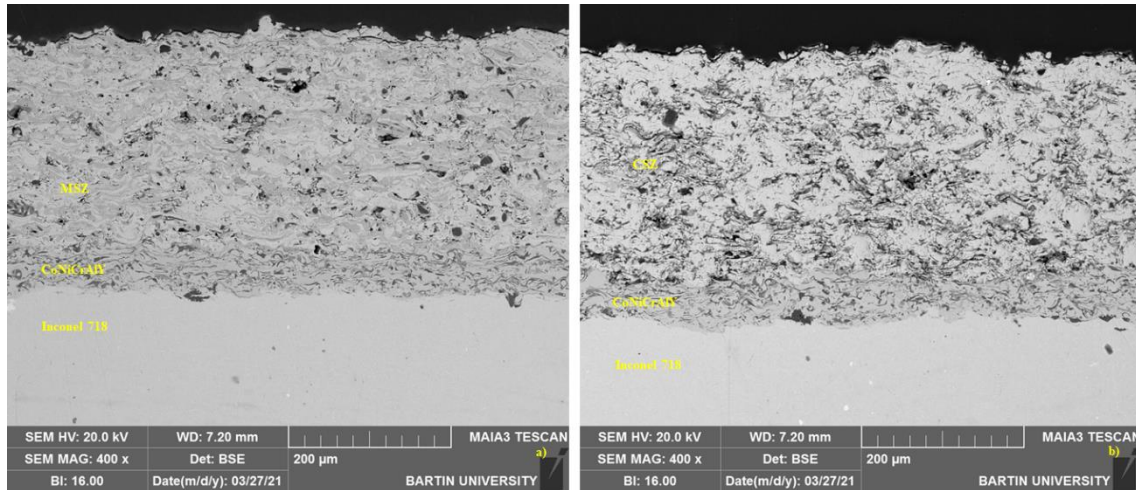
Yüzey pürüzlülük ölçümleri için DIN EN ISO 3274 standartlarına uygun SJ-310 Mitutoyo (Japonya) test cihazı kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenmesi içinde her bir numunenin üst yüzeyinin farklı bölgesinden ölçümler alınarak ortalama pürüzlülük değerleri belirlenmiştir.

Kaplamaların sertlik değerlerinin belirlenmesinde, kaplama yüzeyinden beş farklı derinlikte ölçümler yapılmıştır. Qness, Q10A, Avusturya markalı Duraminmikrosertlik cihazı kullanarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri, metalik bağ ve seramik kaplamalar için 15 saniyelik bir süre boyunca 100 gramlık yük uygulanarak belirlenmiştir. Her test on kez tekrarlanarak her bir katmanın ortalama sertlik değerleri belirlenmiştir. Üretilen TBC'lerin ortalama porozite yüzdeleri, yüzey pürüzlülüğü ve sertlik değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Kaplamaların porozite, yüzey pürüzlülüğü ve sertliği

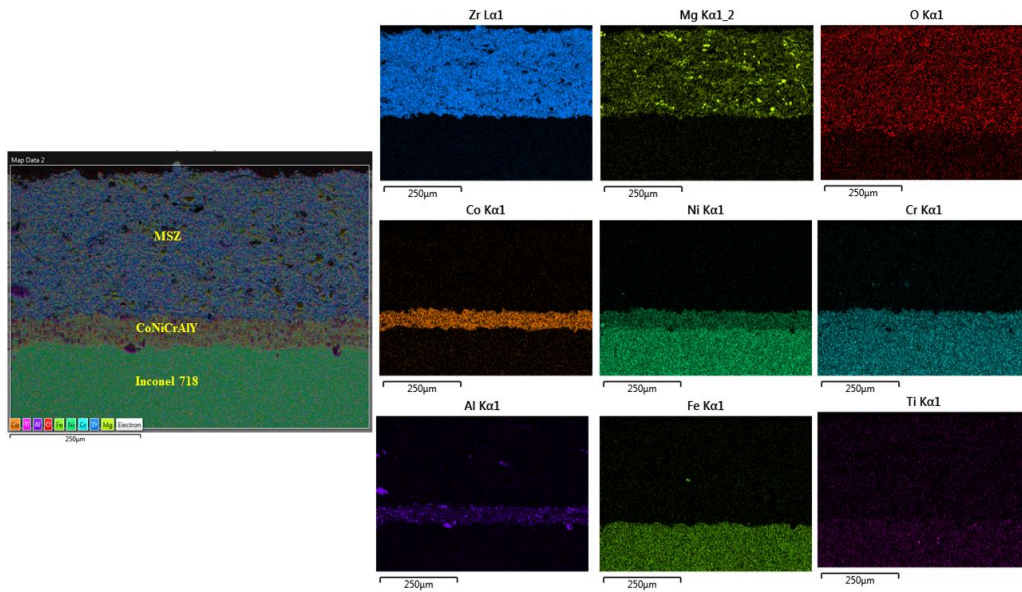
| TBC | Porozite (%) | Yüzey Pürüzlülüğü (Ra, µm) | Sertlik Değeri (Hv) |
|-----|--------------|----------------------------|---------------------|
| MSZ | 5,15±1,20 | 5,75±0,50 | 620±30 |
| CSZ | 6,25±1,40 | 5,80±0,35 | 590±50 |

Tablo 4'e göre TBC'lerin bazı fiziksel özellikleri birbirleriyle karşılaştırılabilir. MSZ üst kaplamanın gözeneklilik seviyesi CSZ'nin kinden daha düşüktür, bu da oksijenin bağ tabakası üzerinden difüzyonu için çok önemlidir. TBC'lerin yüzey pürüzlülük değerleri birbirine yakındır. MSZ TBC'nin sertliği, CSZ TBC' nin kinden daha yüksektir, ancak CSZ kaplama daha düşük bir gözeneklilik sergiler. Her iki kaplamaya ait kesitsel SEM görüntüsü Şekil 5.'de verilmiştir. Şekil 5.a'da MSZ kaplamaya ait SEM görüntüsü, Şekil 5.b'de CSZ kaplamaya ait SEM görüntüsü mevcuttur. Bağ kaplama ile MSZ ve CSZ arasında yapısal farklılıklar gözlemlenebilir. Şekilde görüldüğü gibi metalik kaplama yoğun ve gözeneksiz bir yapıya sahiptir. CoNiCrAlY bağ kaplaması üst kaplamalar arasında belirgin bir arayüzey mevcuttur. Her iki seramik üst kaplama tabakası, gözeneklilik ve homojenlik açısından benzer yapılar sergilemektedir.



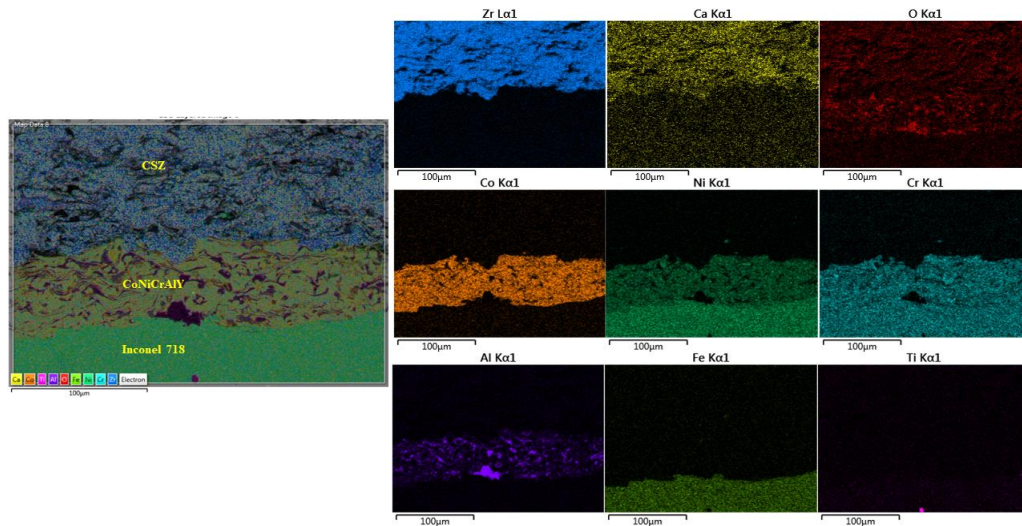
Şekil 5. TBC sistemlerine ait arayüzey SEM görüntüleri a) MSZ kaplama, b) CSZ kaplama

Şekil 6' da APS yöntemiyle bağ kaplaması üretilmiş ve MSZ üst seramik kaplamaya sahip TBC sisteminden elde edilmiş elementel haritalama analizi mevcuttur. Üst kaplama ve bağ kaplama ara yüzeyinden gerçekleştirilmiş olan elementel dağılımda üst kaplama yapısı içerisinde Mg, Zr ve O elementlerine yoğun bir şekilde rastlanılmıştır. Üst kısımda birbiri üzerinde bu elementlerin çakışması kaplama içeriğinin MSZ olduğu kanıtlamaktadır. Bağ kaplamada ise, Co, Ni, Cr ve Al elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Bağ kaplama içerisinde bu elementlerin varlığı kaplama içeriğinin CoNiCrAlY içeriği olduğunun bir göstergesidir. Y elementinin ise, kaplama oranı içerisindeki yüzdesinin az olmasından dolayı net bir şekilde görülememiştir. Ayrıca hem üst kaplamada hem de bağ kaplamada APS yönteminin karakteristik özelliği olan lamel mikroyapı görülmektedir [1, 18-20]. Inconel 718 süper alaşım altlık tabakada da Ni, Fe ve Co elementlerine yoğun bir şekilde rastlanırken Ti elementinin de az da olsa altlık içerisinde bulunduğu görülmektedir. Şekilde siyaha yakın koyu renkli kısımların ise, Al elementi olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. MSZ TBC sistemine ait SEM mikroyapısal haritalama görüntüsü

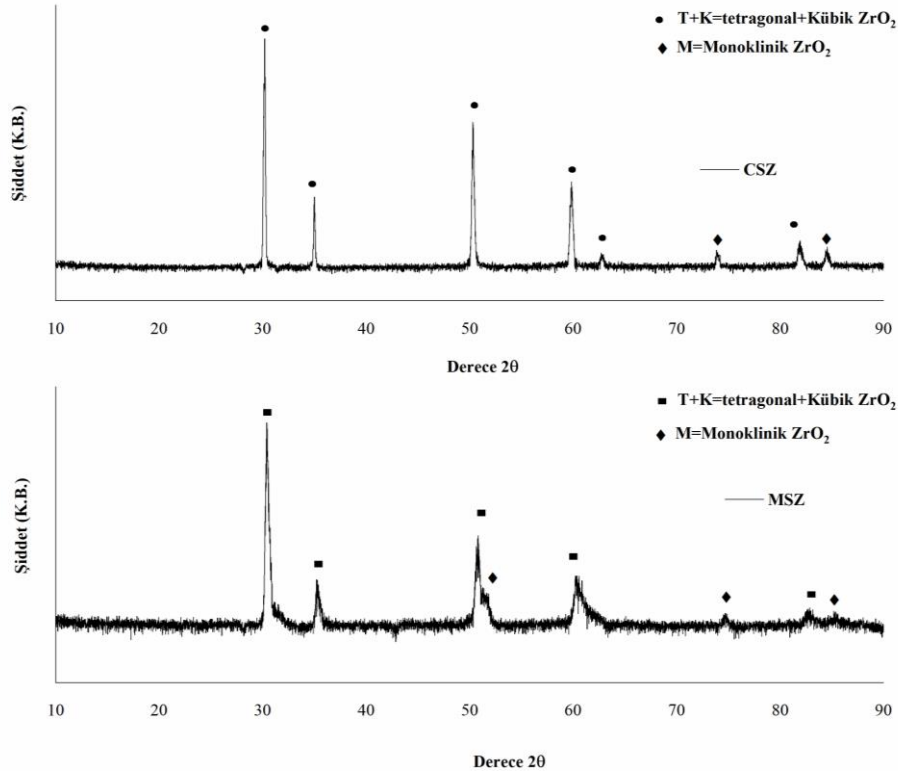
Şekil 7’ de CSZ üst kaplamaya sahip, CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalı TBC sistemine ait elementel haritalama analizinin sonucu verilmiştir. Şekilde hem üst kaplamanın hem de bağ kaplamanın APS yöntemiyle kaplandığı görülmektedir. Üst kaplama tabakasında Zr, Ca ve O elementlerinin yoğunlukta olduğu ve birbiri üzerinde çakıştığı görülmektedir. Bağ kaplama tabakasında ise, Co, Ni, Cr ve Al elementlerinin yoğunluğu görülmektedir. Analiz sonuçlarından Inconel 718 ve bağ kaplama ara yüzeyinde bazı bölgelerde koyu renkli bölgenin de alüminyumca zengin olduğu anlaşılmıştır. Inconel 718 süper alaşım altlık tabakada da Ni, Cr ve Fe elementlerince yoğun olduğu ve eser miktarda Ti elementinin olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7. CSZ TBC sistemine ait SEM mikroyapısal haritalama görüntüsü

Yapı içerisinde tetragonal, monoklinik ve kübik fazların miktarları ve dağılımları seramik üst kaplama malzemesi olan zirkonyanın karakteristik özelliklerinde oldukça etkilidir. Kısmi stabilize zirkonya genellikle iki veya daha fazla fazın birlikte bulunmasıyla yapılır. Kübik faz ve tetragonal faz birlikte bulunabilir ve soğuma sırasında tetragonal fazı monoklinik faza dönüşebilir. Şekil 8’ de APS yöntemiyle bağ kaplaması ve üst kaplaması üretilen MSZ ve CSZ TBC sistemlerine ait faz analizi mevcuttur. Kısmi olarak stabilize edilen zirkonya esaslı üst kaplamaların üst yüzeyinden gerçekleştirilen XRD analizlerine göre, TBC sisteminin genel itibarıyla tetragonal, kübik ve çok az miktarda monoklinik faz yapısında stabilitesi sağlanmış durumda olduğu görülmektedir. Kısmi

olarak stabilitesi sağlanmış olan kaplamaların ani sıcaklık değişimlerinde faz kararlılığını koruyacağı ve faz değişiminden kaynaklanan hacim artışlarının önüne geçileceği düşünülmektedir. Kısmi stabilize zirkonya malzemesinin termal genişmesinin saf zirkonyadan ve tamamen stabilize zirkonyadan daha düşük olması, tamamen stabilize ve monoklinik zirkonya fazından daha iyi bir termal şok direnci olduğu göstermektedir [7, 17].



Şekil 8. Üretilen MSZ ve CSZ TBC sistemlerine ait XRD analiz sonuçları

IV. SONUÇLAR

Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CoNiCrAlY metalik bağ, MSZ ve CSZ içerikli TBC sistemlerinin üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Geleneksel olarak kullanımda olan YSZ TBC sistemine göre alternatif stabilize olan MSZ ve CSZ malzemelerinin özelliklerinin görülebilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, kaplama sistemlerinin mikroyapısal olarak porozite, oksit ve genel olarak kaplama yüzey yapıları değerlendirilmiş mekaniksel özelliklerin incelenmesinde ise sertlik ve yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. APS tekniği kullanılarak üretilen metalik ve seramik esaslı kaplama yapılarında özellikle seramik üst kaplama yapılarının oksit ve porozite içeriğine sahip olduğu bu durumun üretim yöntemi esaslı kaynaklanan APS sistemin tipik karakteristik özelliğinin bir sonucu olarak olduğu görülmüştür. MSZ TBC sisteminin daha üniform mikroyapısal özelliğe ve buna bağlı daha az oksit ve porozite içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Her iki TBC sistemi için de gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde faz sabitleyici olarak kullanılan içerikler ve tetragonal ZrO_2 yapısı görülmüştür. Yapılan çalışmalar neticesinde her iki TBC sisteminde birbirine benzer özellikler taşıdığı belirlenmiştir. İlerleyen çalışmalarda üretilen MSZ ve CSZ TBC sistemlerinin yüksek sıcaklık izotermal oksidasyon ve termal çevrim davranışlarının incelenerek kaplama sistemlerinin servis koşulları altındaki kullanımda sergileyecekleri dayanım performanslarının belirlenmesi planlanmıştır.

TEŞEKKÜR

DeneySEL çalışmaların gerçekleştirilmesinde faydalanan makine, ekipman, teçhizat ve analizler yönüyle Bartın Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezine (BUMLAB) teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- [1] Doleker, K. M., Ozgurluk, Y., & Karaoglanli, A. C. (2018). Isothermal oxidation and thermal cyclic behaviors of YSZ and double-layered YSZ/La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs). *Surf. Coatings Technol.*, 351, 78–88.
- [2] Padture, N., Schlichting, K., Bhatia, T., Ozturk, A., Cetegen, B., Jordan, E., Gell, M., Jiang, S., Xiao, T., Strutt, P., et al. (2001). Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray. *Acta Mater.*, 49, 2251–2257.
- [3] Stiger, M. J., Yanar, N. M., Topping, M. G., Pettit, F. S., & Meier, G. H. (1999). Thermal barrier coatings for the 21st century. *Zeitschrift Fur Met.*
- [4] Keyvani, A., Bahamirian, M., & Kobayashi, A. (2017). Effect of sintering rate on the porous microstructural, mechanical and thermomechanical properties of YSZ and CSZ TBC coatings undergoing thermal cycling. *J. Alloys Compd.*, 727, 1057–1066.
- [5] Cao, X. Q., Vassen, R., & Stoeber, D. (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1–10.
- [6] Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Ahlatci, H., Ozkan, D., & Karaoglanli, A. C. (2018). The microstructural investigation of vermiculite-infiltrated electron beam physical vapor deposition thermal barrier coatings. *Open Chem.*, 16, 1106–1110.
- [7] Doleker, K. M., Ozgurluk, Y., Ozkan, D., Mesekiran, N., & Karaoglanli, A. C. (2018). Comparison of microstructures and oxidation behaviors of Ytria and magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings (TBC). *Mater. Tehnol.*, 52, 315–322.
- [8] Qi, H. Y., & Yang, X. G. (2012). Computational analysis for understanding the failure mechanism of APS-TBC. *Comput. Mater. Sci.*, 57, 38–42.
- [9] Ma, W., Gong, S., Xu, H., & Cao, X. (2006). The thermal cycling behavior of Lanthanum-Cerium Oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD. *Surf. Coatings Technol.*, 200, 5113–5118.
- [10] Vaßen, R., Traeger, F., & Stöver, D. (2004). New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1, 351–361.
- [11] Choi, S. R., Bansal, N. P., & Zhu, D. (2005). Advances in Ceramic Coatings and Ceramic-Metal Systems. In: Zhu, Dongming; Plucknett, K., Ed., *The American Ceramic Society*, Ohio, 11–19.
- [12] Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Ozkan, D., Ahlatci, H., & Karaoglanli, A. C. (2019). Cyclic hot corrosion failure behaviors of EB-PVD TBC systems in the presence of sulfate and vanadate molten salts. *Coatings*, 9, 166.
- [13] Strangman, T., Raybould, D., Jameel, A., & Baker, W. (2007). Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine air foils. *Surf. Coatings Technol.*
- [14] Eliaz, N., Shemesh, G., & Latanision, R. M. (2002). Hot corrosion in gas turbine components. *Eng. Fail. Anal.*, 9, 31–43.
- [15] Özgürlük, Y. (2016). *Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Yöntemiyle Üretilen Termal Bariyer Kaplamaların (TBC) Sıcak Korozyon Davranışlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- [16] Karaoglanlı, A. C. (2012). *Termal Bariyer Kaplamalarda Bağ Tabakasının Farklı Yöntemlerle Üretilmesi ve Özelliklere Etkisi*. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [17] Köroğlu, V. (2013). *Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları* Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Wei, Z. Y., & Cai, H. N. (2019). Stress states and crack behavior in plasma sprayed TBCs based on a novel lamellar structure model with real interface morphology. *Ceramics International*, 45(14), 16948-16962.
- [19] Cheng, B., Yang, N., Zhang, Q., Zhang, Y. M., Chen, L., Yang, G. J., & Li, C. J. (2017). Sintering induced the failure behavior of dense vertically crack and lamellar structured TBCs with equivalent thermal insulation performance. *Ceramics International*, 43(17), 15459-15465.
- [20] Wei, Z. Y., Cai, H. N., Meng, G. H., Tahir, A., & Zhang, W. W. (2020). An innovative model coupling TGO growth and crack propagation for the failure assessment of lamellar structured thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 46(2), 1532-1544.

Araştırma Makalesi - Research Article

Examination of Desalination Model Parameters on a Reverse Osmosis Desalination Simulation Model

Bir Ters Ozmoz Tuzdan Arındırma Simülasyon Modeli Üzerinde Tuzdan Arındırma Modeli Parametrelerinin İncelenmesi

Alper Burgaç^{1*}, Hakan Yavuz²

Geliş / Received: 08/04/2021

Revize / Revised: 27/09/2021

Kabul / Accepted: 29/09/2021

ABSTRACT

The clean water and energy are both the most important needs of mankind. The increasing population and the necessity to meet the need for freshwater requirements make the desalination process a popular topic. The reverse osmosis is one of the most popular technique for desalination. The main advantages of the reverse osmosis over other desalination techniques are the lower energy consumption and the robustness to the salinity of feedwater. The ambient conditions are the key parameters affecting the efficiency of desalination process. On the other hand, the design parameters of a reverse osmosis desalination plant also play an important role in the process. In this paper, both ambient conditions and the design parameters are investigated. The contributions of the study are to determine variation the specific power consumption and related total power requirement of single stage reverse osmosis desalination plant model with the ambient conditions and design parameters. The effects of design parameters and ambient conditions for power requirements are given in the results section. The simulation studies are performed at constant production rate in order to see the effects of each parameter to product properties. The increase in seawater temperature for constant seawater salinity decreases the power consumption while increasing the salinity of final product. The results indicated that design parameters should be optimized according to the size of the designed system and salinity of feedwater. Also, a case study is performed for a point at Marmara Region, Turkey.

Keywords- *Reverse Osmosis, Desalination, Modelling*

ÖZ

Temiz su ve enerji insanlığın en önemli ihtiyaçlarındandır. Artan nüfus ve tatlı su ihtiyacının karşılanması ihtiyacı, tuzdan arındırma işlemini popüler bir konu haline getirmektedir. Ters ozmoz, tuzdan arındırma için en popüler tekniklerden biridir. Ters ozmozun diğer tuzdan arındırma tekniklerine göre temel avantajları, daha düşük enerji tüketimi ve besleme suyunun tuzluluğuna karşı gürbüzlüğüdür. Ortam koşulları, tuzdan arındırma işleminin verimliliğini etkileyen temel parametrelerdendir. Öte yandan, bir ters ozmoz prensibi ile tuzdan arındırma yapacak olan tesisinin tasarım parametreleri de bu süreçte önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada hem ortam koşulları hem de tasarım parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Çalışmanın katkıları, tek aşamalı ters ozmoz prensibi ile tuzdan arındırma yapan tesis modelinin özgül güç tüketimi ve ilgili toplam güç gereksiniminin ortam koşulları ve tasarım parametreleri ile değişimini belirlemektir. Güç gereksinimleri için tasarım parametrelerinin ve ortam koşullarının etkileri sonuç kısmında verilmiştir. Her parametrenin ürün özelliklerine etkisini görebilmek için

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: alperburgac@cu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0238-164X>)

Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, Çukurova University, Adana

²İletişim: hyavuz@cu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6166-0921>)

Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, Çukurova University, Adana

simülasyon çalışmaları sabit üretim hızında gerçekleştirilir. Sabit besleme suyu tuzluluğu için deniz suyu sıcaklığındaki artış, nihai ürünün tuzluluğunu artırırken güç tüketimini azaltır. Sonuçlar, tasarım parametrelerinin tasarlanacak sistemin boyutuna ve besleme suyunun tuzluluğuna göre optimize edilmesi gerektiğini göstermiştir. Ayrıca, Türkiye'de Marmara Bölgesi'ndeki bir nokta için bir örnek durum çalışması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Ters Ozmoz, Tuzdan Arındırma, Modelleme

I. INTRODUCTION

The clean water and energy are among the most basic vital needs of human beings. The need for water is also increasing rapidly due to the increase in the world population and the increase in water demand in the industrial sector. The rate of increase in fresh water is expected to reach 50% by 2030 [1].

Mainly, the fresh water is supplied from lakes, rivers and also from underground water resources. It is known that only 0.8% of world's water reserve can be directly used as fresh water [2]. However, the increasing demand for fresh water leads researchers to find new freshwater resources. There are many traditional methods that have been applied so far to obtain clean water. The water reuse system [3], freshwater collector system, such as fog harvesting [4] and saltwater desalination system [5,6] are main freshwater production methods. The main freshwater production process from brackish water or seawater is named as desalination process. The desalination process can be defined as the removal of the salt and other impurities from seawater or brackish water. The freshwater production with desalination process is a growing field with the improvements of technological developments. The desalination process has many advantages, such as small footprint, modular design structure, allowing to use of the advanced control techniques and its ability of integration to renewable energy-based systems. In literature, there are some well-known desalination techniques. These techniques are classified into two main groups, namely as phase-change and thermal processes [7]. Amongst them, electrodialysis (ED), nano-filtration, multi-effect distillation (MED), multi-stage flash (MSF) techniques, and reverse osmosis (RO) are the most commonly used ones [8]. The contribution of the techniques to global freshwater production is given in Figure 1. The need for over energy demand and maintenance costs makes the reverse osmosis process much more attractive compared to other desalination methods [9]. It is mentioned [7] that both reverse osmosis and electrodialysis are used for brackish water; however, only reverse osmosis desalination can be used in salty seawater desalination.

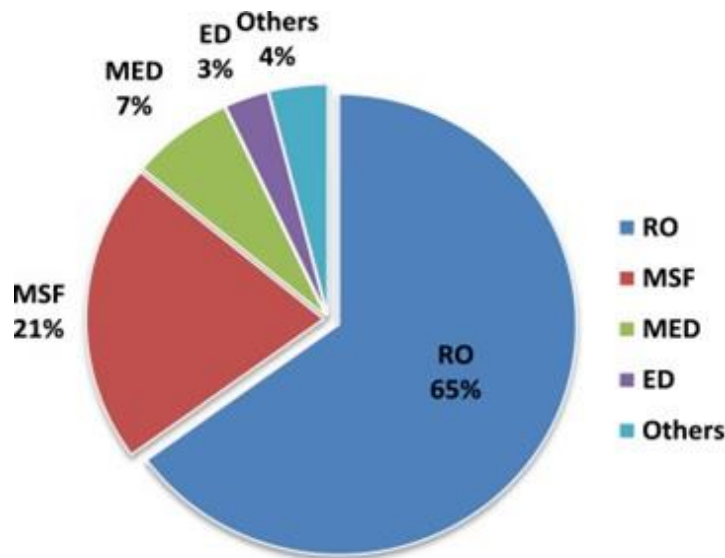


Figure 1. Contribution of desalination techniques [1]

There are some advantages of using reverse osmosis technique as desalination method. First of all, reverse osmosis technique has a wider production range from 1 m³/day to 500000 m³/day. Also, in reverse osmosis technique the salinity range of inlet water is relatively high. Besides, this technique can handle both brackish water and seawater as feed water source. In addition, the maintenance of the reverse osmosis plants is to be performed

on a continuous basis [1]. Also, it is reported [10] that based on the installed capacity of plants; the reverse osmosis technique has mostly dominated the market of desalination process.

The electrical energy required for the operation of the facility constitutes a large part of the clean water production cost. This cost can be reduced by using renewable energy sources [1]. The use of alternative energy sources in water desalination, especially for reverse osmosis technique, is also an essential topic with many advantages. The solar, wind, wave, and geothermal energy sources are good alternative energy resources as they are eternal, abundant, and environmentally friendly [11-13].

The reverse osmosis process also become a standard technology in many fields, such as the wine industry, medical application, semiconductor manufacturing, drinking, and cooking [14]. Also, the reverse osmosis desalination system is investigated for daily water production needs [2]. The optimization of the design parameter of the reverse osmosis can lower the energy requirement [15]. It is reported that energy requirements can be optimized for desalination process with the use of renewable energy-based desalination systems as hybrid systems [8].

In this study, a single stage desalination plant is modelled by using MATLAB/SIMULINK™ [16]. The desalination plant is operated using reverse osmosis technique. The relationship between salinity ratio of the feed water and the amount of energy required is previously represented [17]. In this study, other ambient parameters are investigated. This study examines the effects of the RO desalination parameters. The study is carried out in two cases. In the first case, the ambient parameters are kept same at the fixed values and the effects of design parameters are investigated. In the second case, the effect of sea water salinity and sea water temperature properties are investigated. Also, by using the investigation performed in these two cases, a local case study is performed. In following sections, the approach used in the development of the simulation model is explained in material and methods section, and the simulation results are presented. The aim of this study is examining the behaviour of the RO desalination plant for different ambient and design parameters. The results found in this study have been provided to lead the future studies to be done with modelling.

II. MATERIALS AND METHODS

The reverse osmosis process is based on using a high-pressure pump in order to pressurize the salt side of the process and force water through the reverse osmosis membrane. Almost all of the salt is left behind the membrane. However, pre-treatment should be performed before the water is fed to system in order to protect the membranes. The driving force of the reverse osmosis process is the pressure applied to saline water [17]. The simplified scheme of the RO desalination process is shown in Figure 2.

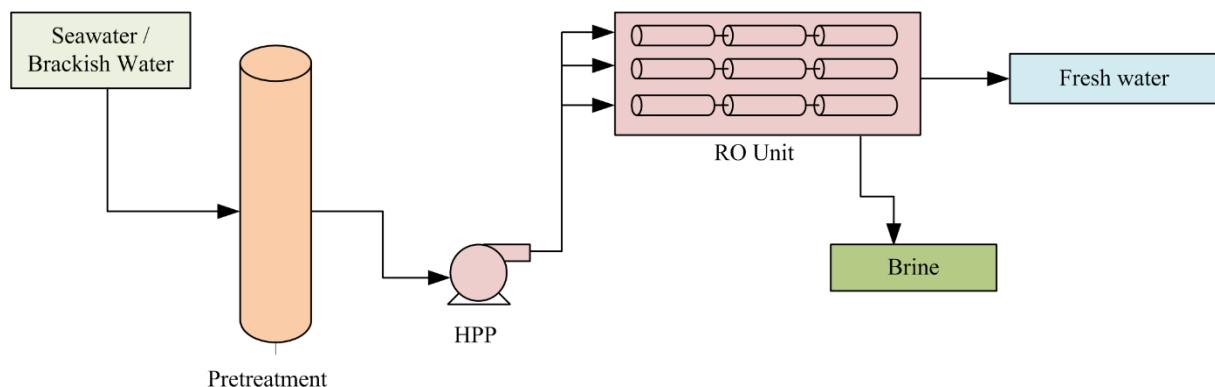


Figure 2. Simplified scheme of RO desalination process

The block diagram of the single stage reverse osmosis model is given in Figure 3. The system is modelled by using MATLAB/SIMULINK™. The ambient temperature, seawater temperature, seawater salinity, membrane properties, feed flow rate, and the design parameters are fed to the Single Stage Reverse Osmosis (SSRO) plant as input. The block processes the input data and based on the mathematical model power consumption, permeate flow rate, the required feed pressure, the product salinity, the rejected brine mass flow rate, and the high-pressure pump are calculated.

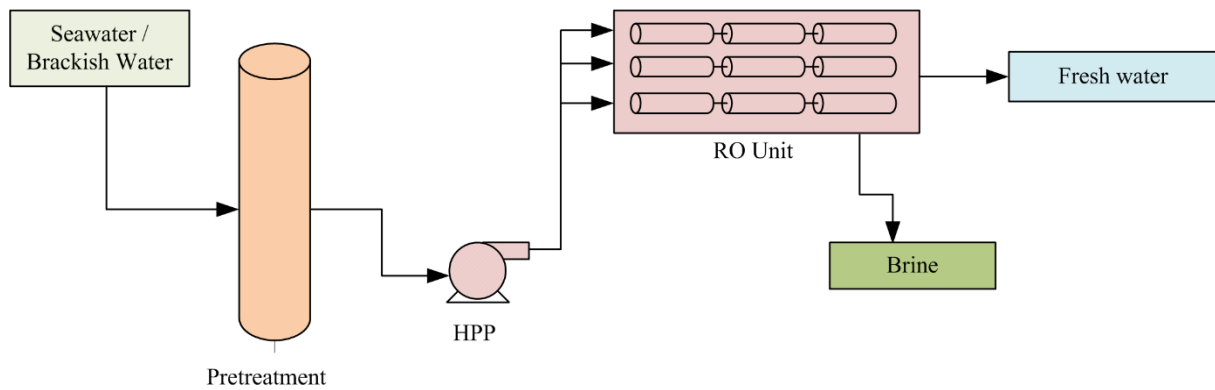


Figure 3. Block diagram of single stage reverse osmosis desalination plant

The mathematical model for the proposed single stage reverse osmosis unit is developed using the process model presented as [17]:

The permeate mass flow rate (M_f) based on recovery ratio (RR) and distillate mass flow rate (M_d) is

$$M_f = M_d / RR \quad (1)$$

The distillate product salt concentration X_d :

$$X_d = X_f (1 - SR) \quad (2)$$

where X_f is the feed flow rate salt concentration, and SR is the salt rejection percentage, and the rejected brine is found from:

$$M_b = M_f - M_d \quad (3)$$

the rejected salt concentration X_b (ppm) is estimated by:

$$X_b = ((M_f X_f) - (M_d X_d)) / M_b \quad (4)$$

the average salt concentration X_{av} (ppm) is estimated as

$$X_{av} = ((M_f X_f) + (M_b X_b)) / (M_f + M_b) \quad (5)$$

the temperature correction factor TCF is found by the relation below, where t_{sea} is the sea temperature

$$TCF = \exp(2700((1/(273 + t_{sea})) - (1/298))) \quad (6)$$

the membrane water permeability k_w :

$$k_w = \frac{(6.84(10^{-8}))((18.6865 - (0.177X_b)))}{(t_{sea} + 273)} \quad (7)$$

the salt permeability k_s is

$$k_s = (FF)(TCF)(4.72(10^{-7}))(0.06201 - (5.31(10^{-5})(t_{sea} + 273))) \quad (8)$$

where FF is membrane fouling factor. The required power (HP) for operation is:

$$HP = (1000M_f \Delta P) / (3600\rho_f \eta_p) \quad (9)$$

where ΔP is the net osmotic pressure across the membrane, ρ_f is the feed flow rate density and η_p is the driving pump efficiency. The specific power consumption (SPC) is calculated as

$$SPC = HP / M_d \quad (10)$$

In this study, the simulation studies are performed based on the model for a SSRO plant which has 1000m³/day product rate. Both the effects of seawater parameters, and the design parameters are investigated in different stages. Also, a case study is performed. The local data is taken from Turkish State Meteorological Service and fed to modelled system. All the simulation results are provided in the next section.

III.RESULTS AND DISCUSSION

Energy consumption is a key factor affecting the cost of freshwater production which depends on both ambient conditions and design parameters. Also, final product properties play an important role in order to examine the quality of RO desalination. The effects of the ambient parameters on RO process are previously known task. However, the production rate also varies with the variation of these parameters [18]. In this study, for both two cases, the production rate is kept constant in order to clearly examine the effects of each parameter. In this part of the study, the simulations are performed for two different cases. In Table 1 the reverse osmosis desalination process parameters for proposed model are listed.

Table 1. Design parameters of single stage reverse osmosis desalination plant

| Input Parameters | Output Parameters |
|--------------------------------------------------|-------------------------|
| Ambient Temperature | |
| Sea Temperature | Total Power Consumption |
| Seawater Salinity | |
| Plant Productivity | Product Salinity |
| Number of pressure vessels / elements of vessels | |

In first case, the design parameters of the plant are investigated. As the input parameter, the average seawater salinity is defined as 37000 ppm. The average ambient and seawater temperature is set to 25°C. The system has recovery ratio of 30% and the fouling factor of 0.85. The seawater membrane FTSW30HR-380 is used in the SSRO plant model. They are all kept constant. The effects of number of pressure vessels and the element number for each pressure vessels on power consumption and salinity are investigated. The results for a SSRO plant which is capable of production rate of 1000 m³/day for different design parameters are given in Table 2. The effects of number of vessels and the elements for each vessel are also presented. It is seen that the power consumption decreases with using increasing number of vessels and increasing elements of number for each vessel. However, the product salinity increases with higher number of vessels. While designing the system, the optimization should be performed. The size of the plant, the unit cost of production, feedwater salinity are such parameters to be considered. It has been stated that the increased vessel number is used in large systems because it is more cost effective [19].

Table 2. The results for Case 1

| Size (m ³ /day) | Number of vessels | Number of elements | SPC (kWh/m ³) | Power Consumption (kW) | Product Salinity (ppm) |
|----------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| 1000 | 6 | 30 | 4.667 | 194.5 | 426.5 |
| | 7 | | 4.504 | 187.7 | 496.7 |
| | 8 | | 4.381 | 182.5 | 566.5 |
| | 6 | 35 | 4.504 | 187.7 | 496.7 |
| | 7 | | 4.363 | 181.8 | 578.2 |
| | 8 | | 4.255 | 177.3 | 659.3 |
| | 6 | 42 | 4.339 | 180.8 | 594.4 |
| | 7 | | 4.199 | 175.0 | 709.4 |
| | 8 | | 4.108 | 171.2 | 808.5 |

The simulation results for different seawater temperature and seawater salinity values are listed in Table 3. It is shown from the results that the power consumption is increased with the increasing salinity of the feed water for same seawater temperature. Also, the increment in seawater temperature for constant seawater salinity decreases the power consumption. The reason for this decrease in energy requirement is that the increase in the

feedwater temperature decreases the net driving pressure due to the increase in osmotic pressure [20]. However, the salinity of the produced desalinated water increases with the increasing seawater temperature.

Table 3. The results for Case2

| Size (m ³ /day) | Seawater Temperature (°C) | Seawater Salinity (ppm) | SPC (kWh/m ³) | Power Consumption (kW) | Product Salinity (ppm) |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| 1000 | 15 | 30000 | 3.620 | 150.8 | 429.9 |
| | | 35000 | 4.179 | 174.1 | 501.5 |
| | | 40000 | 4.761 | 198.4 | 573.1 |
| | 20 | 30000 | 3.524 | 146.8 | 498.6 |
| | | 35000 | 4.072 | 169.7 | 581.7 |
| | | 40000 | 4.638 | 193.2 | 664.8 |
| | 25 | 30000 | 3.443 | 143.5 | 575.2 |
| | | 35000 | 3.980 | 165.8 | 671.0 |
| | | 40000 | 4.534 | 188.9 | 766.9 |

The results for Case 1 and Case2 show the effect of both ambient parameters and design parameters to power consumption and produced water salinity. The results revealed in Case 1 and Case 2 both match the experimental results from previous studies [22,23].

Table 4. The temperature values for a location at Marmara Region.

| # | Jan | Feb | Mar | Apr | May | June | July | Aug | Sept | Oct | Nov | Dec |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| t _{air} (°C) | 6.9 | 7.9 | 10 | 13.7 | 18.7 | 23.4 | 25.8 | 26 | 22.5 | 17.4 | 13.4 | 9.2 |
| t _{sea} (°C) | 10.5 | 10.1 | 10.8 | 13.8 | 19.2 | 23.4 | 25.1 | 26 | 24.6 | 20.5 | 17.4 | 14.2 |

Also, a case study is performed for a location at Marmara Region. In case of a drinking water shortage in this region in the coming years, a study was conducted using a simulation model. The annual average data of air temperature and sea water temperature data obtained from Turkish State Meteorological Service were obtained. The variations of the air temperature (t_{air}) and the seawater temperature (t_{sea}) by months are presented in Table 4.

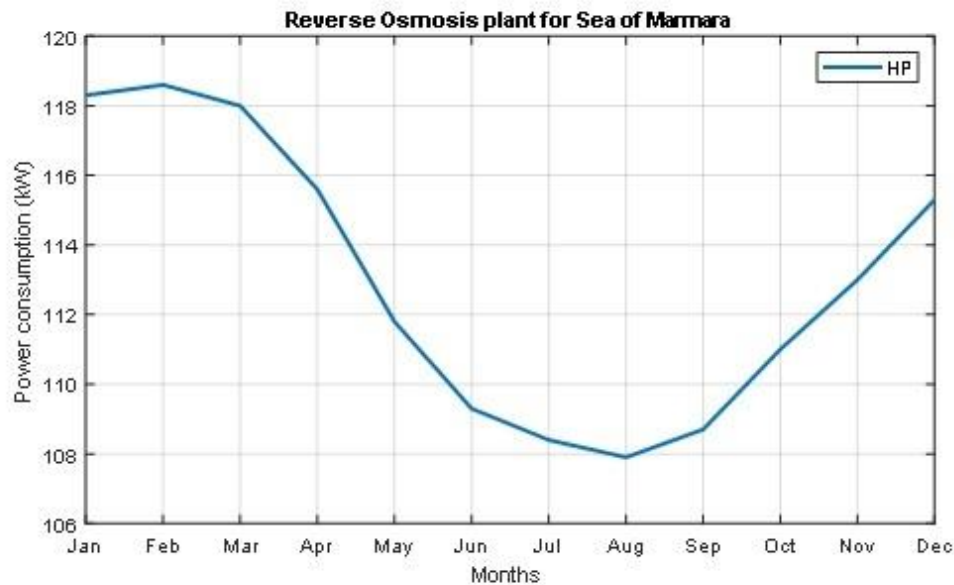


Figure 4. Power consumption of RO desalination plant

The average seawater salinity of Sea of Marmara is taken 22000 ppm in average. The design parameters are kept constant in order to see the ambient effects on the production and the power consumption. The productivity rate is fixed at 1000m³/day. It can be clearly seen from the Figure 4 that the power consumption decreases while the ambient temperatures increase.

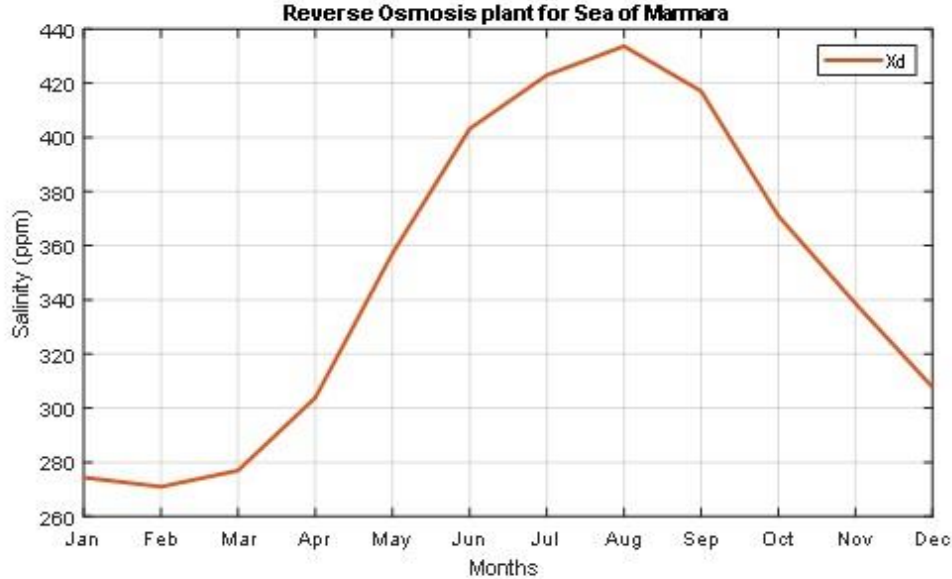


Figure 5. Salinity of product over year

The design parameters are kept constant in order to observe the effects of the ambient conditions on salinity as well as power consumption. The salinity variation of the final product is given in the Figure 5. The salinity of the purified water increases while the temperature of ambient and the seawater increases.

IV. CONCLUSION

In this study, a desalination plant based on SSRO principle is modelled. The effect of basic design parameters and the ambient conditions are investigated. The relationship between salinity ratio of the feed water and the amount of energy required is previously represented [17]. In this study, other ambient parameters are investigated. It is shown from the results that the different conditions and design parameters effects the power consumption and the produced water salinity directly. The power consumption observed decreases with the increasing vessel number. However, the product salinity increases with increasing number of vessel and element numbers. As a conclusion of this case, the higher the number of vessel and element will be, the bigger size of reverse osmosis plants. For the other case, it is shown that the quality of permeate is highly dependent on the seawater salinity and the temperature. This result complies with the studies presented by [20,21]. In addition, as it can be seen from the results, it is important to perform the optimization to desalination plants in order to produce high quality of permeate in areas with water shortage.

The parameter optimization studies and control applications for reverse osmosis plants should be far more beneficial for a reverse osmosis desalination plant. Also, as a future work, renewable energy-based desalination system, such as wind, solar or wave combined systems, can be more feasible not only for decreasing the energy requirement for desalination but also for fresh water production at off-grid locations.

REFERENCES

- [1] Mito, M., Ma, X., Albuflasa, H., & Davies, P. A. (2019). Reverse osmosis (RO) membrane desalination driven by wind and solar photovoltaic (PV) energy: State of the art and challenges for large-scale implementation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 669-685.

- [2] Mansour, T. M., Ismail, T. M., Ramzy, K., & El-Salam, M. A. (2020). Energy recovery system in small reverse osmosis desalination plant: Experimental and theoretical investigations. *Alexandria Engineering Journal*, 59(5), 3741-3753.
- [3] Dixon, A., Butler, D., & Fewkes, A. (1999). Water saving potential of domestic water reuse systems using greywater and rainwater in combination. *Water Science and Technology*, 39(5), 25-32.
- [4] Batisha, A. F. (2015). Feasibility and sustainability of fog harvesting. *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 6, 1-10.
- [5] Lin, S., Zhao, H., Zhu, L., He, T., Chen, S., Gao, C., & Zhang, L. (2021). Seawater desalination technology and engineering in China: A review. *Desalination*, 498, 114728.
- [6] Greenlee, F. L., Lawler, F. D., Freeman, B. D., Marrot, B., & Moulin, P. (2009). Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43(9), 2317-2348.
- [7] Kalogirou, S. A. (2005). Seawater desalination using renewable energy sources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(3), 242-281.
- [8] Clemente, D., Rosa-Santos, P., & Taveira-Pinto, F. (2021). On the potential synergies and applications of wave energy converters: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110162.
- [9] Nassrullah, H., Anisa, S. F., Hashaikheh, R., & Hilal, N. (2020). Energy for desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, 491, 114569.
- [10] Amy, G., Ghaffour, N., Li, Z., Francis, L., Linares, R. V., Missimer, T., & Lattemann, S. (2017). Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects. *Desalination*, 401, 16-21.
- [11] Borge-Diez, D., García-Moya, F. J., Cabrera-Santana, P., & Rosales-Asensio, E. (2020). Feasibility analysis of wind and solar powered desalination plants: An application to islands. *Science of The Total Environment*, 764, 142878.
- [12] Charrouf, O., Betka, A., Abdeddaim, S., & Ghamri, A. (2020). Artificial Neural Network power manager for hybrid PV-wind desalination system. *Mathematics and Computers in Simulation*, 167, 443-460.
- [13] Leijon, J., Salar, D., Engström, J., Leijon, M., & Boström, C. (2020). Variable renewable energy sources for powering reverse osmosis desalination, with a case study of wave powered desalination for Kilifi, Kenya. *Desalination*, 494, 114669.
- [14] Gambier, A., & Badreddin, E. (2009). Control of Small Reverse Osmosis Desalination Plants with Feed Water Bypass. *18th IEEE International Conference on Control Applications*. 13-14 July, Saint Petersburg, 800-805.
- [15] Oh, H. J., Hwang, T. M., & Lee, S. (2009). A simplified simulation model of RO systems for seawater desalination. *Desalination*, 238, 128-139.
- [16] MATLAB version 9a. (2009). Massachusetts: The MathWorks Inc 3 Apple Hill Drive.
- [17] Nafey, A. S., & Sharaf, M. A. (2010). Combined solar organic Rankine cycle with reverse osmosis desalination process: Energy, exergy, and cost evaluations. *Renewable Energy*, 35, 2571-2590.
- [18] Sassi, K. M., & Mujtaba, I. M. (2012). Effective design of reverse osmosis-based desalination process considering wide range of salinity and seawater temperature. *Desalination*, 306, 8-16.
- [19] Altaee, A. (2013). Theoretical study on feed water designs to reverse osmosis pressure vessel. *Desalination*, 326, 1-9.
- [20] Koutsou, C. P., Kritikos, E., Karabelas, A. J., & Kostoglou, M. (2020). Analysis of temperature effects on the specific energy consumption in reverse osmosis desalination processes. *Desalination*, 476, 114213.
- [21] Akgul, D., Çakmakçı, M., Kayaalp, N., & Koyuncu, I. (2008). Cost analysis of seawater desalination with reverse osmosis in Turkey. *Desalination*, 220(1-3), 123-131.
- [22] Elsayed, M., Refaey, H. A., Abdellatif, O. E., Sakr, R. Y., & Afify, R. I., (2018). Experimental investigation on the performance of a small reverse osmosis unit. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40, 218.
- [23] Sarai Atab, M., Smallbone, A. J., & Roskilly, A. P., (2016). An operational and economic study of a reverse osmosis desalination system for potable water and land irrigation. *Desalination*, 397, 174-184.

Araştırma Makalesi - Research Article

V2G Şarj İstasyonlarının Optimum Konum ve Kapasitelerinin Gri Kurt Optimizasyon Algoritması ile Belirlenmesi

Determination of Optimum Position and Capacity of V2G Charging Stations with Grey Wolf Optimization Algorithm

Ömer Sarıdağ^{1*}, Ahmet Doğan²

Geliş / Received: 15/04/2021

Revize / Revised: 25/06/2021

Kabul / Accepted: 11/07/2021

ÖZ

Dünyada nüfusun artması ile birlikte enerji ihtiyacında gerçekleşen büyük artış fosil kaynakların hızlı bir şekilde tükenmesine neden olmaktadır. Fosil yakıtlara olan bağımlılıktan kurtulmak ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için ülkeler düşük karbon stratejisi uygulamaktadır. Gelişmiş ülkelerin elektrikli araçlar (EV) teknolojisine yaptığı yatırımlar göz önüne alındığında artan EV şarj gücünün elektrik şebekesine olumsuz şekilde yansıtacağı öngörülmektedir. Bunun yanında, EV şarj gücünü avantaja çevirmek adına EV bataryalarında depolanan enerjinin şebekeye aktarılabilmesi, araçtan şebekeye (Vehicle to Grid-V2G) kavramı önem kazanmaktadır. Puant zamanlarda, V2G şarj istasyonları şebekede dağıtık üretim kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. V2G şarj istasyonlarının şebekeye katkısının optimum şekilde olabilmesi için konumu ve kapasitesi önemlidir. Bu çalışmada, V2G şarj istasyonlarının puant zamanlarda şebekeye enerji aktarımı yapması amacıyla en uygun konum ve kapasitede yerleşimi sağlanmaktadır. Hat kayıplarının minimize edilmesi, hedef fonksiyon olarak tanımlanmıştır. V2G şarj istasyonlarının optimum yerleşimi için Gri Kurt Optimizasyon Algoritması (GWO) kullanılmış ve sonuçlar Sinüs Kosinüs Algoritması (SCA) ve Şempanze Optimizasyon Algoritması (COA) ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Algoritmalar 34-baralı ve 85-baralı test sistemleri için çalıştırılmıştır. Her iki test sisteminde de en başarılı sonuçları veren algoritma GWO olmuştur.

Anahtar Kelimeler- Elektrikli Araç, Araçtan Şebekeye Sistemler, Sezgisel Algoritmalar, Gri Kurt Optimizasyon Algoritması

ABSTRACT

The large increase in energy requirement with the increase in population in the world leads to a rapid depletion of fossil resources. To get rid of dependence on fossil fuels and to reduce greenhouse gas emissions, countries are implementing a low-carbon strategy. It is expected that increased electric vehicles (EV) charging power will negatively affect the electricity when investments of developed countries in EV technology are considered. In addition, the concept of Vehicle to Grid (V2G), in which the stored energy in EV batteries can be transferred to the grid in order to turn EV charging power to an advantage, comes into prominence. V2G charging stations can be utilized as a distributed generation source in the network. The location and the capacity of V2G charging are important for optimum contribution to the grid. In this study, the placement of V2G charging stations in the optimal location and capacity is provided to transfer energy to the network at peak times. Minimizing of line losses is

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: omersrdg@icloud.com (<https://orcid.org/0000-0003-2255-1180>)

Fen Bilimleri Enstitüsü, Nuh Naci Yazgan Üniversitesi, Kocasinan, Kayseri

²İletişim: adogan@nny.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9552-1997>)

Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Nuh Naci Yazgan Üniversitesi, Kocasinan, Kayseri

defined as the objective function. The Grey Wolf Optimization Algorithm (GWO) is used for optimal placement of V2G charging stations. The results were presented in comparison with the Sin Cos Algorithm (SCA) and the Chimpanzee Optimization Algorithm (COA). The algorithms were run for 34-bus and 85-bus test systems. GWO algorithm has achieved the best result for both test systems.

Keywords- *Electric Vehicle, Vehicle to Grid, Heuristic Algorithms, Grey Wolf Optimization Algorithm*

I. GİRİŞ

Günümüzde kullanımda olan taşıtların büyük bir kısmı fosil yakıtlı taşıtlardır. Özellikle ulaşım sektöründe fosil yakıtların geniş kullanımıyla artan sera gazı emisyonları, geleneksel enerji kaynaklarının giderek tükenmesi, son yıllarda lityum iyon bataryalarının ve hızlı şarj teknolojisinin sürekli gelişmesi ve ucuzlaması, elektrikli araç (EV)'lere yönelimin artmasını sağlamıştır. Bu doğrultuda birçok ülke, EV'lerin yollardaki sayısını artırmak adına teşvik politikaları uygulamaktadır. Uluslararası enerji ajansının EV araştırma raporunda, yollardaki toplam EV sayısının 2030'a kadar 8 milyon araçtan 245 milyon araca ulaşması öngörülmüştür [1]. Ulaşım sektöründe fosil yakıtlı taşıtlar yerine EV'lerin yaygın kullanımı ile yakıt maliyetlerini ve gaz emisyon oranlarını mümkün olduğu kadar aşağı seviyelere indirmek hedeflenmektedir. EV'ler yalnızca temiz enerji kullanımını artırmak ve gaz emisyonunu azaltmakla kalmaz, rüzgâr üretimi gibi değişken yenilenebilir enerjilerle koordinasyon sağlayarak ilgili güç sisteminin güvenliğini ve ekonomisini geliştirebilmektedir. Bunun yanında, yine şebeke için bir depolama aracı olarak değerlendirilebilir ve araçtan şebekeye (V2G) şarj istasyonları puant yük zamanlarında şebekenin desteklemesi için de kullanılabilir. Puant yük, talebinin en yüksek olduğu saatlerdeki tüketilen elektrik güç miktarını ifade etmekte olup, bu zaman diliminde V2G ile EV güçleri şebekedeki talebi karşılamak amacıyla kullanılmaktadır.

Uluslararası enerji ajansının raporuna göre, EV şarj istasyonlarının sayısı 2019 yılı sonunda bir önceki yıla göre %60 artarak tüm dünyada yaklaşık 7.3 milyona ulaşmıştır [1]. EV sayıları arttıkça, bu araçların yeniden şarj edilmesi için gerekli altyapının bir unsuru olan halka açık şarj istasyonlarının sayısının da artırılmasına ihtiyaç vardır. EV şarj istasyonları, otopark alanları, dinlenme tesisleri, alışveriş merkezleri ve mevcut dolmuş istasyonlarında bulunabilmektedir [2]. Şarj istasyonunun ve EV'lerin teknik özelliklerine bağlı olarak, EV'lerin şarj olma süresi on dakika ile birkaç saat arasında değişebilmektedir. EV'lerin şarj yükü, dağıtım sistemleri üzerindeki baskıyı artırarak şebekenin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Özellikle yüksek güç çeken hızlı şarj istasyonlarının şebekeye etkisi çok daha fazladır. EV şarj istasyonlarının mevcut güç sistemine uygun olmayan konum ve kapasitede yerleştirilmesi, şebeke kayıplarında önemli artışlara neden olurken aynı zamanda bara gerilim profilinde bozulmalara neden olabilmektedir. Bir güç sisteminde bara, jeneratörler, yükler ve besleyiciler gibi güç sisteminin çeşitli bileşenlerinin bağlandığı hat olarak tanımlanır. Bunun yanında, V2G kavramı, güç sisteminin çalışmasını iyileştirmek için EV'lerin depolama özelliklerinden faydalanılan akıllı şebeke teknolojilerinden biridir. V2G kavramı, elektrik şebekesine birçok açıdan destek sağlama potansiyeline sahip olan EV ile elektrik şebekesi arasında enerji alışverişine izin vermektedir. S. G. Wirasingha vd. araçların günün büyük bir bölümünde park halinde bulunduğunu ve araçların en az %90'ı teorik olarak V2G için kullanılabilir durumda olduğunu ifade etmiştir [3]. Bir EV bataryası şebeke ölçeğinde oldukça küçük bir enerji depolama kapasitesine sahiptir ancak birçok EV batarya kapasitesi bir araya geldiğinde ise önemli bir enerji depolama kapasitesi ve güç değerine sahip olmaktadır. K. C. Nyks vd.'e göre elektrik şebeke hizmetlerinin sağlanabilmesi adına gün içerisinde park halindeki taşıtların şebekeye bağlı olması için EV sahipleri teşvik edilmelidir [4].

Literatürde EV şarj istasyonlarının kapasite ve konumunun belirlenmesi ile alakalı çeşitli çalışmalar yer almaktadır. M. Nurmhammed ve T. Karadağ çalışmalarında, şarj istasyonlarının yüksek güç talebinin elektrik şebekesinde ani yük artışına neden olacağı, dolayısıyla trafo ömürlerinin kısalması ve trafo kapasitelerinin yükseltilmesi ihtiyacı gibi önemli miktarda maliyet oluşturma potansiyeline sahip olacağını öngörmektedir [5]. Yazarlar, kurulacak olan şarj istasyonlarının en uygun noktalarla yerleştirilmesinin oluşabilecek ekstra maliyetleri azaltmaya yardımcı olacağını ve V2G şarj istasyonlarının konumlarının optimize edilerek EV'lerin enerji şebekesine etkilerinin minimize edilebileceğini, trafoların aşırı yüklenmesi engellenebileceğini ve enerji şebekesine yapılacak yatırım maliyetleri azaltılabileceğini vurgulamıştır. M. H. Amini vd. EV'lerin şarj davranışının olasılıksal bir modelini elde etmiş, devamında ise EV park alanlarının güvenlik kısıtlamalı olarak optimum yerleşimi önermiştir [6]. A. El-Zonkoly ve L.S. Coelho EV park alanlarının konumu ve büyüklüğünü enerji maliyetlerini en aza indirmek amacıyla optimize etmiştir [7]. P. Sadeghi-Barzani vd. çalışmalarında, hızlı şarj istasyonlarının optimum konumlandırılması ve boyutlandırılması için doğrusal olmayan optimizasyon yaklaşımını kullanmıştır [8]. S. R. Gampa vd. elektrikli araç istasyonlarının kapasitelerini ve konumlarının

optimum olması için Grasshopper Optimizasyon algoritmasını kullanılırken, gerilim profili gelişimi için diğer çalışmalardan farklı olarak şönt kapasitörler de kullanmıştır [9]. A. Awasthi vd. hedef fonksiyonu, şarj istasyonu kurulumu için arazi maliyeti, istasyon ekipmanı, işletme ve bakım maliyetlerini minimize etmeyi amaçlamıştır [10]. İstasyon için kullanılacak ekipman maliyeti, çıkış sayısı ve gücüne bağlı olarak değişmiştir. Yazarlar, maliyetin optimize edilmesi için hibrit bir optimizasyon yöntemi önermiştir. C. Su vd. bir dağıtım sisteminde EV'leri şarj istasyonlarına optimum biçimde yerleştirmek için bir algoritma sunmuştur [2]. Çalışmada, günlük zamanla değişen yükler, başlangıç zamanı, süresi ve güç dahil olmak üzere rastgele EV şarj modelleri ile birlikte göz önünde bulundurulmuştur. Problem, sistem kayıplarının kapasite ve sistem işletme kısıtlarına bağlı olarak en aza indirildiği diferansiyel olmayan kombinyonel bir optimizasyon problemi olarak formüle edilmiştir. Dikkate alınan yerleştirme alternatifleri yavaş şarj cihazları için düşünülmüştür. S. Faddel vd. ticari bir EV park alanının optimum boyutlandırılması için iki tabakalı çok amaçlı optimizasyon uygulamıştır [11]. Problemin tanımlanmasında, farklı özelliklere (batarya kapasiteleri ve maksimum şarj oranları) ve müşteri tercihlerine (hareket sürelerine) sahip birden fazla EV göz önünde bulundurulmuştur. Hem kâr maksimizasyonu sağlayan ekonomik yönler hem de dağıtım sistemindeki kayıpları ve gerilim saptmalarını en aza indirmeye çalışan teknik yönler dikkate alınmıştır. Ayrıca, farklı amaçların gerçekleştirilmesi için hassasiyet analizi de gerçekleştirilmiştir. Y. Zheng vd. Genetik Algoritma ve Parçacık Sürü Optimizasyonu'dan oluşan hibrit bir algoritma sunmuştur [12]. Çalışmada, EV şarj istasyonlarının yatırım maliyeti ile birlikte şebekenin güvenliğinin göz önünde bulundurulduğu bir hedef fonksiyon tanımlanmıştır. J. A. Domínguez-Navarro vd. hızlı şarj istasyonlarının, kârlılığı arttırmak ve şebekeden talep edilen yüksek enerjiyi azaltmak için yenilenebilir üretim kaynakları ve depolama sistemi ile koordinasyonunu incelemiştir [13].

S. Habib vd. V2G uygulama kabiliyetine sahip bir EV için, aktif güç regülasyonu, reaktif güç desteği, yük dengeleme, harmonik filtreleme vb. gibi çeşitli özellikler sunmuştur [14]. Şebeke frekansı dışındaki sinüzoidal dalgalar harmonikler olarak tanımlanır ve ciddi enerji kalitesi problemlerine neden olacağından filtrelenmesi gerekir. Çalışmada, EV'lerin entegrasyon seviyelerine ve şarj profillerine göre etkileri detaylı olarak tartışılmış ve bir dağıtım ağında koordine edilmiş/koordine edilmemiş şarj, gecikmeli şarj, yoğun olmayan ücretlendirme ve akıllı planlama hakkında kapsamlı bir analiz de sunulmuştur. Aynı zamanda, bir V2G teknolojisinin ekonomik faydalarının büyük ölçüde EV şarj gücü birleştirme stratejilerine bağlı olduğunu gösterilmektedir. A. Dogan vd. V2G'deki şarj/deşarj koordinasyonunu optimize etmek için popüler sezgisel algoritmalar kullanmıştır [15]. Optimizasyon algoritmaları, şebeke ve EV kısıtlarını dikkate alarak koordinasyon maliyetini en aza indirmek için her bir EV'nin şarj/deşarj durumunu belirlemiştir. A. Dogan ve M. Alci, V2G uygulamalarında batarya aşınmasını da göz önünde bulundurarak şarj/deşarj optimizasyonu gerçekleştirmiştir [16]. J. Prasomthong vd. bir dağıtım sisteminde V2G şarj istasyonunu zamanla değişen katsayılı PSO kullanarak en uygun şekilde yerleştirilmesini önermektedir [17]. Çalışmada puant değerleri dikkate alınmıştır. A. Aljanad vd. hat yüklenmesini, gerilim saptmasını ve güç kaybını en aza indirmek için, V2G teknolojisi ile çok amaçlı bir hedef fonksiyonu tanımlamıştır [18]. Optimizasyon işlemi, kuantum ikili yıldırım arama algoritması kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

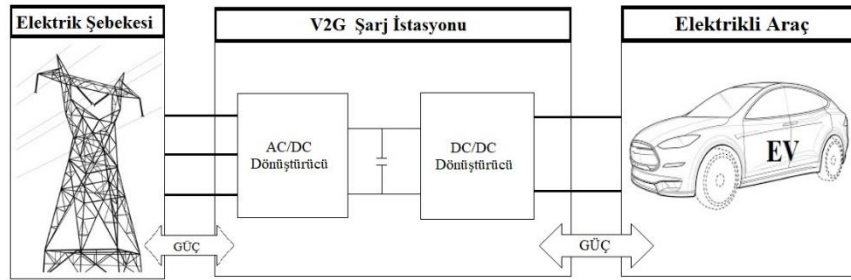
Literatürdeki çalışmalarda EV şarj istasyonlarının yerleşimi çeşitli hedef fonksiyonları ve algoritmalar ile gerçekleştirilmiş fakat V2G şarj istasyonlarının yerleşimi ile ilgili çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Bu çalışmada V2G şarj istasyonlarının optimum konum ve kapasite belirlenmesi Gri Kurt Optimizasyon (GWO) algoritması ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın gerçekçi olması açısından üç farklı şarj/deşarj gücüne sahip EV modeli göz önünde bulundurulmuştur. Senaryolar 34-baral ve 85-baral olmak üzere iki farklı test sistemine uygulanmıştır ve sonuçlar Sinüs Kosinüs Algoritması (SCA) ve Şempanze Optimizasyon Algoritması (COA) ile karşılaştırılmıştır. İstatistikî sonuçlar, 1000 iterasyonlu algoritmaların 100'er kez koşturulması sonucu elde edilmiştir.

II. ARAÇTAN ŞEBEKEYE (V2G) SİSTEMLER

EV şarj istasyonları, AC gücü şebekeden batarya şarjı için uygun DC güç düzeyine düzenlemek üzere tasarlanmıştır. Bu görevi gerçekleştirmek için EV şarj cihazları genellikle bir AC/DC dönüştürücü veya doğrultucu ile yapılmaktadır. J. Y. Yong vd. EV'lerin şarj olması harmonikler, sistem kayıpları, gerilim düşüşü, faz dengesizliği, güç talebinin artması, ekipmanın aşırı yüklenmesi ve kararlılık sorunları gibi güç şebekesine olumsuz etkiler getirebileceğini belirtmektedir [19].

Elektrikli araçlar, elektrik şebekesinden beslenen bir yük olmanın yanında güç sistemlerine entegre edilebilir şekilde tasarlanırsa, şebekeye besleyen, dinamik enerji depolama sistemleri gibi kullanılabilir. Şekil 1'de gösterildiği gibi elektrikli araçların şebekeye iki yönlü güç alışverişi yapılmasını sağlayan yapıya V2G sistemleri denir. Bu teknoloji, elektrik şebekesi ile elektrikli araçlar arasındaki güç akışına bağlı olarak tek yönlü V2G ve çift yönlü V2G olmak üzere ikiye ayrılır. F. Mwasilu vd. tek yönlü güç akışında, şebekeden elektrikli araca

yalnızca bir yönde güç akışı sağlanacağını belirtmiştir [20]. Tek yönlü V2G, temel batarya şarj işlemi, reaktif güce dayalı hizmetler ve şebekeye akış olmadan EV şarj oranlarının dinamik olarak ayarlanmasını sağlayabilir. Çıkış dışında bir donanım gerektirmez ve çevrim sayısından kaynaklanan batarya bozulmalarını önler. Bu sistemin uygulanması neredeyse hiçbir ek maliyet gerekmeden kontrol sistemleri aracılığı ile yapılabilir. Çift yönlü güç akışında, şarj istasyonu üzerinden elektriğin her iki yönde de akışı sağlanmaktadır. EV sahipleri çift yönlü şarj cihazlarını kullanarak elektriği araçtan şebekeye transfer edebilirler. Elektrikli araçlarda batarya şarj ünitesi, Şekil 1'de gösterildiği gibi AC/DC dönüştürücü ve DC/DC dönüştürücüden oluşur [21]. AC/DC dönüştürücünün, şarj sırasında AC gücü DC güce çevirmek için kullanılır ve deşarj sırasında bataryadaki DC gücü AC güce çevirir. DC/DC dönüştürücü, akım kontrol teknikleri ile çift yönlü güç akışını kontrol etmekten sorumludur ve şarj/deşarj sırasında bir yükseltici/düşürücü görevi de görmektedir.



Şekil 1. Çift Yönlü V2G için güç akış şeması [21]

A. V2G Sistemlerinin Faydaları

Çift yönlü V2G sistemleri puant yük tıraşlama, reaktif güç desteği, gerilim ve frekans regülasyonu gibi yardımcı servisler olarak kullanılabilirler. Dahası çift yönlü V2G sistemleri, depolama kaynağı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik şebekesine entegrasyonunda da önemli rol oynayabilir [21]. V2G sistemleri aşağıdaki faydaları sağlamaktadır.

- Elektrikli araçlar, elektrik şebekesi için güç kaynağı olarak kullanılabilir.
- Dağıtım hatlarındaki gerilim düşümlerini ve kayıpları azaltır.
- Şebeke güvenilirliğini artırır.
- Frekans dalgalanmalarını azaltarak güç kalitesinin artmasını sağlar.
- Gerilim dengesizliklerini düzenler.

B. V2G Sistemlerinin Zorlukları

V2G sistemleri henüz olgunlaşmamış yeni bir teknolojidir. V2G teknolojisini benimsemek için ekonomik, teknik ve sosyal zorluğun üstesinden gelinmesi gerekmektedir. V2G'nin uygulanmasının önündeki engeller şu şekildedir;

- Çift yönlü şarj cihazının karmaşıklığı, ek donanım gerektirir ve ekstra yatırım ihtiyacına yol açar.
- V2G uygulamasının gerektirdiği şarj/deşarj döngülerinden kaynaklı batarya aşınmaları artar.
- V2G'nin benimsenmesi için en büyük zorluklardan biri sosyal engeldir. EV sahipleri, V2G teknolojisinde yer almak, elektrikli araç batarya enerjisini elektrik şebekesiyle paylaşılması gerektiği için elektrikli araç sahipleri arasında menzil kaygısı yaratacaktır.

V2G konseptiyle verimliliği, kararlılığı, güvenilirliği ve güç dağıtımını iyileştirmeye yönelik stratejiler güvenle oluşturulduğunda ve uygulandığında, elektrikli araçların benimsenmesi kullanıcılar için daha cazip hale gelecektir.

III. AMAÇ FONKSİYONU

Bu çalışmada amaç fonksiyonu, toplam hat kayıplarının minimize edilmesi şeklinde belirlenmiştir [22]. Toplam hat kayıplarının hesaplanabilmesi için hat akımlarının ve bara gerilim değerlerinin hesaplanması

gerekmektedir. Bunun için ileri geri süpürme yöntemi kullanılmıştır [23]. Bu yöntem, öncelikle hat akımlarını hat sonundan hat başına doğru hesaplar, hat başından hat sonuna doğru ise bara gerilim değerlerini hesaplamaktadır. Mevcut iterasyonda bulunan gerilim değerleri ile bir önceki iterasyondaki gerilim değeri arasındaki fark, belirlenen hassasiyet değerinden küçük olması durumunda iterasyon yakınsamaktadır.

Bara akımlarının hesaplanması: j barasından k 'inci iterasyonda çekilen akım Denklem (1)'de hesaplanır. S_j j barasındaki yükün görünür güç değeri iken $V_j^{(k-1)}$ $k - 1$ iterasyonundaki gerilim değeridir.

$$I_j^{(k)} = \left(\frac{S_j}{V_j^{(k-1)}} \right)^* \quad (1)$$

Hat akımlarının hesaplanması: Baranın çektiği akım ve baraya bağlı sonraki hatların çektiği akımların toplamı mevcut baranın öncesinde bağlı olduğu hattın toplam akımını verir. Son baradan ilk baraya doğru hat akımları hesaplanır. S_m mevcuttaki baradan sonra gelen hattın çektiği güç değerinin göstermektedir. Her bir hat akımı Denklem (2) ile hesaplanmaktadır.

$$I_L^{(k)} = I_j^{(k)} + \sum_{m=1}^M \left(\frac{S_m}{V_j^{(k)}} \right)^* \quad (2)$$

Bara gerilimlerinin hesaplanması: Hat akımları hesaplandıktan sonra ilk baradan son baraya doğru bara gerilimleri hesaplanır. Bir önceki bara geriliminden hatta meydana gelen gerilim düşümü çıkarılarak bir sonraki baranın gerilimi hesaplanır. Bu işlem bütün baralar için gerçekleştirilir. Bara gerilimlerinin hesaplanması Denklem (3)'de verilmiştir.

$$V_j^{(k)} = V_i^{(k)} - Z_n * I_n^{(k)} \quad (3)$$

Hassasiyetin kontrol edilmesi: Bu işlemler sonunda elde edilen gerilim değerleri bir önceki iterasyonda elde edilen gerilim değerinden çıkarılır aradaki fark hesaplanır. Bu değer belli bir değerin altında olduğunda iterasyon yakınsamıştır.

$$\Delta V_j^{(k)} = \left| |V_j^{(k)}| - |V_j^{(k-1)}| \right| \quad (4)$$

Bir hattaki kayıplar $I_L^2 R_L$ şeklinde hesaplanırken, bir güç sistemindeki toplam aktif güç kayıpları Denklem (5)'de formüle edilir. I_L hat akımı Denklem (2)'de gösterilmiştir ve R_L ise hat direncini ifade etmektedir.

$$P_{kayıplar} = \sum_{L=1}^{hatsayı} I_L^2 R_L \quad (5)$$

Amaç fonksiyonu toplam hat kayıplarının minimize edilmesi şeklinde Denklem (6)'da tanımlanmıştır.

$$f = \min(P_{kayıplar}) \quad (6)$$

IV. OPTİMİZASYON ALGORİTMALARI

A. Gri Kurt Optimizasyon Algoritması (GWO)

S. Mirjalili vd. tarafından 2014 yılında gri kurtların avlanma stratejisini ve sosyal liderliğini taklit eden Gri Kurt Optimizasyonu adı verilen bir algoritma geliştirilmiştir [24]. Gri kurtlar doğada genellikle sayıları beş ile on iki arasında değişkenlik gösteren gruplar halinde bulunurlar. Gri kurtların hiyerarşisi, alfa (α), beta (β), delta (δ) ve omega (ω) kurtları olmak üzere dört grup şeklinde oluşmaktadır. Lider kurda alfa kurt denir ve alfa kurt grubundaki diğer kurtları yönetir. Sürü, alfanın emirlerini uyguladığı için alfa aynı zamanda baskın kurt olarak isimlendirilir. Gri kurt topluluğunun sosyal derecelendirilmesinde en iyi ikinci kurdu beta kurttur. Alfa kurdun yardımcı olarak adlandırabileceğimiz beta kurdu, alfadan aldığı emirleri uygularken, hiyerarşide düşük seviyedeki kurtlara komutlar vermesinin yanı sıra alfanın komutlarının sürüye aktarılmasına yardımcı olur ve alfaya geri beslemeler verir. Gri kurt topluluğunun sosyal derecelendirilmesinde en iyi üçüncü kurdu delta kurttur. Yalnızca omega kurtlarına emir verebilen delta kurdu, alfa ve beta kurtlarından gelen emirlere uymak zorundadır. İzçiler, gözcüler, yaşlılar, avcılar ve bekçiler delta grubunu oluşturur. Üzerinde kalan kurtlardan gelen emirleri alan omega kurdu, hiyerarşisindeki son seviyededir. Omega kurdu en alt seviyede bulunmasından dolayı önemsiz gibi düşünülemez. Omega kurdunun olmaması durumunda sürü iç çatışmalar ve problemler ile karşı karşıya kalır.

Gri kurtlar avlanma stratejisi olarak öncelikle avın yerini tanırlar ve alfa kurdunun önderliğinde avı kuşatırlar. Gri kurtların avlanma stratejisinin matematiksel modelinde alfa (α), beta (β) ve delta (δ) kurtların avın yeri hakkında daha iyi bilgi sağladığı varsayılmaktadır. Bundan dolayı, en iyi ilk üç çözüm (alfa, beta, delta) GWO algoritmasında kurtların konumlarını güncellemek için kullanılır. Gri kurtların avının yerini belirlemek için kullanılan matematiksel model Denklem (7) – (19)'da verilmiştir [24].

$$\vec{D}_\alpha = |\vec{C}_\alpha \cdot \vec{X}_\alpha - \vec{X}_i| \quad (7)$$

$$\vec{D}_\beta = |\vec{C}_\beta \cdot \vec{X}_\beta - \vec{X}_i| \quad (8)$$

$$\vec{D}_\delta = |\vec{C}_\delta \cdot \vec{X}_\delta - \vec{X}_i| \quad (9)$$

$$\vec{U}_\alpha = \vec{X}_\alpha - \vec{A}_\alpha \vec{D}_\alpha \quad (10)$$

$$\vec{U}_\beta = \vec{X}_\beta - \vec{A}_\beta \vec{D}_\beta \quad (11)$$

$$\vec{U}_\delta = \vec{X}_\delta - \vec{A}_\delta \vec{D}_\delta \quad (12)$$

$$\vec{X}_i = \frac{(\vec{U}_\alpha + \vec{U}_\beta + \vec{U}_\delta)}{3} \quad (13)$$

Burada \vec{D}_α , \vec{D}_β , \vec{D}_δ , denklemleri gri kurtların avları ile aralarında bulunan vektör mesafesini ifade eder. \vec{U}_α , \vec{U}_β , \vec{U}_δ denklemleri ise alfa, beta ve delta kurtları için deneme vektörlerini, \vec{X}_α , \vec{X}_β , \vec{X}_δ vektörleri gri kurtların avlamak istediği avın pozisyon vektörünü, \vec{X}_i bulunan kurdun i 'ninci iterasyonda pozisyon vektörünü, \vec{C}_α , \vec{C}_β , \vec{C}_δ , \vec{A}_α , \vec{A}_β , \vec{A}_δ omega hariç gri kurtların katsayı vektörlerini göstermektedir. Katsayı vektörleri alfa, beta ve delta kurtları için aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\vec{A}_\alpha = 2\vec{a}\vec{r}_{\alpha 1} - \vec{a} \quad (14)$$

$$\vec{C}_\alpha = 2\vec{r}_{\alpha 2} \quad (15)$$

$$\vec{A}_\beta = 2\vec{a}\vec{r}_{\beta 1} - \vec{a} \quad (16)$$

$$\vec{C}_\beta = 2\vec{r}_{\beta 2} \quad (17)$$

$$\vec{A}_\delta = 2\vec{a}\vec{r}_{\delta 1} - \vec{a} \quad (18)$$

$$\vec{C}_\delta = 2\vec{r}_{\delta 2} \quad (19)$$

Burada \vec{a} , vektörün optimizasyon sırasında doğrusal olarak 2'den 0'a düştüğünü gösterir $\vec{r}_{\alpha 1}$, $\vec{r}_{\beta 1}$, $\vec{r}_{\delta 1}$ ifadeleri [0, 1] de ilk rastgele vektörleri, $\vec{r}_{\alpha 2}$, $\vec{r}_{\beta 2}$, $\vec{r}_{\delta 2}$ ifadeleri de [0, 1]'de ikinci rastgele vektörlerini gösterir. Gri kurt grubunun üyeleri alfa, beta, delta kurtları avlarına göre pozisyonlarını güncelleyerek avlarını yakalar.

GWO tasarlarken kurtların sosyal hiyerarşisini matematiksel olarak modellemek için en uygun çözüm alfa (α) olarak kabul edilir. Beta (β) ikinci ve delta (δ) ise üçüncü en iyi çözümdür. GWO algoritmasında optimizasyon (av) alfa, beta ve delta tarafından yönlendirilirken, sürüde bulunan diğer kurtlar ise bu üç kurdu takip eder [24]. Gri kurtların ava saldırma aşamasında, \vec{A} 'nın değişim aralığındaki azalmanın sebebi, a değerindeki azalmadır. Gri kurtlar çoğunlukla en iyi üç çözümün pozisyonuna bakarak arama yaparlar. Kuşatma yapacakları avı aramak ve avlanma sırasında tekrar toplanmak üzere birbirlerinden uzaklaşırlar. Gri kurtların birbirlerinden uzaklaşarak yaptığı av arama davranışını matematiksel olarak modellemek için \vec{A} 'nın alabileceği -1 'den küçük ve 1 'den büyük aralıkta bulunan değerlerden faydalanılır.

B. Sinüs Kosinüs Algoritması (SCA)

S. Mirjalili tarafından önerilen ve popülasyona dayalı algoritmalar arasında bulunan SCA iki ana matematiksel denklem kullanılarak çözümün üretildiği ve geliştirildiği bir algoritmadır [25]. Keşif ve sömürü aşamaları olarak optimizasyon süreci iki aşamaya bölünür. İlk olarak, algoritmada arama alanlarının değerlendirilebilecek bölgelerini bulmak için çözüm kümeleri yüksek rastgelelik oranıyla birleştirilir. İkinci aşama olan sömürü aşamasında ise rastgele çözümlerde aşamalı değişiklikler vardır. Sömürü aşamasındaki varyasyonlar keşif aşamasındakilerden önemli ölçüde azdır. Arama alanını araştırmak için bulunan çözümler, karşılık gelen

hedefler arasındaki alanın dışında da olumlu sonuçları değerlendirmek üzere arama yapabilmektedir. Sömürü aşamasında gelişigüzel çözümlerde değişiklikler yapılır ve bu aşamada yapılan varyasyonlar keşif aşamasına göre daha azdır. İki aşama için pozisyon güncelleme denklemleri Denklem (20) ve Denklem (21)'de verilmiştir.

$$X_i^{t+1} = x_i^t + r_1 \times \sin(r_2) \times |r_3 P_i^t - X_i^t| \quad (20)$$

$$X_i^{t+1} = x_i^t + r_1 \times \cos(r_2) \times |r_3 P_i^t - X_i^t| \quad (21)$$

Burada X_i^t i . boyutta bulunan t . iterasyondaki güncel durumunu ifade eder. r_1 , r_2 , r_3 rastgele sayıları verirken, r_4 ise $[0,1]$ değerleri arasındaki rastgele bir sayıyı temsil etmektedir. Rastgele denklemlerinin SCA algoritmasında kullanım amaçları farklıdır. r_1 sonraki durumun alanını belirler, r_2 amaca ulaşmak için yapılacak hareketleri belirler. r_3 hedefin tahmini katkı seviyesini belirlerken son olarak r_4 ise algoritmanın sinüs ve kosinüs elemanları arasında eşit olasılıkla geçiş yapılmasını sağlar. P_i^t 'de i . boyutta hedef noktanın konumunu göstermektedir. Yukarıda verilen iki eşitlik Denklem (22)'deki gibi birlikte kullanılır [26].

$$X_i^{t+1} = \begin{cases} x_i^t + r_1 \times \sin(r_2) \times |r_3 P_i^t - X_i^t|, & r_4 < 0.5 \\ x_i^t + r_1 \times \cos(r_2) \times |r_3 P_i^t - X_i^t|, & r_4 \geq 0.5 \end{cases} \quad (22)$$

SCA algoritması, arama alanında bulunan en iyi sonuca ulaşmak ve en iyi global değere yakınsamak için keşif ve sömürüyü dengelemelidir. Keşif ve sömürüyü dengelemek için Denklem (23) kullanılarak Denklem (20) - (22)'de bulunan sinüs ve kosinüs aralığı uyarlanarak değiştirilir.

$$r_1 = a - t \frac{a}{T} \quad (23)$$

Denklem (23)'te bulunan a sabit olup, t mevcut iterasyondur. T ise maksimum iterasyon sayısıdır.

SCA, denklemlerde elde edilen en iyi çözümleri kayıt eder ve o çözümleri hedef olarak seçer. Seçilen çözüme göre diğer çözümleri de günceller. Çözümler elde edildikçe fonksiyonların aralıkları ve tekrarlamaya sayıları fazla olduğunda arama alanının kullanımı da güncellenir. Bunun yanında, sinüs ve kosinüs fonksiyonları -1'den küçük veya 1'den büyük değerler arasında olursa, arama uzayının keşfedilmemiş bölgelerine erişir. SCA, sinüs ve kosinüs fonksiyonlarındaki adaptif aralık değişimini kullanır ve keşiften sömürüye sorunsuz geçiş sağlar. Küresel optimumun en iyi yaklaşımı, optimizasyon sırasında asla kaybolmaz ve değişkenlerde hedef nokta olarak saklanır. Çözümler, elde edilen en iyi çözüm etrafında güncellendiği için optimizasyon esnasında arama alanlarının optimum bölgelerine doğru eğilim vardır.

C. Şempanze Optimizasyon Algoritması (COA)

Şempanzeler, yunuslar gibi insanlara benzer beyin-vücut oranına sahiptir ve DNA'ları insan DNA'sına çok benzemektedir. Şempanze optimizasyon algoritması, diğer yırtıcılardan farklı olarak şempanzelerin takım avcılığındaki kişisel zekâları ve cinsel motivasyonu ile sürü zekasına dayanan yeni bir sezgisel algoritmadır. COA, M. Khishe, & M. R. Mosavi tarafından 2020 yılında önerilmiştir [27]. COA'da farklı zekâların benzetimini yapmak için kolonide saldırgan, bariyer, avcı ve sürücü başlıklı dört tür şempanze vardır. Avlanmanın kovalamak, engellemek, saldırmak ve sürmek gibi dört ana adımı vardır [27].

- Sürücüler, avı yakalamaya çalışmadan takip eder.
- Bariyerler, avın ilerlemesi sırasında bir engel koymak için bir ağaca yerleşirler.
- Avcılar, avı yakalamak için hızla hareket ederler.
- Saldırganlar ise avın sonuç noktasını avcılara doğru çekmek için tahmin ederler.

Şempanzelerin konumunu güncellemek için kullanılan matematiksel model Denklem (24) ve Denklem (25)'de açıklanmıştır.

$$X_1(t+1) = X_{saldırgan}(t) - a_1 \cdot d_{saldırgan}$$
$$X_2(t+1) = X_{bariyer}(t) - a_2 \cdot d_{bariyer} \quad (24)$$

$$X_3(t+1) = X_{avcı}(t) - a_3 \cdot d_{avcı}$$

$$X_4(t+1) = X_{sürücü}(t) - a_4 \cdot d_{sürücü}$$

$$X_{şempanze} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4} \quad (25)$$

Denklemlerdeki t , geçerli yineleme sayısını temsil eder. Bu yineleme şempanzenin konumuna göre güncellenir. Dinamik katsayı a ile vektör ise d ile gösterilmektedir.

$$\begin{aligned} a_1 &= 2 \cdot f_1 \cdot r_1 - f_1, d_{saldırgan} = |c \cdot X_{saldırgan}(t) - m \cdot X(t)| \\ a_2 &= 2 \cdot f_2 \cdot r_1 - f_2, d_{bariyer} = |c \cdot X_{bariyer}(t) - m \cdot X(t)| \\ a_3 &= 2 \cdot f_3 \cdot r_1 - f_3, d_{avcı} = |c \cdot X_{avcı}(t) - m \cdot X(t)| \\ a_4 &= 2 \cdot f_4 \cdot r_1 - f_4, d_{sürücü} = |c \cdot X_{sürücü}(t) - m \cdot X(t)| \end{aligned} \quad (26)$$

Yukarıda verilen denklemlerdeki yinelemenin geçmesiyle f katsayısı doğrusal olmayan bir şekilde 2,5'den 0'a düşer. $c = 2r_2 \cdot r_1$ olup, c ve r_2 $[0,1]$ arasında rastgele sayılardır. m ise kaotik bir vektördür [28].

Algoritmada bulunan μ olasılığının $[0,1]$ arasında rastgele bir sayı için, $\mu \geq 0,5$ olduğunda Denklem (27)'de gösterildiği gibi kaotik model konum güncellemesi için kullanılır. $\mu < 0,5$ değerini koruduğu zaman Denklem (25) kullanılmaya devam edilir.

$$X_{şempanze}(t+1) = \text{kaotik_değer} \quad (27)$$

Saldırganlar, avın sonraki hareketlerini tahmin etmede fazla çaba gösterdiği için başarılı avdan sonra diğer şempanzelerden daha büyük bir et parçası ile ödüllendirilmektedir. Bu önemli rol yaş, zekâ ve fiziksel yetenek ile ilişkilidir. Şempanzeler avlanma sırasında görevlerini değiştirebilir veya avlanma boyunca aynı görevleri sürdürebilirler.

V. BULGULAR ve TARTIŞMA

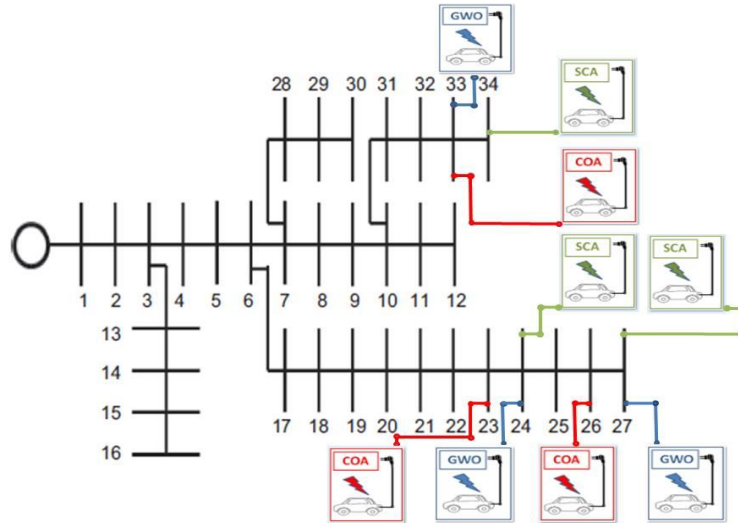
Günümüzde şarj sistemleri üzerine yapılan çalışmalar ve dünyada elektrikli araç teknolojisindeki gelişmeler elektrikli araç kullanımının yaygınlaşmasına neden olmuştur. Petrol gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarına olan bağımlılığın azalması elektrikli araçların yaygın kullanımıyla gerçekleşecektir. Son zamanlarda elektrikli araçların güç sistemlerine entegrasyon oranları hızla artmaktadır. Bu artışın sistemden çekilen şarj gücü nedeniyle güç sistemlerini olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir. Diğer taraftan, V2G teknolojisi elektrikli araç batarya enerjisini çift yönlü aktarımla şebekeye destek olabilmektedir ve bu sayede EV bataryaları enerji şebekesinin yoğun saatlerinde şebekeye enerji vermesi sağlanabilmektedir. Bu açıdan düşünüldüğünde, V2G şarj istasyonlarının şebekenin hangi barasına ve hangi kapasite ile bağlanacağı da önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, araçtan şebekeye aktarım yapabilen elektrikli araç şarj istasyonlarının yerleşimi farklı algoritmalar kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen istatistiki sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Benzetimler için, D. B. Prakash & C. Lakshminarayana'nın çalışmasında yer alan 34-baralı ve 85-baralı test sistemleri kullanılmıştır [29]. Elektrikli araç şarj istasyonları, test sistemlerinin optimum kapasiteleri ve konumları GWO, SCA ve COA algoritmalarıyla belirlenmiştir. Şarj istasyonları konum olarak üç farklı baraya yerleştirilmiştir. Her bir baraya yerleştirilen şarj istasyonlarında farklı sayılarda şarj/deşarj noktası vardır. Bu noktalardan şebekeye yapılacak toplamdeşarj kapasitesi ise o baradaki şarj istasyonunun toplam kapasitesini ifade etmektedir. Elektrikli araçtan şebekeye aktarılan güç miktarı ve bu gücün şebekeye aktarıldığı bara numaraları problemin değişkenleridir. Algoritmaların, değişkenlerin değerlerini belirlemesi ile amaç fonksiyonu olan aktif güç kayıpları minimize edilmiştir. Şebekeye yerleştirilen V2G teknolojisine sahip şarj istasyonları arasında en az iki baralık mesafe bulunmaktadır.

Algoritmalar arasında adil bir karşılaştırılma yapılması için her algoritma için popülasyon sayıları=40, iterasyon sayıları=1000 alınarak algoritmalar 100'er kez koşturulmuştur. Dolayısıyla, her bir algoritma için maksimum fonksiyon değerlendirme sayısı (MaxFEs) olarak ifade edilen "popülasyon sayısı x iterasyon sayısı" değerleri her bir algoritma için eşit ve 40000'dir. Test sistemlerinin yük değerleri puant değerler olarak göz önünde bulundurulmuş ve EVdeşarjlarının puant yük zamanında gerçekleştiği varsayılmıştır.

A. 34-Baralı Test Sistemi

Şekil-2’de 34-baralı test sistemi bara numaraları ile birlikte verilmiştir [29]. Herhangi bir şarj istasyonu bağlı olmadığı 34-baralı test sisteminin temel durumunda toplam aktif güç kaybı değeri 221.5748 kW, reaktif güç kaybı değeri ise 65.0740 kVAR’dır. Diğer taraftan, en küçük bara gerilim değeri 0.9423 p.u olarak 27 numaralı barada görülmektedir. Temel durumda baraların ortalama gerilim değeri ise 0.9660 p.u’dur. Benzetim zamanı 0.065 saniye olarak ölçülmüştür.



Şekil 2. 34-baralı test sisteminde GWO, COA ve SCA ile şarj istasyonlarının optimum konumları

Benzetimde çeşitliliğin sağlanması açısından üç farklı güçte şarj/deşarj olabilen EV modeli seçilmiş ve şarj istasyonları, bütün modelleri şarj edebilecek kapasite ve güçte kurulduğu varsayılmıştır. Model-1, Model-2 ve Model-3’ün şarj/deşarj güç kapasiteleri sırasıyla 3.6 kW, 6.6 kW ve 7.2 kW’tır. Elektrikli araç şarj istasyonlarından şebekeye aktarılacak maksimum toplam anlık güç değeri, güç sistemindeki toplam yük değeri 4636.5kW’ın %25’i yani 1165.8 kW olacak şekilde maksimum şarj noktaları sayıları belirlenmiştir. Buna göre, test sisteminde 3.6 kW, 6.6 kW ve 7.2 kW güçlerin her biri için belirlenebilecek en fazla şarj noktası sayısı 67’dir. Bu değer $67 \times (3.6 + 6.6 + 7.2) = 1165.8 \text{ kW}$ şeklinde hesaplanmıştır. Şarj istasyonlarındaki her güçteki minimum şarj noktası sayısı ise 13 olarak seçilmiştir. Bu da sistemden toplam çekilen yükün %4.8’ine karşılık gelmektedir. 34-baralı test sisteminde hat kayıplarını hedef fonksiyonu ile minimize etmek için yerleştirilecek üç V2G şarj istasyonlarının konum ve kapasite değerleri GWO, COA ve SCA kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir.

Öncelikle, elektrikli araç istasyonlarının girdi değerlerinin çıktılara etkisinin daha iyi anlaşılması için istasyonlar rastgele olarak 2, 9 ve 20 numaralı baralara 483 kW, 395.4 kW ve 287.4 kW’lık kapasiteler ile konumlanmıştır. Bu durumda 171.0 kW’luk aktif güç kaybı, 49.7230 kVAR’da reaktif güç kaybı elde edilmiştir. Algoritmalar kullanılmadan rastgele yerleştirilen V2G şarj istasyonlarının şebekede iyileştirme sağlasa da etkisi sınırlı kalmıştır.

Optimizasyon algoritmaları kullanarak elde edilen en iyi sonuçlar için şarj istasyonlarının konumu Şekil 2’de gösterilmiştir. Buna göre benzetim GWO algoritması ile yapıldığında 24, 27 ve 33 numaralı baralara şarj istasyonları yerleştirilmiş ve bu baralara bağlı V2G şarj istasyonunun şarj/deşarj güç kapasiteleri sırasıyla 519.0 kW, 420.6 kW ve 226.2 kW olarak elde edilmiştir. Şarj istasyonlarının optimum konumu COA tarafından 28, 26 ve 33 numaralı baralar olarak belirlenirken,deşarj kapasite değerleri ise 226.2 kW, 713.4 kW ve 226.2 kW olmuştur. SCA’nın verdiği optimum sonuçlara göre ise 480.0 kW, 459.6 kW ve 226.2 kW gücündeki istasyonlar 24, 27 ve 34 numaralı baralara yerleştirilmiştir.

Tablo 1’de görüldüğü gibi, 1000 iterasyonlu üç farklı algoritmanın 100’er defa koşurulması sonucunda, en düşük ortalama aktif güç kaybı değeri GWO tarafından 129.0430 kW’lık değerle sağlanmıştır. Onu takiben, SCA 129.0564 kW ve COA ise 129.6945 kW’luk ortalama aktif güç kaybı sunmuştur. Algoritmaların sunduğu en iyi ve en kötü değerler açısından karşılaştırıldığında; COA algoritması 141.6539 kW’lık değeriyle optimizasyon için en kötü sonucu veren algoritma olmuştur. En iyi sonuçlara bakıldığında 129.0126 kW ile GWO algoritması

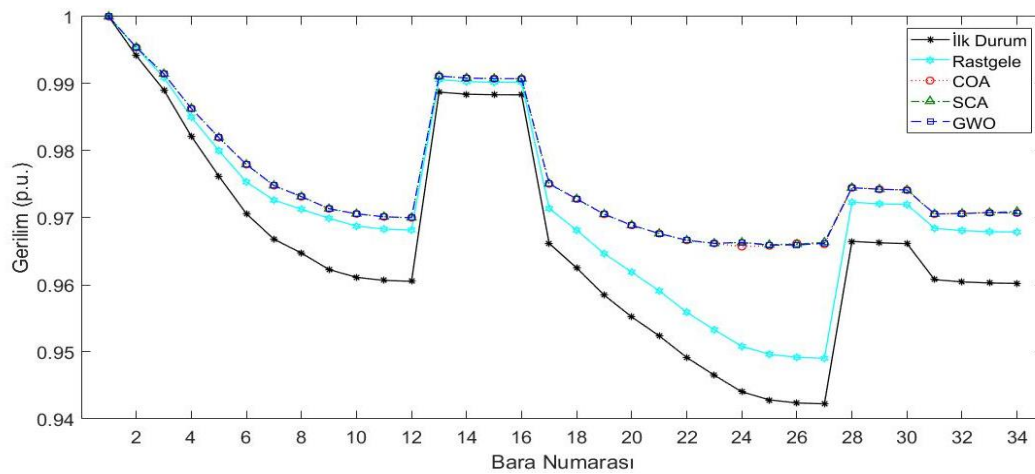
en iyi değeri vermiştir. Reaktif güç kayıpları açısından da 38.8480 kVAR ile en az güç kaybı GWO tarafından sağlanmıştır.

Tablo 1. 34-baralı test sisteminde GWO, COA ve SCA kullanılarak elde edilen benzetim sonuçları

| 34-baralı test sistemi | | | | | |
|--------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|
| | İLK DURUM | RASTGELE | GWO | COA | SCA |
| (Ortalama) | | | 129.0430 | 129.6945 | 129.0564 |
| Aktif Güç | 221.5748 | 171.0 | 129.0126 | 129.0322 | 129.0127 |
| Kayıpları (kW) | (En İyi) | | 129.0902 | 141.6539 | 129.0996 |
| | (En Kötü) | | | | |
| | (Standart Sapma) | - | 0.0244 | 2.6870 | 0.0238 |
| Ortalama Benzetim Zamanı (sn) | - | - | 40.73 | 42.99 | 41.23 |
| Minimum Gerilim (p.u) | 0.9423 | 0.9491 | 0.9659 | 0.9657 | 0.9660 |
| Ortalama Gerilim (p.u) | 0.9660 | 0.971 | 0.976 | 0.975 | 0.976 |
| Reaktif Güç Kayıpları (kVAR) | 65.0740 | 49.7230 | 38.8480 | 38.8595 | 38.8517 |
| En İyi Sonuç İçin V2G Şarj | | 2/483.0 | 24/519.0 | 23/226.2 | 24/480.0 |
| İstasyonu Bara Numaraları/ | | 9/395.4 | 27/420.6 | 26/713.4 | 27/459.6 |
| Güçleri (kW) | | 20/287.4 | 33/226.2 | 33/226.2 | 34/226.2 |

Bu çalışmada en düşük standart sapma değeri 0.0238 ile SCA algoritmasındadır. Ardından, 0.0244 değeriyle GWO ve 2.6870 değeriyle COA gelmektedir. İstatistiksel değer olarak standart sapmanın düşük olması, algoritmanın her çalışmasında ortalamaya yakın sonuçlar verdiğine işaret eder ve bu da algoritmanın stabil değerler verdiğinin göstergesidir. Zaman penceresinden bakıldığında en iyi sonucu veren GWO algoritması 40.73 sn. ile 1000 iterasyonlu çalışmayı en hızlı tamamlayan algoritma olmuştur. COA algoritması ise 42.99 sn. ile iterasyonu en geç tamamlayan algoritma olmuştur.

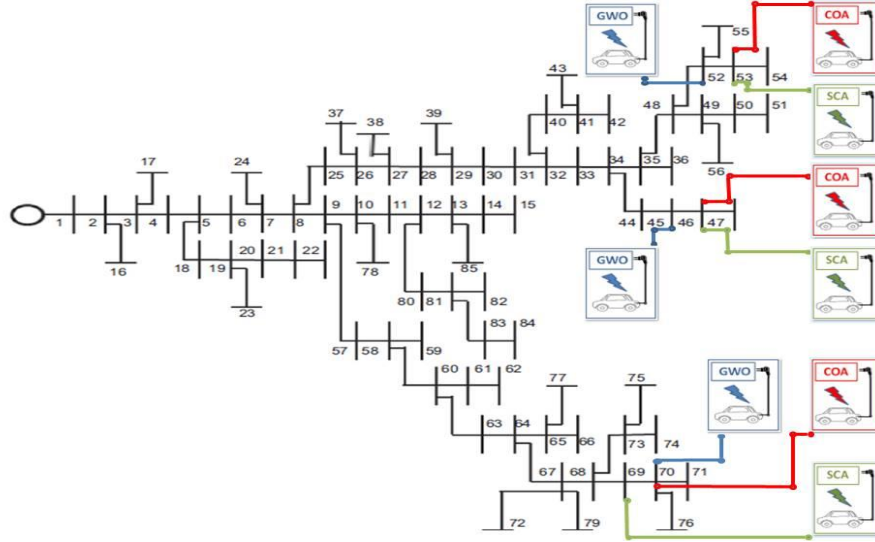
Baraların temel durumda, rastgele ve V2G şarj istasyonlarının GWO, COA ve SCA algoritmaları ile yerleştirildikten sonraki gerilim profili Şekil 3'te gösterilmiştir. Temel durumda, 34 baranın ortalama gerilim değeri 0.9423 p.u. iken rastgele, GWO, COA ve SCA algoritmaları ile V2G şarj istasyonlarını yerleşimi sonucu sistemdeki minimum bara gerilimleri sırasıyla 0.9491 p.u., 0.9659 p.u., 0.9657 p.u., 0.9660 p.u. değerlerine yükselmiştir. Bara gerilimlerinin sonuçları birbirine çok yakın olmakla birlikte en iyi bara gerilimi SCA algoritmasına aittir. Bara gerilimlerinin düşüklüğü kayıp değerlerini de etkilemektedir, optimizasyon algoritmaları içinde en düşük bara gerilimi olan COA en fazla kaybın olduğu algoritma olmuştur.



Şekil 3. 34-baralı test sistemi bara gerilimleri

B. 85-Baralı Test Sistemi

V2G araç şarj istasyonlarının optimum yerleşimi çalışmasında bir başka test sistemi olarak Şekil 4'te gösterilen 85-baralı test sistemi kullanılmıştır [29]. İlk durumda aktif güç kayıpları 314.5378 kW iken reaktif güç kayıpları 197.6246 kVAR olarak gözlemlenmiştir. İleri geri süpürme güç akışı 0.076 saniyede tamamlanmıştır.



Şekil 4. 85-baralı test sisteminde GWO, COA ve SCA ile şarj istasyonlarının optimum konumları

Yukarıda da belirtildiği gibi benzetimde yine üç farklı güçte şarj/deşarj olabilen EV modeli kullanılmıştır. Şarj istasyonlarındaki araç sayıları sistemin kapasitesine göre farklılık göstermektedir. 85-baralı test sisteminin toplam yük değeri 2570.28 kW'tır. 3.6 kW, 6.6kW ve 7.2kW'lık araç tiplerinin her birinden en fazla 37 şarj noktası bulunmaktadır. Dolayısıyla sistemde aktarılabilecek güç en fazla 643.8 kW olarak yani sistemdeki toplam yükün %25'i ile sınırlandırılmıştır. Bu değer $37 \times (3.6 + 6.6 + 7.2) = 643.8 \text{ kW}$ şeklinde hesaplanmıştır. Farklı güçlerdeki minimum şarj noktası sayısı 7'dir ve güç kapasitesi sistemden toplam çekilen yükün %4,8'ine karşılık gelmektedir. 85-baralı test sisteminde de V2G şarj istasyonları GWO, COA ve SCA optimizasyon algoritmaları kullanılarak üç farklı baraya yerleştirilmiş, yerleştirilen konumlar Şekil 4'te ve detaylı sonuçlar ise Tablo 2'de gösterilmiştir.

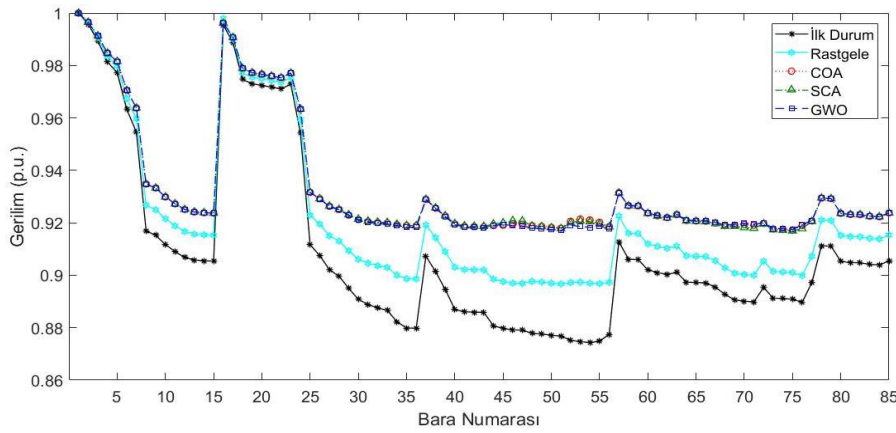
Öncelikle, şarj istasyonları üç farklı baraya kısıtlara uyarak farklı güçlerde rastgele yerleştirilmiştir. 16, 28 ve 53 numaralara yerleştirilen şarj istasyonlarının en yüksekdeşarj kapasiteleri sırasıyla, 298.2 kW, 187.8 kW ve 157.8 kW'dır. Bu durumda aktif güç kaybı 260.8991 kW iken, sistemdeki en küçük bara gerilim değeri 0.8967 p.u. olarak elde edilmiştir. Daha sonra, optimum konum ve kapasitenin belirlenmesi işlemi üç farklı algoritma ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te ise GWO algoritması ile şarj istasyonlarının 45, 52 ve 70 numaralı baralara yerleştirildiği görülmektedir. Bu baralardaki şarj istasyonu şarj/deşarj güçleri sırasıyla 161.4 kW, 273.6 kW ve 208.8 kW olarak belirlenmiştir. COA tarafından şarj istasyonlarının belirlenen optimum konumları 46, 53 ve 70 numaralı baralar olurken güç sağlama kapasite değerleri 121.8 kW, 321.0 kW ve 201.0 kW olarak belirlenmiştir. SCA tarafından belirlenen optimum bara numaraları 46, 53 ve 69 olmuş ve şarj istasyonlarının kapasite değerleri ise 161.4 kW, 288.0 kW ve 194.4 kW olarak bulunmuştur.

Tablo 2'den de görüldüğü gibi minimum aktif güç kaybı 215.9577 kW ile GWO tarafından sağlanmıştır. İkinci iyi değer SCA tarafından 215.9644 kW ile sağlanırken, COA en iyi değer açısından üçüncü sırada yer almaktadır. Diğer taraftan, benzetim sonucunda 216.6996 kW'lık değer ile en kötü sonucu COA algoritması vermiştir. Benzetimin ortalama değerlerine bakılacak olursa; GWO, SCA ve COA'nın ortalama değerleri sırası ile 215.9717 kW, 216.2304 kW ve 216.3664 kW'tır. Ortalama değer olarak da en iyi sonuç yine GWO algoritması tarafından elde edilmiştir. En düşük standart sapma oranı 0.0305 ile GWO algoritması tarafından elde edilmiştir. Daha sonra 0.1330 ile SCA ve 0.2107 değeriyle COA algoritmaları gelmektedir. 85-baralı test sistemini zaman bakımından incelediğimizde 172.63 sn'lik sonuç ile SCA algoritması 1000 iterasyonu en kısa sürede tamamlamıştır. 173.63 sn'lik süre ile GWO ikinci, 176.10 sn'lik süre ile COA algoritması 1000 iterasyonu en geç bitiren algoritma olmuştur.

Tablo 2. 85-baralı test sisteminde GWO, COA ve SCA kullanılarak elde edilen benzetim sonuçları.

| 85-baralı test sistemi | | | | | | |
|--------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | İLK DURUM | RASTGELE | GWO | COA | SCA | |
| | (Ortalama) | | 215.9717 | 216.3664 | 216.2304 | |
| Aktif Güç | (En İyi) | 314.5378 | 260.8991 | 215.9577 | 216.0001 | 215.9644 |
| Kayıpları | (En Kötü) | | | 216.1805 | 216.6996 | 216.6365 |
| (kW) | (Standart Sapma) | - | - | 0.0305 | 0.2107 | 0.1330 |
| Ortalama Benzetim Zamanı (sn.) | - | - | 173.63 | 176.10 | 172.63 | |
| Minimum Gerilim (p.u) | 0.8743 | 0.8967 | 0.9171 | 0.9172 | 0.9169 | |
| Ortalama Gerilim (p.u) | 0.9102 | 0.9213 | 0.9332 | 0.9334 | 0.9334 | |
| Reaktif Güç Kaybı (kVAR) | 197.6246 | 164.0092 | 137.2693 | 137.3510 | 137.3440 | |
| En İyi Sonuç İçin V2G Şarj | | 16/298.2 | 45/161.4 | 46/121.8 | 46/161.4 | |
| İstasyonu Bara Numaraları/ | - | 25/187.8 | 52/273.6 | 53/321.0 | 53/288.0 | |
| Güçleri (kW) | | 53/157.8 | 70/208.8 | 70/201.0 | 69/194.4 | |

Şekil 5'te 85-baralı test sistemi için temel durumdaki bara gerilim profili, rastgele gerilim profili ve GWO, COA, SCA ile kapasite ve konumları belirlen V2G şarj istasyonları yerleşiminden sonraki bara gerilim profili verilmiştir. SCA ve COA ile sistemin ortalama bara gerilim değeri 0.9334 p.u iken, GWO algoritması ile ortalama bara gerilim değeri 0.9332 p.u. olmuştur. Diğer taraftan, 85-baralı test sistemi için minimum bara gerilimleri temel durumda 0.9102 p.u. iken rastgele için 0.8967 p.u., SCA için 0.9169 p.u., GWO için 0.9171 p.u. ve COA için 0.9172 p.u. değerlerine yükselmektedir.



Şekil 5. 85-baralı test sistemi bara gerilimleri

VI. SONUÇ VE ÖNERİLER

Akıllı şebekelerde çift yönlü bilgi ve enerji akışı sebebiyle V2G özelliğine sahip şarj istasyonları şebekenin desteklenmesi amacıyla özellikle puant saatlerde dağıtık üretim kaynağı olarak kullanılabilir. Bunun için V2G elektrikli araç şarj istasyonları dağıtık sisteminin en uygun noktasına en uygun kapasite ile yerleştirilmelidir. Bu çalışmada, V2G elektrikli araç şarj istasyonlarının şebekeye en uygun şekilde kapasitesinin belirlenmesi ve yerleşimini sağlamak için GWO, COA ve SCA algoritmaları kullanılmıştır. Hattaki aktif güç kayıplarını azaltmayı amaçlayan bir hedef fonksiyonu belirlenerek, bu hedef fonksiyon optimize edilmiştir. Algoritmalar 1000 iterasyon ile 100'er defa çalıştırılarak istatistikî sonuçlar elde edilmiştir. En başarılı sonuçlar hem 34-baralı hem de 85-baralı test sistemleri için GWO algoritması ile elde edilmiştir. GWO, hem aktif hem de reaktif kayıplar açısından diğer algoritmalara göre daha iyi bir performans göstermiştir. Diğer taraftan, GWO, V2G

şarj istasyonlarının konum ve kapasite belirlenmesi problemi için zaman açısından hızlı sonuç veren algoritmalarından biri olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Technology report. (2019). *IEA Global EV Report*. <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019>. (03.04.2021).
- [2] Su, C. L., Leou, R. C., Yang, J. C., & Lu, C. N. (2013). Optimal Electric Vehicle Charging Stations Placement in Distribution Systems. *IECON 2013 - 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, Vienna, 2121-2126.
- [3] Wirasingha, S. G., Schofield, N., & Emadi, A. (2008). Plug-in Hybrid Electric Vehicle Developments in the US: Trends, Barriers, and Economic Feasibility. *2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, China, 1-8.
- [4] Nyns, K. C., Haesen, E., & Driesen, J. (2011). The Impact of Vehicle-to-Grid on the Distribution Grid. *Electric Power Systems Research*, 81(1), 185-192.
- [5] Nurmuhammed, M., & Karadağ, T. (2021). Elektrikli Araç Şarj İstasyonlarının Konumlandırılması ve Enerji Şebekesi Üzerine Etkisi Konulu Derleme Çalışması. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 8(2), 30-45.
- [6] Amini, M. H., & Islam, A. (2014). Allocation of Electric Vehicles' Parking Lots in Distribution Network. *ISGT 2014*, Washington, DC, 1-5.
- [7] El-Zonkoly, A., & Coelho, L. S. (2014). Optimal Allocation, Sizing of PHEV Parking Lots in Distribution System. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 67, 472-477.
- [8] Sadeghi-Barzani, P., Rajabi-Ghahnavieh, A., & Kazemi-Karegar, H. (2014). Optimal Fast Charging Station Placing and Sizing. *Applied Energy*, 125, 289-299.
- [9] Gampa, S. R., Jasthi, K., Goli, P., Das, D., & Bansal, R. C. (2020). Grasshopper Optimization Algorithm Based Two Stage Fuzzy Multiobjective Approach for Optimum Sizing and Placement of Distributed Generations, Shunt Capacitors and Electric Vehicle Charging Stations. *Journal of Energy Storage*, 27, 101117.
- [10] Awasthi, A., Venkitesamy, K., Padmanaban, S., Selvamuthukumar, R., Blaabjerg, F., & Singh, A. K. (2017). Optimal Planning of Electric Vehicle Charging Station at The Distribution System Using Hybrid Optimization Algorithm. *Energy*, 133, 70-78.
- [11] Faddel, S., Elsayed, A. T., & Mohammed, O. A. (2018). Bilayer Multi-Objective Optimal Allocation and Sizing of Electric Vehicle Parking Garage. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 54(3), 1992-2001.
- [12] Zheng, Y., Dong, Z. Y., Xu, Y., Meng, K., Zhao, J. H., & Qiu, J. (2014). Electric Vehicle Battery Charging/Swap Stations in Distribution Systems: Comparison Study and Optimal Planning. *IEEE Transactions on Power Systems*, 29(1), 221-229.
- [13] Domínguez-Navarro, J.A., Dufo-López, R., Yusta-Loyo, J. M., Artal-Sevil, J.S., & Bernal-Agustín, J.L. (2019). Design of an Electric Vehicle Fast-Charging Station with Integration of Renewable Energy and Storage Systems. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 105, 46-58.
- [14] Habib, S., Kamran, M., & Rashid, U. (2015). Impact Analysis of Vehicle-to-Grid Technology and Charging Strategies of Electric Vehicles on Distribution Networks – A review. *Journal of Power Sources*, 277, 205-214.
- [15] Dogan, A., Bahceci, S., Daldaban, F., & Alçi, M. (2018). Optimization of Charge/Discharge Coordination to Satisfy Network Requirements Using Heuristic Algorithms in Vehicle-to-Grid Concept. *Advances in Electrical and Computer Engineering*, 18, 121-130.
- [16] Dogan A., & Alci, M., (2018). Heuristic Optimization of EV Charging Schedule Considering Battery Degradation Cost, *Elektronika Ir Elektrotehnika*, 24, 15-20.
- [17] Prasomthong, J., Ongsakul, W., & Meyer, J. (2014). Optimal Placement of Vehicle-to-Grid Charging Station in Distribution System using Particle Swarm Optimization with Time Varying Acceleration Coefficient. *2014 International Conference and Utility Exhibition on Green Energy for Sustainable Development (ICUE)*, Thailand, 1-8.
- [18] Aljanad, A., Mohamed, A., Shareef, H., & Khatib, T. (2018). A Novel Method for Optimal Placement of Vehicle-to-Grid Charging Stations in Distribution Power System Using a Quantum Binary Lightning Search Algorithm. *Sustainable Cities and Society*, 38, 174-183.
- [19] Yong, J. Y., Ramachandaramurthy, V. K., Tan, K. M., & Mithulananthan, N. (2015). A Review on the State-of-the-Art Technologies of Electric Vehicle, Its Impacts and Prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 365-385.

- [20] Mwasilu, F., Justo, J. J., Kim, E. K., Do, T. D., & Jung, J. W. (2014). Electric Vehicles and Smart Grid Interaction: A Review on Vehicle to Grid and Renewable Energy Sources İntegration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 501-516.
- [21] Tan, K. M., Ramachandaramurthy, V. K., & Yong, J. Y. (2016). İntegration of Electric Vehicles in Smart Grid: A Review on Vehicle to Grid Technologies and Optimization Techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 720-732.
- [22] Su, C. T., Chang, C. F., & Chiou, J. P. (2005). Distribution Network Reconfiguration for Loss Reduction by Ant Colony Search Algorithm. *Electr. Power Syst. Res.*, 75, 190–199.
- [23] Abou El-Ela, A. A., El-Sehiemy, R. A., Kinawy, A. M., & Mouwafi, M. T. (2016). Optimal Capacitor Placement in Distribution Systems for Power Loss Reduction and Voltage Profile Improvement. *IET Gener. Transm. Distrib.*, 10, 1209– 1221.
- [24] Mirjalili, S., Mirjalili, S. M., & Lewis, A. (2014). Grey Wolf Optimizer. *Advances in Engineering Software*, 69, 46-61.
- [25] Mirjalili, S. (2016). SCA: A Sine Cosine Algorithm for Solving Optimization Problems. *Knowledge-Based Systems*, 96, 120-133.
- [26] Demir, G., & Tanyıldızı, E. (2017). Optimizasyon Problemlerinin Çözümünde Sinüs Kosinüs Algoritması (SKA)'nın Kullanılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 225-236.
- [27] Khishe, M., & Mosavi, M. R. (2020). Chimp Optimization Algorithm. *Expert Systems with Applications*, 149, 113338.
- [28] Jia, H., Sun, K., Zhang, W., & Leng, X. (2021). An Enhanced Chimp Optimization Algorithm for Continuous Optimization Domains. *Complex Intell. Syst.*
- [29] Prakash, D. B., & Lakshminarayana, C. (2016). Optimal Siting of Capacitors in Radial Distribution Network Using Whale Optimization Algorithm. *Alexandria Engineering Journal*, 56(4), 499-509.

Araştırma Makalesi - Research Article

Involvement of *ZmMPK14* in Plant Defense Revealed by Comparative Expression Analysis

ZmMPK14'ün Bitki Savunmasında Görev Aldığının Mukayeseli Ekspresyon Analiziyle Belirlenmesi

Mehmet Ali Südüpak^{1*}

Geliş / Received: 26/04/2021

Revize / Revised: 07/09/2021

Kabul / Accepted: 19/09/2021

ABSTRACT

Mitogen-Activated Protein Kinases (MAPKs) function in signaling pathways as modules cascading between stimulus activated sensors and response mechanisms. *ZmMAPK14*, a group C final MAPK of this cascade was identified as a differentially expressed message in cDNA-AFLP studies of both susceptible and resistant genotypes, where a gradual induction was displayed in the resistant genotype while a clear repression occurred in the susceptible genotype in response to *Puccinia sorghi* (*Ps*) inoculation. RT-qPCR verification studies, however, did not reveal the same pattern of expression in that both displayed inductions at different levels. *Ps* inoculation induced a limited expression increase fluctuating between 1.5 and 2.5-fold in the susceptible genotype while a dramatic upregulation starting at 12 h with a 149-fold and gradually increasing to a maximum level of 477 folds at 72 h in resistant genotype was observed. To obtain further evidence about its role in plant defense, *ZmMapk14* expression in response to applications of chitin, Salicylic Acid (SA) and H₂O₂ at six time points covering a 0-24 h interval were studied in both genotypes. All treatments induced *ZmMapk14* expression in the resistant genotype significantly at different levels while the expressional changes in the susceptible were more complex and limited similar to the *Ps* inoculation levels in the susceptible. Overall, the results show that *ZmMAPK14* display differential expression in resistant and susceptible genotypes in response to *Ps* inoculation and applied defense compounds, and it presumably functions in plant defense to *Ps*.

Keywords- *ZmMAPK14*, Plant Defense, SA, Chitin, H₂O₂

ÖZ

Mitojenle-Aktive olan Protein Kinazlar (MAPKs) stimulusla aktive olan sensörlerle yanıt mekanizmaları arasında sinyal iletiminde kaskadlar halinde fonksiyonel olan moleküllerdir. Bu kaskadların son basamağında bir grup C MAPK olan *ZmMAPK14* duyarlı ve dirençli genotipi cDNA-AFLP çalışmalarında diferansiyel ekspresyon gösteren bir mesaj olarak tanımlanmıştır: *Puccinia sorghi* (*Ps*) inokülasyonu ile dirençli genotipte göreceli bir indüksiyon görülürken, duyarlı genotipte belirgin bir represyon tespit edilmiştir. RT-qPCR çalışmaları diğer taraftan *Ps* inokülasyonu ile her iki genotipte farklı düzeylerde indüksiyon olduğunu göstermiştir: Duyarlı genotipte kontrole göre 1.5- 2.5 kat arasında değişim gösteren bir ekspresyon artışı görülürken dirençli genotipte 12. h'de 149 kat ile başlayan ve 72. h'de 477 kat tepe değerine ulaşılan dramatik göreceli bir artış gözlenmiştir. Söz konusu MAP Kinazın bitki savunmasında rolüyle ilgili daha somut bulgular elde etmek için, kitin, Salisilik Asit (SA) ve H₂O₂ uygulamalarıyla *ZmMapk14* ekspresyonunda değişim her iki genotipte 0-24 aralığını kapsayan altı örnekleme noktasında çalışılmıştır. Tüm uygulamalar dirençli genotipte istatistiki önemli indüksiyonlar ortaya çıkarırken, duyarlı genotipte ekspresyon değişimleri *Ps* uygulamasındaki benzer düzede kompleks ve sınırlı

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: msudupak@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-9439-0916>)

Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Bozok Üniversitesi, 66100, Yozgat

olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar, *ZmMAPK14* ekspresyonunun gerçekleştirilen uygulamalarla değişim gösterdiğini ve *Ps*'e karşı bitki savunmasında fonksiyonel olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler-*ZmMAPK14, Bitki Savunması, SA, Kitin, H₂O₂*

I. INTRODUCTION

MAPKs, as constituents of the many signal transduction pathways, function between stimulus activated sensors and target molecules, which appear to regulate many aspects of the plant life from growth and development to biotic and abiotic stress responses [1,2]. Plant MAPK cascades formed by the members of three or more protein kinase sub-families (MAP4K, MAP3K, MAP2K and MAPK) are linearly organized and sequentially activated via phosphorylation in relaying signal to downstream target molecules [3,4].

A number of studies have been conducted in maize to identify MAP Kinase genes in genome-wide: Kong et al. [5,6] concluded that there are 74 MAP3Ks and 9 MAPKKs in the genome. Wei et al. [7], on the other hand, detected 9 MAP4Ks, 84 MAP3Ks, 18 MAPKKs and 19 MAPKs. Based on sequence and structural homology to the *Arabidopsis* and rice MAPKs, 19 maize MAPKs have been classified into four major clades corresponding to the groups, A, B, C and D in *Arabidopsis* [7]. According to the activation loop sequence motif, MAPKs can be either of two subtypes, as TEY or TDY, both of which are phosphorylated at threonine and tyrosine residues by MAP2Ks. Maize group A, B, C MAPKs are TEY type containing 4, 2 and 2 identified members respectively while the group D comprises 11 TDY type MAPKs [8,9]. In identification and naming maize MAPKs, different similarities and designations have been reported: Liu et al. [8] designated the members of group C MAPKs as *ZmMAPK1* and *ZmMAKP2*, whereas Wei [7] named them as *ZmMAPK8* and *ZmMAPK9* while Sun et al. [10] identified them as *ZmMAPK2* and *ZmMAPK8*. In a more comprehensive study, Mohanta et al. [9] found them closer to the *AtMAPK7* and *AtMAPK14* and designated as *ZmMAPK7* and *ZmMAPK14* (used in this report as well) respectively. *ZmMAPK14* encodes a 370 aa polypeptide with the size of 42.46 kDa.

MAPK cascades, regarded as central signaling modules in plant immunity and regulation, have been shown to participate in both Pattern-Triggered Immunity (PTI) and Effector-Triggered Immunity (ETI) [4,11-14]. One of the early events was demonstrated to be the MAPKs activation occurring transiently in PTI after a pathogen/microbe-associated pattern (P/MAMPs) recognition and during ETI in a sustained manner [14,15]. Identified MAPK cascades have been shown to function in multiple defense responses ranging from synthesis of reactive oxygen species (ROS), plant stress/defense hormones and phytoalexins to cell wall strengthening, defense gene activation and hypersensitive reaction (HR) induction [4,15]. To counteract these defense responses and promote virulence, pathogens are shown to employ effectors to block MAPKs and preceding signaling components [13,15-18]. *Arabidopsis* MAPK3/6 (Group A) and MAPK4 (Group B) and their identified cascades are regarded as the hallmark of plant immunity [2,13]. Similarly, the group C orthologues i.e., *OsMAPK3* in rice [19], *GhMAPK2* in cotton [20,21] and a number of other MAPKs have been reported to participate in plant defense signaling [2]. Two well-characterized MAPK cascades are known to be activated upon perception of PAMPs in *Arabidopsis*: One is formed by MAPKKK3/5, MAPKK4/5 and MAPK3/6 and functions downstream of Pattern Recognition Receptors (PRRs) of FLS2 and EFR [22]. The other one consists of MAPKKK1, MAPKK1/2 and MAPK4 [23]. Several *Pseudomonas* effectors are known to target the components of both cascades in suppressing PTI and regulating plant immunity: HopAI1 suppresses PAMP induced gene expression and callose deposition by directly interacting with MAPK3 and MAPK6 while HopF2 appears to target MAPKKs to inhibit flg22 induced MAPK activation. As an effector, HopAI1 activates SUMM2 R protein mediated ETI by inhibiting kinase activity of MAPK4 in phosphorylation of CRCK3 [13].

Although plant MAPK cascades are regulated via posttranslational modifications, transcriptional modulations of MAP kinase genes are also frequently observed [24-26], indicating that initial production and turnover compensation of signaling components along with the expressional dynamics are presumably important in regulation and signal transduction. Expressional modulations of MAPKs in response to pathogen infections and applications of defense signaling molecules are frequently reported in many publications [7,19,20,27,28]. One of the well-studied MAPK genes, *AtMAPK3* (orthologues in other plant species) is rapidly induced in *Arabidopsis* seedlings upon treatment with chitin and pathogens [4,29]. Similarly, *OsMAPK3* [19] and *GhMAPK2* [20] are also induced in response to pathogen/pest challenges and applications of defense hormones (SA and JA) and defense-related compounds such as ethylene and H₂O₂. A maize orthologue of these MAPKs, *ZmMAPK14* was identified as expressional modulation showing cDNA-AFLP tag in a previous study in that it displayed a marked repression

in samples of susceptible genotype and gradual induction in samples of the resistant genotype [30]. Present study was conducted to verify a previous cDNA-AFLP study observations and to obtain further evidence about its role in plant defense. Results of the RT-qPCR studies carried out to examine the expressional modulations induced in both susceptible and resistant genotypes by *P. sorghi* inoculations and the individual applications of defense inducing compounds, chitin, H₂O₂ and SA are reported here.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Biological materials, growth conditions and treatments

P. sorghi isolate T09 and two maize lines, A188 inbred and *Rp1-G*, which are susceptible and resistant to T09 respectively, were used as biological materials in the study. Both A188 and *Rp1-G* seedlings were grown and maintained at 24-27 °C with a 16/8h photoperiod in rust free clean chambers before the rust challenge and chemical treatments. Healthy fully-grown seven-day old seedlings were arranged in parallel as control and treatment groups. In rust treatment experiments, control group of both resistant and susceptible genotypes were rubbed with ddH₂O while treatment groups of both genotypes were inoculated with freshly collected urediniospores by rubbing ddH₂O-wetted fingers as in control groups. In chemical treatment experiments, plant materials were also prepared in the same way in that applications were carried out by spraying onto the leaves. Treatments were carried out by spraying individually 10 mM solutions of either H₂O₂, SA or 5 mg/ml sonicated shrimp shell chitin to their respective seedling set while sterile dH₂O (treatment solvent) was sprayed to the control plants of each treatment. Following rust inoculation, both control and treatment plants were incubated overnight (in dark) at 24 °C in mist chambers with 95%< humidity and subsequently transferred to a room with a 16/8 h (day/night) photoperiod at 24-27°C. Each experiment was conducted as three biological replicates along with their controls. Control and treatment leaf tissue samples were collected in parallel from both control and treatment plants at each time point as 0 (control), 6, 12, 24, 48, 72 and 96 post-application hours in rust experiments while chemical treatment leaf tissues were sampled in the same way at 0 (control), 1, 2, 4, 6 and 24 h of post-application. In each sampling event of all experimental groups, ~7 cm segment (extending from tip to base) of the second leaf (which is ~0.1 g) was taken. Samples were immediately placed into sterile 1.5 ml eppendorf tubes and frozen in N_{2(L)}, stored in N_{2(L)} until grinding and addition of RNA extraction buffer.

B. RNA isolation and RT-qPCR

Total RNAs were isolated from the frozen seedling leaf samples as two biological replicates using RNazol Reagent (MRC, U.S.A.) as described in Südüpak [30]. Nucleic acid quantity and quality measurements were made spectrophotometrically using the ACTGene nanodrop and average yield was computed as ~40-60 µg/100 mg leaf tissue with A₂₆₀/A₂₈₀ ratios between 1.9-2 and A₂₆₀/A₂₃₀ ratios between 2-2.3. From each sample, 2 µg total RNA was first treated with RNase free DNase I (Thermo-Fermentas) by incubating at 37 °C for 30 min to eliminate gDNA contamination. Following treatment, 1 µl 25 mM EDTA was added to each reaction to prevent Mg²⁺ catalyzed RNA hydrolysis during the DNase inactivation incubation, which was carried out at 65 °C for 10 min. Subsequently, prepared RNAs were reverse transcribed into cDNAs using RevertAid™ H reverse transcriptase (Thermo-Fermentas) and an oligo-dT₁₁ primer together with the gene specific primer pair for 18S rRNA in 30 µl reaction volumes. Following reverse transcription, mixtures were subjected to 94 °C for 5 min to inactivate enzymes and 5x diluted aliquots were stored at -20 °C.

Primers used in the study were designed using Primer3plus (sourceforge.net/projects/primer3). Output primers pair list were, then, examined in the analysis utilities of Primer Premier 6 program demo (Premier Biosoft International) and NCBI Primer Blast routine (ncbi.nlm.nih.gov/tools/primer-blast) to select the most appropriate primer pair to be ordered. Primer synthesis was carried out by thermofisher-Invitrogen as desalted. Primer sequences and related information are given in Table 1.

Table 1. Primers used in RT-qPCR studies

| Primer pair | Primer sequences (F/R, 5'→3') | Amplified gene, product length (bp) | Used annealing temperature (°C) | Primer Efficiency |
|-----------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| HKG1 124 | TTTGACTCAACACGGGGAAA CAGACAAATCGCTCCACCAA | <i>Zm</i> 18S rRNA (AF168884.1), 124 | 59 | 1.02 |
| HKG2-2 120 | TTTAAGGCTGCTGTACTGCTGTAGA CACTTTCGTCTCATGGTTTAAGG | <i>ZmActin1</i> (J01238.1), 120 | 59 | 1.02 |
| TC/TA-A4 105 | CTTCATGACATGCTTATTG GACATAGACGAAAACATCAG | <i>ZmMPK14</i> (GRMZM2G062914), 105 | 59 | 1.08 |

RT-qPCRs were carried out with Real Q-Plus 2x Green mix without ROX (Amplicon). Reactions were prepared as 20- μ l mixtures, containing 10 μ l Real Q-Plus, 10 picomoles (1 μ L) of the forward and reverse primers and 3 μ l of the 5X diluted cDNA template which are constituted in 6 μ l ddH₂O. RT-qPCRs were carried out in Rotor-Gene Q (Qiagen) Thermal cycler, which was programmed for a HotStart *Taq* DNA polymerase (TEMPase) activation period of 15 min at 95°C, followed by 40-cycle qPCR with a denaturation of 20 s at 94 °C, annealing at 59 °C for 20 s and extension at 72 °C for 30 s. Amplification kinetics were monitored at the end of the each extension step via (SYBR) Green fluorescence readings. Maize *Actin1* was used as the internal control (reference gene) and for normalization in *Ps* treatment studies while *Zm*18S rRNA was used as reference gene in chemical treatment experiments. In each run, a reference gene dilution array was employed as standards in Rotor-gene software Cq computations. Relative expression levels were computed manually according to delta-deltaCt method of Livak et. al. [31] using average Cq values obtained from two technical replications of biological duplicates. All standard statistical computations were carried out with Cq, deltaCq, delta-deltaCq values since they are known to show normal distribution. Comparisons between individual sampling points and control were carried out using *t*-test with delta-deltaCq values. As a last step, mean fold changes and their respective fold change ranges were obtained as 2^{-(delta-deltaCq)} and 2^{-(delta-deltaCq \pm Standard Error)} respectively.

III. RESULTS

ZmMAPK14 similar sequences were identified as the differential expression showing cDNA-AFLP Transcript Derived Fragments (TDFs) in the experiments involving the compatible and incompatible interactions of maize genotypes, A188 and *Rp1-G* respectively with *P. sorghi* race T09. Both TDFs were expressed at similar levels in controls of resistant and susceptible genotypes, whereas a gradual induction in the resistant genotype and a clear repression in the susceptible genotype samples were displayed in response to rust inoculations. This pattern of expression was also confirmed partially in sqRT-PCR studies of both genotypes. RT-qPCR studies, on the other hand, revealed a marked induction in response to *Ps* infection in the resistant genotype starting at 6 h with about 2-fold, rapidly increasing to 149 folds at 12 h, gradually reaching a expression maxima of 477-fold at 72 h (Figure 1a). *ZmMAPK14* expression in the *Ps* infected susceptible genotype with respect to control had an overall two-fold induction starting at 6 h and continuing up to 96 h of post-inoculation with slight fluctuations, contrary to the initial observation of marked repression upon *Ps* inoculation in cDNA-AFLP studies and partial repression in RT-sqPCRs (Figure 1b).

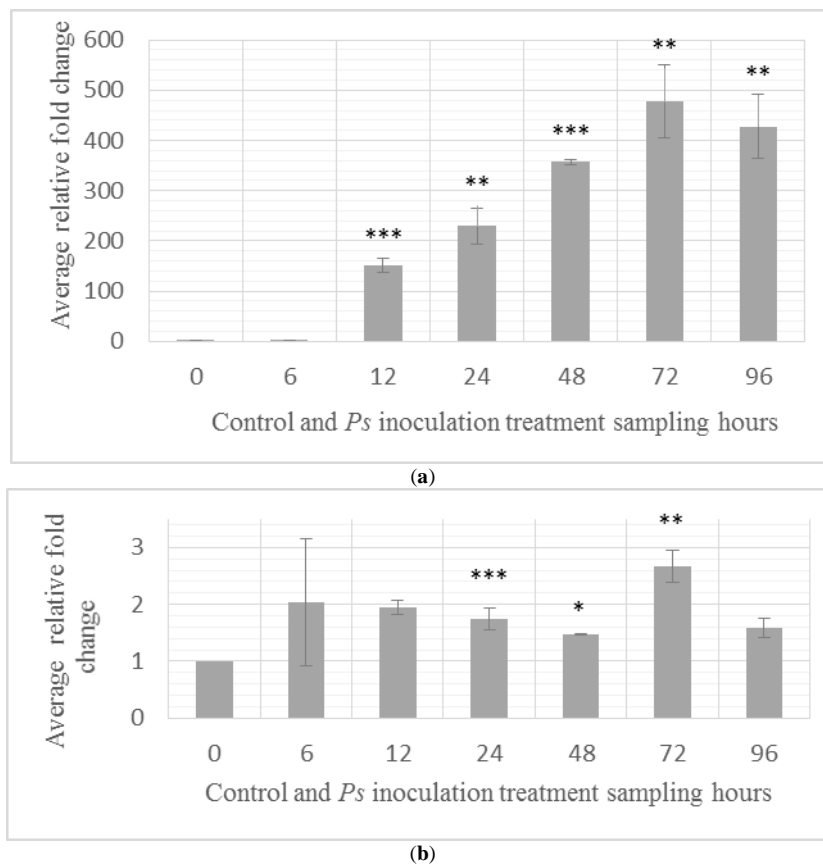


Figure 1. RT-qPCR assessments of *ZmMAPK14* expression change in response to *Ps* inoculation in *Rpl-G* (a) and A188 (b) leaves. Samples were collected from the control and infected plant leaves as biological duplicates at 0 (control), 6, 12, 24, 48, 72 and 96 h after *Ps* inoculation. Data were normalized to the expression level of the reference gene and represent (averaged) fold changes with respect to control at each time point. Error bars represent fold change ranges computed from $\Delta\Delta Cq \pm$ Standard Error. “*” indicates *t*-test *p*-value significance as * = 0.05 < *p* < 0.1, ** = 0.01 < *p* < 0.05, *** = *p* < 0.01.

To examine the role of *ZmMAPK14* in plant defense, effects of SA, H₂O₂ and chitin applications on *ZmMAPK14* expression in both susceptible and resistant genotypes were studied. In the study, applied all treatments induced expressional changes in the resistant genotype samples at different levels and with different profiles. In the resistant genotype, chitin induced expression were significant at 4 h, followed by an over 11-fold at 6 h and a peak induction of 16 folds at 24 h. SA induced change started at 1 h with a 7-fold increase and maintained up to 6 h sampling point where increase reached over 9-fold and remained at this level. In response to H₂O₂ treatment, *ZmMAPK14* expression displayed a sharp induction at 1 h with a 9-fold increase, made a peak at 2 h with an over 18-fold induction, followed by a gradual decrease to 11-fold at 6 h and subsequently making a second peak at 24 h with a 19-fold induction (Figure 2a). In the susceptible genotype, H₂O₂ treatment induced an over 6-fold expression increase at 1 h similar to resistant genotype followed by relatively lower inductions, 1.5 fold at 2 h and 3 fold at 4 h (Figure 2b). Contrary to resistant genotype, SA treatment caused an overall 2-fold induction at 2 h and 4 h time points. Chitin treatment produced a 3-fold induction at both 1 h and 4 h time points (Figure 2b). Lower than control level expressions at 1 h chitin, 4 h SA and 6 h and 24 h HP treatments were also apparent in the susceptible.

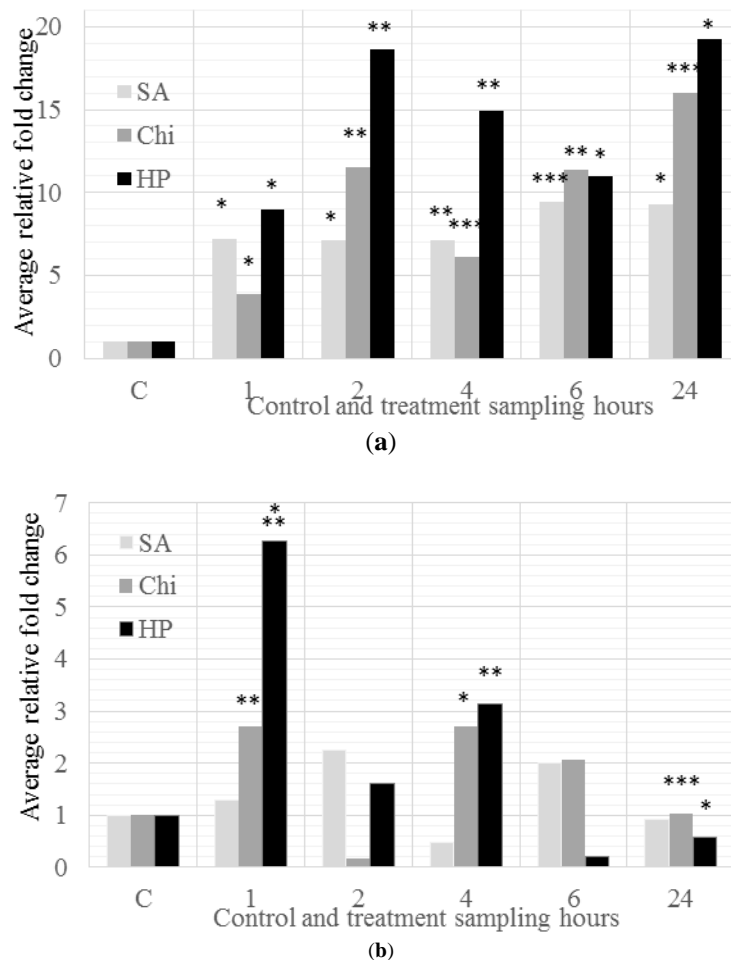


Figure 2. RT-qPCR assessments of *ZmMAPK14* expression changes induced by the applications of H₂O₂ (HP), chitin (Chi) and SA treatments in resistant (a) and susceptible (b) genotypes. Samples were collected from the leaves of the control and treatment plants as biological duplicates at C (control), 1, 2, 4, 6 and 24 h. Graphs were prepared from the normalized expression levels as the relative fold changes with respect to control at each time point. “*” indicates *t*-test *p*-value significance as *=0.05<*p*<0.1, **=0.01<*p*<0.05, ***=*p*<0.01.

IV. DISCUSSION

Plant MAPKs appear to be regulated by not only reversible protein phosphorylation/dephosphorylation cycles, but also transcriptional control [24]. Transcriptional regulation of group C plant MAPK genes in response to biotic and abiotic stresses appears to be common. *ZmMAPK7*, a paralog of *ZmMAPK14*, is induced in response to exogenous applications of H₂O₂ [26]. Reported expression patterns of two *ZmMAPK14* orthologues, *OsMAPK3* in rice and *GhMAPK2* in cotton are also examples of this regulation mode [19,20]. Both were reported to display expressional modulations in response to the phytopathogen/pest infestations as well. *OsMAPK3* having 96% sequence similarity to *ZmMAPK14*, is expressed marginally in control plants and displayed an upregulation starting at 6 h continuing with a gradual increase up to 3 days following *Nilaparvata lugens* infestation. Similarly, *Magnaporthe grisea* avirulent race inoculation also resulted in a gradual expression increase after inoculation while the virulent race did not promote a noticeable expression change except a slight induction in the 8 h inoculation sample [19]. Similarly, *GhMAPK2*, showing 92% sequence similarity to *ZmMAPK14*, was reported to be transcriptionally induced in response to *Fusarium oxysporum* fs *vasinfectum* inoculation [20]. Initial detection and subsequent RT-qPCR expression validation experiments in the present study showed that *ZmMAPK14* mRNA was rapidly induced within an hour of *P. sorghi* inoculation and reached a maximum 477-fold induction at 72 h in the incompatible interaction. Expression changes observed in RT-qPCR experiments of the compatible interaction were slight and did not corroborate the repression detected in cDNA-AFLP studies. This differential expression observed between compatible and incompatible interactions closely resembles the expression changes reported for

OsMAPK3 [19] and *OsMAPK4* (another rice group-C MAPK) [32] displayed against the virulent and avirulent races of *M. grisea*. *OsMAPK3* was identified as *OmMAPK* homolog with a 99% amino acid identity and suggested to be a disease resistance factor functioning against *N. lugens* and *M. grisea* [19]. With these similarities and observed inductions, *ZmMAPK14* suggest itself as a factor, which plays a role in conditioning resistance to phytopathogens. Consistent with this assumption, transgenic tobacco lines overexpressing *GhMAPK2*, displayed heightened resistance to the tested viruses (TMV, CMV) and fungi (*F. oxysporum*, *P. infestans*) infections [21].

Reactive oxygen species (ROS), such as H₂O₂, are produced in plants in response to various biotic and abiotic stresses. As a biotic stressor, pathogen challenges induce the synthesis of H₂O₂ both transiently in PTI and in a sustained manner in ETI [11,33]. H₂O₂ are known to cross biological membranes efficiently and function as both a signaling molecule (second messenger) and a defense compound, thereby activating local and systemic defense responses and providing direct protection against invading pathogens to some extent respectively [34]. The role of MAPK signaling in ROS production downstream to MAPK cascades in both PTI and ETI are well known and characterized to some extent [4]. Numerous studies have revealed that H₂O₂ activates plant MAPKs [35] and induce expressional changes in MAPK genes, [10,26,27,36-38], however, the mechanism of this transcriptional regulation in plants remains elusive. H₂O₂ signal is presumably sensed either by receptors, ROS sensitive transcription factors like heat shock factors, NPR1 or ROS mediated inhibition of phosphatase, which subsequently turns on a signal transduction pathway, resulting in the orchestration of differential gene expression [39]. H₂O₂ induced *ZmMAPK14* expression change is evident in both susceptible and resistant genotypes as displayed in Figure 2. Amplitude and profile of induction exhibit obvious differences between them as described before. Promoter identification and a motif search conducted in this study revealed that the putative *ZmMAPK14* promoter contains a number of probable ROS-responsive cis-acting elements (ROSE), specifically similar to ROSE7/GCC box reported by Wang et al. [37]. ROSE7/GCC box is the binding site for the Ethylene Responsive element binding Factor 6 (ERF6), which acts as a transcriptional activator of ROS-responsive genes during oxidative stress [37,40]. Accumulating evidence also reveals that ERF6 is an important player and a common component of the ETI triggered by both CNLs (RPS2 and RPM1) and TNLs (RPS4 and RPP4) in conditioning resistance to biotrophic bacterial and oomycete pathogens. ERF6 has been shown to bind and control the expression of several well-known immune regulators, such as MPK3 and WRKY33 [4,41]. A STF1/HY5 binding sequence was also found in the *ZmMAPK14* promoter. HY5 transcription factor binds this sequence motif to promote ROS responsive gene expression [42]. Observed *ZmMAPK14* expression increase in response to rust inoculation may be due to the endogenous H₂O₂ increase triggered by the defense reaction. An experimental *ZmMAPK14* promoter analysis should reveal insight about its nature of ROS responsiveness.

Salicylic acid (SA), regarded as a plant defense hormone, is an important endogenous and exogenous signaling molecule, which promotes several local and systemic defense responses especially effective against biotrophs. SA is required for a robust Systemic Acquired Resistance (SAR) induction, and plants defective in SA synthesis and accumulation display increased disease susceptibility [43]. In the present study, spraying 10 mM SA onto both susceptible and resistant genotype seedling leaves resulted in a marked induction started at 1 h and maintained with an increase to 9-fold at 6 h and 24 h in the resistant genotype whereas expression increase was limited and complex in the susceptible genotype (Figure 2). SA signal is transmitted via NPR1, a master regulator of SA-dependent defense pathways, by conversion of cytoplasmic NPR1 oligomers to monomers, which are subsequently localized to nucleus where they are phosphorylated and interact with NPR3 and NPR4 in the induction of defense gene expression (e.g. PR genes) in a concentration dependent manner by interacting with transcription factors such as TGAs (basic leucine zipper TFs). NPR1 defective plants are also defective in both SA-induced gene expression and SAR activation [43]. Sun et. al. [10] reported the presence of a SA-responsive TCA-element at *ZmMAPK14* promoter, which may be an explanation for the observed SA caused expression change.

Chitin, a polymer of N-acetyl glucosamine, is not found in plants, but a major component of fungal cell walls, which are fragmented during infection to chito-oligosaccharides functioning as elicitor/PAMP. Chitin elicitor binding proteins, CEBiPs and receptor-like kinase, LysM RLK1/CERK1 in Arabidopsis and orthologous in rice and several other species have been identified as membrane proteins functioning in chitin perception and signaling [44]. Plant MAPKs function in chitin defense signaling via either direct activation of MAPKs or expressional modulation [4,45]. Chitin induces expressional modulations in a large number of defense-related genes including *AtMAPK3* [44]. Regulatory regions of pathogen responsive plant genes contain W-box elements, which are shown to be elicitor responsive [46]. Both Sun et. al. [10] and current study promoter bioinformatics revealed the presence of a fungal elicitor response element, Box-W1 (W-box) in the *ZmMAPK14* promoter. Box-

W1 elements, containing TTGAC(C/T) sequence motifs, are recognized by WRKY transcription factors, which are known to modulate the expressions of plant defense and defense related genes either directly or indirectly [11,47,48]. Consistent with the accumulating knowledge, chitin induced expressional modulation of *ZmMAPK14* observed in this study provides clues about its chitin responsiveness and defensive role.

V. CONCLUSIONS

Although no direct role, other than expressional change, for its involvement in plant defense has been obtained, the marked expressional induction in the resistant genotype in response to *Ps* inoculation and applications of defense inducing compounds suggest that it plays a direct or indirect role in defense signaling. Expression of *GhMAPK2* in transgenics revealed that genotypes display enhanced resistance to the tested fungi and viruses. *GhMAPK2* overexpressing transgenics also displayed an increased ability scavenge ROS and tolerate oxidative stress. Based on these findings, a defense signaling role in response to both pathogen infection and oxidative stress has been proposed [21,49]. Further studies similar to that of *GhMAPK2* should reveal more insight about the role of *ZmMAPK14* in plant defense and related functions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by The Council of Turkish Scientific and Technological Research (209T002)

REFERENCES

- [1] Tena, G., Boudsocq, M., & Sheen, J. (2011). Protein kinase signaling networks in plant innate immunity. *Current Opinion in Plant Biology*, 14(5), 519–529.
- [2] Zhang, M., Su, J., Zhang, Y., Xu, J., & Zhang, S. (2018). Conveying internal and external signals via MAPKs. *Current Opinion in Plant Biology*, 45, 1–10.
- [3] Taj, G., Agarwal, P., Grant, M., & Kumar, A. (2010). MAPK machinery in plants Recognition and response to different stresses through multiple signal transduction pathways. *Plant Signaling & Behavior*, 5(11), 1370–1378.
- [4] Meng, X., & Zhang, S. (2013). MAPK cascades in plant disease resistance signaling. *Annual Review of Phytopathology*, 51, 245–266.
- [5] Kong, X., Lv, W., Zhang, S., Jiang, S., & Li, D. (2013). Genome-wide identification and analysis of expression profiles of maize mitogen-activated protein kinase kinase kinase, *PLoS ONE*, 8 e57714.
- [6] Kong, X., Pan, J., Zhang, D., Jiang, S., Cai, G., Wang, L., & Li, D. (2013). Identification of mitogen-activated protein kinase kinase gene family and MKK–MAPK interaction network in maize. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 441, 964–969.
- [7] Wei, K., Wang, Y., Zhong, X., & Pan, S. (2014). Protein kinase structure, expression and regulation in maize drought signalling. *Molecular Breeding* 34, 583–602.
- [8] Liu, Y., Zhang, D., Wang, L., & Li, D. (2013). Genome-Wide Analysis of Mitogen-Activated Protein Kinase Gene Family in Maize. *Plant Molecular Biology Reporter*, 31, 1446–1460.
- [9] Mohanta, T. K., Arora, P. K., Mohanta, N., Parida, P., & Bae, H. (2015). Identification of new members of the MAPK gene family in plants shows diverse conserved domains and novel activation loop variants. *BMC Genomics*, 16:58, 1-20.
- [10] Sun, W., Chen, H., Wang, J., Sun, H. W., Yang, S. K., Sang, Y. L., Lu, X. B., & Xu, X. H. (2015). Expression analysis of genes encoding mitogen-activated protein kinases in maize provides a key link between abiotic stress signaling and plant reproduction” *Functional and Integrative Genomics*, 15, 107–120.
- [11] Adachi, H., Nakano, T., Miyagawa, N., Ishihama, N., Yoshioka, M., Katou, Y., Yaeno, T., Shirasu, K., & Yoshioka, H. (2015). WRKY Transcription Factors Phosphorylated by MAPK Regulate a Plant Immune NADPH Oxidase in *Nicotiana benthamiana*. *The Plant Cell*, 27, 2645–2663.
- [12] Cheng, Z., Li, J. F., Niu, Y., Zhang, X. C., Woody, O. Z., Xiong, Y., Djonovic, S., Miller, Y., Bush, J., McConkey, J. B., Sheen, J., & Ausubel, F. M. (2015). Pathogen-secreted proteases activate a novel plant immune pathway. *Nature*, 521, 213-216.
- [13] Devendrakumar, K. H., Li, X., & Zhang, Y. (2018). MAP Kinase signaling: interplays between plant and effector-triggered immunity. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 75, 2981–2989.
- [14] Tsuda, K., Mine, A., Bethke, G., Igarashi, D., Botanga, C. J., Tsuda, Y., Glazebrook, J., Sato, M., & Katagiri, F. (2013). Dual regulation of gene expression mediated by extended MAPK activation and salicylic acid contributes to robust innate immunity in *Arabidopsis thaliana*. *PLoS Genetics* 9, e1004015.
- [15] Bigeard, J., Colcombet, J., & Hirt, H. (2015). Signaling Mechanisms in Pattern-Triggered Immunity (PTI). *Molecular Plant*, 8, 521–539.

- [16] Bi, G., & Zhou, J. (2017). MAP Kinase signaling pathways: A hub of plant-microbe interactions. *Cell Host & Microbe*, 27, 270-273.
- [17] Xiang, T., Zong, N., Zou, Y., Wu, Y., Zhang, J., Xing, W., Li, Y., Tang, X., Zhu, L., Chai, J., & Zhou, J. M. (2008). *Pseudomonas syringae* effector AvrPto blocks innate immunity by targeting receptor kinases. *Current Biology*, 18, 74-80.
- [18] Yamaguchi, K., Yamada, K., Kazuya, I. K., Yoshimura, S., Hayashi, N., Uchihashi, K., Ishihama, N., Kishi-Kaboshi, M., Takahashi, A., & Tsuge, S. et. al. (2013). A receptor-like cytoplasmic kinase targeted by a plant pathogen effector is directly phosphorylated by the chitin receptor and mediates rice immunity. *Cell Host & Microbe*, 13, 347-357.
- [19] Shin, H. Y., You, M. K., Jeung, J. U., & Shin, J. S. (2014). OsMPK3 is a TEY-type rice MAPK in group C and phosphorylates OsbHLH65, a transcription factor binding to E-box. *Plant Cell Rep.* 33, 1343-1353.
- [20] Wang, M., Zhang, Y., Wang, J., Wu, X., & Guo, X. (2007). A novel MAP kinase gene in cotton (*Gossypium hirsutum* L.), *GhMAPK*, is involved in response to diverse environmental stresses. *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 40, 325-332.
- [21] Zhang, L., Dongmei, X., Luo, L., Meng, F., Li, Y., Wu, C., & Guo, X. (2011). Cotton *GhMPK2* is involved in multiple signaling pathways and mediates defense responses to pathogen infection and oxidative stress. *FEBS Journal*, 278, 1367-1378.
- [22] Sun, T., Nitta, Y., Zhang, Q., Wu, D., Tian, H., Lee, J. S., & Zhang, Y. (2018). Antagonistic interactions between two MAP kinase cascades in plant development and immune signaling. *EMBO reports*, 19, e45324.
- [23] Gao, M., Liu, J., Bi, D., Zhang, Z., Cheng, F., Chen, S., & Zhang, Y. (2008). MEKK1, MKK1/MKK2 and MPK4 function together in a mitogen- activated protein kinase cascade to regulate innate immunity in plants. *Cell Res*, 18(12), 1190-1198.
- [24] Hirt, H. (1999). Transcriptional upregulation of signaling pathways: more complex than anticipated? *Trends Plant Science*, 4, 7-8.
- [25] Seo, S., Okamoto, M., Seto, H., Ishizuka, K., Sano, H., & Ohashi, Y. (1995). Tobacco MAP kinase: a possible mediator in wound signal transduction pathways. *Science*, 270, 1988-1992.
- [26] Wu, J., Hettenhausen, C., Meldau, S., & Baldwin, I. T. (2007). Herbivory rapidly activates MAPK signaling in attacked and unattacked leaf regions but not between leaves of *Nicotiana attenuata*. *Plant Cell*, 19, 1096-1122.
- [27] Zong, X., Li, D., Gu, L., Li, D., Liu, L., & Hu, X. (2009). Abscisic acid and hydrogen peroxide induce a novel maize group C MAP kinase gene, *ZmMPK7*, which is responsible for the removal of reactive oxygen species. *Planta*, 229, 485-495.
- [28] Pan, J., Zhang, M., Kong, X., Xing, X., Liu, Y., Zhou, Y., Liu, Y., Sun, L., & Li, D. (2012) *ZmMPK17*, a novel maize group D MAP kinase, is involved in multiple stress responses. *Planta*, 235, 661-676.
- [29] Zhang, B., Ramonell, K., Someville, S., & Stacey, G. (2002). Characterization of early, chitin-induced gene expression in *Arabidopsis*. *Molecular Plant Microbe Interactions*, 15, 963-970.
- [30] Südüpak, M. A. (2014). A cDNA-AFLP protocol with reciprocally arranged 2-enzyme sequential digestion and silver staining detection. *Turkish Journal of Biology*, 38, 260-270.
- [31] Livak, K. J. & Schmittgen, T. D. (2001). Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the $2^{-\Delta\Delta CT}$ method. *Methods*, 25, 402-408.
- [32] Reyna, N. S. & Yang, Y. (2006). Molecular analysis of the rice MAP Kinase gene family in relation to *Magnaporthe grisea* infection. *Molecular Plant Microbe Interactions*, 19, 530-540.
- [33] Mur, L. A., Kenton, P., Loyd, A. J., Ougham, H., & Prats, E. (2008). The hypersensitive response; the centenary is upon us but how much do we know? *J. Experimental Botany*, 59, 501-520.
- [34] Shetty, N. P., Jørgensen, H. J. L., Jensen, J. D., Collinge, D. B., & Shetty, H. S. (2008). Roles of reactive oxygen species in interactions between plants and pathogens. *European Journal Plant Pathology*, 121, 267-280.
- [35] Liu, Y. & He, C. (2017). A review of redox signaling and the control of MAP kinase pathway in plants. *Plant Redox Biology*, 11, 192-204.
- [36] Zhang, S., & Klessig, D. F. (2001). MAPK cascades in plant defense signaling. *Trends in Plant Science* 6(11), 520-527.
- [37] Zhang, J., Shao, F., Li, Y., Cui, H., Chen, L., Li, H., Zou, Y., Long, C., Lan, L., Chai, J., Chen, S., Tang, X., & Zhou, J. M. (2007). A *Pseudomonas syringae* Effector inactivates MAPKs to suppress PAMP-induced immunity in plants. *Cell Host & Microbe*, 1, 175-185.
- [38] Wang, J., Ding, H., Zhang, A., Ma, F., Cao, J., & Jiang, M. (2010). A novel MAPK, *MAPK3*, is involved in response to diverse environmental cues. *Journal of Integrative. Plant Biology*, 52, 442-452.

- [39] Jalmi, S. K., & Sinha, A. K. (2015). ROS mediated MAPK signaling in abiotic and biotic stress- striking similarities and differences. *Frontiers in Plant Science* 6, 769.
- [40] Sewelam, N., Kazan, K., Thomas-Hall, S. R., Kidd, B. N., Manners, J. M., & Schenk, P. M. (2013). Ethylene Response Factor 6 Is a Regulator of Reactive Oxygen Species Signaling in *Arabidopsis*. *PLoS ONE* 8(8), e70289.
- [41] Mine, A., Seyfferth, C., Kracher, B., Berens, M. L., Becker, D., & Tsuda, K. (2018). The defense phytohormone signaling network enables rapid, high-amplitude transcriptional reprogramming during effector-triggered immunity. *The Plant Cell*, 30, 1199–1219.
- [42] Gangappa, S. N., & Botto, J. F. (2016). The Multifaceted Roles of HY5 in plant growth and development. *Mol. Plant*, 9, 1353-1365.
- [43] Kumar, D. (2014). Salicylic acid signaling in disease resistance. *Plant Science*, 228, 127-134.
- [44] Wan, J., Zhang, X. C., Neece, D., Ramonell, K. M., Clough, S., Kim, S. Y., Stacey, M. G., & Stacey, G. (2008). A LysM receptor-like kinase plays a critical role in chitin signaling and fungal resistance in *Arabidopsis*. *Plant Cell*, 20, 471-481.
- [45] Wan, J., Zhang, S., & Stacey, G. (2004). Activation of a mitogen-activated protein kinase pathway in *Arabidopsis* by chitin. *Molecular Plant Pathology*, 5, 125–135.
- [46] Rushton, P. J., & Somssich, I. E. (1998). Transcriptional control of plant genes responsive to pathogens. *Current Opinion in Plant Biology*, 1, 311-315.
- [47] Eulgem, T., Rushton, P. J., Robatzek, S., & Somssich, I. E. (2000). The WRKY superfamily of plant transcription factors. *Trends Plant Science*, 5, 199-206.
- [48] Ülker, B., & Somssich, I.E.(2004). WRKY transcription factors: from DNA binding towards biological function. *Current Opinion in Plant Biology*, 7, 491–498.
- [49] Zhang, L., Dongmei, X., Li, S., Gao, Z., Zhao, S., Shi, J., Wu, C., & Guo, X. (2011). A cotton group C MAP kinase gene, *GhMPK2*, positively regulates salt and drought tolerance in tobacco. *Plant Molecular Biology*, 77, 17–31.

Araştırma Makalesi – Research Article

Spam Tespitinde Word2Vec ve TF-IDF Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Başarı Oranının Artırılması Üzerine Bir Çalışma

A Study on Comparing Word2Vec and TF-IDF Methods and Increasing Success Rate for Spam Detection

Burak Ekici^{1*}, Hidayet Takcı²

Geliş / Received: 09/05/2021

Revize / Revised: 22/09/2021

Kabul / Accepted: 22/10/2021

ÖZ

Elektronik posta, internet üzerinden gönderilen bir tür dijital mektuptur. Elektronik postalar aracılığı ile belge, resim, video, müzik gibi her türlü dosya gönderilip alınabilmektedir. Düşük maliyeti nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Elektronik postalar zaman ve para tasarrufu sağladığı için etkili bir iletişim yoludur. Düşük maliyetinden ve kullanımının kolaylığından dolayı reklam yapmak isteyenler tarafından etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında siber saldırganlar da kurbanlarına bu tür elektronik postalar göndererek onlara zarar verebilmektedirler. Bu durumların önüne geçebilmek için, günümüzde makine öğrenmesi algoritmalarıyla spam elektronik postaları sınıflayan modeller tasarlanmaktadır. Bu çalışmanın amacı da spam tespiti konusunda literatürde sıklıkla yer alan Word2Vec ve Term Frequency – Inverse Document Frequency(TF-IDF) yöntemlerinin karşılaştırılmasını Türkçe bir veri seti üzerinde yapmak ve daha önce bahsedilen veri seti üzerinde yapılan çalışmalara göre başarı oranını artırmaktır. Bu amaç doğrultusunda, daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların genellikle İngilizce veri setleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu konudaki eksikliği gidermek adına, Türkçe veri seti üzerinde yapılan bu çalışmada bahsedilen özellik çıkarma yöntemlerinin karşılaştırılması yapılarak iki farklı model oluşturulmuştur. Bu modellerde farklı sınıflayıcılar da kullanılarak en etkili yöntemin öne çıkarılması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Spam Tespiti, E-posta, Word2vec, Tf-idf

ABSTRACT

Electronic mail is a kind of digital letter sent over the Internet. A lot of documents such as, images, videos, and music can be transferred via electronic mail. E-mails are often preferred due to their cheapness and easy usage. E-mail is an effective way of communication as it saves time and money. E-mails are used due to its easy usage and low cost by the people who want to advertise their products. Also, hackers can hurt their victims by sending e-mails to them. Nowadays, to prevent these situations, classifiers of the spam electronic mails with some machine algorithms are designed. The aim of this study is to compare Word2Vec and Term Frequency – Inverse Document Frequency (TF-IDF) methods which are frequently included in the literature on Spam Detection, on a Turkish data set and to increase the success rate over previous studies on the related data set. For this purpose, when the previous studies are examined, it is seen that studies generally focus on English data sets. In order to eliminate the lack in this matter, by comparing the mentioned feature extraction methods, two different models are created on a Turkish

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: hekici391@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-2455-2454>)

Savunma Sanayi Teknolojileri Yüksek Lisans Programı, Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, 58070, Sivas, Türkiye

²İletişim: htakci@cumhuriyet.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4448-4284>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas, Türkiye

data set in this study. It is aimed to highlight the most effective method by using different classifiers in these models.

Keywords- *Spam Detect, E-mail, Word2vec, Tf-idf*

I. GİRİŞ

Günümüzde haberleşme amacıyla sık sık kullandığımız elektronik posta (e-posta) ilk kez 1971 yılında Raymond Samuel Tomlinson tarafından denenmiştir.

E-Posta kullanımı günümüzde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Neredeyse her internet kullanıcısının bir e-posta hesabı vardır. Kişisel olarak da artık her türlü sosyal medya, video-içerik paylaşımı, oyun uygulamaları gibi dünya genelinde popüler uygulamalara üye olabilmek için bir e-posta adresinin gerekli olması, artık her internet kullanıcısı için neredeyse en az bir e-posta hesabı açmasını zorunlu kılmaktadır. E-postalar bunun yanında kurumlar, kuruluşlar ve şirketlerin gündelik iş hayatındaki vazgeçilmez iletişim aracıdır. Öğrenciler için ise ödevlerine ilgili yerlere iletmelerindeki en büyük gereçtir. Günlük hayatta artık yaygınlaşan e-ticaret sitelerinden yapılan alışveriş sonrasında oluşan e-faturalar müşterilere e-posta aracılığıyla gönderilmektedir.

E-posta kullanımı yaygınlaşması bazı problemleri de beraberinde getirmiştir. Bu sorunların en önemlilerinden bir tanesi istenmeyen (spam) e-postalardır. Spam e-posta; istenmeyen önemsiz, yaramaz veya gereksiz e-posta olarak tarif edilmektedir. Genellikle talep edilmeden çok sayıdaki kullanıcıya bir reklam veya alakasız bir içerik şeklinde gönderilmektedir. Şirketler için bu şekilde reklam yapmak daha az maliyetli olduğundan dolayı sık sık bu şekilde e-postalarla kullanıcıları rahatsız etmektedir. Ayrıca reklamdan farklı olarak, kötü niyetli kişilerce internet kullanıcılarını aldatıp onların hassas bilgilerini ele geçirmek amaçlı spam e-postalar gönderilebilmektedir. Bu şekilde kullanıcıların kişisel bilgileri, kredi kartı bilgileri ve hatta sosyal medya hesaplarının ele geçirilmesi için bile bu yöntem kullanılmaktadır.

Spam e-postalar ve mesajlar internet kullanıcıların zamanını çalmakta ve cihazlarında veya e-posta kutularında gereksiz şekilde yer işgal etmektedir. Ayrıca ağ trafiğini de gereksiz şekilde meşgul etmektedir. Güvenlik açısından da kötü niyetli internet korsanlarına hizmet edebildiği için kullanıcıların özel bilgilerinin, özel hesaplarının ve kredi kartı bilgileri gibi önemli bilgileri için de bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, spam e-postaların ve kısa mesajların tespit edilerek kullanıcılara sunulmadan engellenmesi önemlidir. Günümüzde bu tür mesajların tespit edilmesi çeşitli makine öğrenme algoritmalarıyla başarılı bir şekilde sağlanabilmektedir. Uygulanan bu tür yöntemlerin her geçen gün daha doğru bir şekilde spam mesajları tespit edilmesi için bu tür çalışmalar devam etmektedir.

Literatür incelendiğinde ise Türkçe bir veri seti üzerinde yapılan spam tespiti çalışmalarının sayısının çok az olduğu görülmüştür. Bu eksikliğin giderilmesi için yapılan bu çalışmada, Türkçe bir veri seti üzerinde farklı özellik çıkarım yöntemleri ve farklı sınıflayıcılar kullanmak suretiyle ortaya çıkarılan modellerin karşılaştırılması ve en başarılı modelin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda Özdemir ve arkadaşları (2018) tarafından oluşturulan Türkçe veri seti kullanılarak, ilgili veri seti üzerinde daha önce yapılan çalışmalara göre daha başarılı modeller ortaya koyarak bu modellerin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

II. LİTERATÜR TARAMASI

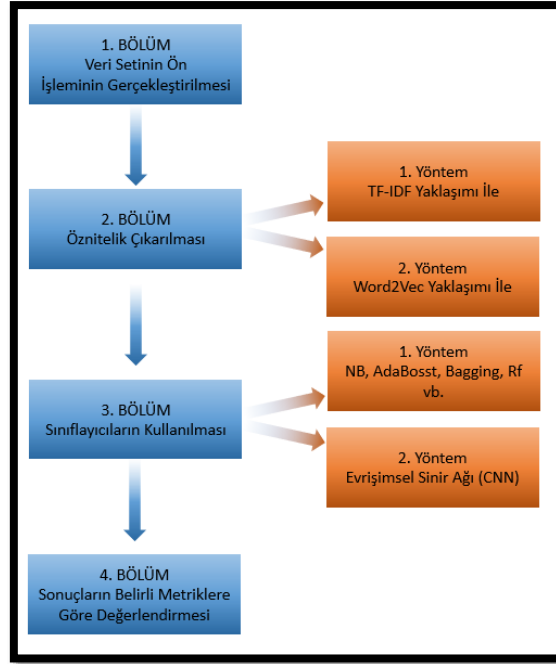
Spam tespiti konusunda bugüne kadar yapılmış çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Akçetin ve Çelik [1], spam e-posta tespiti için karar ağaçlarının performansını incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan 12 farklı karar ağacı WEKA makine öğrenmesi yazılımı kullanılarak 10 katlı çapraz doğrulama ile sınıflandırılmıştır. Sonuçlar Roc analizi yöntemi ile değerlendirilmiştir. 12 farklı sınıflayıcının başarı oranı %94.68 ile %91 aralığında değişirken, Rastgele Orman Algoritması (RF) %94.68'lik doğruluk oranı ile en iyi sınıflandırıcı olarak önerilmiştir. Sharaff ve ark. [2], karşılaştırmalı bir çalışma yaparak spam filtrelemede kullanılan J48, Destek Vektör Makineleri (SVM), Bayes Ağı (BN) ve K-En Yakın Komşuluk (KNN) algoritmalarının performanslarını incelemişlerdir. Spamların doğru tespitinde J48 algoritması %93.31'lik bir başarı oranı yakalarken, BN %93.08, SVM %88.39 ve KNN ise %89.24'lük başarı oranları elde edebilmişlerdir. Bozkır ve ark. [3], N-gram yöntemi kullanarak bir elektronik posta kümesinin özneliklerini çıkardıktan sonra Naive Bayes (NB) algoritmasını kullanarak spam sınıflandırma çalışması yapmışlardır. Nazlı [4], Makine öğrenmesi tabanlı spam filtreleme yöntemlerinin F1 metriğine göre karşılaştırılmaları üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada NB ve SVM

algoritmalarının F1 metriğine göre spam filtrelemede başarılı oldukları görülmüştür. Shajideen ve Bindu [5], yaptıkları çalışmada spam sınıflandırılmasında kullanılan SVM, NB ve J48 (C4.5) sınıflayıcılarını karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmada SVM algoritması en başarılı sınıflandırmayı gerçekleştirmiştir. Özdemir ve ark. [6], yaptıkları çalışmada elektronik postaların sınıflandırılması için Motif örüntüler yöntemi kullanılarak öznitelik çıkarma işlemi üzerinde durulmuştur. Yazarlar kendi oluşturdukları Türkçe veri setini kullanmışlardır. Bu çalışmada oluşturulan motif örüntüleri J48 algoritmasına göre spam sınıflandırılması yapılabileceği gösterilmiştir. Dada ve Joseph [7], yaptıkları çalışmada elektronik postaların mesaj gövdesi, konu, mesajın boyutu, kelimelerin tekrar sayısı, alıcının yaşı-cinsiyeti-ülkesi, mesaj içeriğinden kelime çantasının (bag of words) oluşturarak, RF algoritmasına göre spam sınıflandırması yapmışlardır. Sonuçları F1 metriğine göre değerlendirmişlerdir. Aydoğan ve Karcı [8] yaptıkları çalışmada Apache Spark üzerinde makine öğrenmesi kütüphanelerinden biri olan NB yöntemi kullanarak bir spam elektronik posta sınıflandırması uygulaması geliştirmiştir. Yapılan bu çalışma büyük verilerin işlenmesinde Apache Spark'ın etkili ve yeterince hızlı olduğunu, NB yöntemi kullanılarak yapılan sınıflandırma çalışmasının da başarılı olduğunu göstermiştir. Dewangan ve Gupta [9], spam elektronik postaları, içeriklerinden etkili bir şekilde tanımlayabilen bir spam tespit sistemi geliştirmek için SVM algoritmasından faydalanmıştır. Yapılan bu çalışmada %98'lik bir oranla spam e-postalar doğru şekilde tespit edilmiştir. Gupta ve ark. [10], Kagglebenchmark veri seti üzerindeki çalışmalarında, spam filtreleme konusunda en etkili algoritmanın NB olduğunu vurgulamışlardır. Yaptıkları çalışmada %95.56'lık doğruluk oranı yakalamışlardır. Çalışma sonucunda spam filtrelemede geleneksel yaklaşımlara göre NB yaklaşımının daha başarılı olduğu ortaya konulmuştur. Popovac ve ark. [11], yaptıkları çalışmada Tiago'nun veri seti olarak bilinen spam ve spam olmayan kısa mesajların bulunduğu veri seti üzerinde sınıflandırma yapabilmek için Evrimli Sınır Ağı modelini önermişlerdir. Önerilen model sonucunda %98.4'lük bir spam tespit başarı oranı sağlanmıştır. Deniz ve ark. [12], yaptıkları çalışmada Türkçe elektronik postalar için makine öğrenmesi teknikleri ile sınıflandırma uygulaması geliştirerek spam olan Türkçe elektronik postaları tespit etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda, çalışmalarında Turkish Email veri setini eğitim ve test için kullanmışlardır. Bu veri setindeki elektronik postaları Doc2Vec kütüphanesine ait algoritmalar kullanarak sayısallaştırdıktan sonra özellik çıkarımı yapılarak çeşitli sınıflandırma algoritmaları ile sınıflandırmışlardır. Oluşturulan modele göre sonuçta en başarılı sınıflayıcıyı SVM olduğu ifade edilmiştir. Krause ve ark. [13], yaptıkları çalışmada elektronik postaların sadece başlıklarından elde edilen meta veri özelliklerine bakılarak spam algılama yaklaşımı önermişlerdir. Elektronik postaların meta verilerinin içerdiği tüm ek bilgileri kullanarak spam elektronik postaları sınıflandıran yaygın bir kullanım yöntemi olmadığı için Krause ve arkadaşları böyle bir çalışma yapma ihtiyacı duymuşlardır. Krause ve arkadaşları, oluşturdukları modeli, CDMC2010 veri seti kullanarak SVM, Karar Ağaçları (DT) ve Adaboost gibi makine öğrenmesi algoritmalarıyla çalıştırmışlardır. Sonuçta da hem SVM hem de Adaboost algoritmalarıyla başarılı spam sınıflandırma sonuçları elde etmişlerdir (%99). Kumar ve ark. [14], Spam elektronik postaların sınıflandırılmasında grup halindeki öğrenme metotlarından yararlanarak AdaBoost algoritmasıyla başarılı bir spam sınıflandırması çalışması gerçekleştirmişlerdir. Eryılmaz ve ark. [15], literatürdeki çalışmalarda Türkçe veri setiyle yapılan yeterince çalışma bulunmadığını kaydederek, Türkçe e-postaların oluşturduğu veri seti üzerinde TD-IDF yaklaşımıyla öznitelik çıkardıktan sonra Sıralı Minimum Optimizasyon (SMO) algoritmasıyla %90 başarı oranıyla spam postaları tespit edebilmişlerdir. Eryılmaz ve Kılıç [16], yaptıkları çalışmada spam tespitinde kullanılan yöntemleri inceleyerek, klasik makine öğrenmesi algoritmalarının bu alandaki başarısını vurgulamışlardır. Derin öğrenme temelli yaklaşımlar kullanılarak temel makine öğrenmesi algoritmalarında elde edilen başarı oranının ve oluşturulan modellerdeki performansın artacağı ortaya konulmuştur. Ahi ve Soğukpınar [17], kullanıcıların hassas bilgilerini ele geçirmeye yönelik kimlik avı saldırılarına karşı derin öğrenme modellerini kullanan bir yöntem önermişlerdir. Yazarlar, yaptıkları çalışmada spam e-postaları başlık ve gövde olarak ayırarak, bu kısımlar için özellikler matrisleri oluşturmuşlardır. Word2Vec yaklaşımının da kullanıldığı bu çalışmada, yazarlar %96 oranında başarılı bir şekilde bu tip saldırıları tespit etmişlerdir. Yağanoğlu ve Irmak [18], yaptıkları çalışmada İngilizce e-postaları içeren bir veri seti üzerinde makine öğrenmesi yöntemleri kullanarak spam e-postaların ayrıştırılmasını sağlamışlardır. Çalışmada K-En Yakın Komşu, Destek Vektör Makineleri ve Karar Ağaçları gibi bilinen yöntemler kullanılarak %98'lik bir başarı oranı sağlanmıştır.

III.YÖNTEM

Yapılan bu çalışmada aynı veri seti üzerinde iki farklı yöntem uygulanmak suretiyle oluşturulan modeller üzerinden çeşitli karşılaştırmalar yapılmıştır. İki yöntem arasında; öznitelik çıkarma işlemlerinde kullanılan algoritmalar ve kullanılan sınıflayıcılar bakımında farklılıklar mevcuttur. Çalışmanın bölümleri ve yöntemlerin farklılaşmasına ilişkin diyagram Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Yöntem Detayları

A. Veri Seti

Çalışmada, Kaggle platformunda erişime açık olan “Turkish Spam Dataset” isimli Türkçe veri seti kullanılmıştır [19]. Kullanılan veri setinde 330 spam ve 496 spam olmayan elektronik posta örneği bulunmaktadır. Veri seti içeriği “.csv” formatında olup iki sütundan oluşmaktadır. İlk sütunda elektronik posta içeriği, diğer sütunda ise “ham” veya “spam” şeklinde, o örneğin spam mı yoksa normal mi olduğunu belirten etiket bulunmaktadır.

Çalışmada kullanılan veri seti, daha önce Özdemir ve arkadaşlarının (2018) çalışmasında da kullanılmıştır [6]. Yazarlar kendi oluşturdukları bu veri setini, Motif Örüntüler (MÖ) yöntemi ve farklı algoritmalar ile sınıflandırarak %90’lık bir başarı oranı elde etmişlerdir. Literatürde, ilgili çalışma haricinde bahsedilen veri setini kullanan farklı çalışmalara rastlanamamıştır.

Çalışmada ilgili veri setinin %80’i eğitim, %20’si ise test verileri olarak kullanılmıştır.

B. Ön İşleme

Spam tespitinde başarılı bir model oluşturmanın ilk ve temel adımı elde bulunan verilen ön işlemden geçirilmesidir. Ön işlem bünyesinde, veri setini oluşturan tüm elektronik posta kayıtlarında aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir:

- Özel karakterlerin silinmesi,
- Noktalama işaretlerinin temizlenmesi,
- Harflerin tamamının küçük harflere dönüştürülmesi,
- Durak kelimelerin çıkarılması,
- Kelime köklerinin bulunması.

Veri setindeki özel karakterlerin ve noktalama işaretlerinin silinmesi için uygulamanın geliştirildiği ortam olan python’da “string” kütüphanesi kullanılmıştır. Türkçe’deki “ve, ile, bazı, belki, ayrıca ...vb.” durak kelimelerin veri setinden çıkarılması için “Natural Language Toolkit (NLTK) - Corpus” modülünün “Stop Words” kütüphanesi kullanılmıştır. Bu kütüphane Türkçe durak kelimeleri de bünyesinde barındırmaktadır. Ön işlem

aşamasının son adımında da elde kalan kelimelerin eklerini atmak suretiyle kökleri bulunur. Bunun için de “snowballstemmer” modülünün “Turkish Stemmer” kütüphanesi kullanılmıştır.

Snowball, özellikle kök bulma amacıyla tasarlanan bir kelime işleme dilidir. Birçok dil için kök bulma algoritmalarının geliştirilmesinde Snowball kullanılmaktadır [20]. Türkçe için Snowball kullanılarak geliştirilen kök bulma algoritmaları “Evren (Kapusuz) Çilden” tarafından yürütülmektedir [21].

Bu aşamada yapılan işlemler elektronik postaların “spam” ya da “normal” olarak sınıflandırılmasındaki başarı oranının artırılmasına yöneliktir. Harflerin standartlaştırılarak hepsinin küçük harfe dönüştürülmesinin nedeni, sınıflandırmada büyük/küçük harf ayrımının sonuca olan etkisini ortadan kaldırmaktır.

C. Öznitelik Çıkartma

Öznitelik çıkartma, bazı kriterlere dayanarak mevcut bilgilere bir dönüştürme işlemi uygulayarak yeni bir öznitelik uzayı oluşturmak iken öznitelik seçme, mevcut öznitelikler arasından, bazı kriterlere dayanarak öznitelik seçme yani o örneği temsil edebilecek en iyi özniteligi seçmektir [22].

Yapılan bu çalışmada, veri setinin boyutunu indirgeyip sınıflandırma için kullanılacak en anlamlı özellikleri ortaya çıkarıp oluşturulan modelin sınıflandırmadaki başarısını artırmak amaçlı öznitelik çıkarım işlemi uygulanmıştır. Literatürde spam tespiti çalışmalarında kullanılan öznitelik çıkartma işlemleri incelendiğinde “Word2Vec” ve “TF-IDF” yaklaşımlarının ön plana çıkarıldığı görülmüştür. Yapılan bu çalışma kapsamında, her iki öznitelik çıkarım yaklaşımları da oluşturulan farklı modellerde kullanılmıştır.

TF-IDF: Bir terimin doküman içerisindeki önemini gösteren istatistiki yöntem ile hesaplanmış ağırlık faktörüdür. Terim Sıklığı ve Ters Doküman Sıklığı kavramlarını bünyesinde barındırır. Terim sıklığı; seçili terimin, metin içinde bulunan toplam terimler sayısına bölümünü ifade eder. Ters Doküman Sıklığı ise metinlerin kaç tanesinde aranılan terimin bulunduğunu gösterir. Toplam metin sayısının, terimi içeren metin sayısına bölümünün logaritması ile hesaplanır. Bu iki değer çarpımı ile de TF-IDF değeri elde edilmiş olur.

Word2Vec: kelimeleri vektör uzayında ifade etmeye çalışan denetimsiz öğrenmeye dayalı ve tahmin temelli bir modeldir. Bu yaklaşımın özünde, kelimeler arasındaki uzaklığın vektörel olarak hesaplanması yatar. Daha açık bir ifadeyle birbirlerine yakın kelimeleri ortaya çıkarır. CBOW (ContinuousBag of Words) ve Skip Gram alt algoritmalarını kullanır.

D. Sınıflandırma

Çalışma, öznitelik çıkarım işleminden itibaren iki farklı uygulama şeklinde ilerlemiştir. İlk uygulamada TF-IDF yaklaşımıyla çıkarılan özniteliklere göre Gaussian NaiveBayes (GNB), RF, AdaBoost, Gradient Boosting ve Bagging algoritmalarıyla sınıflandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her sınıflandırma, 5 katlı çapraz geçerlilik testine göre doğrulanmıştır.

İkinci uygulamada ise Word2Vec yaklaşımıyla çıkarılan özniteliklere göre Keras Kütüphanesi yardımıyla oluşturulan Evrimsel Sinir Ağı (CNN) modeli ile sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. 5 devirli bir eğitim iterasyonu sonrasında yine ilk uygulamadaki gibi bu uygulamada da 5 katlı çapraz geçerlilik testi kullanılmıştır. Oluşturulan model Şekil 2’de görülmektedir.

| Layer (type) | Output Shape | Param # |
|-------------------------------------------|-------------------|----------|
| embedding (Embedding) | (None, None, 500) | 19842500 |
| dropout (Dropout) | (None, None, 500) | 0 |
| conv1d (Conv1D) | (None, None, 50) | 75050 |
| conv1d_1 (Conv1D) | (None, None, 50) | 7550 |
| max_pooling1d (MaxPooling1D) | (None, None, 50) | 0 |
| dropout_1 (Dropout) | (None, None, 50) | 0 |
| conv1d_2 (Conv1D) | (None, None, 100) | 15100 |
| conv1d_3 (Conv1D) | (None, None, 100) | 30100 |
| max_pooling1d_1 (MaxPooling1D) | (None, None, 100) | 0 |
| dropout_2 (Dropout) | (None, None, 100) | 0 |
| conv1d_4 (Conv1D) | (None, None, 200) | 60200 |
| conv1d_5 (Conv1D) | (None, None, 200) | 120200 |
| global_max_pooling1d (GlobalMaxPooling1D) | (None, 200) | 0 |
| dropout_3 (Dropout) | (None, 200) | 0 |
| dense (Dense) | (None, 200) | 40200 |
| activation (Activation) | (None, 200) | 0 |
| dropout_4 (Dropout) | (None, 200) | 0 |
| dense_1 (Dense) | (None, 2) | 402 |
| activation_1 (Activation) | (None, 2) | 0 |
| Total params: 20,191,302 | | |
| Trainable params: 20,191,302 | | |
| Non-trainable params: 0 | | |

Şekil 2. CNN Modeli

IV. BULGULAR

İlk uygulamada TF-IDF yaklaşımıyla öznitelik çıkarım işlemi gerçekleştirilmiş ve GNB, Gradient Boosting, RF, Adaboost ve Bagging algoritmaları ile sınıflandırma işlemi tamamlanmıştır. Yapılan sınıflandırmaların başarılarını ölçümünde Karmaşıklık Matrisi, doğruluk, hassasiyet, geri çekilme ve F1 metrikleri kullanılmıştır. Bu metriklerden doğruluk puanı, doğru sınıflandırılan verilerin toplam verilere oranını ifade eder. Hassasiyet metriği doğru tahmin edilen pozitif gözlem sayısının, pozitif olarak nitelendirilen tüm gözlem sayısına bölünmesiyle bulunur. Geri çekilme metriği ise doğru tahmin edilen pozitif gözlem sayısının toplam doğru tahmin edilmesi gereken gözlem sayısına bölünmesiyle elde edilir. F1 metriği ise hassasiyet ve geri çekilme metriklerinin harmonik ortalamasını ifade eder. Bu metriklere göre ortaya çıkan sonuçlar Tablo 1’de gösterilmektedir.

Tablo 1. Birinci sınıflandırma uygulamasına ait sonuçlar

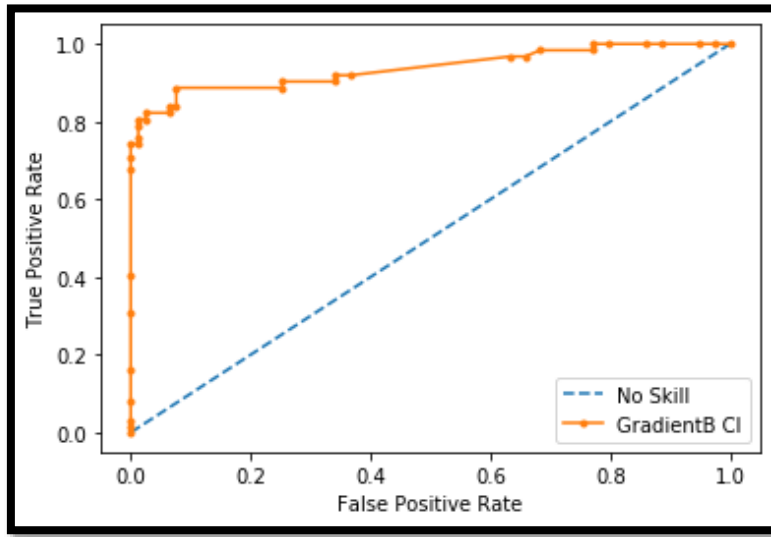
| Sınıflayıcı | Karmaşıklık Matrisi | Doğruluk (AccuracyScore) | Kesinlik (Precision Score) | Duyarlılık (RecallScore) | F1 Score |
|------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------|
| GNB | [79 0 16 46] | 0,89 | 0,83 | 1,0 | 0,90 |
| GradientBoosting | [78 1 13 49] | 0,90 | 0,86 | 0,99 | 0,92 |
| RF | [79 0 16 46] | 0,89 | 0,83 | 1,0 | 0,91 |
| AdaBoost | [72 7 11 51] | 0,87 | 0,87 | 0,91 | 0,89 |
| Bagging | [79 0 17 45] | 0,88 | 0,82 | 1,0 | 0,90 |

İlk uygulama için yapılan sınıflandırmada genel olarak en iyi sonuçların elde edildiği GradientBoosting algoritmasıyla sınıflandırılması yapılan model için çapraz doğrulama işlemi uygulanmış ve ROC analizi yapıldıktan sonra ortaya çıkan sonuçlar Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Birinci sınıflandırma uygulamasında en iyi sonuç alınan sınıflandırıcıya ait çapraz doğrulama ve ROC değerleri

| Sınıflayıcı | Maks. Doğruluk Değeri | Min. Doğruluk Değeri | Ortalama Doğruluk Değeri | Standart Sapma Değeri | ROC AUC Değeri |
|------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| GradientBoosting | 0,95 | 0,86 | 0,91 | 0,03 | 0,94 |

Birinci uygulamada Gradient Boosting algoritmasıyla yapılan sınıflandırmaya ait ROC Eğrisi Şekil 3’de gösterilmektedir. ROC (Receiver Operating Characteristic) analizi, yapılan sınıflandırmanın doğruluğu hakkında bilgi veren önemli bir metriktir. Temel olarak gerçek doğru oranı (TPR)’nın yanlış doğru oranına (FPR) bölünmesiyle elde edilir.



Şekil 3. Gradient Boosting için ROC eğrisi

İkinci uygulamada ise Word2Vec yaklaşımıyla öznitelik çıkarım işlemi gerçekleştirilmiş ve Şekil 2’de gösterilen CNN modeli ile sınıflandırma işlemi tamamlanmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar Tablo 3’de gösterilmektedir.

Tablo 3. İkinci sınıflandırma uygulamasına ait sonuçlar

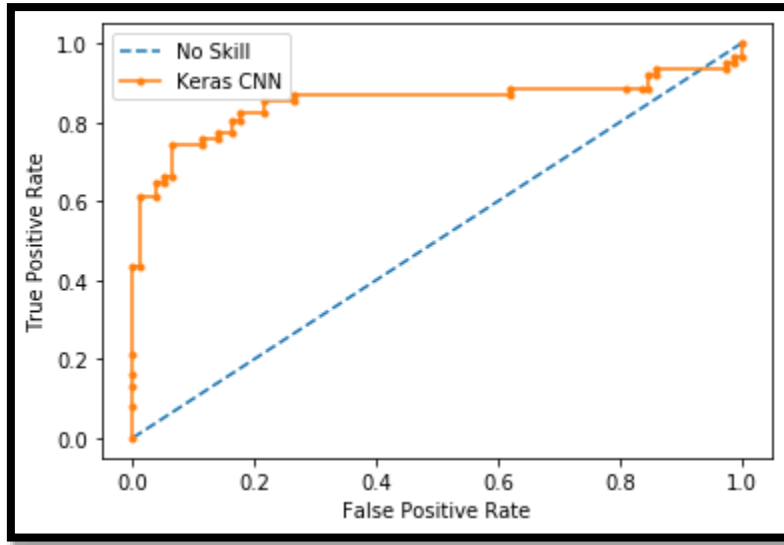
| Sınıflayıcı | Doğruluk (AccuracyScore) | Kesinlik (Precision Score) | Duyarlılık (RecallScore) | F1 Score |
|-------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------|
| CNN | 0,94 | 0,91 | 0,89 | 0,93 |

İkinci uygulamanın sonunda yapılan çapraz doğrulama işlemi ve ROC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 4’te gösterilmektedir.

Tablo 4. İkinci sınıflandırma uygulamasına ait çapraz doğrulama ve ROC değerleri

| Sınıflayıcı | Maks. Doğruluk Değeri | Min. Doğruluk Değeri | Ortalama Doğruluk Değeri | Standart Sapma Değeri | ROC AUC Değeri |
|-------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| CNN | 0,91 | 0,82 | 0,87 | 4 | 0,85 |

Evrişimsel Sinir Ağı (CNN) ile oluşturulan ikinci uygulamaya ait ROC Eğrisi Şekil 4’te gösterilmektedir.



Şekil 4. CNN için ROC Eğrisi

V. TARTIŞMA

Elde edilen bulgular incelendiğinde, TF-IDF yaklaşımıyla oluşturulan modelde kullanılan GNB, Gradient Boosting, RF, Adaboost, Bagging sınıflayıcıları içerisinde en başarılı sonuçların, F1 metriğinde %92 oranında ve doğruluk metriğinde %90 oranında, Gradient Boosting algoritmasıyla elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda Gradient Boosting algoritmasına yapılan çapraz doğrulama sonucu ortalama doğruluk %91 ve ROC analizi sonucu %94'lük bir başarı oranı yakalanmıştır.

İkinci uygulamada ise CNN tabanlı bir model ile oluşturulan spam tespit uygulamasının doğruluk, hassasiyet ve F1metriklerine göre sonuçları incelendiğinde %90 üzerinde başarı sağlandığı görülmüştür. Çapraz doğrulama işlemi sonucunda ortalama doğruluk değeri %87 ve ROC analiz sonucu ise %85 olarak ölçülmüştür.

Sonuçlara göre, TF-IDF yaklaşımıyla özniteliklerin çıkarılarak Gradient Boosting algoritmasıyla yapılan spam tespiti uygulamasının çapraz doğrulama ve ROC analiz sonuçlarının, word2vec yaklaşımıyla özniteliklerin çıkarılarak CNN modeliyle spam tespitinin yapıldığı uygulamaya göre daha iyi olduğu görülmüştür. Her ne kadar CNN modelinde doğruluk ve F1 değerlerinin, Gradient Boosting'e göre birkaç puanlık fazlalığı olsa da Gradient Boosting'in daha kararlı olarak spam tespitinde etkili olduğu görülmüştür.

VI.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada Türkçe elektronik posta veri seti üzerinde iki farklı öznitelik çıkarma yaklaşımları ile farklı sınıflayıcıların ve Evrişimsel Sinir Ağının performansları karşılaştırılarak en iyi şekilde spam tespiti yapabilecek bir model ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Literatürdeki Türkçe elektronik posta veri seti ile yapılan çalışmalar konusundaki yetersizlik göz önüne alındığında, yapılan bu çalışma ile söz konusu eksiklik giderilmeye çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda ortaya çıkan sonuçlara göre TF-IDF yaklaşımı ile Gradient Boosting algoritmasıyla oluşturulan uygulama, Word2Vec yaklaşımı ve CNN modelinde oluşturulan uygulamaya göre bir nebze daha başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Bu konuda çok daha başarılı sonuçlar elde edebilmek için Türkçe e-posta veri setleri genişletilmelidir. Literatürde çok sayıda İngilizce e-postalar ile hazırlanan spam veri seti bulunmasına rağmen Türkçe e-postaların oluşturduğu veri seti oldukça az sayıdadır. Az sayıda bulunan bu veri setinin içinde de veri miktarı çok azdır. Daha başarılı modellerin oluşturulabilmesi, oluşturulan modellerin daha iyi eğitilmesi öncelikle daha nitelikli ve daha çok sayıda Türkçe veri setinin oluşturulmasına bağlıdır.

Sonuç olarak gelecekte bu konuda çalışacak olan araştırmacıların oluşturacağı dengeli ve kaliteli Türkçe veri setleri ile spam elektronik postaların tespiti benzer yaklaşımlarla çok daha başarılı olacaktır. Veri setindeki

yetersizliğe rağmen bu çalışmada oluşturulan modellerin yaklaşık %90'lık başarı ortalamaları bu konudaki potansiyeli ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Akçetin, E. & Çelik, U. (2015). İstenmeyen Elektronik Posta (Spam) Tespitinde Karar Ağacı Algoritmalarının Performans Kıyaslaması. *İnternet Uygulamaları ve Yönetimi Dergisi*, 5(2), 43-56.
- [2] Sharaff A., Nagwani N. K. & Dhadse A. (2016). *Comparative Study of Classification Algorithms for Spam Email Detection. Emerging Research in Computing, Information, Communication and Applications*. Springer, New Delhi, India.
- [3] Bozkır, A. S., Şahin, E., Aydos, M., Akçapınar Sezer, E. & Orhan, F. (2017). Spam E-Mail Classification by Utilizing N-Gram Features of Hyperlink Texts. *The 11th IEEE International Conference AICT2017*. 20-22 September, Moscow, Russia, 1-5.
- [4] Nazlı, N. (2018). *Analysis of Machine Learning-Based Spam Filter Techniques*. Yüksek Lisans Tezi, Çankaya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [5] Shajideen, N. M. & Bindu, V. (2018). Spam Filtering: A Comparison Between Different Machine Learning Classifiers. *Proceedings of the 2nd International conference on Electronics, Communication and Aerospace Technology (ICECA 2018)*. 29-31 March, Coimbatore, India, 1919-1922.
- [6] Özdemir, C., Kaya, Y. & Minaz, M. R. (2018). Motif Örüntüler Yöntemi ile Spam E-Postaların Filtrelenmesi. *Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Sempozyumu (IETS'18)*. 3-5 Mayıs, Batman, 755.
- [7] Dada, E.G. & Joseph, S.B. (2018). Random Forests Machine Learning Technique for Email Spam Filtering. *University of Maiduguri Seminar Series*, 9(1).
- [8] Aydoğan, M. & Karıcı, A. (2018). Apache Spark ile Naïve Bayes Yöntemi Kullanarak Spam Mail Tespiti. *International Conference on Artificial Intelligence and Data Processing (IDAP 2018)*. 28-30 Eylül, Malatya, 1-6.
- [9] Dewangan, D. K. & Gupta, P. (2018). Email Spam Classification Using Support Vector Machine Algorithm. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, 6(6), 6-10.
- [10] Gupta, A., Mohan, K. M. & Shidnal, S. (2018). Spam Filter using Naïve Bayesian Technique. *International Journal of Computational Engineering Research (IJCER)*, 8(6), 26-32.
- [11] Popovac, M., Karanovic, M., Sladojevic, S., Arsenovic, M. & Anderla, A. (2018). Convolutional Neural Network Based SMS Spam Detection. *26th Telecommunications forum TELFOR 2018. Belgrade, Serbia*.
- [12] Deniz, E., Erbay, H. & Coşar M. (2019). Türkçe E-Postaların Doc2Vec ile Sınıflandırılması. *1st International Informatics and Software Engineering Conference (UBMYK)*. 6-7 Kasım, Ankara, 1-4.
- [13] Krause, T., Uetz, R. & Kretschmann, T. (2019). Recognizing Email Spam from Meta Data Only. *IEEE Conference on Communications and Network Security 2019*. 10-12 June, Washington DC, USA, 178-186.
- [14] Kumar, N., Sonowal, S. & Nishant. (2020). Email Spam Detection Using Machine Learn Algorithms. *Proceedings of the 2nd International Conference on Inventive Research in Computing Applications (ICIRCA 2020)*. 15-17 July, Coimbatore, India, 108-113.
- [15] Eryılmaz, E. E., Şahin, D. Ö. & Kılıç, E. (2020). Türkçe Yaramaz E-postaların Farklı Öznitelik Seçim Yöntemleri Kullanılarak Makine Öğrenmesi Algoritmaları İle Tespit Edilmesi. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, 13(2), 77.
- [16] Eryılmaz, E. E. & Kılıç, E. (2020). İstenmeyen Epostaların Tespiti için Kullanılan Yöntemlerin İncelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 11 (3) , 977-987.
- [17] Ahi, Ş. & Soğukpınar, İ. (2020). Derin Öğrenme Modelleri ile Kimlik Avı E-posta Tespiti. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, 13 (2), 17-31.
- [18] Yağanoğlu, M. & Irmak, E. (2021). Separation of Incoming E-Mails Through Artificial Intelligence Techniques. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (21), 690-696.
- [19] Özdemir, C. (2019). Turkish Spam Dataset. Kaggle. <https://www.kaggle.com/cuneytdemir/turkish-spam-dataset>. (18.12.2020)
- [20] Çilden, E. (2006). Stemming Turkish Words Using Snowball. <http://snowball.tartarus.org/algorithms/turkish/stemmer.html>, (11.04.2021).
- [21] Yüksel, M. E., Turna, Ö. C. & Ertürk, M. A. (2009). Bilgiye Erişim Sistemlerinde Veri Arama ve Eşleştirme. *XII. Akademik Bilişim Konferansı Bildirileri Kitapçığı*. 10-12 Şubat, Muğla.
- [22] Küçükşille, E. U. & Ateş, N. (2013). Destek Vektör Makineleri ile Yaramaz Elektronik Postaların Filtrelenmesi. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, 6(1), 81-87.

- [23] Agarwal, K. & Kumar, T. (2018). Email Spam Detection using integrated approach of Naïve Bayes and Particle Swarm Optimization. *Proceedings of the Second International Conference on Intelligent Computing and Control Systems (ICICCS 2018)*. 14-15 June, Madurai, India, 685-690.
- [24] Anihtha, P. U., Guru Rao, C.R. & Babu, S. (2017). Email Spam Classification using Neighbor Probability based Naive Bayes Algorithm. *2017 7th International Conference on Communication Systems and Network Technologies (CSNT)*. 11-13 November, Nagpur, India, 350-355.
- [25] Annareddy, S. & Tammina, S. (2019). A Comparative Study of Deep Learning Methods for Spam Detection. *Proceedings of the Third International Conference on I-SMAC (IoT in Social, Mobile, Analytics and Cloud) (I-SMAC 2019)*. 12-14 December, Palladam, India, 66-72.
- [26] Dewangan, D. K. & Gupta, P. (2018). Email Spam Classification Using Support Vector Machine Algorithm. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, 6(6), 6-10.
- [27] Harisinghaney, A., Dixit, A., Gupta, S. & Arora A. (2014). Text and Image Based Spam Email Classification using KNN, Naive Bayes and Reverse DBSCAN Algorithm. *2014 International Conference on Reliability, Optimization and Information Technology - ICROIT 2014*. 6-8 February, India, 153-155.
- [28] Huang, T. (2019). A CNN Model for SMS Spam Detection. *2019 4th International Conference on Mechanical, Control and Computer Engineering (ICMCCE)*. 25-27 October, Hohhot, China, 851.
- [29] Liu, G. & Yang, F. (2012). The Application of Data Mining in the Classification of Spam Messages. *2012 International Conference on Computer Science and Information Processing (CSIP)*. 24-26 August, Shaanxi, China, 1315-1317.
- [30] Octaviani, N. L., Rachmawanto, E. K., Setiadi, I. M. & Sari, C. A. (2020). Comparison of Multinomial Naive Bayes Classifier, Support Vector Machine, and Recurrent Neural Network to Classify Email Spams. *2020 International Seminar on Application for Technology of Information and Communication (iSemantic)*. 19-20 September, Semarang, Indonesia, 17-21.
- [31] Oskuie, M. D. & Razavi, S. N. (2014). A Survey of Web Spam Detection Techniques. *International Journal of Computer Applications Technology and Research*, 3(3), 180-185.
- [32] Örnek, Ö. (2019). Orange 3 İle Türkçe ve İngilizce SMS Mesajlarında Spam Tespiti. *ESTUDAM Bilişim Dergisi*, 1(1), 1-4.
- [33] Shrivastava, A. & Dubey, R. (2018). Classification of Spam Mail Using Different Machine Learning Algorithms. *2018 International Conference on Advanced Computation and Telecommunication (ICACAT)*. 28-29 December, Bhopal, India, 1-10.

Araştırma Makalesi - Research Article

Forecasting of Turkey's Electrical Energy Consumption using LSTM and GRU Networks

LSTM ve GRU Ağları Kullanılarak Türkiye'nin Elektrik Enerjisi Tüketiminin Tahmin Edilmesi

Osman Tayfun Bişkin¹, Ahmet Çifci^{2*}

Geliş / Received: 10/05/2021

Revize / Revised: 01/10/2021

Kabul / Accepted: 11/10/2021

ABSTRACT

Energy demand management is particularly important for developing and emerging economies. Their energy consumptions increase significantly, depending on their growing economies. As a result of Turkey's rapid economic and population growth, electricity consumption is increasing. Electricity consumption forecasting plays an essential role for energy suppliers, consumers, and policy makers. Therefore, using models to accurately and reliably forecast future electricity consumption trends is a key issue for the planning and operation of electric power systems. This paper focused on forecasting electrical energy consumption by utilizing deep learning methods, i.e., Long Short-Term Memory (LSTM) and Gated Recurrent Unit (GRU) models, for time series data. One-hour and three-hour ahead forecasting are accomplished by using a historical dataset of electrical energy consumption in Turkey. The comparison results show that the GRU model is slightly better than that of the LSTM. Our study also reveals that one-hour ahead predictions are more accurate than three-hour ahead predictions.

Keywords-Deep Learning, Electrical Energy Consumption, Forecasting, Gated Recurrent Unit, Long Short-Term Memory

ÖZ

Enerji talep yönetimi, gelişmekte olan ve yükselen ekonomiler için özellikle önemlidir. Büyüyen ekonomilerine bağlı olarak enerji tüketimleri önemli ölçüde artmaktadır. Türkiye'nin hızlı ekonomik ve nüfus artışının bir sonucu olarak elektrik tüketimi artmaktadır. Elektrik tüketimi tahmini enerji tedarikçileri, tüketiciler ve politika yapıcılar için önemli bir rol oynar. Bu nedenle, gelecekteki elektrik tüketim eğilimlerini doğru ve güvenilir bir şekilde tahmin etmek için modellerin kullanılması, elektrik güç sistemlerinin planlanması ve işletilmesi için kilit bir konudur. Bu makale, zaman serisi verileri için Uzun Kısa-Süreli Bellek (Long Short-Term Memory-LSTM) ve Kapılı Yinelemeli Birim (Gated Recurrent Unit-GRU) modelleri gibi derin öğrenme yöntemlerini kullanarak elektrik enerjisi tüketimini tahmin etmeye odaklanmıştır. Türkiye'de elektrik enerjisi tüketiminin geçmişe dönük veri seti kullanılarak bir saatlik ve üç saatlik ileriye yönelik tahminler gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma sonuçları, GRU modelinin LSTM modelinden biraz daha iyi olduğunu göstermektedir. Çalışmamız ayrıca, bir saat ileri tahminlerin üç saat ileri tahminlerden daha doğru olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler-Derin Öğrenme, Elektrik Enerji Tüketimi, Tahmin, Kapılı Yinelemeli Birim, Uzun Kısa-Süreli Bellek

¹İletişim: tbiskin@mehmetakif.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2326-9438>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, 15030, Burdur, Türkiye

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: acifci@mehmetakif.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7679-9945>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, 15030, Burdur, Türkiye

I. INTRODUCTION

Electrical energy, one of the secondary energy sources, is produced by converting primary sources of energy, such as petroleum, coal, natural gas, nuclear power, hydraulic, biomass, tides, solar, and wind [1]. While the first area of electrical energy use, a widely used and increasingly demanding energy source, is lighting, it is also widely used today in areas such as industry, communication, transportation, medicine, security, and aerospace. Global demand for electricity consumption is increasing rapidly. There are rising concerns over the health, and environmental impacts of electricity generation, the limited resources used in electricity generation, irresponsible and unlimited use of these resources and the inability to store electricity. Energy generation, transmission, and distribution facilities need to be planned for the future in order to meet the growing energy demand. On the other hand, environmental impacts such as toxic pollution, damage to public health, and global warming emissions bring the necessity to reduce electricity consumption.

Turkey has an important role as a bridge between resources in the Middle East, the Caspian Sea, and the demand center, Europe. This leads Turkey to become a regional energy hub and a corridor [2,3]. Turkey, with a growing population and economy, faces increasing consumption of energy, particularly for electricity, day by day. According to the last census on 31st December 2020, Turkey's population is 83,614,362 [4]. Turkey has the world's 20th-largest nominal gross domestic product [5] and 13th-largest purchasing power parity [6-8]. Turkey's total electricity consumption is 231.10 billion kWh per year. The per capita average electricity consumption is approximately 2770 kWh [9]. The development of electricity consumption in Turkey over the years is shown in Figure 1.

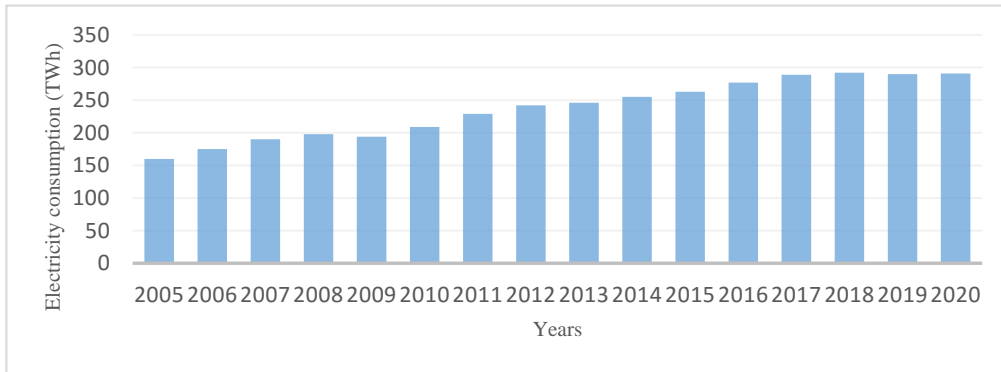


Figure1. Turkey's electricity consumption for the period of 2005-2020

Turkey is presently an energy importer. This situation negatively affects the Turkish economy and the current account balance deficit. Under these circumstances, regular plans should be made in electric power systems to prevent potential bottlenecks and various consumption estimation approaches to identify the electricity consumption level and the impact of factors that affect electricity consumption. Energy-dependent countries such as Turkey need to perform sensitive and realistic electricity demand forecasting studies. Forecasts that are not sensitive and realistic can be harmful both for the national economy and the daily life of society [10]. For this reason, using methods to forecast future electricity consumption trends accurately is an essential issue for power generation and distribution systems [11].

There are many several studies in the literature for Turkey's electricity consumption or demand forecasting with different applications such as time series models [12-15], grey prediction approaches [16-18], regression analyses [12, 19-24], adaptive network based fuzzy inference systems (ANFIS), auto-regressive moving average (ARMA) and auto-regressive integrated moving average (ARIMA) models [25-29], genetic algorithm [30, 31], fuzzy logic [29,32], optimization algorithms [33,34] and artificial neural network (ANN) [12,15,18,21,25,35-43]. Table 1 below provides summary information related to the studies for Turkey's electricity consumption or demand forecasting.

Table 1. Overview of the studies on electricity consumption or demand forecasting of Turkey

| Forecasting Methodologies | Authors | Year | Forecasting Methodologies | Authors | Year |
|------------------------------|--------------------------|------|---------------------------|--------------------------|------|
| Time series models | Hamzaçebi and Kutay [12] | 2004 | Genetic algorithm | Ozturk et al. [30] | 2005 |
| | Dilaver and Hunt [13] | 2011 | | Yiğit [31] | 2011 |
| | Boltürk et al. [14] | 2012 | Fuzzy logic | Çevik and Çunkaş [29] | 2015 |
| | Tokgöz and Ünal [15] | 2018 | | Kucukali and Baris [32] | 2010 |
| Grey prediction approaches | Akay and Atak [16] | 2007 | Optimization algorithms | Toksarı [33] | 2009 |
| | Hamzaçebi and Es [17] | 2014 | | Kıran et al. [34] | 2012 |
| | Hu [18] | 2017 | | Hamzaçebi and Kutay [12] | 2004 |
| Regression analyses | Hamzaçebi and Kutay [12] | 2004 | | Tokgöz and Ünal [15] | 2018 |
| | Yumurtacı and Asmaz [19] | 2004 | | Hu [18] | 2017 |
| | Kavaklioglu [20] | 2011 | | Oğcu et al. [21] | 2012 |
| | Oğcu et al. [21] | 2012 | | Topalli et al. [25] | 2006 |
| | Kavaklioglu [22] | 2014 | | Kavaklioglu et al. [35] | 2009 |
| | Karaca and Karacan [23] | 2016 | ANN | Çunkaş and Altun [36] | 2010 |
| | Haliloğlu and Tutu [24] | 2018 | | Sözen et al. [37] | 2011 |
| | Topalli et al. [25] | 2006 | | Yetis et al. [38] | 2014 |
| | Erdogdu[26] | 2007 | | Günay [39] | 2016 |
| | Demirel et al. [27] | 2010 | | Hamzaçebi et al. [40] | 2019 |
| ANFIS, ARMA and ARIMA models | Boran [28] | 2014 | | Özkurt et al. [41] | 2020 |
| | Çevik and Çunkaş [29] | 2015 | | Özbay and Dalcalı [42] | 2021 |

Recurrent Neural Networks (RNNs) are among the most widespread neural network architectures in state-of-the-art artificial neural networks. In the deep learning process, RNNs are suited for solving sequence problems. There are several variants of the RNN model, such as bidirectional RNN [43], clockwork RNN [44], GRU [45] and LSTM [46]. Despite the extensive research carried out in Turkey's electricity consumption or demand forecasting area, to the best of our knowledge, there is no too much work taking advantage of RNNs, a class of ANNs. Tokgöz and Ünal [15] presented a time series forecasting using RNN, LSTM and GRU models for electricity load in Turkey. In order to learn about the changes of consumption depending on time, the features of hour, day of the week and whether it is working day were used. In addition, the consumption value of twenty-four hours ago, the average consumption value of the last twenty-four hours and the consumption data of the same hour one week ago were used. Results revealed that the best performance was achieved with the 3-layered GRU model. Similarly, another study presented in [41] used the LSTM model for Turkey's twenty-four hours' electricity consumption forecasting. The electricity consumption data between June 2016 and July 2020 was used. They showed that their model gives better results than Energy Market Management Inc. (EPİAŞ). Moreover, Özbay and Dalcalı [42] attained a short-term consumption forecasting during the COVID-19 pandemic period using nonlinear

autoregressive (NARX) and LSTM. Between January and April 2019 electricity consumption data were used. Results proved that the LSTM method was better than the NARX.

Storing a large amount of electricity is not possible in today's technology. Therefore, the generation of electricity in specific time intervals must match the need for consumption [47]. In order to supply uninterrupted electrical energy to users, the electricity supply is increased or decreased according to the demand [15]. The amount of generation and consumption of electricity needed is determined by market participants. In this way, the amount of generation matches that of consumption, and the price of electricity is finalized through the energy market (EPİAŞ) in Turkey [41]. Therefore, forecasting the consumption of electrical energy is important for market participants to determine the generation and the price of electricity. Studies about forecasting consumption can be categorized into two classes according to the length of time ahead of being predicted in literature. These classes are named long-term forecasting and short-term forecasting. If the length of time being predicted is in the interval from one-hour to 7-day, this is called short-term forecasting. On the other hand, if one tries to forecast the next season or years, then it will be called long-term forecasting. In this study, we are interested in short-term consumption forecasting. For this purpose, one-hour and three-hour ahead forecasting are accomplished by using a historical dataset of electrical energy consumption in Turkey. In this paper, we employed deep learning-based methods, LSTM and GRU methods, to forecast the electricity consumption in Turkey. The performance of methods employed in this paper is evaluated by using performance metrics such as Root-Mean-Square Error (RMSE), Normalized Root-Mean-Square Error (NRMSE), Root Mean Squared Log Error (RMSLE), and Mean Absolute Percentage Error (MAPE).

The remainder of the paper is arranged as follows: Section 2 provides a brief introduction about the models including the LSTM, and the GRU. Section 3 includes the dataset, and numerical experimental results. Finally, the paper is concluded in Section 4.

II. METHODS AND MODELS

A. Problem Statement

In this study, we are concerned with forecasting electrical energy consumption by employing deep learning methods. Forecasting can be defined as a process of predicting future values of a given time-series data using its historical values. Let $\mathbf{x} = [x_1 \dots x_T]$ be a sequence representing a time series data with $x_t \in \mathbb{R}^d$ where d is the number of dimensions of time-series data, at time t . Then, the aim of forecasting process is to predict the corresponding future values of data, $\mathbf{x} = [x_T \dots x_{T+k}]$, where k represents the number of future values to be predicted. In this paper, LSTM and GRU models are employed for forecasting Turkey's electrical energy consumption, and we compare the performance of mentioned models in terms of performance metrics.

B. LSTM Model

RNN models have been utilized for time series applications that demonstrate temporal dependencies [48]. However, in case of existing long-term temporal dependencies, vanishing gradient problem degrade the capability of RNN networks. Therefore, LSTM was proposed in order to tackle the vanishing gradient problem [46]. Three gates, named input, output, and forget gates, control the information flow inside the LSTM layers [49]. The flow of input and output activation information is controlled by input gates and output gates, respectively. In other respects, forget gates are utilized to reset the memory of the cell in case the cell memory is not needed anymore [49]. The internal architecture of the LSTM unit is demonstrated in Figure 2.

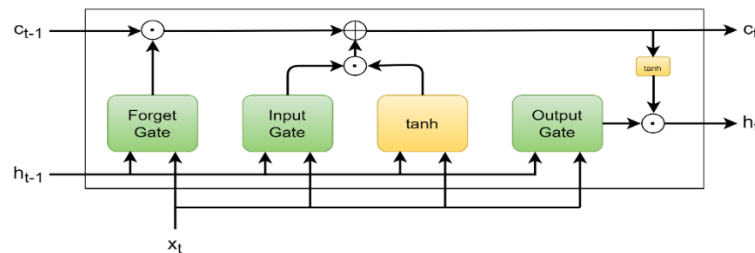


Figure 2. Internal architecture of an LSTM unit

Input time-series data at a given time t is represented by x_t . Let W_i, W_o , and W_f denote input, output, and forget weight parameters, respectively. Then, input (i_t), output (o_t), and forget gates (f_t) in LSTM layer are written as follows:

$$\begin{aligned} i_t &= \sigma(W_i[h_{t-1}, x_t] + b_i) \\ o_t &= \sigma(W_o[h_{t-1}, x_t] + b_o) \\ f_t &= \sigma(W_f[h_{t-1}, x_t] + b_f) \end{aligned} \quad (1)$$

In (1), b_i, b_o , and b_f represent bias parameters. h_f and h_t are hidden state vectors (also known as output state) at the time step t . In (1), $\sigma(\cdot)$ denotes the sigmoid activation function. In the LSTM layer, the hidden state (h_t) and cell state (c_t) at the time step t is given as

$$c_t = i_t \odot \tilde{c}_t + f_t \odot c_{t-1} \quad (2)$$

$$h_t = o_t \odot \tanh(c_t) \quad (3)$$

Here \odot denotes the Hadamard product operation and $\tanh(\cdot)$ function is given as the hyperbolic tangent function. \tilde{c}_t given in (2) is written as follows:

$$\tilde{c}_t = \tanh(W_c[h_{t-1}, x_t] + b_c) \quad (4)$$

where W_c and b_c represent weight and bias parameters, respectively.

C. GRU Model

In order to simply the LSTM model by decreasing the number of parameters, another architecture named GRU was proposed as a variant of LSTM [45,48,50,51]. While LSTM architecture has three gates, GRU has two gates: update and reset gates. The update gate is a kind of combination of input and forget gates given in LSTM. Memory transferred to the new state is controlled by the update gate. The function of the reset gate is similar to the forget gate in LSTM. The reset gate is responsible to forget the past information which is not used anymore. Figure 3 shows the architecture of the GRU unit.

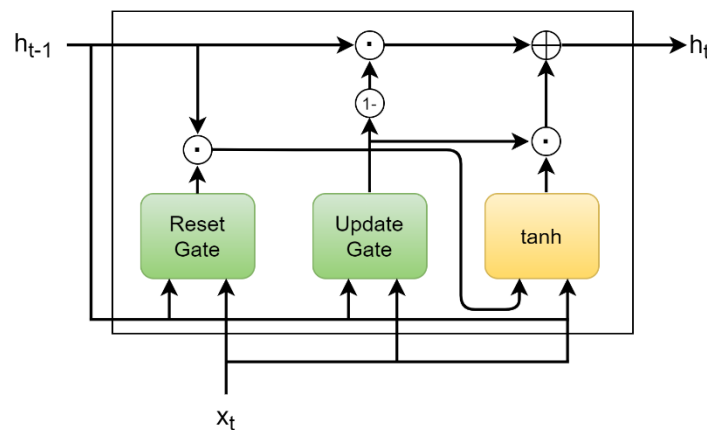


Figure 3. Internal architecture of a GRU unit

The update (u_t) and reset gates (r_t) in GRU is given as follows:

$$u_t = \sigma(W_u[h_{t-1}, x_t] + b_u) \quad (5)$$

$$r_t = \sigma(W_r[h_{t-1}, x_t] + b_r) \quad (6)$$

In (5) and (6), W_u and W_r denote the update and reset weight parameters, respectively. In addition, b_u and b_r represents the bias parameters. h_t is defines as the hidden state vector (also known as output state vector) at the time step t . We can write the hidden state (h_t) at the time step t as follows

$$h_t = u_t \odot \tilde{h}_t + (1 - u_t) \odot c_{t-1} \quad (7)$$

where \tilde{h}_t above is written as

$$\tilde{h}_t = \tanh(W_h[r_t \odot h_{t-1}, x_t] + b_h) \quad (8)$$

Here, W_h and b_h are the weight and bias parameters, respectively.

D. Performance Metrics

The performance of LSTM and GRU models are evaluated by using performance metrics such as RMSE, NRMSE, RMSLE, and MAPE. Let a vector \mathbf{y} be the future values of the sequence \mathbf{x} such that $\mathbf{y} = \tilde{\mathbf{x}} = [x_T \dots x_{T+k}]$. Then, y_i and \hat{y}_i represent actual and predicted values, respectively. Thus, the mentioned performance metrics is given as follows:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (9)$$

$$NRMSE = \frac{RMSE}{y_{max} - y_{min}} \quad (10)$$

$$RMSLE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (\log(y_i) - \log(\hat{y}_i))^2} \quad (11)$$

$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (12)$$

In (10), y_{max} and y_{min} indicate the maximum and minimum element in the vector \mathbf{y} , respectively. On the other hand, $\log(\cdot)$ represents the natural logarithm operator in (11). RMSLE metric given in (11) is extensively utilized for evaluating model performance in regression problems because of its robustness to outliers [50].

III. RESULTS

A. Dataset

Dataset used in this paper for forecasting of electrical energy consumption were obtained from EPIAŞ in [52]. Dataset includes electrical energy consumption values in terms of MWh (megawatt hour) from December, 31 2015 at 00:00 am to March, 2 2021. Energy consumption values from October, 30, 2019 at 00:00 am to October, 30 2020 at 00:00 am, that is one year, are used as training data for models. The amount of training data is about %80 of the whole time series dataset. On the other hand, the time interval from October, 31, 2020 to December, 31, 2020 is chosen as a validation part of the dataset. In order to measure the performance of models, a predefined section of time series data is utilized as a test dataset. This part of time series data has never been preserved to the model during its training progress. Hourly energy consumption values from January, 1 2021 to March, 2 2021 are defined as test data used to test the trained model and measure the performance of models in terms of predefined performance metrics. Figure 4 shows time series data of electrical energy consumption in Turkey.

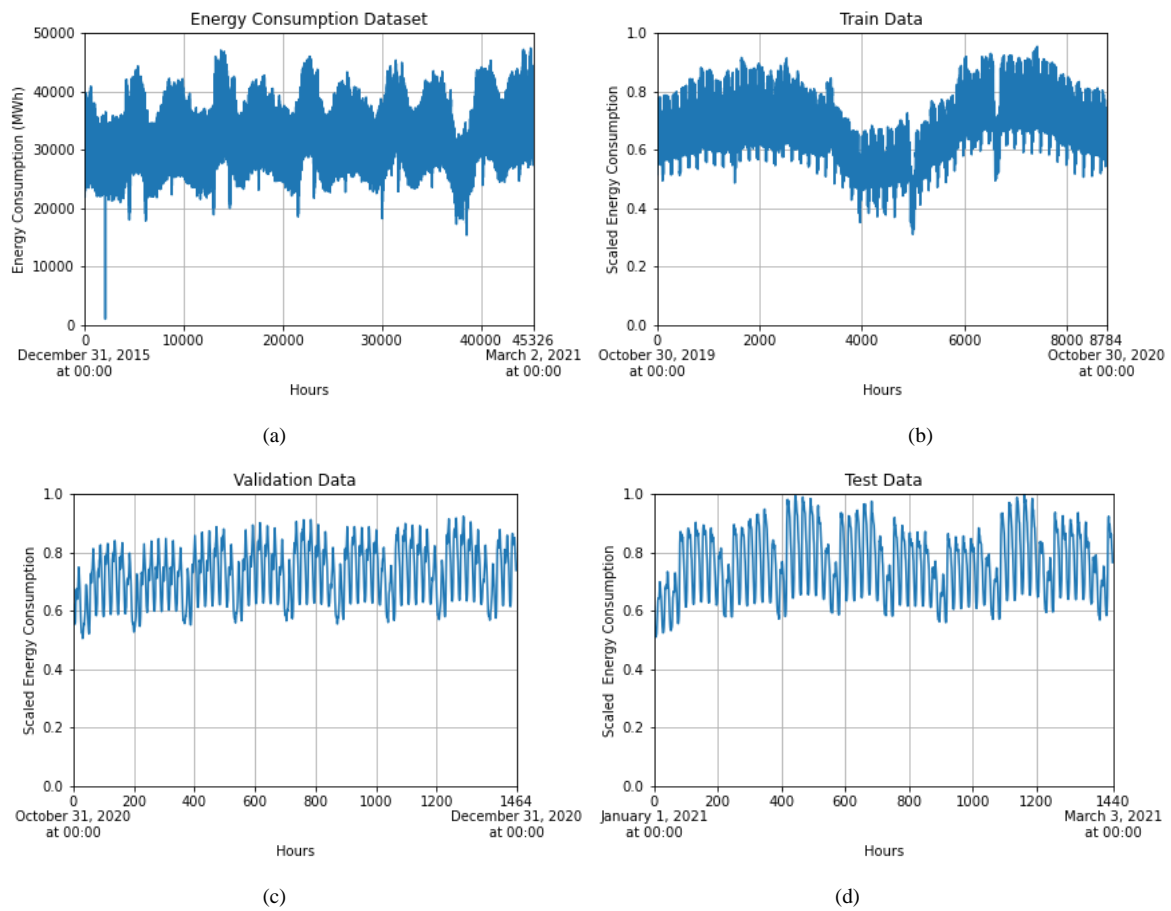


Figure 4. (a) Electrical energy consumption in Turkey in terms of MWh and (b) train data, (c) validation data, and (d) test data in terms of scaled values.

In Figure 4(a), energy consumption values in terms of MWh are given from December, 31 2015 at 00:00 am to March, 2 2021. In order to utilize the data for model training, time series data originally given in terms of MWh values are scaled into the range [0,1]. Therefore, train, validation and test data presented in Figure 4(b), (c), and (d) are represented between 0 and 1. In addition, statistics of the database such as minimum (min), maximum (max), mean, median, standard deviation (Std), skew, and kurtosis values of data are given in Table 2.

Table 2. Summary of electrical energy consumption (MWh) dataset for Turkey.

| Min | Max | Mean | Median | Std | Skew | Kurtosis |
|--------|-------------|-------------|-------------|------------|---------|----------|
| 949.63 | 47,427.3800 | 32,909.1161 | 33,030.1150 | 5,077.4230 | -0.0045 | -0.5127 |

B. Numerical Experiments

All the simulations are performed on a Colab (Colaboratory) Platform provided by Google. GPU, provided by Colab Platform, is also utilized in order to speed up the model training. Tensorflow v2.3.0 and Keras v2.4.3 libraries are used for model training. In our numerical experiments, a four-layer network is used for LSTM and GRU models. All networks have three layers, each of which has 300 hidden units, and a dense layer. We chose the mean squared error (MSE) metric as the loss function of the model during the training process. In order to minimize the loss function, that is MSE of the loss, Adam optimizer is utilized with learning rate $lr=0.0001$ during the training of models. Training parameters are determined by employing various parameter values. Then, the values which result the best prediction performance are selected for model parameters. To find the optimal parameters for models, we search the hidden units in $\{50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500\}$ and learning rate, lr , in $\{10^{-2}, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-4}, 10^{-5}\}$ on the validation set.

In numerical examples, one hour and three-hour ahead forecasting are accomplished using electrical energy consumption in the last 24 hours and 48 hours. Therefore, the time step parameters of models are determined by the historical data length used for forecasting. Thus, we set the time step value to 24 and 48 for using the last 24 hours and 48 hours, respectively.

In the experiments, one hour ahead forecast of electrical energy consumption in Turkey is accomplished by employing the LSTM and GRU models and the performance of these models are evaluated by using the aforementioned performance metrics. Figures 5, 6, 7, and 8 show the predicted and actual energy consumption values in Turkey from January, 1 2021 to March, 3 2021. One-hour ahead prediction results given in Figure 5 and Figure 6 are accomplished by using the energy values for the last 24 and 48 hours, respectively. On the other hand, Figure 7 and Figure 8 represent the three-hour ahead prediction for the last 24 and 48 hours, respectively.

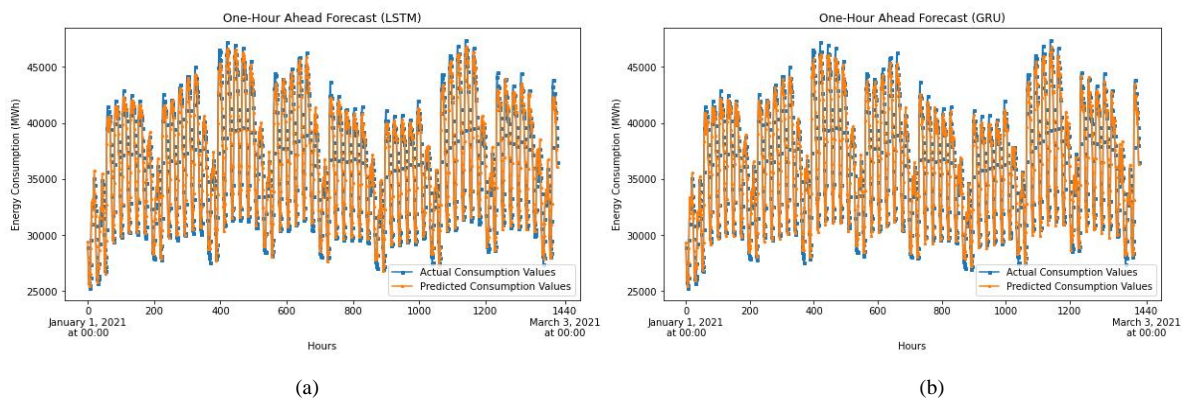


Figure 5.One-hour ahead prediction using last 24 hours by employing a) LSTM and b) GRU.

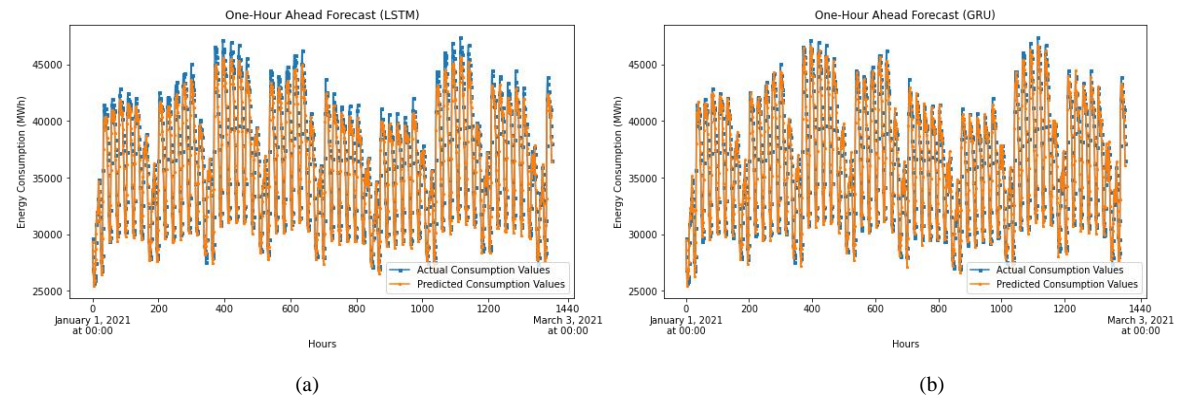


Figure 6.One-hour ahead prediction using last 48 hours by employing a) LSTM and b) GRU.

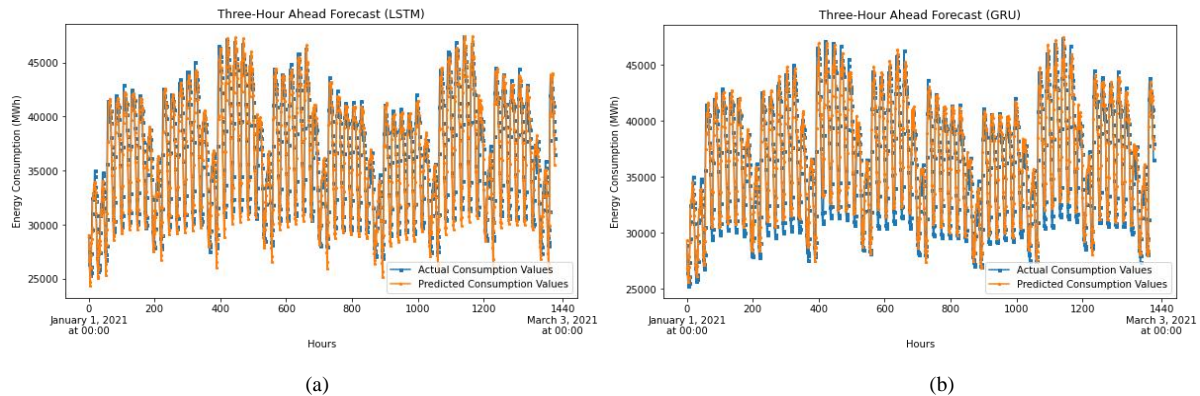


Figure 7.Three-hour ahead prediction using last 24 hours by employing a) LSTM and b) GRU.

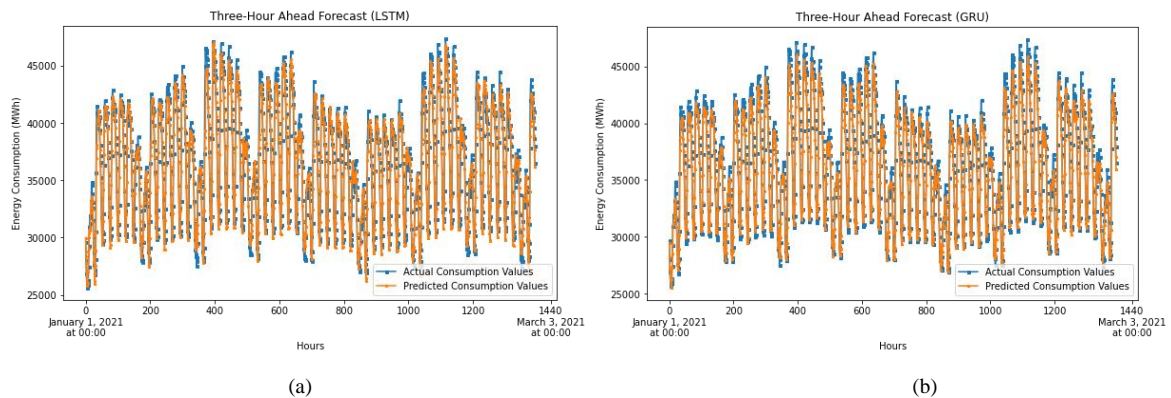


Figure 8. Three-hour ahead prediction using last 48 hours by employing a) LSTM and b) GRU.

The results are also presented in Table 3. From Table 3, we can see that the GRU model performs slightly better than the LSTM model by achieving lower RMSE, NRMSE, RMSLE, and MAPE values for all simulation scenarios. It can be seen from Table 3 that the error in one-hour ahead predictions is lower than three-hour ahead predictions as expected. In addition, energy consumption forecasting made by using the last 48 hours performs better than the forecasting using the last 24 hours in terms of the above performance metrics. However, one-hour ahead energy consumption forecasting made by utilizing the previous 48 hours outperforms the one-hour ahead forecasting using the previous 24 hours.

Table 3. Numerical results of the experiment

| | | Model | RMSE | NRMSE | RMSLE | MAPE |
|---------------|------------------|-------|------------|----------|----------|----------|
| Last 24 Hours | One-Hour Ahead | GRU | 18.444956 | 0.000865 | 0.000512 | 1.400022 |
| | | LSTM | 21.785292 | 0.001021 | 0.000593 | 1.687609 |
| Last 24 Hours | Three-Hour Ahead | GRU | 106.764423 | 0.004878 | 0.002977 | 8.230357 |
| | | LSTM | 115.332663 | 0.005003 | 0.003115 | 8.169246 |
| Last 48 Hours | One-Hour Ahead | GRU | 18.526120 | 0.000874 | 0.000515 | 1.328526 |
| | | LSTM | 19.274565 | 0.000954 | 0.000510 | 1.327189 |
| Last 48 Hours | Three-Hour Ahead | GRU | 85.085281 | 0.004152 | 0.002337 | 5.602366 |
| | | LSTM | 94.676438 | 0.004446 | 0.002587 | 6.433359 |

In Table 4, both training and prediction times of LSTM and GRU models are given. In order to calculate the computation times, Monte Carlo experiments were performed. For this purpose, 10 Monte Carlo trials were performed and the average values of independent computation times are calculated. We can see from the table that, GRU model performs better than the LSTM model because it terminates in less computation time.

Table 4. The computation time of LSTM and GRU models

| | | Training Time (sec.) | | Prediction Time (sec.) | |
|---------------|------------------|----------------------|---------|------------------------|------|
| | | LSTM | GRU | LSTM | GRU |
| Last 24 Hours | One-Hour Ahead | 3555.07 | 2652.55 | 1.40 | 1.15 |
| Last 24 Hours | Three-Hour Ahead | 3809.56 | 2794.73 | 1.23 | 1.87 |
| Last 48 Hours | One-Hour Ahead | 7008.25 | 5208.84 | 1.34 | 1.11 |
| Last 48 Hours | Three-Hour Ahead | 7102.75 | 5185.91 | 0.41 | 0.38 |

In Figure 9, to compare the forecasting performances of GRU and LSTM networks in terms of RMSE, NRMSE, RMSLE, and MAPE metrics, their performances are plotted together with one-hour and three-hour ahead prediction results. Looking at Figure 9, we can see that the prediction results obtained by employing the GRU

network are slightly better than the LSTM network in terms of the aforementioned metrics. In addition, one-hour ahead forecasting results are more accurate than three-hour ahead forecasting results as expected.

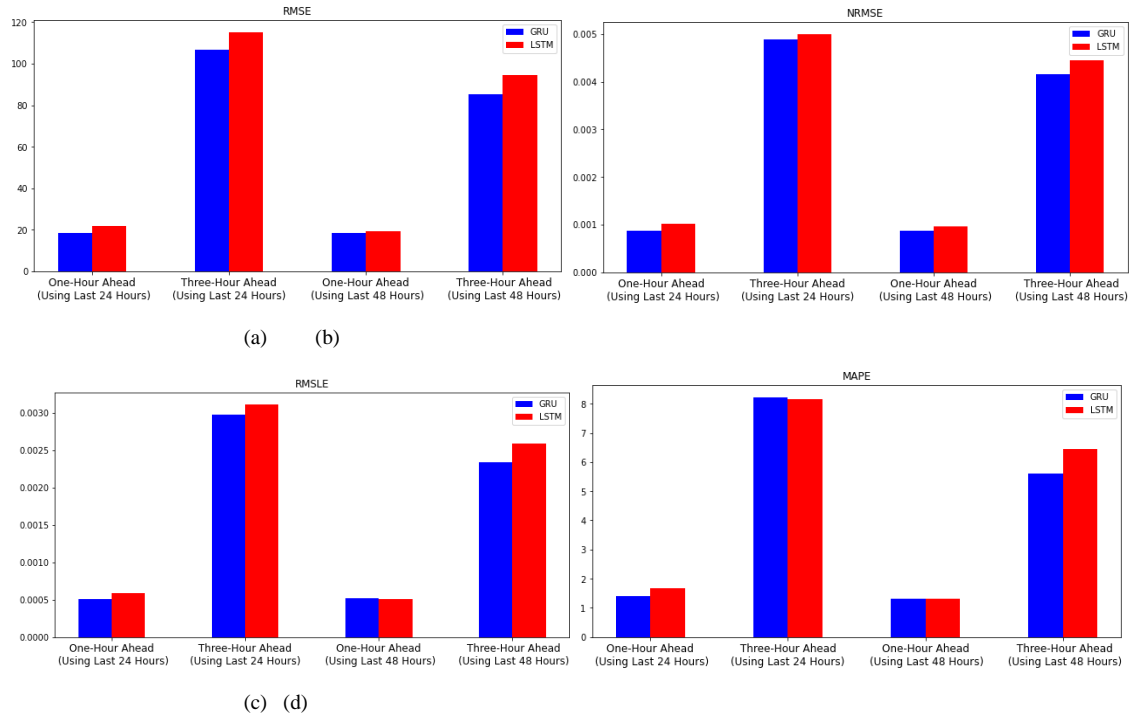


Figure 9. Prediction performances of LSTM and GRU networks for one-hour and three-hour ahead forecasting energy consumption in terms of (a) RMSE, (b) NRMSE, (c) RMSLE, and (d) MAPE

IV. CONCLUSION

In this paper, electrical energy consumption values in Turkey are predicted by employing LSTM and GRU deep neural networks. Forecasting performances of both models are compared in terms of RMSE, NRMSE, RMSLE, and MAPE metrics. On the other hand, both models have also compared in terms of computation time and the results show that GRU is better than LSTM model in terms of computation time. Numerical results show that the GRU model performs slightly better than the LSTM network. Moreover, one-hour ahead predictions are more accurate than three-hour ahead predictions. Besides, forecasting the energy consumption values using the last 48 hours gives better results than using the last 24 hours. In conclusion, we believe that deep neural networks can reliably be employed to forecast electrical energy consumption and, in this way, to manage electrical energy strategies efficiently.

REFERENCES

- [1] Koç, E., & Şenel, M. C. (2013). Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu–genel değerlendirme. *Mühendis ve Makina Dergisi*, 54(639), 32-44.
- [2] Bilgili, M. (2010). Present status and future projections of electrical energy in Turkey. *Gazi University Journal of Science*, 23(2), 237-248.
- [3] Fackrell, B. (2013). Turkey and regional energy Security on the road to 2023. *Turkish Policy Quarterly*, 12(2), 83-89.
- [4] TÜİK, Turkish Statistics Institute. (2021). *Statistics*, <http://www.tuik.gov.tr>.
- [5] Turkey's Lessons for Emerging Economies - Caixin Global. <http://www.caixinglobal.com>, (20.01.2021).
- [6] International Monetary Fund (2021). *World Economic Outlook Database, October 2020*. <https://www.imf.org/en/home>, (20.01.2021).
- [7] World Bank (2021), *International Comparison Program database: GDP, PPP (current international \$)*. <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.PP.CD>, (20.01.2021).
- [8] The World Factbook (2021), *Real GDP (purchasing power parity)*. <https://www.cia.gov/the-world-factbook/field/real-gdp-purchasing-power-parity/>, (23.01.2021).
- [9] World Data (2021). *Turkey Energy Consumption*. <https://www.worlddata.info/asia/turkey/energy-consumption.php>, (23.01.2021).
- [10] De Felice, M., Alessandri, A., & Ruti, P. M. (2013). Electricity demand forecasting over Italy: Potential benefits using numerical weather prediction models. *Electric Power Systems Research*, 104, 71-79.
- [11] Kavaklioglu, K., Ceylan, H., Ozturk, H. K., & Canyurt, O.E. (2009). Modeling and prediction of Turkey’s electricity consumption using artificial neural networks. *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2719-2727.
- [12] Hamzaçebi, C., & Kutay, F. (2004). Yapay sinir ağları ile Türkiye elektrik enerjisi tüketiminin 2010 yılına kadar tahmini. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 19(3), 227-233.
- [13] Dilaver, Z., & Hunt, L. C. (2011). Turkish aggregate electricity demand: An outlook to 2020. *Energy*, 36(11), 6686-6696.
- [14] Bolturk, E., Oztaysi, B., & Sari, I. U. (2012). Electricity Consumption Forecasting Using Fuzzy Time Series. *IEEE Symposium on Computational Intelligence and Informatics*. 20-22 November, Budapest, Hungary, 245-249.
- [15] Tokgöz, A., & Ünal, G. (2018). A RNN Based Time Series Approach for Forecasting Turkish Electricity Load. *26th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*. 2-5 May, Izmir, Turkey, 1-4.
- [16] Akay, D., & Atak, M. (2007). Grey prediction with rolling mechanism for electricity demand forecasting of Turkey. *Energy*, 32(9), 1670-1675.
- [17] Hamzaçebi, C., & Es, H. A. (2014). Forecasting the annual electricity consumption of Turkey using an optimized grey model. *Energy*, 70, 165-171.
- [18] Hu, Y. C. (2017). Electricity consumption prediction using a neural-network-based grey forecasting approach. *Journal of the Operational Research Society*, 68(10), 1259-1264.
- [19] Yumurtacı, Z., & Asmaz, E. (2004). Electric energy demand of Turkey for the year 2050. *Energy Sour*, 26(12), 1157-1164.
- [20] Kavaklioglu, K. (2011). Modeling and prediction of Turkey’s electricity consumption using support vector regression. *Applied Energy*, 88(1), 368-375.
- [21] Oğcu, G., Demirel, O.F., & Zaim, S. (2012). Forecasting electricity consumption with neural networks and support vector regression. *Social and Behavioral Sciences*, 58, 1576-1585.
- [22] Kavaklioglu, K. (2014). Robust electricity consumption modeling of Turkey using singular value decomposition. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 54, 268-276.
- [23] Karaca, C., & Karacan, H. (2016). Çoklu regresyon metoduyla elektrik tüketim talebini etkileyen faktörlerin incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(3), 182-195.
- [24] Haliloğlu, E. Y., & Tutu, B. E. (2018). Türkiye için kısa vadeli elektrik enerjisi talep tahmini. *Journal of Yaşar University*, 13(51), 243-255.
- [25] Topalli, A. K., Erkmen, I., & Topalli, I. (2006). Intelligent short-term load forecasting in Turkey. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 28(7), 437-447.
- [26] Erdogdu, E. (2007). Electricity demand analysis using cointegration and ARIMA modelling: A case study of Turkey. *Energy Policy*, 35(2), 1129-1146.

- [27] Demirel, Ö., Kakilli, A., & Tektaş, M. (2010). ANFIS ve ARMA modelleri ile elektrik enerjisi yük tahmini. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(3), 601-610.
- [28] Boran, K. (2014). The Box Jenkins approach to forecast net electricity consumption in Turkey. *Energy Sour A*, 36(5), 515-524.
- [29] Çevik, H. H., & Çunkaş, M. (2015) Short-term load forecasting using fuzzy logic and ANFIS. *Neural Computing and Applications*, 26(6), 1355-1367.
- [30] Ozturk, H. K., Ceylan, H., Canyurt, O. E., & Hepbasli, A. (2005). Electricity estimation using genetic algorithm approach: a case study of Turkey. *Energy*, 30(7), 1003-1012.
- [31] Yiğit, V. (2011). Genetik algoritma ile Türkiye net elektrik enerjisi tüketiminin 2020 yılına kadar tahmini. *International Journal of Engineering Research and Development*, 3(2), 37-41.
- [32] Kucukali, S., & Baris, K. (2010). Turkey's short-term gross annual electricity demand forecast by fuzzy logic approach. *Energy Policy*, 38(5), 2438-2445.
- [33] Toksarı, M. D. (2009). Estimating the net electricity energy generation and demand using the ant colony optimization approach: case of Turkey. *Energy Policy*, 37, 1181-1187.
- [34] Kiran, M. S., Özceylan, E., Gündüz, M., & Paksoy, T. (2012). Swarm intelligence approaches to estimate electricity energy demand in Turkey. *Knowledge-Based Systems*, 36, 93-103.
- [35] Kavaklioglu, K., Ceylan, H., Ozturk, H. K., & Canyurt, O. E. (2009). Modeling and prediction of Turkey's electricity consumption using artificial neural networks. *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2719-2727.
- [36] Çunkaş, M., & Altun, A. A. (2010). Long term electricity demand forecasting in Turkey using artificial neural networks. *Energy Sour B*, 5(3), 279-289.
- [37] Sözen, A., Isikan, O., Menlik, T., & Arcaklioglu, E. (2011). The forecasting of net electricity consumption of the consumer groups in Turkey. *Energy Sour B*, 6, 20-46.
- [38] Yetis, Y., & Jamshidi, M. (2014). Forecasting of Turkey's Electricity Consumption using Artificial Neural Network. *World Automation Congress (WAC)*. 3-7 August, Waikoloa, USA, 723-728.
- [39] Günay, M. E. (2016). Forecasting annual gross electricity demand by artificial neural networks using predicted values of socio-economic indicators and climatic conditions: Case of Turkey. *Energy Policy*, 90, 92-101.
- [40] Hamzaçebi, C., Es, H. A., & Çakmak, R. (2019). Forecasting of Turkey's monthly electricity demand by seasonal artificial neural network. *Neural Computing and Applications*, 31(7), 2217-2231.
- [41] Özkurt, N., Öztura, H. Ş., & Güzeliş, C. (2020). 24-hour Electricity Consumption Forecasting for Day ahead Market with Long Short-Term Memory Deep Learning Model. *12th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO)*. 26-28 November, Bursa, Turkey, 173-177.
- [42] Özbay, H., & Dalcı, A. (2021). Effects of COVID-19 on electric energy consumption in Turkey and ANN-based short-term forecasting. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 29(1), 78-97.
- [43] Schuster, M., & Paliwal, K. (1997). Bidirectional recurrent neural networks. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 45(11), 2673-2681.
- [44] Koutnik, J., Greff, K., Gomez, F., & Schmidhuber, J. (2014). A Clockwork RNN. *31st International Conference on Machine Learning*. 21-26 June, Beijing, China, 1863-1871.
- [45] Cho, K., Van Merriënboer, B., Bahdanau, D., & Bengio, Y. (2014). On the Properties of Neural Machine Translation: Encoder-Decoder Approaches. *8th Workshop on Syntax, Semantics and Structure in Statistical Translation (SSST-8)*, 25 October, Doha, Qatar, 103-111.
- [46] Hochreiter, S., & Schmidhuber, J. (1997). Long short-term memory. *Neural Computation*, 9(8), 1735-1780.
- [47] Türkünoğlu, A. (2019). *Short Term Electricity Consumption Forecasting using Long Short-Term Memory Cells*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [48] Shahid, F., Zameer, A. & Muneeb, M. (2020). Predictions for Covid-19 with deep learning models of LSTM, GRU and Bi-LSTM. *Chaos, Solitons & Fractals*, 140, 1-9.
- [49] Gers, F. A., Schmidhuber, J., & Cummins, F. (2000). Learning to forget: Continual prediction with LSTM. *Neural Computation*, 12(10), 2451-2471.
- [50] Zeroual, A., Harrou, F., Dairi, A. & Sun, Y. (2020). Deep learning methods for forecasting Covid-19 time-series data: A comparative study. *Chaos, Solitons & Fractals*, 140, 1-12.
- [51] Chung, J., Gulcehre, C., Cho, K., & Bengio, Y. (2014). Empirical Evaluation of Gated Recurrent Neural Networks on Sequence Modeling. *NIPS 2014 Workshop on Deep Learning*, 1-9.
- [52] EPİAŞ Şeffaflık Platformu. Türkiye Gerçek Zamanlı Elektrik Tüketim Verileri, <https://seffaflik.epias.com.tr/transparency/tuketim/gerceklesen-tuketim/gercek-zamanli-tuketim.xhtml>, (15.01.2021).

Araştırma Makalesi - Research Article

Biyolojik Tanıma Elemanlarından Proteinoidler Kullanılarak Empedans Ölçüm Yaklaşımıyla Bakterilerin Tespiti

Determination of Bacteria by Impedance Measurement Approach Using Proteinoids from Biological Recognition Elements

Asiye Gök Yurttaş^{1*}

Geliş / Received: 08/06/2021

Revize / Revised: 15/09/2021

Kabul / Accepted: 29/09/2021

ÖZ

Günümüz dünyasında gelişen teknoloji ile su, gıda ve çevresel kirliliğin artmasıyla bu temel ihtiyaçların sağlık kontrolü oldukça zorlayıcıdır. Bu tür eksiklerin giderilmesi üzerine bir çalışma olmuştur. Bu amaçla iki temel aşamalı bir iş planı oluşturulmuştur. Birincisi; hedef bakteriye seçici tepki veren biyomoleküllerden olan proteinoidler sentezlenip karakterize edilmiştir. Şuana kadar kullanılan biyolojik tanıma elemanlarından ilk defa farklı olarak proteinoidler bu çalışma ile kullanılmıştır. İkinci aşamada ise proteinoidler, yayılım gösteren bakterileri seçici olarak algılayarak elektriksel empedans ile fiziksel parametrelerde değişime neden olarak bioelektrik dönüşümü sağlanmıştır. Dönüştürücü (transducer) içerisinde elektriksel karakterizasyon yöntemleri ile bakteri uyarımlarında teşhis başarımı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Proteinoid, Antibakteriyel, Biyobozunur, Biyoelektronik, Empedans

ABSTRACT

In today's world, with the developing technology and the increase in water, food and environmental pollution, the health control of these basic needs is quite challenging. There has been a study on the elimination of such deficiencies. For this purpose, a two-stage business plan was created. First; Proteinoids, which are biomolecules that react selectively to target bacteria, were synthesized and characterized. Unlike the biological recognition elements used up to now, proteinoids were used in this study for the first time. In the second stage, proteinoid selectively detects spreading bacteria and cause a change in electrical impedance and physical parameters, thereby providing bioelectric transformation. Diagnostic performance in bacterial stimulation was achieved with electrical characterization methods in the transducer.

Keywords- Proteinoid, Antibacterial, Biodegradable, Bioelectronic, Impedance

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: asiye.yurttas@istun.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6424-7411>)
Biyokimya Bölümü, İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, İstanbul, Türkiye

I. GİRİŞ

Günümüzde güncel gelişmelere rağmen yaygın mevcut teknolojiler ile ortamdaki patojen analizi ortamdaki numune alınarak yapılan laboratuvar testlerinin değerlendirilmesi ile yapılmakta, bu yöntem hem zaman hem de büyük bir milli gelir kaybına yol açmaktadır. Bu yöntemler çoğu karmaşık, pahalı, zayıf seçiciliğe sahip ve tekdüze prosedürler gerektirirler. Buna karşılık, elektrokimyasal yöntemlerin düşük maliyetli, basit, hassas olması ve çeşitli biyolojik türlerin seçici olarak belirlenmesi ayrıca hızlı cevap süresi bu yöntemleri çekici kılmaktadır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların ortaya çıkması ile elektro analiz alanında hızlı iyileştirmeler sağlanmış, hassasiyet ve seçicilik için daha yüksek istekler karşılanmıştır [1]. Bu gelişmeler ile beraber yüksek performanslı biyoalgılayıcıların geliştirilmesi hızlı patojen tespiti için gerekli açığın kapatılmasını sağlayacaktır. Biyoalgılayıcılar, verilen örneklerden anlaşıldığı gibi yaşam kalitesini iyileştirmeyi amaçlayan çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Günümüzde hastalığın tanı, tedavisinde ve hastalığın ilerlemesini izleme, çevresel izleme, gıda kontrolü, gıda izlenebilirliği, kalitesi, güvenliği ve besin değerini izlemek, ilaç keşfi, adli tıp ve biyomedikal araştırmalar gibi birçok alanda kullanım alanları vardır [2-5] Biyoalgılayıcılarda çeşitli analitlere (patojen vd.) bağlanan biyolojik tanıma elemanları olarak; proteinler, aptamer, nükleik asit, bakteriler, metal iyonları, peptidler, enzimler ve antikorlar gibi biyomoleküller yaygınca kullanılmıştır [6-8]. Dolayısıyla patojenlerin yüksek seçicilikte algılanması için biyoduyargada seçilecek biyolojik tanıma elemanı önemlidir. Moleküler biyoduyargaların en önemli özellikleri yüksek seçicilik ve afinitedir. Bu çalışmada biyoduyargalar da kullanılan sistemlerden farklı olarak ilk defa proteinoid kullanıldığı için özgündür. Proteinoidler (termal proteinler) kullanılan biyolojik tanıma elemanları içinde afinitesi ve seçiciliği en yüksek olanlardan biridir [9]. Bu sebeple bu çalışmada bakterileri algılaması için proteinoid kullanılacaktır. Proteinoidler en kısa tanımıyla ilkel proteinlerdir. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış amino asitlerden oluşan bir grup sentetik, protein benzeri polimerden herhangi biridir [10,11]. Proteinoidler veya termal proteinler, çoğunlukla abiyotik olarak amino asitlerden oluşan çapraz bağlı moleküllerdir. İlk defa laboratuvar ortamında Sidney W. Fox tarafından oluşturulmuş ve canlı hücrelerin öncülü (protocells) olarak kabul edilmiştir. Proteinoidler ilaçlarda oral ilaçların paketlenip verileceği mikroskobik biyobozunur kapsüller, kanser teşhis ve tedavisinde, nanobiyotıp gibi alanlarda kullanılmıştır [12-14]. Bazik ve asidik proteinoidlerin elektriksel hareketleri, elektrik yüklerine ve bu proteinoidlerin taşıdığı amino asitlerin yüklerine bağlı olarak birbirleri arasında farklılık göstererek biyolojik uyumlulukları, toksik olmamaları nedeniyle birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır [15,16].

Proteinoidler birçok aktiviteye sahiptir. Esteroliz, dekarboksilasyon, aminasyon, deaminasyon ve oksidoredüksiyon gibi katabolik enzim aktiviteleri bunların başında gelir. Ek aktivitelerinden bazı özellikleri ise hormonal aktivite gösterdiği gibi aynı zamanda hormonal aktiviteyi inhibe edicidir. ATP, peptidler veya oligonükleotitlerin oluşumu sentetik enzim aktiviteleridir. Proteinoid oluşumu ise, proteinoidlerin kendi aktivitesidir ve termal polimerizasyon sonucu rastgele oluşmaktadır [17]. Özetle birçok biyokimyasal aktiviteye sahip proteinoidler aynı anda bir hormon gibi ya da bir enzim veya bir antikor gibi davranabilir. Bu şekilde davranabilme özellikleri diğer biyolojik tanıma elemanlarının içinde kendisine yüksek afinite ve seçicilik katmaktadır. Aynı zamanda proteinoidlerin sentezlenme yöntemleri diğer biyolojik tanıma elemanlarına göre çok daha kolay ve ucuz olması, bu bileşikler daha cazip kılmaktadır [18]. Proteinoidlerin biyolojik tanıma amacıyla bakterilerin belirlenmesi amacıyla kullanılması oldukça yeni bir uygulamadır ve bu çalışmanın özgünlüğünün en önemli kısmıdır.

II. MATERYAL METOD

A. Proteinoid Sentezi ve Karakterizasyonu

Belli oranlarda amino asitler alınarak azot gazı altında bir silikon yağ banyosunda karıştırıcılı ısıtıcıda üç boyunlu cam balonda reflüks edilerek ısıtıldı. Silikon yağı banyosunun sıcaklığı, aminoasitler eriyik duruma gelene kadar aşamalı sıcaklık arttırılarak yükseltildi. Karışım azot gazı altında 12 saat ve 160 °C'de sıcaklıkta karıştırıldı. Kahverengi macunsu kütlenin, reçinemsiz sert bir kütleye dönene kadar oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra tortu, ağırlıkça 40 mL, % 10 sodyum bikarbonat çözeltisi ile ekstrakte edildi. Elde edilen polimer toz haline getirildi, bir desikatörde gece boyunca kurutuldu.

B. Proteinoidlerin Mikroskop Görüntüleri

Proteinoid ilk önce ışık mikroskopta (Inverted Microscope, ZEISS AXIO) 20x büyütmede su ortamında görüntüler alındı. Floresan mikroskop, çoğunlukla yüksek duyarlılığı nedeniyle en sık kullanılan mikroskoplardandır. Boyama işlemi proteinoidlerin sentez aşamasından sonra gerçekleştirildi. Floresan mikroskop ile okunabilir etiketleme sağlayabilmek için en uygun boyama protokolu belirlendi. Görüntüleme için bir Floresan

mikroskop (Fluorescence Inverted Microscope, ZEISS AXIO) kullanıldı. Floresan boya çözeltileri hazırlandı ve proteinoidler ile etkileştirildi. Proteinoidler boyandıktan sonra, bağlanmayan boya polimerik partiküllerin süpernatantta boya kalmayana kadar distile suyla yıkanmasıyla ayrıldı. Şekil 2' de CD-138 ile boyanmış proteinoidlerin invert floresans mikroskop 50x büyütme ile görüntüleri alınmaktadır. Daha sonra SEM (Taramalı elektron mikroskop- JEOL JSM 7000F Field) görüntüleri aldı. Elektron mikroskobu içerdiği geri saçılan elektron görüntüsü ve ikincil elektron görüntüsü teknikleriyle malzemelerin yüzey ve kesitlerinin, yüksek büyütmelelerde morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır.

C. Proteinoidlerin Cyclic Voltammetry (CV) Deneyi

Elektrolit çözeltisini elektrokatalitik ölçümlerde hazırlamak için ultra saf su ve sülfürik asit kullanıldı. Katalizör hazırlanmasında Vulcan XC-72 (VC) (Cabot Co.), % 5 Nf çözeltisi (Aldrich), ekstra saf etil alkol (Merck) ve proteinoid bileşikleri kullanıldı. Pine Instruments'tan camısı karbon disk elektrodu, platin halka-camsı karbon disk elektrodu ve bu elektrotlar için bir cilalayıcı alındı. RRDE (halka-disk elektrot) ölçümleri, 25 ° C'de yarı sabit koşullar altında (0.005 V1 tarama hızı) doymuş O2 altında 0.5 M H2SO4 sulu çözeltisi içinde camısı bir karbon disk (5 mm çap) ile gerçekleştirildi. RRDE deneyleri için, çalışma elektrodu camısı bir karbon disk (5.61 mm çap) ve bir toplama verimliliğine (N>% 37) yol açan bir platin halkadır. Bu deneyler 2500 rpm'de doymuş oksijende gerçekleştirildi 25 °C'de 0.5 M H2SO4 sulu elektrolit çözeltisi disk potansiyeli -0.1 Vs-1'de süpürüldü, halka potansiyeli SCE'ye karşı 0.8 V'de tutuldu. Katalizörleri RRDE deneyleri için bir karbon desteği üzerine dağıtmak amacıyla, 200 µL mutlak etanol içinde 0.8 mg proteinoid bileşiği, 1.2 mg VC ve ağırlıkça 10 µL % 5 Nf çözeltisi karışımı hazırlandı ve yarım saat ultrasonik olarak homojenleştirildi. Her voltammogram, asidik ortamdaki olası katalizör bozunmasından dolayı yeni hazırlanmış bir elektrot ile kaydedildi. Karşı elektrot bir Pt spirandı ve referans elektrot bir SCE idi (Şekil 3).

D. Bradford Protein Belirleme Deneyi

Bradford belirteci (ayırac, reagent) 1:4 oranında seyreltildi (1 ayırac, 4 dd su). BSA (Bovin serum albumin)'dan belli konsantrasyonlarda standartlar hazırlandı. BSA'nin lineer çalışma aralığı 0.2 ile 0.9 mg/ml'dir. Örnek ve standart çözelti temiz tüpe pipetlenir daha sonra seyreltilmiş ayırac üzerine eklendi ve karıştırıldı. 10 dakika oda sıcaklığında beklendi. Biorad Smart Spektrofotometresi ile 595 nm'de kuvvetlerle spektrometrik ölçüm yapıldı. Ölçümler üç kere tekrarlandı. Proteinoidin protein miktarı 0,450 mg/ml olarak bulundu. (Şekil 4).

E. Proteinoidlerin Jel Geçirgenlik Kromatografi İle Molekül Ağırlık Grafiği (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografi (GPC) sistemi ile proteinoidlerin moleküler ağırlık dağılım ölçüm analizi yapılmıştır. Shimadzu Prominence GPC sistemi özellikle yüksek data güvenilirliği ile proteinoidlerin moleküler ağırlığı 312 dalton olarak bulundu (Şekil 5).

F. Proteinoidlerin Hücre Canlılığına Etkisi

Proteinoidler kanser hücre hatlarında uygulanan hücre canlılığına olan etkileri farklı derişimlerinde MTT testi ile % canlılık kontrolü yapıldı. Hücre canlılığının belirlenmesinde kullanılan MTT stabil bir tetrazolyum tuzu olup, canlı hücrelerde glikolitik yolda üretilen NAD(P)H'e bağımlı olarak indirgenir ve formazan kristallerinin oluşmasına sebep olur. Deney sonunda oluşan formazan kristali miktarı canlı hücre sayısı ile doğru orantılı olarak artar. Hücreler çoğaltılıp, sayıldıktan sonra 10 000 hücre/kuyu olacak şekilde 100 µl besiyeri/kuyu içeren 96 kuyucuklu plaklara ekildi ve 24 saat 37°C'de kuyulara tutunmaları için inkübasyona bırakıldı. Ertesi gün proteinoidlerden hazırlanan ana stoklardan 0, 12.5, 25 ve 50 µg/ml olacak şekilde etken maddeler hücrelere uygulandı. Bu maddelerin hücre canlılığına olan etkileri zamana bağılı olarak incelenmek üzere, ilaç uygulamasından 24 saatin sonunda MTT'dan 10 µl eklendi. 37°C'de 3 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrasında hücre canlılığı spektrofotometre kullanılarak 540 nm'de ölçüldü aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Canlılık} = \frac{(\text{Örnek}540\text{nm}-\text{Blank}540\text{nm})}{(\text{Control}540\text{nm}-\text{Blank}540\text{nm})}$$

G. Antimikrobiyal Madde Etkinliğinin Test Edilmesi (Agar Disk Difüzyon Yöntemi)

Test mikroorganizmalarından BL21 ve ER2508 E.colibakteri suşları daha önceden hazırlanan taze sıvı kültürü (18-24 saatlik) dökme plak yöntemiyle dökülmüştür. 1-1.5 cm çapındaki kağıt diskler (filtre kağıtlarından hazırlanmış) kapalı kapta otoklavda sterilize edildi. Her disk denenecek AMM'nin farklı dilüsyonuna ya da farklı bir AMM (antimikrobiyal madde) çözeltisine daldırıldı. Çözeltiyi absorblamış kağıt diskler test mikroorganizması aşılınmış agarlı besiyerinin yüzeyine yerleştirildi. Steril kağıt disklerden bir tanesi ise steril suya daldırılır ve kontrol olarak agarlı besiyeri yüzeyine yerleştirilir. Petri kutusu düz şekilde inkübatöre yerleştirilir ve test

mikroorganizmasına uygun koşullarda inkübasyonu (örneğin 37 °C'de 22 saat) sağlanır. Şekil 7'de yapılan deneyde inhibisyon zonları inkübasyonun 24. saatlerinde ayrı ayrı incelemeye alınarak değerlendirilmiş ve zon oluşmadığı görülmüştür. Kontrol amaçlı olarak yapılan ikinci deneyde iki plate hazırlanmıştır. Bu kontrol deneyin amacı çalışılan bakteri ya da kullanılan diğer malzemeden kaynaklı herhangi bir sorun olmadığını garantiye almaktır. Birinin ağarına proteinoid emdirilerek sürülmüş iki *E. coli* bakterisi (BL21 ve ER2508 *E. coli* bakterisi suşları) ekilmiştir. Diğer plate ise proteinoid sürülmemiş aynı iki bakteri ekilmiştir. Bu deneyin sonucunda proteinoid ve kullanılan diğer malzemelerde herhangi bir sorun olmadığı ve bakterilerinde sağlıklı bir şekilde çalışıldığı görülmüştür (Şekil 7).

H. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

Empedans, ohm cinsinden ölçülen ve toprak öz direnci olarak nitelendirilen bir değerdir. Empedans ölçümü yapılarak, akım değişikliği belirlenir ve direnci artması ya da azalmasıyla maddenin ayırt edici özelliği belirlenir. Empedans, Z sembolüyle belirlenmekte ve Ohm cinsinden ölçülmektedir. Elektriksel empedans olarak tanımlanan özellik, aynı öz dirence sahip farklı maddelerin ayırt edilmesi için kullanılır. Kısaca empedansı, elektrik akımına karşı koyan faktör olarak tanımlayabiliriz. Yöntem: Jel matrisi içerisinde serbest olarak proteinoid ile örnekler hazırlandı. Bunun en önemli nedeninin, jel içerisinde serbest bulunan proteinoidlerin entropi prensibine daha kolay uyum sağlayıp hareket edebileceği bir fiziksel ortam bulmaları olduğu düşünülmektedir. Jel matrisi içerisinde serbest olarak bulunan proteinoidleri çevreleyen plakaların boyutları (2cmX2cmX4mm) iki plaka arasındaki alana hacimce dağılmaktadır. Jel matrisi ile çalışma koşullarından dolayı çok küçük plakaların kullanılması mümkün olmamıştır. Proteinoidler 50 µg/ ml ve 100 µg/ ml iki farklı derişimde hazırlandı. Proteinoidlerin çözücüsü olan distile suyu kontrol olarak kullanıldı. Proteinoidler 50 µg/ ml ve 100 µg/ ml, distile, bakteri ve besiyeri sırasıyla jel matrisine eklenip faraday kafesinde empedans ölçümleri yapıldı (Şekil. 8). Deney sırasında empedans spektrometresinden (HF2IS /Zurich Instruments) alınan sonuçlar logaritmik ölçekte çizildi. İkinci aşamada ise; dönüştürücü (transducer) içerisinde elektriksel karakterizasyon yöntemleri ile bakteri uyarımlarında teşhis başarımı elde edilmeye çalışıldı. Teşhis başarımı tekrarlı olarak hedef başarımla yakalanıncaya kadar karakterize eden işaret işleme ve algoritması arasından uygunluk sağlamak üzere iyileştirmeler yapıldı.

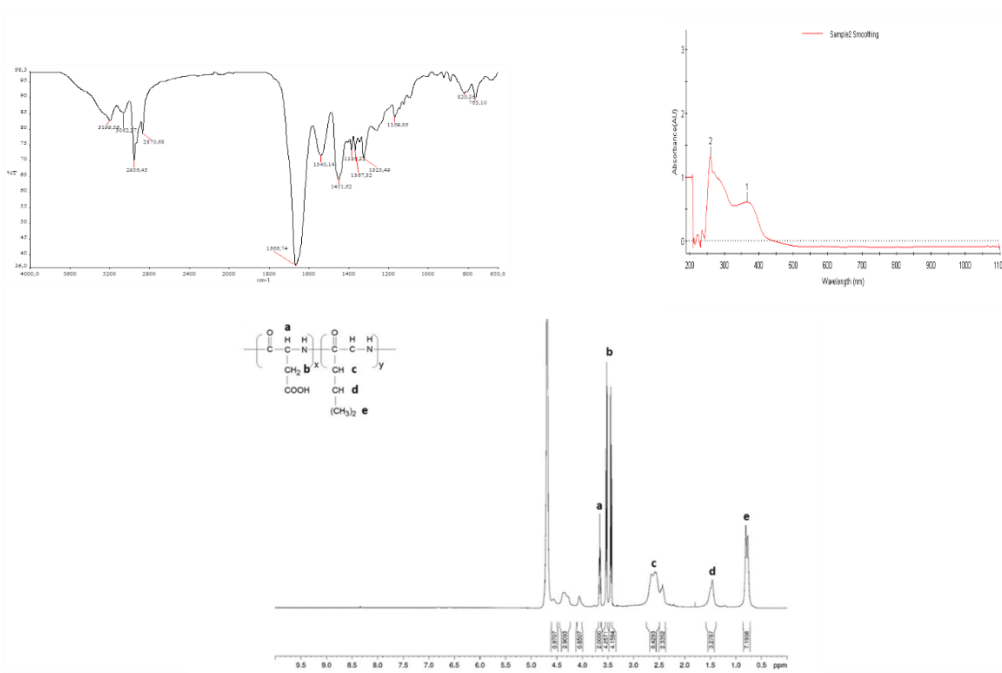
İ. İstatistiksel Analiz

Verilerin karşılaştırılması, Graphpad Instat (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak yapıldı. GraphPad Software yazılımı ile bir ANOVA tek yönlü testi hücre absorbans sayıları kullanılarak Sidak testi yapıldı. Tüm değerler tanımlayıcı istatistiklerde ortalama ± SD olarak rapor edildi. T testi, verilerin Gauss dağılımlarını takip eden popülasyonlardan örneklendiğini varsayar. Bu varsayım, Kolmogorov ve Smirnov yöntemi kullanılarak test edilir. Eşleştirilmemiş iki değişkenin karşılaştırması, Welch düzeltmesi ile eşleştirilmemiş t testi ile yapıldı. İki'den fazla parametrik olmayan değişkenin karşılaştırması Friedman Testi (Nonparametric Repeated Measures ANOVA) ile yapıldı ve bir post hoc testi için Dunn'in Çoklu Karşılaştırma Testi kullanıldı.

III. DENEYSEL BULGULAR

A. Proteinoidlerin Karakterizasyonu

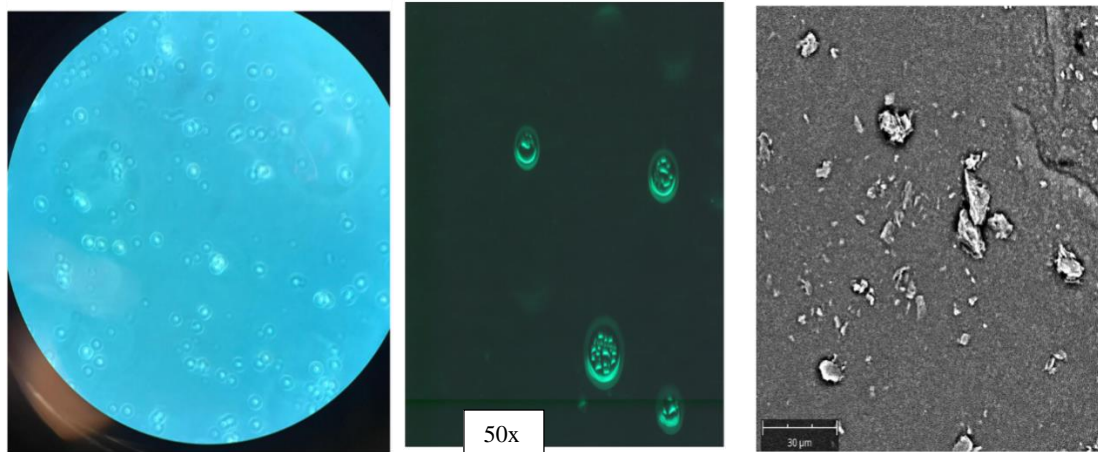
Proteinoid sentezlendikten sonra FT-IR, H-NMR ve Uv-Vis ile karakterize edildi. Proteinoidlerin FT-IR (cm⁻¹) spektrumları incelendiğinde 3299 cm⁻¹ ve 3062 cm⁻¹ de amid gerilim pikleri, 2956 cm⁻¹ 2870 cm⁻¹ de alifatik CH₂ pikleri, 1540 cm⁻¹ amid CO piki, 1451 amid bükme NH pikleri ve 1666 cm⁻¹ bu yapıya özgün C=O-OH pikinin görülmesi kanıt niteliğindedir. Yapıya özgü tüm fonksiyonel grupların spektrumda görülmesi yapıyı doğrulamaktadır. Proteinoidin H-NMR spektrumunda, 0.7 ppm – 0.9 ppm'de bulunan sinyaller Lösin kalıntısının metil grubuna aittir. 2.5 ppm – 2.8 ppm'deki sinyaller Lösin kalıntısının metilen grubuna bağlı protonların sinyallerine aittir. 3.4 ppm – 3.6 ppm'deki sinyaller Aspartik asit'in metilen grubuna bağlı sinyaller ve 3.6 ppm – 3.7 ppm'deki sinyal, amino asit kalıntılarının a işaretli karbonlarının protonlarından kaynaklanmaktadır. Aspartik asit kalıntısının sinyali ve Lösin kalıntısının sinyali spektrumda birlikte bulunduğundan, Proteinoidlerin başarıyla sentezlendiği düşünüldü. Uv spektrumunda iki ayrı pik 280 nm ve 380 nm de görülmüştür.



Şekil 1. Proteinoidlerin FT-IR, H-NMR ve Uv-Vis Spektrumları

B. Proteinoidlerin Mikroskop Görüntüleri

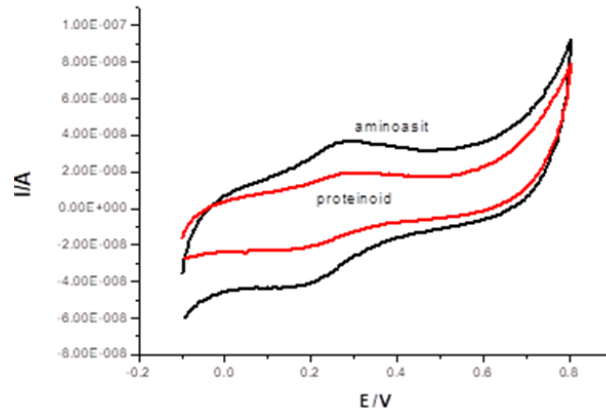
Proteinoidlerin ışık mikroskopunda 20x büyütme ile görüntülerine bakılarak su da kapsüle olup olmadıklarına bakılmıştır. Şekil 2' de görüldüğü gibi başarılı şekilde sonuca ulaşılmıştır. Proteinoidlerin CD-138 olan etiket boyası ile boyanarak alınan floresan mikroskop 50x büyütme görüntüleri alınmıştır. Üçüncü olarak da SEM mikroskopta 30µm skalada kuru örnekten görüntü alınmıştır. Proteinoidler su gibi polar ortamda kapsüle olduğu ve kuru ortamda ise bu yapının bozulduğu görülmüştür (Şekil 2).



Şekil 2. Proteinoidlerin 20x ışık, 50x floresans ve SEM mikroskop görüntüleri

C. Proteinoidlerin Cyclic Voltammetry (CV) Grafiği

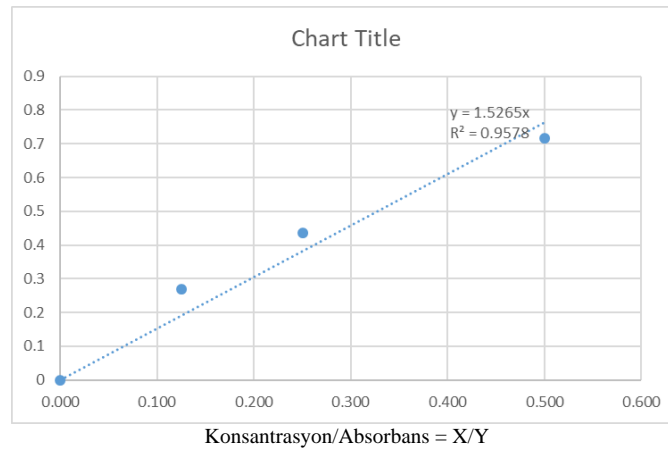
Bazik ve asidik proteinoidlerin elektriksel hareketleri, elektrik yüklerine ve bu proteinoidlerin taşıdığı amino asitlerin yüklerine bağlı olarak birbirleri arasında farklılık göstermiştir. Kontrol olarak ham aminoasitler kullanılmıştır. Bundan dolayı proteinoid ve başlangıç bileşikleri olan aminoasitlerin elektriksel potansiyelleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiş ve anlamlı farklılıklar görülmüştür (Şekil 3).



Şekil 3. Proteinoidlerin cyclic voltammetry (cv) grafiği

D. Proteinoidlerin Bradford Protein Belirleme Grafiği

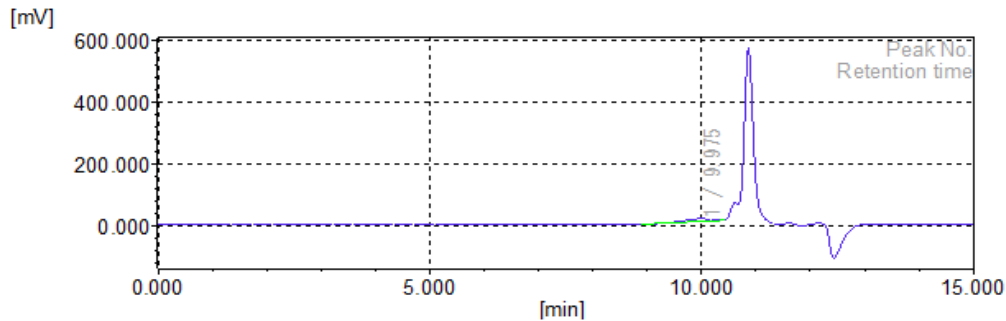
Proteinoidler en kısa tanımıyla ilkel proteindirler. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış amino asitlerden oluşan bir grup sentetik, protein benzeri polimerden herhangi biridir. Proteinoidler protein tabanlı oldukları için protein miktarlarına bakılmıştır (Şekil 4). Burada sentezlediğimiz proteinoidin kütleli miktarı 0,450 mg/ml olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Proteinoidlerin Bradford protein belirleme grafiği

E. Proteinoidlerin Jel Geçirgenlik Kromatografi İle Molekül Ağırlık Grafiği

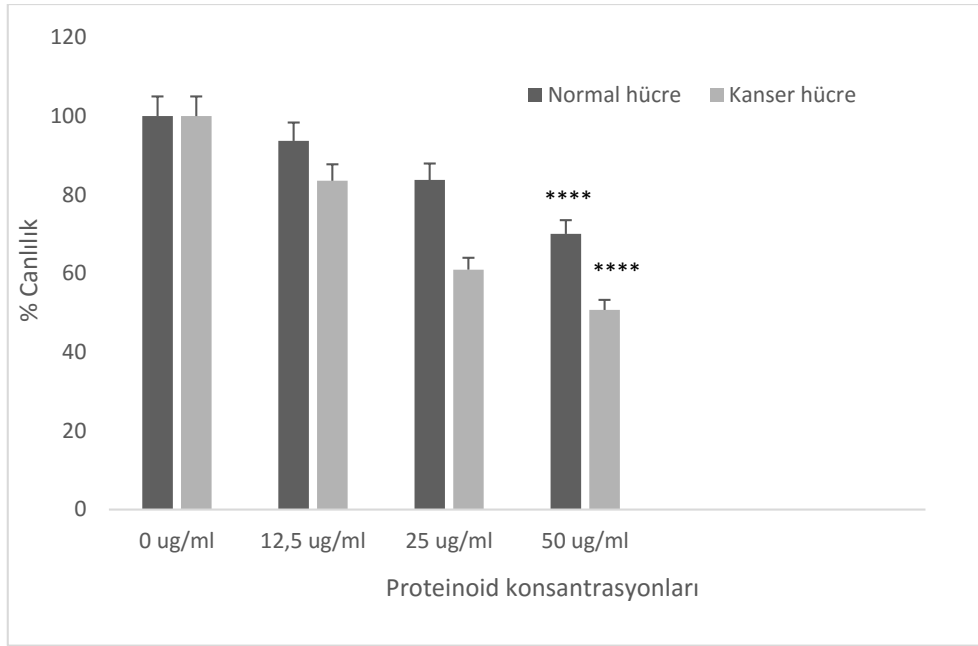
Jel geçirgenlik kromatografisi, bir maddenin parmak izi olan molekül ağırlığının bulunması için bu çalışma da kullanılmıştır. Proteinoidlerin molekül ağırlığı aralığı 100–450,000 Da arasındadır. Bu çalışma için sentezlenen proteinoidin molekül ağırlığı (312 dalton) bulunmuştur (Şekil 5).



Şekil 5. Proteinoidlerin jel geçirgenlik kromatografi ile molekül ağırlık grafiği

F. Proteinoidlerin Hücre Canlılığına Etkisi

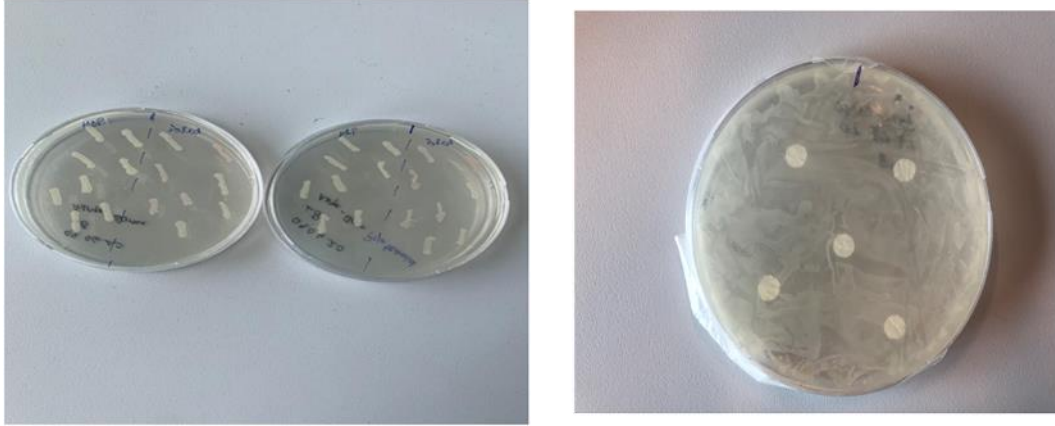
Proteinoidler kanser hücre hattında (Mda-mb-231 hücre hattı) ve kontrol olarak sağlıklı hücre olarak (L929 fibroblast hücre hattı) uygulanan hücre canlılığına olan etkileri farklı derişimlerinde MTT testi ile % canlılık kontrolü yapılmıştır. Normal hücrelerde anlamlı bir etki göstermezken kanser hücresinde 50 µg/ml da % 50 den az canlılık görülmüştür (****P < 0.001) (Şekil 6).



Şekil 6. Proteinoidlerin % canlılık testi grafiği

G. Proteinoidlerin Kağıt Disk Ağar Difüzyon Yöntemi

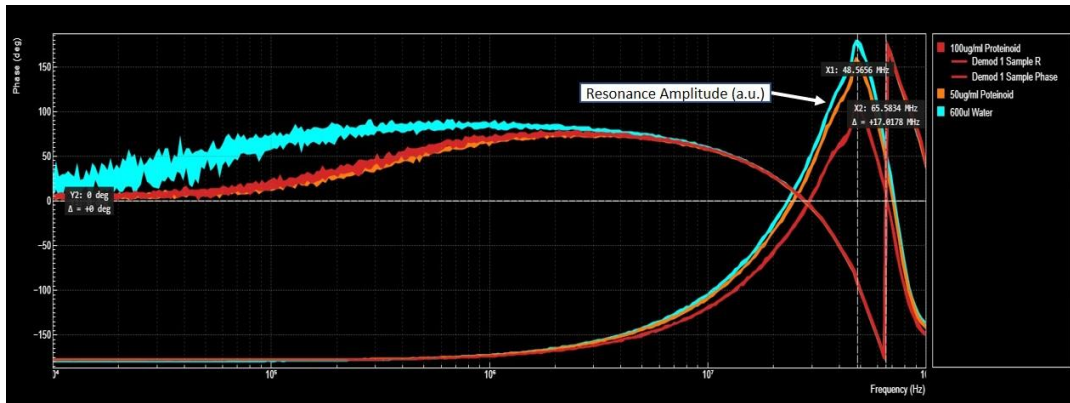
Antimikrobiyal madde etkinliğinin (AMM)'nin (özellikle antibiyotik vs.) etkinliği bu yöntemle kısa sürede ortaya konulabilir. Yöntem; BL21 ve ER2508 E-coli bakteri suşları ile aşılınmış petri kutusundaki besiyerine eklenen AMM'nin, besiyerinde difüze olduğu alanda BL21 ve ER2508 E.coli bakteri suşlarının gelişimini engelleyip engellemediğinin belirlenmesine dayanmaktadır. Proteinoidler mikroorganizmalar üzerinde etkiliyse; proteinoidler'in eklendiği yerin çevresinde, inkübasyon sonrasında mikroorganizma gelişiminin gözlenmediği bir "inhibisyon zonu" oluşur. Etkili değilse inhibisyon zonu oluşmaz ve AMM etkinliğinin olmadığına karar verilir. Bu çalışmada "kağıt disk ağar difüzyon" yöntemi uygulandı ve inhibisyon zonu oluşmadı. Proteinoidlerin antibakteriyel aktivite göstermediği sonucuna ulaşıldı (Şekil. 7). Petri kutusu, inkübasyon sonrasında disklerin çevresi incelemeye alındı. İnhibisyon zonları inkübasyonun 24. ve 48. saatlerinde ayrı ayrı incelemeye alınarak değerlendirildi. Şekil 7 da yapılan deneyde inhibisyon zonları inkübasyonun 24. ve 48. saatlerinde ayrı ayrı incelenmiş zon oluşmadığı görülmüştür. Kontrol amaçlı olarak yapılan deneyde iki plate hazırlanmıştır. Birinin ağarına proteinoid sürülerek iki ecoli bakterisi (BL21 ve ER2508 E.coli bakteri suşları) çizgi çizgi ekilmiştir. Diğer plate proteinoid sürülmeden yine aynı iki bakteri aynı şekilde ekilmiştir. Her iki plate de bakterilerin çoğaldığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda proteinoidler antimikrobiyal madde olmadığı görülmüştür. Biyolojik tanıma elemanı olarak proteinoidlerin bakterilerde kullanılacağı kanısına varılmıştır.



Şekil 7. Kağıt disk ağıar difüzyon yöntemi

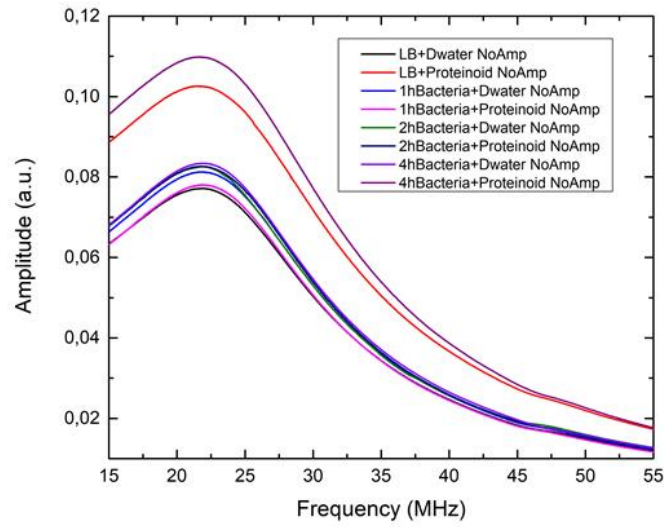
H. Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

Yapılan ölçümlerde farklı proteinoid değişimleri olduğu gibi, aynı proteinoid derişimi içinde farklı bakteri sayılarına sahip örneklerin empedans ölçümleri yapılmış olup alınan frekansa bağlı empedans değişim analizleri yapılmıştır. 50 µg/ ml proteinoid IZI= 46 Ω ve faz (φ) = 87.6 iken 100 µg/ ml preteinoid IZI= 50 Ω ve faz (φ) = 87.6 dır. Empedans artar iken voltaj etkinliğinde düşüş görülmüştür. Proteinoid derişiminin artması rezesif etkiyi artırıp fazda (φ) herhangi bir değişime neden olmamıştır (Şekil 8).



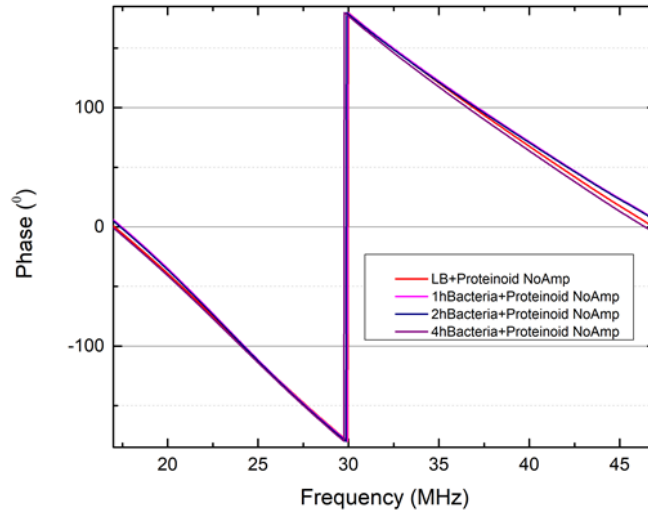
Şekil 8. Proteinoidin empedans spektrumu

Öncelikli olarak empedans ölçüm aralığı 10kHz ile 80MHz arasında yapılmıştır. Empedans ölçümleri sadece distile su, sadece bakterilerin yetişmesi için kullanılan besiyeri, sadece bakteri ve 1-4 saat arası çoğalmaları sağlanan ecoli bakterilerinin proteinoidle karıştırılmış örnekleri ayrı ayrı empedans-frekans bağımlılıkları ölçülmüştür. Alınan örnekleme distile su, besiyeri ve sadece proteinoid çözeltisi ölçümleri referans alınarak empedanstaki faz değişiminin 180 derece değiştiği görülmüştür. Değişimin olduğu noktada faz geçişinin belli proteinoid derişimlerinde bakteriler ile karıştırıldıktan sonra empedans faz geçişinin bakteri üremesine bağlı olarak lineer değiştiği gözlenmiştir. Şekil 8’da 500µl’lik 100 µg/ ml proteinoid ve belli saatte çoğalması sağlanmış bakteri ortamından 500µl karıştırılarak toplamda 1000 µl olan örneklerin empedans değişimleri gösterilmektedir. Proteinoid + E.coli bakterilerinin empedans değerleri distile su ve besiyerinden daha yüksek değerlere çıktığı Şekil 8’de gösterilen voltaj düşüşünden çıkarmak mümkündür.



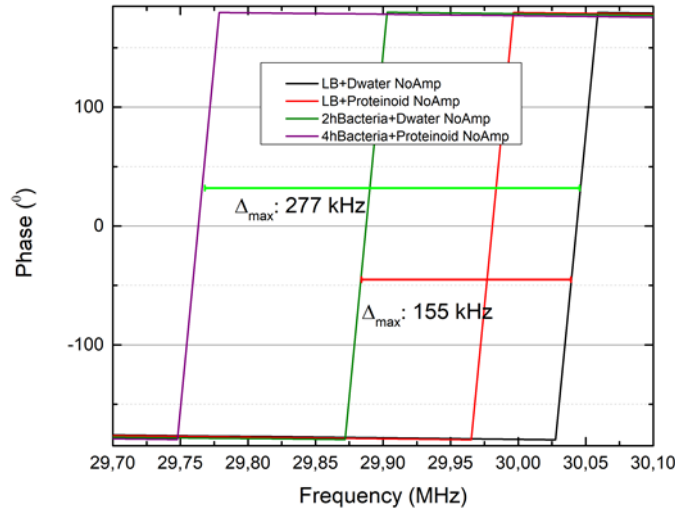
Şekil 9. 15MHz-55MHz arası frekanslarda göreceli empedans değişimi

Şekil 9'da bakterilerin relatif empedansda gözle görülür bir değişiklik yaptığı fakat öncül deneylerde empedans büyüklüğünün bakteri yoğunluğuyla arasında net bir ilişki olmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 10'da empedansın frekans bağımlılığı örnekleri empedanslarının faz değişimlerine bakılarak analiz edildiği gösterilmektedir. 30MHz frekansı civarlarında empedans fazda 180 derece geçişte ayırt edilebilir ve ilişkilendirilebilir bir faz kayması görülmektedir.



Şekil 10. Empedans Fazı- Frekans grafiği

Faz geçişindeki bu kayma Şekil 10'da gözlenen faz kayması, proteinoid+ecoli örneklerinde belli bir örüntüye işaret etmektedir.



Şekil 11. Faz değişimdeki kaymaların karşılaştırması

30 MHz mertebelerindeki kaymalar 100-300 kHz mertebelerinde olup, elektronik algılama açısından rahatlıkla ayırt edilebilir bir bant aralığındadır. Proteinodlerin empedansda bu kaymaları sıralı hale getirebileceği ve kayma miktarlarında bir yükletmeye ve daha düşük frekanslara kayabildiği gözlemlenmiştir (Şekil 11). Yapılan çalışmaların devamında bu kayma mikraları düşük frekanslara doğru kayma ve bu kaymanın proteinoidler tarafından artırılması üzerine optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Proteinoidlerin bakteri algılaması sonucunda farklı frekanslarda sinyal vermiştir.

İ. İstatiksel Analiz

İkiden fazla parametrik değişkenin karşılaştırılması Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) ile, Sidak Çoklu Karşılaştırma Testi ise post hoc testi ile yapılmıştır. Tüm istatistiksel analizler % 5 anlamlılık düzeyinde yapıldı ve $P < 0.05$, $P < 0.01$ ve $P < 0.001$ istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi. Analiz, Graphpad Instat (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak gerçekleştirildi. Kanser hücrelerinde proteinoid 50 $\mu\text{g/ml}$ **** $p < 0.001$ vs diğer bütün gruplar, Normal hücrelerinde proteinoid 50 $\mu\text{g/ml}$ **** $P < 0.001$ vs diğer gruplar (Şekil 6)

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada bakterin tespit edilmesi için yeni bir biyolojik tanıma elemanı kullanılmıştır. Kullanılan bu biyolojik tanıma elemanı olan proteinoid sentezlenip karakterize edilmiştir. Hedef organizmaya (analit) duyarlılığı olan molekül seçimi; biyolojik tanıma elemanı, biyoduyarganın özgünlüğünü belirlediği için hayati bir rol oynar. Moleküler biyoduyargaların en önemli özellikleri yüksek seçicilik ve afinitedir. Proteinoidler (termal proteinler) kullanılan biyolojik tanıma elemanları içinde afinitesi ve seçiciliği en yüksek olanlardan biridir. Çünkü bazik ve asidik karakterli proteinoidlerin elektrik yüklerine ve bu proteinoidlerin taşıdığı amino asitlerin yüklerine bağlı olarak hedef organizma ile anahtar- kilit modellerinden dolayı biyolojik uyumlulukları, ve toksik olmamaları nedeniyle birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır [19]. Bu sebeple bu çalışmada biyolojik uyumlulukları yüksek olan proteinoidler biyotanıma elemanı olarak kullanılmıştır. Proteinoidler en kısa tanımıyla ilkel proteinlerdir. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılmış amino asitlerden oluşan bir grup sentetik, protein benzeri polimerden herhangi biridir. Proteinoidler birçok aktiviteye sahiptir. Esteroliz, dekarboksilasyon, aminasyon, deaminasyon ve oksidoredüksiyon gibi katabolik enzim aktiviteleri bunların başında gelir. Ek aktivitelerinden bazı özellikleri ise hormonal ve inhibe edicidir. ATP, peptidler veya oligonükleotitlerin oluşumu sentetik enzim aktiviteleridir [20]. Özetle birçok biyokimyasal aktiviteye sahip proteinoidler aynı anda bir hormon gibi ya da bir enzim veya bir antikor gibi davranabilir. Bu şekilde davranabilme özellikleri diğer biyolojik tanıma elemanlarının (proteinler, aptamer, nükleik asit, bakteriler, metal iyonları, peptidler, enzimler ve antikorlar) içinde kendisine yüksek afinite ve seçicilik katmaktadır.

Seçilen molekülün ekonomik olarak fizibilitesine bakıldığında; proteinoidlerin sentezlenme yöntemleri diğer biyolojik tanıma elemanlarına göre çok daha kolay ve ucuz olması, bu bileşikler daha cazip kılmaktadır. Proteinoid oluşumu ise, herhangi çözücü ve katalizör kullanılmaksızın proteinoidlerin kendi aktivitesidir ve termal

polimerizasyon sonucu rastgele oluşmaktadır [21]. Diğer biyolojik tanıma elemanlarından peptid ile karşılaştırılacak olursak 3 sekanslık bir amino asit zincirinden peptidleri sentezlemek yüksek maliyetler gerekmektedir. Alınacak aminoasitler bile proteinoidte kullanılan aminoasitler gibi değildir yan zincirleri herhangi reaksiyona girmemesi için bloklanmıştır. Bu bloklanma aminoasitlere yüksek maliyet katmaktadır. Peptid sentezleri için bu aminoasitlerdeki blokları kaldırmak için çözücü ve katalizörde kullanılarak maliyet gittikçe katlanmaktadır.

Birbiri ile etkileşime geçtiği takdirde (bakteri ve proteinoid) logaritmik olarak hangi fiziksel değişiklikler oluyor? Proteinoid sentezlenip karakterize edildikten sonra öncelikle bu soruyu sorduk. Örneğin: Uv grafik , Empedans grafik vb.; Proteinoidin hedef analite bağlanması ile analitin konsantrasyonuyla orantılı sinyaller üreterek hangi biyolojik veya kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Biyoduyargaların geliştirilmesinde çok çeşitli teknikler kullanılabilir. Biyoduyargaların yüksek afiniteli biyomoleküllerle birleşmeleri bir dizi analitin hassas ve seçici bir şekilde algılanmasını sağlar. Biyomolekülün (proteinoid) analitle (bakteri vb.) etkileşimi üzerine sinyal üretme işlemi (ışık, ısı, pH, elektrik yük veya kütle değişimi vb.) şeklinde biyotanıma olarak adlandırılır. Isı ışık ve elektrik yük olarak dönüştürülen sinyali işleyen ve gösterime hazırlayan biyoduyarganın diğer kısmı elektrondür. Proteinoidin iletkenliği 1266 mikrosimens olduğundan bu referans alınarak proteinoid ile bakterilerin birleşmesindeki elektrik yük değişikliğinden empedans ölçümleri ile bakteriler tespit edilmiştir. Tespit başarımı tekrarlı olarak hedef başarımlar aralığı yakalanıncaya kadar karakterize eden işaret işlemi ve algoritması arasından uygunluk sağlamak üzere iyileştirmeler yapıp istenilen sonuca varılmıştır. İleriki araştırmalarımızda ki hedeflerimiz; proteinoidlerin farklı patojenler ile çalışmalarımız devam edecektir. Jel matrisi ile çalışma koşullarından dolayı çok küçük plakaların kullanılması mümkün olmamıştır. Bu nedenle, daha sağlıklı sonuçlar alınabilmesi için bir mikroakışkan çip sistemi tasarımı yapıp, bundan sonraki ölçümler bu sistemde alınacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Bilal, M. & Iqbal, H. (2019). Microbial-derived biosensors for monitoring environmental contaminants: Recent advances and future outlook. *Process Safety and Environment Protection*, 90,1-5
- [2] Dincer, C., Bruch, R., Costa-Rama, E., Fernández-Abedul, M. T., Merkoçi, A., Manz, A., Urban, G. A. & Güder, F. (2015). Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. *Advanced Materials*, 1806739
- [3] Gavrilescu, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, S. & Fava, F.(2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, *New Biotechnology*, 32, 1.
- [4] Chae, M. S., Yoo, Y. K., Kim, J., Kim, T. G. & Hwang, K. S. (2018). Graphene-based enzyme-modified field-effect transistor biosensor for monitoring drug effects in Alzheimer's disease treatment. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 272, 448-458
- [5] Dincer, C., Bruch, R., Costa-Rama, E., Fernández-Abedul, M. T., Merkoçi, A., Manz, A., Urban, G. A. & Güder, F. (2019). Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. *Advanced Materials*, 1806739
- [6] Cesewski, E. & Johnson, B. N. (2020). Electrochemical biosensors for pathogen detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 159, 112214
- [7] Zhengu, Z., Jun, Z. & Xin, D. (2019). Electrochemical Biosensors for Detection of Foodborne Pathogens. *Micromachines*, MDPI, 10, 222
- [8] Bhalla, N., Jolly, P., Formisano, N. & Estrela, P. (2016). Introduction to biosensors. *Essays in Biochemistry*, 60, 1-8
- [9] Nakashima, T. & Fox, S. W. (1980). Synthesis of Peptides from Amino Acids and ATP with Lysine-Rich Proteinoid. *Journal of Molecular Evolution*, 15, 161-168
- [10] Lugasi, L., Grinberg, I. & Margel, S. (2020). Targeted Delivery of CBD-Loaded Poly (RGD) Proteinoid Nanoparticles for Antitumor Therapy, *Journal of Nanomed Nanotechnonology*, 11(6), 552.
- [11] Kumar, A. B. M., Jayakumar, R. & Rao, K. P. (1996). Synthesis and Aggregational Behavior of Acidic Proteinoid, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 2915-2924
- [12] Sasson, E., Ruth, V., Margel, S. & Klipcan, L. (2020). Engineering and use of proteinoid polymers and nanocapsules containing agrochemicals. *Scientific RepoRtS Nature*, 10, 9171
- [13] Tallawi, M. (2010). Proteinoid/hydroxyapatite hybrid microsphere composites' *Wiley Periodicals*.
- [14] Hadad, E. Rudnick-Glick, S. Grinberg, I. Yehuda, R. & Margel, S. (2020). Engineering of NIR fluorescent PEGylated poly(RGD) proteinoid polymers and nanoparticles for drug delivery applications in chicken embryo and mouse models', *Royal Society of Chemistry*, 10, 34364

- [15] Matsuno, K. (1982). Natural self-organization of polynucleotides and polypeptides in protobiogenesis: Appearance of a protohypercycle, *BioSystems*, 15, 1-11
- [16] Kolitz - Domb, M., & Margel, S. (2018). Recent Advances of Novel Proteinoids and Proteinoid Nanoparticles and Their Applications in Biomedicine and Industrial Uses, *Israel Journal Chemistry*, 58, 1277.
- [17] Madhan, K. A. B., & Panduranga, R. (1998). Preparation and characterization of pH-sensitive proteinoid microspheres for the oral delivery of methotrexate. *Biomaterials*, 19, 725-732
- [18] Kwon, K., Park, D., & Kim, J. C. (2019). Disulfide proteinoid micelles responsive to reduction, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(10), 1413-1422
- [19] Lugasi, L. Grinberg, I. Rudnick-Glick, S. Okun, E. Einat, H., & Margel, S. (2020). Designed proteinoid polymers and nanoparticles encapsulating risperidone for enhanced antipsychotic activity. *Journal of Nanobiotechnol*, 18, 149
- [20] Madhan, K. A. Jayakumar, R., & Panduranca, K. R. (1996). Synthesis and Aggregational Behavior of Acidic Proteinoid, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 2915-2924
- [21] Kumar, A. B. M. & Rao, K. P. (1998). Preparation and characterization of pH-sensitive proteinoid microspheres for the oral delivery of methotrexate", *Biomaterials*, 19, 725-732

Araştırma Makalesi - Research Article

Pandemi Sonrası Eğitim Yapılarının Mekânsal Dönüşümü Üzerine Tasarım Önerileri

Design Recommendations on the Spatial Transformation of Educational Buildings in the Post-Pandemic

Bilge Özdemir^{1*}, Gözde Çakır Kıyaslı²

Geliş / Received: 09/06/2021

Revize / Revised: 12/09/2021

Kabul / Accepted: 22/10/2021

ÖZ

Günümüzde tüm dünya kentlerinde yaşanan bir salgın ile mimari ve kentsel mekânların kullanımı ve tasarım süreci önemli ölçüde değişmiştir. 2019 yılında Çin'in Wuhan kentinde başlayan bir sağlık sorunu tüm dünyayı etkisi altına almış ve kentlilerle beraber kentsel ve mimari mekânlar da bu durumdan etkilenmişlerdir. Tüm bu değişim süreciyle mimaride yer verilen bireysel mesafe kavramı ile birlikte artık sosyal mesafe kavramı da öne çıkmış ve mekân ve kullanıcı için büyük önem taşımaya başlamıştır. Pandemi süreci ve sonrasında kamusal iç mekânların kullanılabilirliği için bir takım değişim ve dönüşümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışma, kamusal iç mekânlardan biri olan eğitim yapılarına yer verilerek ilk ve orta eğitim sağlayan devlet okullarını kapsamaktadır. Bu kapsam doğrultusunda, Milli Eğitim Bakanlığı tarafından hazırlanan standartlardan ve rehber kitapçıklardan faydalanılmıştır. Ardından pandemi sonrasında ülkemizden ve yurtdışından çeşitli çalışmalarla mekânsal tasarım önerilerine yer verilmiştir. Bu doğrultuda çalışma Covid-19 odaklı pandemi sonrası ilköğretim yapılarındaki mekânsal değişimi ortaya koyan tasarım rehberi ve klavuz niteliğine ulaştırılmış, pandemi sorununa mekânsal ve mimari tasarım açısından çözüm önerileri toplanmış ve geliştirilmiştir. Bu amaçla literatüre katkı sağlaması hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler- Covid-19, Sosyal Mesafe, Pandemi, Eğitim Yapıları, İlkokul Tasarımı

ABSTRACT

Today, with an epidemic in all cities of the world, the use and design process of architectural and urban spaces has changed significantly. A health problem that started in Wuhan, China in 2019 has affected the whole world, and urban and architectural spaces have also been affected by this situation. With all this change process, the concept of social distance has come to the forefront with the concept of individual distance in architecture and has started to be of great importance for the space and its user. A number of changes and transformations are needed in order to use public interior spaces during and after the pandemic. The study covers public schools that provide primary and secondary education by including educational structures, which are one of the public interior spaces. In line with this scope, the standards and guidebooks prepared by the Ministry of National Education were used. Then, after the pandemic, spatial design suggestions were included with various studies from our country and abroad. In this direction, the study has reached the quality of a design guide and guide, which reveals the spatial change in primary education buildings after the Covid-19-focused pandemic, and solutions to the pandemic problem in terms

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: bilgeozdemir020@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-6460-1663>)

Mimarlık, Haliç Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

²İletişim: gozdecakir@halic.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7734-4990>)

Mimarlık, Haliç Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

of spatial and architectural design have been collected and developed. For this purpose, it is aimed to contribute to the literature.

Keywords- Covid-19, Social Distance, Pandemic, Educational Building, Primary School Design

I. GİRİŞ

Çalışmaya başlarken öncelikle pandemi nedir, literatürde ne anlamda ifade edilmiştir, kamusal mekân nasıl etkilenmektedir, sorularına cevap oluşturularak başlanmıştır. Ardından güncel olarak yer alan bu sorun hakkında, Covid-19 odaklı, bilgi verilerek eğitim yapılarına yansımaları incelenecek, mekânsal olarak ne gibi değişikliklere ihtiyaç duyulduğu belirtilecektir. Sosyal mesafe kavramının ve temastan kaçınılmasının önem teşkil ettiği Covid-19 virüs salgın problemine ne gibi tedbirlerle ve yeni ihtiyaçlarla mekânsal tasarım önerileri geliştirildiği incelenmiş, bu yönde mekânsal dönüşüme öneriler geliştirilmiştir. Çalışmada yöntem olarak önemli indeksler taranarak yazım ve literatür taraması yapılmış, ülkemizden ve dünyadan çeşitli uygulamalar ve fikirler incelenmiş, fotoğraflar ile örneklendirmeye yer verilmiş, bulguların detaylı ve kolay olarak karşılaştırılabilmesi için tablolama yöntemine başvurulmuştur. Şekil 1’de Akış Şeması’nda gösterildiği üzere pandeminin Covid-19 kapsamında etkileri, kamusal mekân örneklerinden biri olan eğitim yapılarındaki mekânsal yansımalarında ele alınmıştır.



Şekil 1. Akış şeması

Çalışmada süresince şu sorular irdelenmiştir:

- Pandemi süreci ortaya çıktığında kamusal mekânlar kullanıcıların yeni ihtiyaçlarına cevap verebilir halde mi?
- Eğitim yapılarındaki yeni ihtiyaçlar neler olabilir?
- Mekânsal açıdan ne gibi değişim ve dönüşüm önerileri, çözümleri oluşturulabilir?

Çalışma kapsamında değerlendirilecek olan okullar kamu yapıları yani devlet ilköğretim okullarıdır. Milli Eğitim Bakanlığı (MEB) bünyesine bağlı olarak mekânsal açıdan çeşitli tasarım, yapım ve inşaat standartları bulunan bu okullar genelde ülkemizde tip projeler olarak ifade edilmektedir. Çalışmada MEB tarafından ortaya konan standartlarla Covid-19 sonrası ülkemizden Sağlık Bakanlığı’nın ve dünyadan da Dünya Sağlık Örgütü’nün eğitim yapıları ile ilgili verdiği standartlar karşılaştırılmış, mevcut yapılara yeni öneriler ve çözümler sunularak bir tasarım rehberi oluşturulması hedeflenmiştir. Bu çalışmadaki amaç beklenmeyen mücbir durumlarda (afet, salgın vb.) mekânsal öneriler sunarak literatüre ve bilime katkı sağlamak, böyle olası durumlarda yardımcı bir mekânsal tasarım rehberi veya kılavuz oluşturmaktır.

II. PANDEMİ VE MEKÂNSAL ETKİLERİ

Pandemi kelimesi literatürde “Pandemi özelliği gösteren, geniş bir saha üzerinde salgın olarak görülen; geniş bir sahaya yayılma niteliği gösteren hastalık, salgın hastalık” şeklinde karşımıza çıkmaktadır [1]. Türk Dil Kurumu (2021)’na göre ise “Bir hastalığın bir kıta ya da birkaç ülke üzerinde aynı anda yaygın şekilde görülmesi, büyük salgın” şeklinde ifade edilmektedir [2]. 2019 yılında Çin’in Vuhan kentinde ortaya çıkan Covid-19 (Corona) virüsü tüm dünya ülkelerine yayılmıştır. Sağlık sektörünün yanı sıra eğitim, ekonomi, istihdam, sosyal ve kültürel

yaşam gibi birçok alan bu salgından olumsuz etkilenmiştir [3]. Bu durumdan olumsuz etkilenen bir diğer alan ise mekânlardır.

Çalışma kapsamında ele alınan pandemi süreci Covid-19'u ifade etmektedir. Della Salute (2020)'ye göre 6 Haziran 2020'de dünya genelinde yaklaşık 7 milyon vakaya 400.000 ölüme rastlanılmıştır [4]. Pandeminin merkezi Çin olmasına karşın virüsün çok hızlı bir yayılım göstermesiyle hızla tüm dünyayı etkisi altına almıştır. Günümüzde hala devam eden virüsün etkisi kırılamamış, birçok analiz ve çalışmalar net ve kesin bir sonuca erişememiş, bu sebeple öneriler geliştirilmiştir. Bu öneriler birçok disiplinler arası alanlarda farklılaşmaktadır. Çalışma doğrultusunda bu virüsün eğitim yapıları üzerindeki mimari etkilerine odaklanılmıştır.

Pandeminin Covid-19 odaklı henüz herhangi bir çözümünün bulunamamasından kaynaklı bilgi eksikliği, yaşanan belirsizlik ve korkuyu beraberinde getirmektedir. Covid-19'un Correia vd. (2020)'ye göre geometrik açıdan hesaplanabilir bir yayılma kapasitesi bulunmaktadır [5]. Bu da günlük yaşamı etkilemekte, zorunlu olarak temastan kaçınmayı ve sosyal izolasyonun sağlanmasını beraberinde getirmiştir. Bu süreç içinde mimari ve kentsel mekânların kullanıcılarından soyutlanmaya başladığı görülmektedir. Bireyler temastan kaçınmak için kalabalık ortamlardan uzak durmuş, özel alan ihtiyacı artmış, sosyal mesafe, temiz hava kalitesi, hijyen gibi kavramlar önem arz etmeye başlamıştır. Honey-roses vd. (2020)'ye göre kapalı iç mekânlarda virüsün bulaşma korkusu ile daha fazla dış mekân talebi artmış, havalandırma sistemleri geliştirilmiş ve değişime uğramış, daha çok temiz hava sirkülasyonu önem kazanmıştır [6]. Kamusal mekânlar daha fazla dış mekâna uygun kullanım sağlamak için bir takım değişimlere ve yeniden düzenlemelere gidebilmektedir.

Kentlinin ve mekân kullanıcılarının artık kamusal mekândaki beklentileri bu süreç içinde değişmiş, daha kontrollü, daha güvenli mekânlar olması yolunda talep artmıştır. Kamusal mekânlardan biri olan eğitim yapıları bu anlamda büyük odak noktası haline gelmiştir. Bu süreçte öncelikle eğitime ara verilerek uzaktan eğitim/online'a dönüştürülen dersler ile okullarda toplanılması, ders yapılması yasaklanmıştır. Masonbrink ve Hurley (2020)'nin de belirttiği gibi Covid-19 odaklı birçok ülkede ilk ve orta dereceli okullar kapatılmış, bazı ülkelerde yaklaşık 60 milyon öğrencinin eğitim ve sağlık kaynaklarından yararlanması sınırlandırılmıştır. Bu da pandemi kaynaklı olarak öğrenciler üzerinde travmaya sebep olmakta ve ekonomik dengesizlikten dolayı çocukları orantısız etkilemektedir [7]. Okul tabanlı verilen hizmetler (beslenme, fiziksel ve zihinsel sağlık ihtiyaçları) sekteye uğramıştır. Ülkemize bakıldığında, belirli bir süre sonra kademeli olarak tekrar okullarda eğitime geri dönüş sağlanmıştır [8]. Geri dönüşün başlamasıyla beraber öğrencilerin, öğretmenlerin ve okul mekânı kullanıcılarının yeni ihtiyaçlarının ve yeni beklentilerinin olduğu görülmektedir.

A. Covid-19 ve Eğitim Yapılarında Mekânsal Değişimler

Ülkemizde eğitim yapılarında Milli Eğitim Bakanlığı'nın bünyesinde hazırlanmış olan belirli standartlar ve prosedürler mevcuttur. Bu standartlarda okul öncesi, ilkökul, lise gibi farklı ihtiyaçlardan doğan mekânlara farklı standartlar getirilmiştir. Çalışma kapsamında değerlendirilecek alan ilkökul yapıları üzerinedir. Milli Eğitim Bakanlığı (2015)'nin eğitim yapıları asgari tasarım standartları klavuzuna göre belirli ölçü, ölçüt ve kavramlar açıklanmıştır [9]. Örneğin, fiziksel etkenler olarak iklim koşullarına bağlı; soğuk iklim bölgesi, ılık iklim bölgesi, sıcak nemli iklim bölgesi, sıcak kuru iklim bölgesi gibi topografik veriler üzerinden güneş, rüzgar, nem ve yağış açısından binanın konumlandırılması, yönlendirilmesi, sınıf ve dersliklerin yönlendirilmesi, hakim rüzgar yönlerinin belirlenmesi, bina formu, konstrüksiyonu, malzeme seçimi, aydınlatması, rengi gibi açıklamalar getirilmiştir (Şekil 2).

| MEKANLAR | YÖNLER | | | | | | | |
|----------------------|--------|------|---|----|---|----|------|----|
| | G | GB | B | KB | K | KD | D | GD |
| Derslik | | | | | | | | |
| Kütüphane | | | | | | | | |
| Laboratuvar | | | | | | | | |
| Kantin | | | | | | | | |
| Yemekhane | | | | | | | | |
| Çok Amaçlı Salon | | | | | | | | |
| Spor Salonu | | | | | | | | |
| Konferans Salonu | | | | | | | | |
| Mesleki Atölyeler | | | | | | | | |
| Islak Hacimler | | | | | | | | |
| Sirkülasyon Alanları | | | | | | | | |
| İdari Mekanlar | | | | | | | | |
| Tören Alanı | | | | | | | | |
| Oyun Alanları | | | | | | | | |
| Spor Sahaları | | | | | | | | |
| Açık Sosyal Alanlar | | | | | | | | |
| IYİ | | ORTA | | | | | KÖTÜ | |

Şekil 2. Soğuk iklim bölgesi mekân yön tablosu örneği [9]

Bu özelliklerin yanı sıra ilkokullarda bodrum+zemin+2 kat (zorunlu hallerde 3 kat) gibi standartlar da oluşturulmuştur. Mekânsal açıdan standartlar ise şu şekilde açıklanmıştır:

- Derslikler: 30 öğrenci kapasitesine göre planlanmıştır. Sınıf içi 3-5 m² depo alanı eklenebilir. Depo alanı hariç kişi başına düşen brüt alan min. 1.60 m² olacaktır. Bu da depo hariç ortalama 48 m² alanı ifade eder.
- Resim/Müzik Derslikleri: Kişi başı min. 1.86 m² olmalıdır.
- Laboratuvarlar: Kimya laboratuvarı kişi başı min. 1.85 m² olmalıdır.
 - Fizik laboratuvarı kişi başı min. 1.80 m² olmalıdır.
 - Biyoloji laboratuvarı kişi başı min. 1.86 m² olmalıdır.
 - Fen ve Teknoloji laboratuvarı kişi başı min. 1.86 m² olmalıdır.
- Kütüphaneler: Kişi başı min. 1.30 m² olmalıdır.
- Bağımsız Tasarlanan Kütüphaneler: Okuldaki öğrenci sayısının %10'una aynı anda hizmet verecek şekilde tasarlanmalıdır. Genel okuma salonu alanının %35/40'ı oranında alan kaplamalıdır. Genel okuma salonunda da kişi başı min. 1.50 m² alan olmalıdır.
- Tuvalet ve Lavabolar: Kız öğrenciler için 2 wc ve 3 lavabo, erkek öğrenciler için de 2 wc ve 3 lavabo 1 pisuar planlanmalıdır. 1 adet engelli tuvaleti bulunmalıdır.
- Spor Salonu/Çok Amaçlı Salon: Çok amaçlı salon kişi başı min. 1.20 m² olmalıdır. Spor salonu ise tribün hariç saha içi net 23x47 m²'dir.
- Kafeterya: Yemek hizmeti verilen eğitim yapılarında, yemek ve dinlenme mahalli öğrencilerin % 50'sine aynı anda 15 dakikalık periyotlar şeklinde hizmet verebilecek şekilde planlanacaktır. Kişi başına düşen alan min. 0.55 m² olmalıdır. Yemek hizmeti verilmeyen eğitim yapılarındaki kantinlerde kişi başına düşen alan öğrencilerin %70'inin ayakta alışveriş yapacağı düşünülerek min. 0.30 m² olarak alınacaktır.
- Yemekhane: Eğitim yapısı toplam popülasyonunun %50 sinin 15'er dakikalık 6 periyot halinde yemek yemesine olanak sağlayacak büyüklükte tasarlanmalıdır. Kişi başına düşen alan min. 1.10m² olarak planlanmalıdır. Mutfak pişirme alanı yemek salonu alanının % 50 si oranında tasarlanacaktır.
- Müdür/Müdür Yardımcısı/Öğretmenler Odası: MEB ihtiyaç programlarında belirtilen ölçüler doğrultusunda tasarlanır [9].

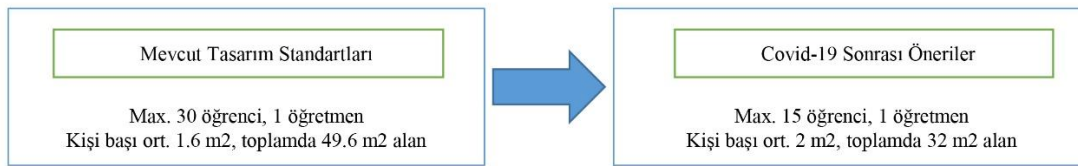
Milli Eğitim Bakanlığı (ty)'nin özel eğitim kurumlarında belirttiği ilkokul yapılarında belirlediği standartlara göre mekânsal ölçüler/kapasiteler şu şekilde belirtilmiştir:

- Derslikler: En az 20 m² olmalıdır.
- Müdür/Müdür Yardımcısı Odası: En az 10 m² olmalıdır.
- Öğretmenler Odası: 8 öğretmene kadar en az 16 m² olmalıdır. 8'den fazla sayıda olduğunda her öğretmen için 1,5 m² alan eklenmelidir.
- Kapalı Spor Salonu/Çok Amaçlı Salon: En az 80 m² olmalıdır.

- Laboratuvarlar: Her bir öğrenci için 1,5 m² alan olmalıdır.
- Kütüphaneler: Okuma bölümü ve kitapların olduğu bölüm diye ayrılabilir. Okuma bölümü kitapların konulduğu bölümden küçük olmamakla birlikte toplamda en az 30 m² olmalıdır.
- Oyun Bahçeleri: Zemin ve bahçe katı haricinde tören yapmaya uygun en az 250 m² alan olmalıdır. Her öğrenci için 2 m² oyun alanı ayrılmalıdır. Oyun alanı 250 m²'den büyük alanlar için de her öğrenciye ek olarak 2 m² alan eklenir.
- Tuvalet ve Lavabolar: Her 30 öğrenci için kız/erkek çocuk ayrı olarak tuvalet ve lavabo alanı ayrılır. Benzer şekilde her 30 öğretmen için de kadın/erkek olarak tuvalet ve lavabo alanı ayrılır. 30 kişiden birer tanesi engelli olarak düzenlenir [10].

Bu ölçü ve kapasiteler mevcut/eski yapılarda değişiklik göstermekte ve daha fazla öğrenciye daha az m² oranlarına denk gelebilmektedir.

Covid-19 sonrasında ise Sağlık Bakanlığı (2020)'nin birçok yapı ve alana getirdiği önlem ve öneriler arasında eğitim yapıları da bulunmaktadır. Örneğin; dersliklerde en fazla 15 öğrencinin bulunması, kişi başı en az 1 m² (önerilen 2 m²) sosyal mesafeye göre sınıfların düzenlenmesi, sıraların çapraz yerleştirilmesi, okulların kapalı alanlarında 4 metre kareye 1 kişi düşünülerek personel ve öğrenci planlanması, içeriye alınan kişi sayısının buna göre düzenlenmesi gibi farklı öneriler ve önlemler geliştirilmiştir [11]. Buna göre bir derslikte en fazla 15 öğrencinin ve 1 öğretmenin bulunacağı göz önünde tutulursa 2 m² sosyal mesafe oranı ile 32 m² alan oluşturulmalıdır. Bu da mevcut ölçülere göre yarı yarıya öğrenci kapasitesini ve kişi başı daha fazla alanı ifade etmektedir (Şekil 3). Tüm bu gelişmelerin odağında mimari ve tasarım dünyasında çeşitli öneriler geliştirilmiştir.



Şekil 3. Covid-19 sonrası mekânsal hesaplamalar

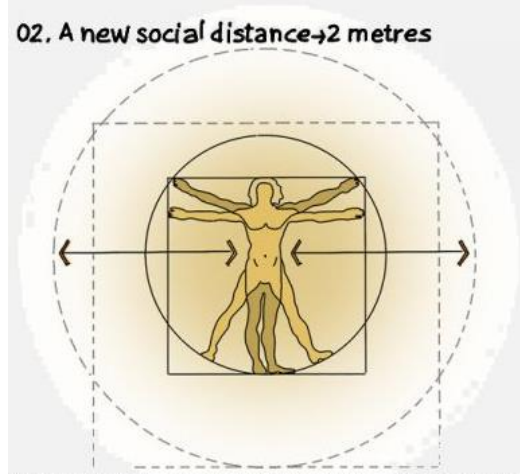
Honey-roses (2020)'ın da belirttiği gibi önceden iç mekânlar daha yoğun bir şekilde düzenlenirken, artık bu prosedürler ve kurallar değişmiş, sınıflarda sıra aralıklarına kadar yerleşimlerde ve boyutlarda değişiklikler söz konusu olmuştur [6].

B. Eğitim Yapılarında Covid-19 Odaklı Öneriler

Mimarlık ve Covid-19 salgınının yansımalarına bakıldığında zaman her bir metre karenin, yani mekânın her bir noktasının ne kadar önemli olduğu ön plana çıkmıştır. Mevcut yerleşimin ve organizasyonun değişikliklere, değişen talebe uygun hale dönüşümüne, kullanıcı beklentileri odağında çeşitli önerilere açık bir ortam mevcuttur. Bu ihtiyaç en çok, sosyalleşmenin ve yakın temasın bulunduğu kamusal mekânlar üzerinedir. Eğitim yapıları da tasarımcıların ve mimarlık sektörünün Covid-19 sonrası odaklandığı en önemli kamusal mekânlardan biridir. Bu mekânlar üzerine geliştirilen öneriler genellikle sosyal mesafe, özel alan ihtiyacı, hijyen ve temiz hava kalitesi üzerinedir. Bu kavramlar ve bu kavramlara yönelik öneriler detaylı olarak ele alınmıştır.

1) Sosyal Mesafe: Covid-19 sürecinde, mimarideki bireysel mesafe kavramı etkisini daha fazla hissettirmiş ve sosyal mesafe kavramı önem kazanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (2021) ve Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezi(2020)'ne göre sosyal mesafe kavramı; 2 metrelik veya 6 feet'lik bir alanı kapsayan, bireyin kendi ile diğer insanlar arasında güvenli bir alan sağlaması anlamına gelmektedir [12,13]. Cambridge Sözlüğü (2021)'ne göre ise, "Bir hastalığın birçok insana yayılmasını önlemek için diğer insanlardan mümkün olduğunca uzak durma veya diğer insanlardan belli bir mesafe bırakma uygulaması" şeklinde ifade edilmiştir [14]. Covid-19'dan sonra artan sosyal mesafe ihtiyacı mimari literatürde yer alan kişisel mesafenin korunmasının daha kapsamlı ve devamlı hale getirilmesine yardımcı olmuştur. İç mekânlara dair verilen kararlarda yönetmelikler ve mevzuatlardaki değişiklikler fiziksel mesafeye daha uyumlu kararlardır. Artık sosyal mesafeye uygun değişikliklerle bu mevzuatlar değişime uğramaktadır. Honey-roses vd. (2020)'ye göre, Covid-19'dan sonra ek alan gereksinimlerine cevap vermek için binaların boyutlarında büyüme, iç mekânlar için gerekli minimum alan değişikliklerinde düzenlemeler gerekmektedir [6]. Mimari ve kentsel mekânlarda mekânsal organizasyonu etkileyen bu kavram, iki

metrekarelik çeşitli tanımlı ve güvenli mekânlar oluşturulmasında sıkça ele alınmış ve üzerinde çalışılmıştır (Şekil 4). Genellikle mekânsal çalışmalar mobilyalar, sınırlayıcı elemanlar ve işaret öğeleriyle sağlanmıştır.



Şekil 4. İki metre sosyal mesafe alanı [15]

İnsanların kişisel alan olarak tanımladıkları boşluk genişlemiş, artık bireylerin tercihlerinden ziyade pandemi sonrası korunmayı sağlayan, bulaşma riskini azaltmak için zorunlu bir alana dönüşmüştür [16]. Covid-19 sonrasında virüsün bulaşma riskini aza indirmek için sosyal mesafe uygulaması başlamış, bunun sonucunda mekânsal organizasyon ve tasarıma dair çalışmalar gündeme gelmiştir.

2) *Özel Alan İhtiyacı*: Bireylerin kişisel mesafeye duyduğu ihtiyaç Covid-19'dan sonra artmış, daha bireysel alanların ve donatıların olduğu, daha sınırlı ve tanımlı özel mekân talepleri oluşmaya başlamıştır. Özellikle kamusal mekânlarda kalabalık gruplar içinde çalışanların pandemi sürecinde bu taleplerin artmasından dolayı yeni çözüm önerileri geliştirilmiş, bireysel mobilyalar ve yardımcı elemanlar, mekânsal ayırıcı paneller ve çeşitli işaret öğeleri üzerinden çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Coalesse tarafından tasarlanan Lagunitas Focus Nook da okul yapılarında kullanılabilecek olan bir diğer öneridir (Şekil 5) [17]. Ortak alanlar panellerle ayrılarak hem dinlenme alanı olarak bireysel bir alan yaratılırken, hem de çalışma alanlarına olanak tanınmıştır.



Şekil 5. Lagunitas focus nook [17]

3) *Hijyen:* Covid-19 sonrası en önemli kavramlardan biri de hijyen ve temizliğin sağlanmasına yöneliktir. Özçakmak ve Işıl (2020)'in çalışmasında yer verdiği gibi Covid-19, enfekte kişilerin öksürük veya hapsürması, konuşması ile çevreye yayılan ve solunumla bulaşan, ayrıca dokunsal olarak eller ile burun veya ağızdan indirekt bulaşan bir hastalıktır [18]. Bu sebeple temasta hijyen oldukça önemlidir. Çalışmalarda ellerin temas sonrası düzenli yıkanması, kıyafetlerin yüksek derecelerde deterjanlı yıkanması, kapı kolları gibi sık kullanılan yüzeylerin devamlı temizliği, maske kullanım önerileri sıkça duyulan örneklerdir. Bununla ilgili mekânsal öneriler genellikle bireysel mekânların sağlanması, düzenli aralıklarla temizliğin sağlanması, hijyen alanları oluşturulması şeklindedir. Pandemi her bir salgının farklı özellikler ve etkiler taşımasından dolayı bu öneriler Covid-19 kapsamında ve onun bulaşma etkileri açısından hijyenin ele alınması önemlidir. Sınıf içi ve ortak alanlarda hijyen istasyonlarının oluşturulması önerileri de bu kapsamda ele alınmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Sınıf içi hijyen köşesi [19]

4) *Temiz Hava Kalitesi:* Covid-19'da bulaşma ve yayılma temas ve hava üzerinden gerçekleşmesinden dolayı temiz hava kalitesi oldukça önemli bir diğer ölçüttür. Ching ve Kajino (2020)'ye göre hem iç hem de dış mekânı Covid-19'un hava yolu ile bulaşma yolundan dolayı etkilemektedir. Yapılan bazı çalışmalarda kötü hava kalitesine sahip kentlerin daha temiz hava kalitesine sahip kentlere göre daha yüksek Covid-19 ölüm oranı bulundurduğunu belirtmişlerdir. Uydu görüntülerindeki kirli hava kalitesi ve Covid-19 ölüm oranı kıyaslanarak arasında ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Çeşitli ülkelerde araştırmalar yapılarak hava kalitesinde iyileştirmeler yapılabileceği belirtilmiştir [20]. Dış hava kalitesinin sağlanmasının yanı sıra iç hava kalitesi de büyük önem taşımaktadır. İç mekân hava kalitesinin sağlanmasında bazı hususlar önemlidir. Bunlara örnek olarak hava filtrelerinin temizliğinin sağlanması ve yoğunluk, insanların iç mekân akışının sağlanması gösterilebilir. Mekânlarda mümkünse belirli periodlarla temiz havanın sağlanması ve havalandırılması, mümkün olmayan şartlarda, mekânda yer verilen havalandırma sistemlerinde karbon filtre, heba filtre ve çıkartılabilir ön filtrenin temizliğinin sağlanması, bu filtrelerin belirli aralıklarla yenilenmesi önemlidir. Ayrıca mekânsal olarak da yapının havalanmasında her bir mekânın ayrı havalandırma çıkışının verilmesi, kirli havanın tekrardan devridaimle içeri alınmaması bir diğer önemli husustur. Özçakmak ve Işıl (2020)'ye göre işletmeler ve kuruluşlar %100 temiz hava sirkülasyonunu sağlamalı, merkezi hava sistemlerine sahip mekânlar temiz hava sistemi sirkülasyonunu sağlayacak şekilde düzenlenmelidir [18]. Mümkün olduğunca temiz hava sağlanması önerilir (Şekil 7).

Çalışmada sınıf içi sirkülasyon ve oturma birimlerinin tanımlanması, uygun mesafeli sabitlenmiş bireysel mobilyalar, sosyal mesafe yönlendirici işaretlerine yer verilmesi, açık alan kullanımı ve açık dersliğe teşvik, giriş ve çıkış alan kullanımında dikkat edilecek unsurlar, sınıf içi teknolojik altyapı, akustik çözümler, sınıf içi ve koridorlarda hijyen birim ve alanlarının oluşturulması, ortak alanlarda kapı ve ekipmanlarda otomasyon sağlanması, doğal havalandırmaya teşvik çalışmanın ele aldığı konulardır.

Ocee Design (2019) tarafından tasarlanan Room in Room adlı tasarımda ortak alanlar grupça çalışmaya uygun hale getirilmiş, aynı zamanda toplu bir arada bulunma fırsatı da sunmaktadır [21]. Paneller ve mobilyalarla mekân bölünerek etkin kullanım sağlanmaktadır (Şekil 9).



Şekil 9. Room in room tasarımı[21]

Bu gibi çalışmalara bakıldığında eğitim yapıları ve çalışma alanlarına dair Covid-19 sonrası birçok tasarım önerileri geliştirilmiştir. Çalışma kapsamında ilköğretim yapılarının mekânları ve bu mekânlara dair öneriler bir araya getirilmiş, detaylı olarak ele alınmıştır.

III. BULGULAR

Çalışmada eğitim yapılarının mekânları ayrılmış, giriş mekânları, sirkülasyon alanları, ıslak hacimler, mutfak ve yemekhaneler, sınıflar ve laboratuvarlar, kütüphaneler, rekreasyon alanları, bahçeler, tören alanları, konferans salonları ve yönetici odaları olarak sınıflandırılmıştır. Her bir öneri mekânsal açıdan kategorilere ayrılmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (2021) ve Sağlık Bakanlığı (2020)'nin Covid-19 odaklı çalışma rehberinde okul yapıları için oluşturdukları öneriler kapsamında tablo oluşturulmuştur (Tablo 1.) [11,12].Bu bağlamda eğitim yapılarında mekânsal olarak Covid-19'dan sonra bazı değişimler /öneriler sunulmuştur.

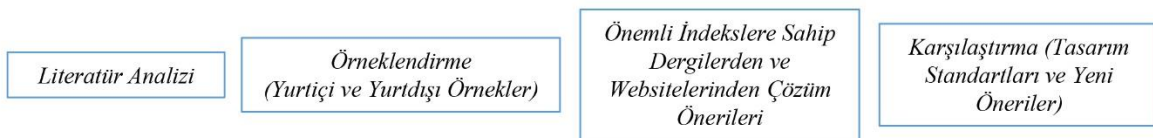
Tablo 1. Mekânsal Çözüm Önerileri

| Okul Mekânları | Çözüm Önerileri |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Giriş Mekânları | <ul style="list-style-type: none">- Girişi temassız hale getirmek için otomatik kapıların ayarlanması ve acil durumlar için kapıların dışarıya açılması- Posta ve yiyecek paketlerinin toplanması ve gönderilmesi için ayrı bir dağıtım istasyonunun oluşturulması- Tüm vücut temizliğini sağlamak için girişte vücut virüsü kırıcılar- Güvenlik birimlerinin masalarına sağlık açısından siperlikler takılması- Yaya akışını yönetmeye yönelik çözümler- Bekleme alanında yer alan mobilyaların sosyal mesafeye göre yeniden düzenlenmesi- Hasta olma olasılığı bulunan kişilerin taranmasını sağlamak için manuel / otomatik termal tarayıcıların kullanılması |
| Sirkülasyon Alanları | <ul style="list-style-type: none">- Merdivenleri ve yürüten merdivenleri her 5. basamakta bir işaretlenmesi, uyarıcı göstergeler kullanılması. Sosyal mesafe oranı az olan yerlerde ayırıcı paneller tercih edilebilir- Etkili kalabalık kontrolü için sahanlıklarda sıra bölücüler veya ayırıcı paneller tercih edilmesi- Mevcutta yer alan pencere varsa temiz hava kalitesi için havalandırmanın sağlanması- Ortak alan hijyen istasyonlarının oluşturulması- Sosyal mesafe yönlendirme işaretlerine yer verilmesi- Sirkülasyon alanı kullanım bilgilendirme tabelaları- Çalışanlar ve öğrenciler için farklı zamanlama tedbirleri ile kitle yönetimi çözümleri oluşturulması |
| Islak Hacimler | <ul style="list-style-type: none">- Doluluk kapısı etiketleri gibi işgal yönetimi araçlarını uygulanması- Teması ortadan kaldırmak için hareket sensörü musluklar ve yıkama plakaları, ayak pedallı lavaboları takılması- Elde bulunan mikropların aerosollerle yayılmasını azaltmak için elektrikli el kurutma makinesi yerine kağıt havlu veya peçete kullanımı için alan oluşturulması- Tezgahların alternatif kullanımına uygunluğu- Bilgilendirici hijyen tabelalarının oluşturulması- Servis kalabalığını azaltmak için sınıf bazlı farklı saat aralıklarının belirlenmesi |
| Mutfak ve Yemekhaneler | <ul style="list-style-type: none">- Yemek masasını kullanmadan önce temizliğinin yapılması, örtülmesi ve her gruptan sonra tekrar hijyenik hale getirilmesi- Kişisel etkileşimlere izin vermek için uzaktan oynanabilecek sanal oyunlara başvurulabilmesi- Daha iyi bir psikoloji için sosyalleşmenin engellenmemesi- Mutfakta görevlilerin de sosyal mesafe açısından bireysel alanlara sahip olması- Hijyen birimlerinin ve istasyonlarının oluşturulması- Yemek alanı etrafı sirkülasyon alanının sosyal mesafeye göre organizasyonu- Temiz hava sirkülasyonunun sağlanması ve havalandırmanın iyi organize edilmesi |
| Sınıf ve Laboratuvarlar | <ul style="list-style-type: none">- Belirli aralıklarla doğal havalandırmanın sağlanması- Sınıf içi alternatif çalışma/dinlenme alanlarının oluşturulması- Sandalyeler ve masalar tek bir kişinin kullanımına ayrılmalı- Teknolojik altyapı ile desteklenmesi- Sirkülasyon ve oturma alanlarının tanımlanması- Alternatif masalar / sandalyeler kullanımdan kaldırılmalı- Malzeme seçimine önem verilmesi- Ortadan kaldırmanın mümkün olmadığı durumlarda masalar arasında gizlilik panellerinin kullanılması- Sınıflardaki mobilya ve gereçlerin kullanımdan önce temizlenmesi ve sonra üzerlerinin kapatılarak kullanıma hazır hale getirilmesi- Sınıf yoğunluğunu sınırlandırmak için sınıf kapasitelerinin azaltılması ve sosyal mesafeye göre kapasite belirlenmesi- Dolaşım alanlarını yeniden tanımlamak ve bir kişinin çalışma alanının sınırını netleştirmek için saklama dolaplarının yerini değiştirme- Sınıf içi bilgilendirici tabela ve yön göstericiler- Belirli aralıklarla alan boşaltılmalı, havalandırması ve temizliği düzenli yapılmalı |
| Kütüphaneler | <ul style="list-style-type: none">- Sınıf içi bireysel depolama alanlarının oluşturulması- Bireysel çalışma köşelerinin oluşturulması- Kitap listelerinin olabildiğince online ortama dökülmesi ve online teminin sağlanması- Sınıflardaki mobilya ve gereçlerin kullanımdan önce temizlenmesi ve sonra üzerlerinin kapatılarak kullanıma hazır hale getirilmesi |

| | |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <ul style="list-style-type: none">- Ortadan kaldırmanın mümkün olmadığı durumlarda masalar arasında gizlilik panellerinin kullanılması- Kütüphane alanına göre kişi sayısı belirlenmeli ve bu sayı aşılmamalı- Belirli aralıklarla alan boşaltılmalı, havalandırması ve temizliği düzenli yapılmalı- Sandalyeler ve masalar tek bir kişinin kullanımına ayrılmalı- Alternatif masalar / sandalyeler kullanımdan kaldırılmalı.- Bahçe kullanımının teşviki ve öğrencilerin temiz havaya yönlendirilmesi- Temaslı spor aktivitelerinin yerine bireysel mesafeyi koruyan sporların tercih edilmesi |
| Rekreasyon Alanları/Bahçe/Tören Alanı | <ul style="list-style-type: none">- Dış mekânda açık dersliklerin teşviki- Toplanma alanlarında sosyal mesafenin korunması için zeminlerde uyarıcı kaplamalar veya işaretlemelerin yapılması- Açık alan kullanımının desteklenmesi- Projektörler gibi elektrikli ekipman kullanırken birden fazla kullanıcıdan kaçınılması |
| Konferans Salonları ve Yönetici Odaları | <ul style="list-style-type: none">- Yüz yüze toplantılar yerine sanal bir işbirliği ortamının kullanımını teşvik etmek için konferans odalarını telefon ve video konferans kabinleri ile alanlara dönüştürülmesi- Hızlı toplantılar için ayakta konferans masalarına geçme- Ortadan kaldırmanın mümkün olmadığı durumlarda masalar arasında gizlilik panellerinin kullanılması- Tek kişilik koltuk ve mobilyaların tercih edilmesi- Mümkün olan yerlerde konferans odalarının kapasitesinin azaltılması- Yoğunluğu azaltmak için gruplandırılmaya gidilmesi ve öğrencilerin farklı zaman dilimlerinde mekân kullanım teşviki |

IV. YÖNTEM

İlk olarak Şekil 10'da Akış Şeması'nda görüleceği gibi kavramsal bir literatür analizine yer verilmiş, pandemi nedir, Covid-19 nasıl ortaya çıkmıştır, Covid-19'un etkileri nelerdir ele alınmıştır. Ardından, kamusal mekân üzerinden eğitim yapılarına yer verilmiş, kapsam olarak devlet ilköğretim yapıları seçilmiştir. Sağlık Bakanlığı (2020)'nin ve Dünya Sağlık Örgütü (2021)'nin Covid-19 odaklı devlet ilköğretim yapılarında öneriler bir araya toplanmış, mekânsal tasarım ve organizasyon önerileri olarak ele alınmıştır [11,12]. Bununla ilgili yurtiçi ve yurtdışı örnekler incelenmiş, önemli indekslere sahip web siteleri ve dergilerden çözüm önerileri toplanmıştır. En son olarak yeni önerilerle tasarım standartları karşılaştırılmış ve ne gibi ihtiyaçlar olduğu, mevcut yapıların bunlara ne kadar cevap verip veremediği değerlendirilmiştir. Sonuç kısmında böyle bir pandemi durumuna ilköğretim yapıları hazır mı, olası bir pandemi durumunda mekânsal ihtiyaçlara cevap verebiliyor mu değerlendirilmiş, literatüre katkı sağlanması ve bir el kitapçığı, tasarım rehberi olması beklenmektedir.



Şekil 10. Akış Şeması

V. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Pandemi geniş bir kitleyi etkileyen bir salgındır ve 2020'de tüm dünyayı etkisi altına alan bir virüs yayılmıştır. Covid-19 olarak adlandırılan bu virüste hastalığın yayılma hızı ancak daha az temasla, bireysel yaşamla ve güvenli alan sağlayarak azaltılmaktadır. Bunun için Covid-19 virüsünde güvenli alan sosyal mesafe kavramıyla 2 metre olarak belirlenmiştir. Başka bir salgında bu oran değişebilir veya farklı etkilerinden dolayı hastalıktan korunma yöntemleri farklılaşabilmektedir.

Çalışmayla; doğal afetler, salgınlar ve mücbir sebeplerde kamusal mekân olan eğitim yapılarının değiştirilip dönüştürülebilir, yeni hale uyarlanabilir olmasının önemini vurgulamak ve Covid-19 sonrasında eğitim yapılarının mekânsal dönüşümünde literatüre katkı sağlamak hedeflenmiştir. Okullar ve eğitim yapıları hastalığın yayılmasında değişikliğe gidilmesi gereken ve mekânsal tasarımlarının yeniden uyarlanması gereken en önemli kamusal mekânlardan biridir. Bununla ilgili öneriler doğrultusunda temel olarak hedeflenen Covid-19'dan kaynaklı mekânsal değişimde mevcut standart ve prosedürlerin değişimine mekânların yeniden nasıl uygun hale getirilebileceğini ortaya koymaktır. Bunun için çalışma kapsamında değerlendirilen ilköğretim yapılarının mevcut mekân kapasitesinin genişletilmesi veya kişi başı metrekarenin azaltılması önemlidir. Bu da kişi başı ortalama

beşte bir mekân talebini göstermektedir. Covid-19'dan sonra sosyal mesafe kavramına göre mevcut tefrişatı ve buna bağlı mobilyaların yeniden düzenlenmesini önerilmektedir. Gerekli hijyen şartlarının korunması, kişisel alan ihtiyacına cevap verecek ortam yaratılması, kişisel mobilyalar oluşturulması ve temiz hava kalitesinin sağlanması temel olarak önerilen dört ölçüttür. Tablo-1'de gösterildiği gibi her bir mekân bu bağlamda değerlendirilmiş ve bu ölçütler ön plana çıkmıştır.

Sonuç olarak; ilkökul yapıları önemli kamusal mekânlardan biridir. Covid-19'da yapılan çalışmalar ve öneriler bu mekânlara dair hastalık bulaşma riskini azaltmaya yönelik önlemleri ortaya koymuştur. Bu çalışma da bu önerileri bir araya getirerek, mekânsal olarak ayrılmış, her bir mekânda belirlenen öneriler sonuç olarak dört parametrede toplanmıştır. Bu bağlamda literatürde bu önerilerin bir arada bulunması büyük önem taşımaktadır. Çalışma hem literatürdeki verileri bir arada tutmakta hem de bu dönüşüme ve ne yöne gideceğine ışık tutmaktadır. Herhangi bir beklenmeyen salgın durumunda mekânların dönüşebilir esneklikte olması, kamu kurum ve kuruluşlarının buna göre tasarlanması, devletin böyle bir olası duruma hazır olması ve gerekli tedbirler alıp hızla uygulayabilmesi, denetleyebilmesi bu hastalıkların seyrini değiştirmede oldukça etkili olacaktır. Bu sebeple çalışmada belirtildiği gibi ilkökul yapılarında bu salgının yayılmasını engellemek için mekânsal öneriler ve uygulamalar geniş çaplı ele alınmalı, en küçük detayına kadar düşünülmeli ve hastalık seyrini etkilemeden öğrencilerin eğitim alma hakları kesintiye uğratılmamalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Akademik Sözlükler, (2021), *Pandemi*, <https://www.akademiksozlukler.com/osmanlica-turkce-genel/pandemic/ne-demektir>, (22.03.2021).
- [2] Türk Dil Kurumu, (2021), *Pandemi*, <https://sozluk.gov.tr/>, (22.03.2021).
- [3] Wikipedia, (2021), *Covid-19 pandemisi* https://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87in%27de_COVID-19_pandemisi, (22.03.2021).
- [4] Della Salute, M. (2020). Covid-19. *Gazzetta ufficiale il decreto per il potenziamento del Ssn*.
- [5] Correia M. I. T. D., Ramos R. F. & Von Bahten L. C. (2020). The surgeons and the COVID-19 pandemic. *Rev Col Bras Cir*, 47.
- [6] Honey-Rosés, J., Anguelovski, I., Chireh, V. K., Daher, C., Konijnendijk van den Bosch, C., Litt, J. S. & Nieuwenhuijsen, M. J. (2020). The impact of COVID-19 on public space: an early review of the emerging questions—design, perceptions and inequities. *Cities & Health*, 1-17.
- [7] Masonbrink, A. R. & Hurley, E. (2020). Advocating for children during the COVID-19 school closures. *Pediatrics*, 146(3).
- [8] Anadolu Ajansı, (2020), *Okullarda yarıyıl tatilinin ardından kademeli yüz yüze eğitim yarın başlıyor*, <https://www.aa.com.tr/tr/egitim/okullarda-yari-yil-tatilinin-ardindan-kademeli-yuz-yuze-egitim-yarin-basliyor/2144271#:~:text=Lise%20kademesinde%20e%C4%9Fitim%20veren%20t%C3%BCm,g%C3%BCn%20y%C3%BCz%20y%C3%BCze%20e%C4%9Fitim%20ge%C3%A7ecek>, (11.04.2021).
- [9] Milli Eğitim Bakanlığı, (2015), *Eğitim Yapılarında Asgari Tasarım Standartları Klavuzu*, http://erbaa.meb.gov.tr/meb_iys_dosyalar/2016_12/06090414_2015_egitim_yapilari_asgari_tasarim_standartlari_klavuzu.pdf, (05.04.2021).
- [10] Milli Eğitim Bakanlığı, (ty), *Özel Öğretim Kurumları Standartlar Yönergesi*, https://ookgm.meb.gov.tr/meb_iys_dosyalar/2017_06/30171249_OZEL_OGRETIM_KURUMLARI_STANDARTLAR_YONERGESI.pdf, (05.04.2021).
- [11] Sağlık Bakanlığı, (2020), *Covid-19 Salgın Yönetimi ve Çalışma Rehberi*, <https://covid19.saglik.gov.tr/TR-66393/covid-19-salgin-yonetimi-ve-calisma-rehberi.html>, (01.05.2021).
- [12] Dünya Sağlık Örgütü, (2021), *Advice for public*, <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/advice-for-public>, (05.04.2021).
- [13] Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezi, (2020), *Social distancing*, <https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/prevent-getting-sick/social-distancing.html#:~:text=Social%20distancing%2C%20also%20called%20%20E2%80%9Cphysical.both%20indoor%20and%20outdoor%20spaces>, (22.03.2021).
- [14] Cambridge Sözlüğü, (2021), *Social distancing*, <https://dictionary.cambridge.org/tr/s/%C3%B6zl%C3%BCk/ingilizce/social-distancing>, (05.04.2021).
- [15] Weston Williamson + Partners (2020), Weston Williamson + Partners envisions social-distancing office, <https://www.dezeen.com/2020/05/14/weston-williamson-social-distancing-office/>, (24.05.2021).
- [16] Zapetis, S., Nasiriavanaki, Z., Hughes, D., DeTore, N., Pace-Schott, E. F., Tootell, R. B. & Holt, D. J. (2021). Changes in Personal Space During the COVID-19 Pandemic. *Biological Psychiatry*, 89(9), S324-S325.
- [17] Colesse, (ty.), Lagunitas Focus Nook & Touchdown Workstation by Colesse | Steelcase <https://www.steelcase.com/products/occasional-tables/lagunitas-focus-nook/>, (24.05.2021).
- [18] Özçakmak, S. & Işıl, V. A. R. (2020) Covid-19 Salgınının Yayılmasını Önleyici Hijyen Uygulamaları. *Akademik Gıda*, 18(4), 433-441.
- [19] Pab Mimarlık, (ty.) <https://www.pabedu.com/yeni-normalde-okul-yapilari>, (05.04.2021).
- [20] Ching, J. & Kajino, M. (2020). Rethinking air quality and climate change after COVID-19. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(14), 5167.
- [21] Ocee Design, (2019), Room in Room, <https://www.oceedesign.com/product/landscape-room-in-room>

Araştırma Makalesi - Research Article

Riemann Anlamında Eğri Evrim Modeli İncelemesi: Görüntü Segmentasyonu Uygulaması

Riemannian Curve Model Analysis: Image Segmentation Application

Haydar Kılıç^{1*}, Salim Ceyhan²

Geliş / Received: 15/06/2021

Reviz / Revised: 16/09/2021

Kabul / Accepted: 22/09/2021

ÖZ

Görüntü bölütlemesinde görüntü üzerinde bir başlangıç eğrisi vererek, eğrinin hareketi ile görüntü üzerindeki objeleri sarması sağlanabilir. Burada eğri hareketine neden olan bir kısmi türevli yapı olduğu için, bu sınıfta bir bölütlemeye kısmi diferensiyel tabanlı bölütleme denilmektedir. Bu çalışmada, kısmi türevlerden oluşturulan bir matematik modelle görüntü segmentasyonu ile ilgili derin bir matematiksel analiz ve sayısal hesaplamalar bulunmaktadır. Sayısal hesaplamalarda, modele kullanıcı tarafından girilen parametrelerin incelemesi yapılmış, ayrıca bu parametrelerin yapay zeka algoritmaları ile optimizasyonu üzerinde durulmuştur. Ayrıca tüm nümerik hesapları yapan kullanıcı dostu bir arayüz uygulaması geliştirilmiştir. Uygulamadaki hesaplamalar yapay zeka algoritmaları ile yapılabilir, veya kullanıcı isterse arayüze gireceği değerlerle manuel bir hesaplamada yapabilir.

Anahtar Kelimeler- *Görüntü Bölütleme, Optimizasyon, Eğri Evrimi, Yapay Zekâ, Matematik Model*

ABSTRACT

By giving an initial curve on the image in image segmentation, it can be provided to wrap the objects on the image with the movement of the curve. A segmentation in this class is called partial differential-based segmentation, since there is a partial differential structure that causes the curve motion here. In this study, there is a deep mathematical analysis and numerical calculations related to image segmentation with a mathematical model created from partial derivatives. In numerical calculations, the parameters entered into the model by the user were examined, and the optimization of these parameters with artificial intelligence algorithms was emphasized. In addition, a user-friendly interface application that performs all numerical calculations has been developed. Calculations in the user interface can be made with artificial intelligence algorithms, or if the user wishes, user can make a manual calculation with the values entered into the interface.

Keywords- *Image Segmentation, Optimization, Curve Evolution, Artificial Intelligence, Mathematical Model*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: haydar.kilic@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2551-3772>)

Bilgisayar Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Turkey

²İletişim: salim.ceyhan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0274-6175>)

Bilgisayar Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Turkey

I. GİRİŞ

Genel olarak herhangi bir görüntü iki boyutlu bir $I(x,y)$ fonksiyonu olarak açıklanabilir. Burada (x,y) uzamsal koordinatlarda $I(x,y)$ görüntü bilgisi temsil edilir. Görüntü tipine bağlı olarak bu bilgi ışık şiddeti, görüntü derinliği, dalga şiddeti veya sıcaklığı olabilir.

Dijital (Sayısal) bir görüntü iki boyutlu bir ayrık fonksiyondur ve uzamsal koordinatlarda sayısallaştırılabilir. Sayısal bir görüntüyü her bir elementinin belirttiği noktaya piksel denilen bir matris olarak görebiliriz. Görüntüde ise ilgili element oradaki görüntü özelliğinin yoğunluk seviyesini tanımlar. Örneğin,

$$\mathcal{F}_n = \{0,1,2, \dots, n - 1\} \quad (1)$$

Özellik seviyelerinin ayrık bir kümesi ve $I(x,y) \in \mathcal{F}_n$ olmak üzere, $[I(x,y)]_{p \times q}$ matrisi $p \times q$ boyutunda bir görüntüdür.

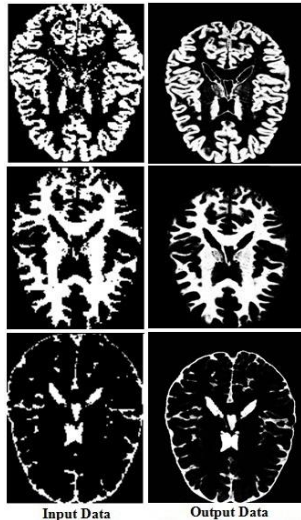
Segmentasyon (Bölütleme), görüntüyü birbiri ile kesişmeyen bölgelere ayırmak demektir. Her bir bölge homojen olmasına rağmen, herhangi iki bölgenin birleşimi homojen olamaz. Matematiksel olarak, diyelim ki, \mathcal{F} tüm piksellerin bir kümesi olsun. $H(\cdot)$ 'de homojenliği gösterebilir, yani $\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \dots, \mathcal{R}_n$ homojen bölgeler olmak üzere,

$$\bigcup_{i=1}^n \mathcal{R}_i = \mathcal{F}, \mathcal{R}_i \cap \mathcal{R}_j = \emptyset, i \neq j \quad (1)$$

yazılabilir. Böylece her bir \mathcal{R}_i için $H(\mathcal{R}_i) = 1$ dir ve $\mathcal{R}_i, \mathcal{R}_j$ bölgesine komşu ise $H(\mathcal{R}_i \cup \mathcal{R}_j) = 0$ dır. Bir başka deyişle, herhangi bir bölgedeki pikseller görüntünün oradaki bir özelliğine (renk, gri seviye, kenar şiddeti, v.s.) göre benzerse o bölgeye homojen denilir [1].

Bu zamana kadar görüntüden kullanılan bilgilere göre bir çok segmentasyon teknikleri kullanılmıştır. Bunlar yaygın kullanımlarına göre bölge tabanlı, kenar tabanlı, eşikleme tabanlı, teori tabanlı, model tabanlı ve PDE (Kısmi diferensiyel denklem) tabanlı olarak altı sınıfa ayrılabilir [2].

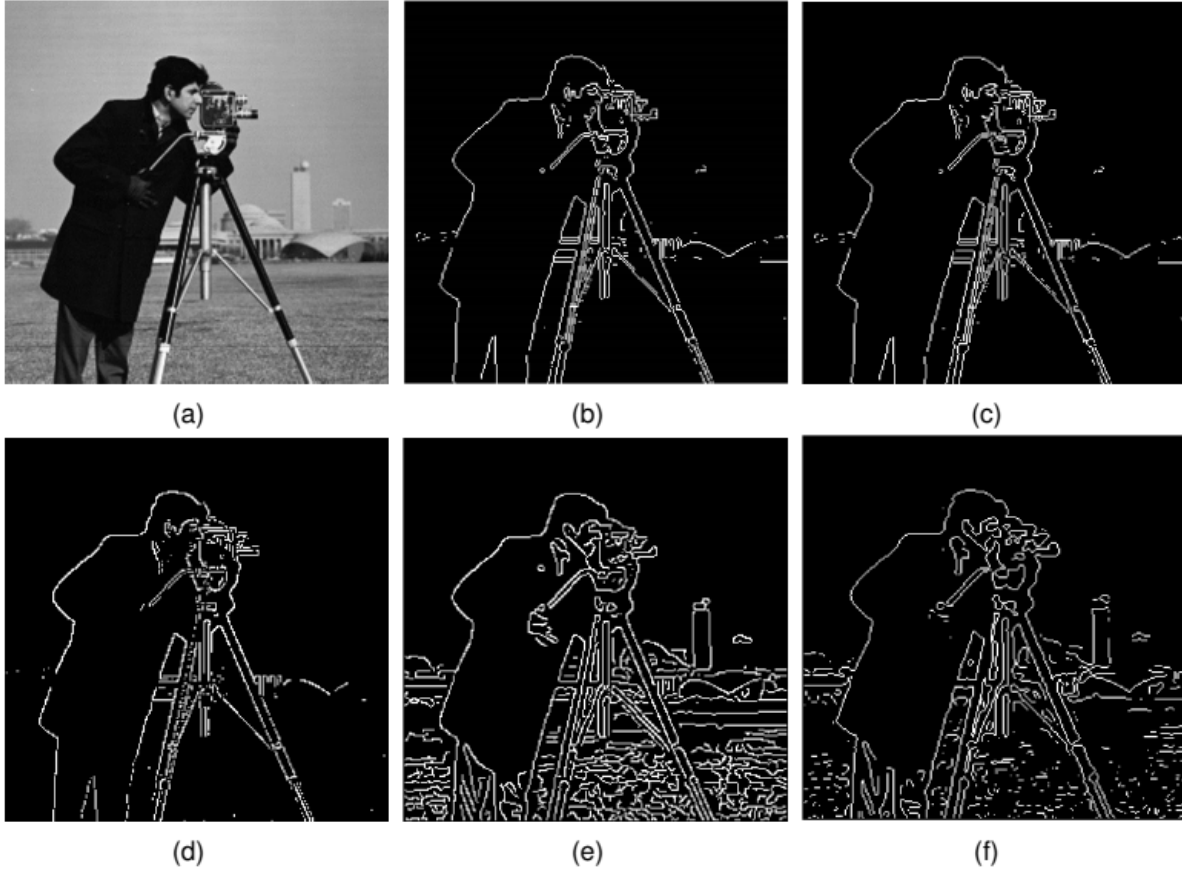
Bunlardan ilki olan "bölge tabanlı" teknikteki bölgeler aynı görüntü bileşenleri yoğunluğuna sahiptir. Yani bölgeler içerisinde komşu piksellerin oluşturduğu kümeler aynı yoğunluktaki görüntü bilgilerinden oluşur. Bölge büyütme, bölgeleri ayırma veya kaynaştırma yapılabilir. Komşu piksellerin homojenliğine veya benzerliğine bakılır. Örneğin bölge büyütme methodunda, görüntü homojenliklerine göre ayrı ayrı bölgelere bölütlenir. Her bir bölgedeki pikseller aynı kriterde benzerliğe sahiptir. Bu benzerlikler renk, yoğunluk gibi kriterler olabilir [3]. Aşağıda bu metolla bölütlenmiş bir figür görmekteyiz.



Şekil 1. Bölge tabanlı bölütlenmiş bir Beyin MR görüntüsü, sağda ilk girdiler, solda sonuçlar görülmektedir [3].

Bu figürde dikkat edilirse bölge büyütme metodu ile girdi görüntüsündeki gürültülü bölgelerin gürültüden arındırılarak çıktısı olarak daha detaylı ve alt bölgelerin daha belirgin olduğu görülür. Buda özellikle medical görüntüde hastalıkların daha iyi netice ile tanı konulup tedavisine neden olur. [3] makalesinin iddiasına göre bu yöntemin otomatik prosedürü nedeniyle zamandan da tasarruf sağladığı ve görüntü segmentasyonunu iyileştirmek işleme için sonraki adımları büyük ölçüde etkileyeceği için, büyük ölçekteki görüntü segmentasyonlarında kullanılabilecektir.

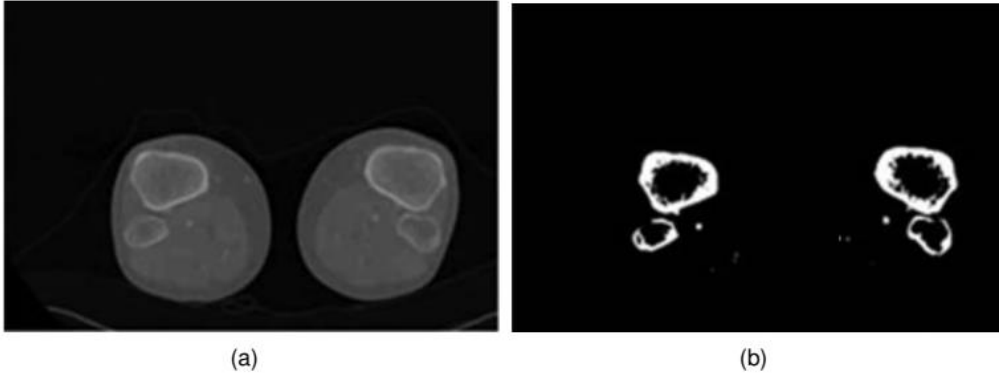
İkinci bir teknikte "kenar tabanlı" tekniktir. Kenar iki bölge arasındaki sınır olarak düşünüldüğünde, bir bölgeden diğer bir bölgeye geçişlerdeki ani yoğunluk değişimine sahip piksellerin tespiti yapıldığında kenarlar bulunmuş olur. Klasik kenar buluculardan bazıları Sobel, Prewitt, Roberts, Canny ve Laplacian'dir. Bu kenar bulucular görüntünün her bir noktasında gradyan büyüklüklerini yaklaşık olarak hesaplayarak ayrık bir gradyan operatörü oluştururlar. Böylece o noktadaki yoğunluk geçişinin büyüklüğü hesaplanabilmektedir [4-6]. Aşağıdaki figürde bu operatörlerle kenarlar MATLAB'in klasik 'cameraman' görüntüsü üzerinde bulunmuştur.



Şekil 2. Klasik kenar bulucular. (a) Orijinal görüntü, (b) Sobel, (c) Prewitt, (d) Roberts, (e) Canny, (f) Laplacian

Esas olarak figürde gösterilen klasik kenar bulucuların uygulama alanları bakımından birisinin diğerine üstünlüğünü karşılaştırmak haksızlık olur, bu nedenle bu kenar bulucular en iyiler arasında yer almaktadır. Kullanım amaçlarına göre birisi veya birileri seçilebilir.

Üçüncü teknik "eşikleme" tekniğidir. Bir eşik değeri ile binari görüntü denilen sadece iki yoğunluktan oluşan görüntü oluşturulur. Böylece bütün bir görüntü bölütlenmiş olur. Eşikleme tekniğinde farklı gri seviyelerdeki bölgeler bölütlenir. Eşik değeri görüntünün histogramındaki bir değerdir ve görüntüyü iki yoğunluklu bölgeye ayırır [7]. Aşağıda bir kemik görüntüsünün bu yöntemle bölütlendiğini görüyoruz.

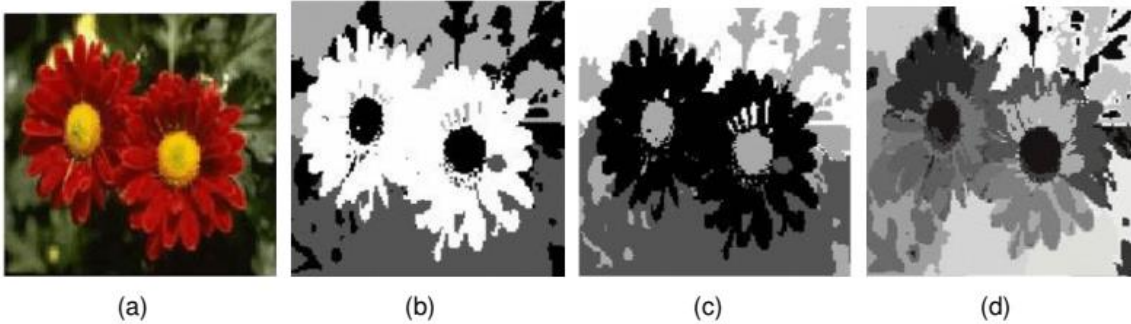


Şekil 3. Kemik resminde eşikleme uygulaması (a) Orijinal görüntü, (b) Bölütlenmiş görüntü [7]

Figürde, yerel eşikleme yöntemi ile görüntünün farklı bölümleri için farklı eşik değerleri bulmak amacıyla alt görüntülere bölünmüş ve ardından her bir bölüm için farklı eşik değerleri hesaplanmıştır. Yöntemde, görüntü yatay dikey çizgilere bölünürken, her parça hem arka planın hemde nesnenin bir parçasını içerir. Sonuçta enterpolasyon ile uygun sonuçlar elde edilir.

"Teori tabanlı" teknikler sınıfında "kümeleme tabanlı" ve "sinir ağları tabanlı" olmak üzere iki tip teknikten bahsedilebilir. Kümeleme tabanlı tekniklerde görüntünün renk, boyut, yoğunluk, doku gibi özelliklerine dayanarak sinir ağlarından farklı olarak denetimsiz bir öğrenme mekanizması ile gruplandırma vardır. Rasgele seçilen kümelerden yapılan hesaplar sonucunda birbirine yakın özellikteki kümeler grup yapılır.

Kümeleme tekniğini bir denetimsiz öğrenme tekniği olarak düşünebiliriz. Pikseller arasında bir benzerlik kriteri tanımlanır ve daha sonra benzer pikseller kümeler oluşturmak için birlikte gruplandırılır. Piksellerin kümeler halinde gruplandırılması, sınıf içi benzerliği en üst düzeye çıkarma ve sınıflar arası benzerliği en aza indirme ilkesine dayanır. Rasgele seçilen kümeler arasındaki uzaklıklar Öklid uzaklığı, Minkowski uzaklığı gibi uzaklık ölçü metodları ile ölçülür. Temel olarak K-means, Partitioning Around Medoids (PAM) ve Self Organizing Maps (SOM) metodları ile üç sınıfta incelenebilir. K-means metodunda bir veri kümesi, giriş olarak K sayıda kümeye bölünerek, kümeler arasında benzerliklerin en az, içinde ise en çok olması amaçlanmaktadır. PAM metodunda 'medoid' kavramı veri kümesinin temsilci nesnelere dir. Bunların veri kümesi içerisindeki ortalama benzersizlikleri en küçüktür. Ayrıca bu metotta K sayıda temsilci nesne kendisine en yakın nesne ile birlikte K sayıda küme oluşturur. Dolayısıyla bu metoda ayrıca K-medoids metoduda denir. SOM metodu bir çeşit denetimsiz olarak sinir ağı yapısından oluşmaktadır. Genellikle veri içerisindeki kümeleme ve sınıflandırma işlerindeki gizli biçimleri bulmak için kullanılmaktadır. Bu ağların temel özelliklerinden biri, oluşturulan kümeleri topolojik olarak sıralamasıdır. Yani veri kümelerini topolojik olarak sıralayarak bir grid oluşturur ve küme nesnelere grid bölgelerinin komşuluğu ile eşlenir [8].



Şekil 4. Kümeleme tabanlı segmentasyon örnekleri. (a) Orijinal Görüntü, (b) K-means, (c) PAM, (d) SOM [8]

Sinir ağları tabanlı teknikleri ise denetimli(supervised) ve denetimsiz(unsupervised) metodlar olarak ikiye ayırabiliriz. Denetimli metodlar uzman insan müdahalesi gerektirirken, denetimsiz metodlar gerektirmez. Bu iki kategorideki yapay sinir ağları metodlarının sınıflandırılması aşağıdaki gibi verilmiştir [9].

❖ Denetimli Teknikler

- İleri Beslemeli Sinir Ağları (Feed-Forward Neural Networks) [10,11]
- Geriye Yayılımlı Sinir Ağları (Back Propagation Neural Networks) [12]
- Kademeli Korelasyon Sinir Ağları (Cascade Correllation Neural Networks) [13]

❖ Denetimsiz Teknikler

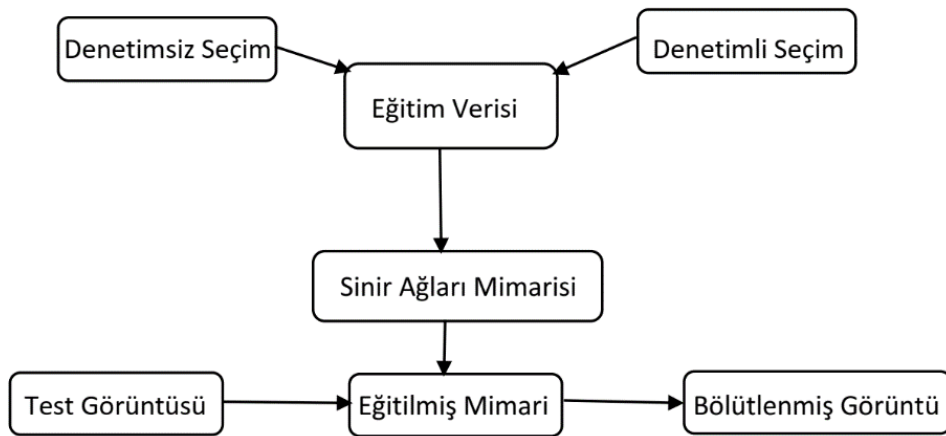
- Kısıtlı Yeterlikte Sinir Ağları (Constraint Satisfaction Neural Networks) [14]
- Darbe Bağlı Sinir Ağları (Pulse Coupled Neural Networks) [15]
- Salınımlı Sinir Ağları (Oscillatory Neural Networks) [16]

❖ Hibrit Teknikler

- Hopfield Sinir Ağları (Hopfield Neural Networks) [17]
- Kohonen Sinir Ağları (Kohonen Neural Networks) [18]

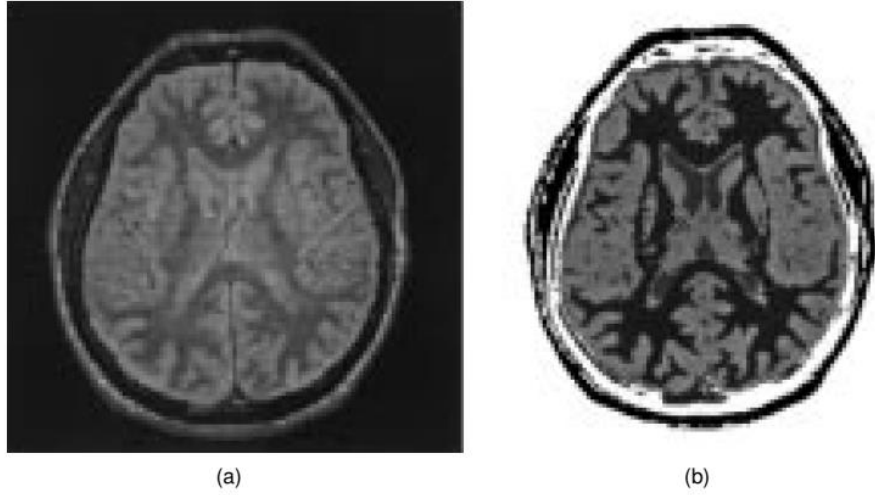
Denetimli(supervised) metodlar bir uzman yardımına ihtiyaç duyar, bunun anlamı görüntü bölütleme için seçilecek eğitim veri setini uzman kişi seçer. Denetimsiz(unsupervised) metodlarda ise bu işlem yarı veya tam otomatiktir. Eğer yarı otomatikse, yani zaman zaman uzman kişi katkısına gerek duyuluyorsa bu metodlar hibrittir diyebiliriz.

Denetimli metodlarda eğitim setini oluşturmak için uzman kişi eğitim görüntülerini seçerek onları manuel olarak belirli sayıda alt bölgelere ayırarak segmentasyonu sağlar. Bu eğitim görüntüleri sinir ağları mimarisine gönderilerek eğitimi yapılır. Daha sonra herhangi bir test görüntüsü girdisi alınarak görüntü bölütlenmiş olur. Denetimsiz metodların bundan farkı, eğitim seti uzman kişi tarafından değil otomatik oluşturulur. Aşağıda bunu anlatan bir diagram görülür:



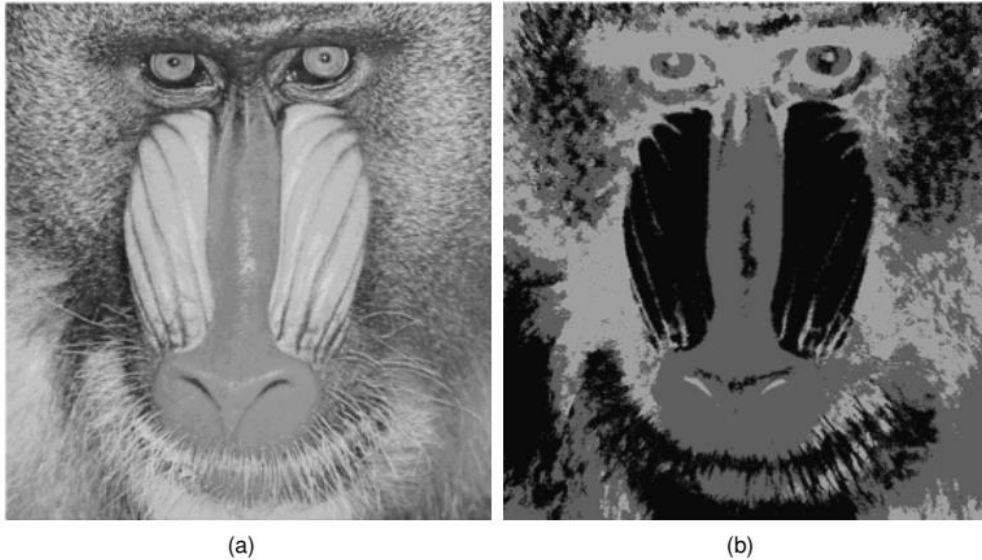
Şekil 5. Sinir ağları ile bölütleme

Yapay sinir ağları ile yapılan bölütlemeye bir örnekte aşağıdaki figürde görülmektedir. Burada back propagation tekniği ile bölütleme yapılmıştır. Beynin orijinal görüntüsü ile bölütlenmiş şekli görülmektedir.



Şekil 6. Beyin MR görüntüleri, tümör bölütleme (a) Orijinal Görüntü, (b) Back Propagation [19]

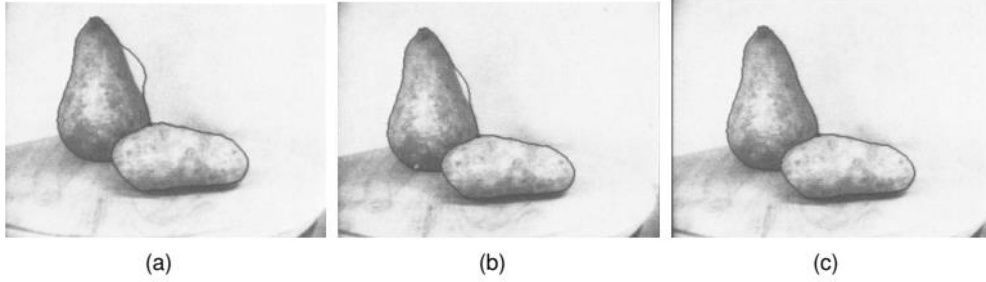
Model tabanlı bölütleme teknikleri aslında matematik istatistik modeller kullanılarak görüntü bölütlemidir. Burada en bilinen metodlar Markov Random Field Model (MRF) ve Gaussian Markov Random Field Model (GMRF) dir. Bu modellerde görüntünün bilinmeyen sayıda bölgelerden oluştuğu farzedilir ve her biri bağımsız Markov Random bölgeleri olarak modellenir. İlk olarak bölgelerin en mümkün olanları kabaca bölütlenir. Bu görüntüyü pencerelere bölerek yapılabilir. Özelliklerin veya model parametrelerin hesaplanması ile birbirine çok yakın sonuçlar veren pencereler birleştirilir. Bu modellerin genellikle pürüzlü veya gürültülü görüntülerde iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [20,21]. Aşağıdaki figürde model tabanlı bölütlemeye bir örnek görülmektedir:



Şekil 7. Model tabanlı görüntü bölütleme (a) Orijinal görüntü (b) MRF [22]

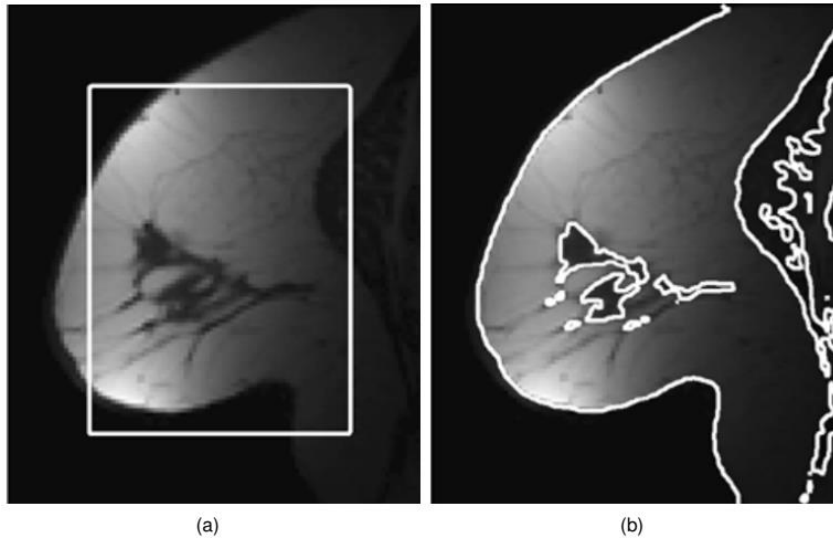
Son olarak inceleyeceğimiz segmentasyon metodları kısmi diferensiyel denklem (PDE) tabanlı segmentasyon metodlarıdır. PDE tabanlı segmentasyon metodlarının başında Aktif Kontur Model (Snakes) gelmektedir. Bu model ilk olarak 1987 yılında ortaya çıkmıştır. Bu modelin temel amacı görüntü bölütleme

problemini bir kısmi diferensiyel denklem çerçevesinde ele almaktır. Verilen bir eğrinin hareketi, kısmi diferensiyel denklemlerin bir yüzey veya görüntü üzerindeki çözümü olmaktadır. Dolayısıyla aktif konturlar görüntü içerisinde tanımlanan eğrilerdir ve kendi iç güçleri ile birlikte görüntü verisinden çıkarılan dış güçlerin etkisiyle hareket ederler [23]. Aşağıdaki figürde bu modele örnek verilmiştir.



Şekil 8. Aktif kontur model (a) Dışa doğru çekilmiş eğri (b) Nesneyi sarmaya başlayan eğri (c) Nesneyi sarmış eğri [23]

Başlangıçta bir aktif kontur enerji minimizasyon kriterine göre istenen konumlara doğru evrilen parametrize edilmiş bir eğri veya yüzeydir. Bu kontur modeli başlangıç koşullarına ve nesne sınırlarına uzaklıklarına duyarlı olması modelin dezavantajlarından biridir. Bu nedenle daha iyi bir aktif kontur modeli Level Set Metodu olarak bilinen modeldir. Level Set Metodu'nun temel fikri eğrileri veya yüzeyleri daha yüksek boyutlu bir hiperyüzeyin sıfır seviye kümesi olarak temsil edilmesidir. Dolayısıyla iki boyutlu bir yüzeydeki kapalı bir eğri üç boyutlu sürekli bir uzaydaki yüzeyin sıfır seviyesindeki eğrisi olabilir. Bu metod genellikle diğer modele göre daha doğru sayısal uygulamalar sunmasının yanında topolojik değişimlere kolayca adaptasyon sağlamaktadır [24,25].



Şekil 9. PDE tabanlı görüntü bölütleme. (a) Başlangıç eğrisi ile verilen original görüntü, (b) Level set metodu ile bölütlenmiş görüntü [24]

Aktif kontur metodları genellikle görüntü üzerinde bir başlangıç eğrisi alınarak görüntü üzerindeki nesne sınırlarına doğru bu eğrinin hareketini ve sonunda nesnelere bölütlenmesini ele alır. Bu method kısmi diferensiyel denklem ile formüle edilir. Önceki çalışmalar gösteriyor ki aktif konturlar parametrik ve geometrik olarak formüle edilmiştir.

Parametrik aktif konturlar, lagrange formülleri içerisinde parametrize edilmiş kontur eğrilerinin deformasyonu ile nesne sınırlarını belirlemesi modelidir [26]. Matematik olarak, bir parametrik aktif kontur, zamanla değişen

$$\mathcal{C}(s, t) = [x(s, t), y(s, t)], s \in [0, 1], t \in \mathbb{R}^+ \quad (2)$$

şeklinde ifade edilen bir fonksiyondur. Burada s bir yay uzunluğu, t ise zamandır. Bu fonksiyonaşağıdaki modelle yönetilir:

$$\gamma \mathcal{C}_t = \mathcal{F}_{int} + \mathcal{F}_{ext} \quad (4)$$

Bu denklemde \mathcal{C}_t , \mathcal{C} 'in zamana göre kısmi türevi, $\gamma \mathcal{C}_t$ sönmüleme kuvveti, $\gamma \geq 0$ rasgele bir sabit, \mathcal{F}_{int} iç kuvvet, \mathcal{F}_{ext} dış kuvvettir. Burada sönmüleme kuvveti ile iç ve dış kuvvetler sifira ulaştığında kontur eğrisi hedefine ulaşır duracaktır.

Geometrik aktif konturlara gelince, bu model temelde eğri evrimi ve seviye seti metoduna dayanır. Eğriler eğri parametrizasyonundan bağımsız olarak geometrik ölçümlerle hareket ederler. Matematik olarak, $\mathcal{C}(x, t)$ iki boyutlu skalar bir seviye seti fonksiyonu olsun. Burada "sıfır" seviyesi bir aktif kontur tanımlar. Buna geometrik aktif kontur denir. Bu geometrik aktif kontur eğrisi aşağıdaki formül ile hareket eder.

$$\mathcal{C}_t = \varepsilon(\kappa + c)|\nabla \mathcal{C}| \quad (5)$$

Burada κ eğrilik, c bir sabittir. ε ise:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + |\nabla(\mathcal{G}_\sigma * I)|} \quad (6)$$

I görüntüsüne ait bir kenar potansiyel fonksiyonudur. $\nabla(\mathcal{G}_\sigma * I)$, \mathcal{G}_σ gauss çekirdeği ile I görüntüsünün konvolüsyonudur [27]. Seviye eğrisi modelindeki $\varepsilon(\kappa + c)$ ise \mathcal{C} seviye setinin normalleri boyunca hareket hızını tanımlar, κ eğrinin düzlüğünü, c ise büzülme ve açılmasını ifade eder.

Parametrik ve geometrik aktif kontur kavramlarına değindikten sonra, aktif kontur kavramı aslında bir enerji modelini çözen evrilen eğrilerin kavramıdır. Dolayısıyla bu konseptde bir eğri Riemann kurallarına göre veya Finsler kurallarına göre evrilir. Bu demektir ki, bir eğri konum bilgilerine göre evrilebilir veya hem konum hem yön bilgilerine göre evrilebilir. Özetle bir I görüntüsü içerisindeki enerjiyi minimize \mathcal{C} eğrileri, f yerel maliyet fonksiyonu olmak üzere, Riemann anlamında bir eğri evrimini:

$$E_{Riemann}(\mathcal{C}) = \int_{\mathcal{C}} f(I(\mathcal{C}(s))) ds \quad (7)$$

integralini minimize eden \mathcal{C} eğrilerinin hareketi ile incelerken, eğer f yöne bağımlı bir yerel maliyet fonksiyonu ise Finsler anlamında bir eğri evrimini:

$$E_{Finsler}(\mathcal{C}) = \int_{\mathcal{C}} f(I(\mathcal{C}(s)), I(\dot{\mathcal{C}}(s))) ds \quad (8)$$

integralini minimize eden \mathcal{C} eğrilerinin hareketi ile inceler.

II. RIEMANN ANLAMINDA EĞRİLERİN EVRİLMESİ

Bu bölümde ilgilendiğimiz problemlerden birisi objelerin etrafını sınırlayan en kısa kapalı eğrilerdir, bu eğrilere teminolojide geodezikler denilir. Öncelikler analitik olarak bu eğri sınıflarının modeli oluşturulup bu model nümerik olarak hesaplanacaktır. Nümerik hesaplardan elde edilen deney sonuçları detaylı olarak incelenecek ve sonra doğal parametreler optimize edilip en iyi neticeye ulaştırılacaktır.

Objeye çevresini sınırlayan en kısa eğrilere geodezikler dendiğini belirtmiştik. Geodezik aktif kontur kavramı ise en kısa kontur eğrileri olarak açıklanabilir. Matematikte x, y ve z koordinatlarında bir \mathcal{C} fonksiyonu yüzey belirterek, yüzeyin seviyesindeki veya yükseltisindeki yatay bir düzlemlerle kesişimi o düzlem üzerinde bir eğri koleksiyonu oluşturur, bu koleksiyona kontur eğrileri denilir ve aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

$$\mathcal{C}(x, y) = z \quad (9)$$

Buradan görüldüğü gibi matematiksel olarak objenin veya üç boyutlu bir yüzeyin belli bir seviyede iz düşümlerini çizen eğrilerdir. Bilgisayarlı görme açısından baktığımızda objeleri sınırlayan kontur eğrileri görüntüdeki nesne kenarları olarak düşünülüp görüntüdeki yüksek ve alçak enerji geçişlerini ifade edebilir. Bu nedenle aktif kontur kavramı bir sebeple enerji ile hareket eden kontur eğrileri olarak düşünülüp obje sınırlarında ise optimum enerji ile objeyi çevreleyen enerji eğrileri olarak modellenmiştir. Bu modeli $\mathcal{C}(s) = (x(s), y(s))$ şeklinde bir parametrik eğri olmak üzere, bu eğrinin enerjisi aşağıdaki şekilde modellenmiştir [23]:

$$E = \int_0^1 E_{int}(\mathcal{C}(s)) + E_{image}(\mathcal{C}(s)) + E_{ext} ds \quad (10)$$

Burada E_{int} eğriyi büken iç enerjisi, E_{image} görüntüye neden olan enerji, E_{ext} eğri bükülmesini sınırlayan güçlerin enerjisini ifade eder.

Bu modelden sonra geodezik kavramı ile Geodezik Aktif Konturlar denen model ilk defa [28] tarafından sunulmuştur. Temel olarak zamanla evrilen ve görüntü içerisindeki objeleri saran en kısa kapalı eğriler ya da konturlar, hareket sırasında doğal olarak parçalanabilir ve daha sonra birleşerek nesne sınırlarını sarabilirler. Minimal seviye eğrileri veya geodezik aktif konturlar Riemann uzayındaki bir metriği görüntünün seviye eğrileri ile tanımlarlar.

Bu modelin $\mathcal{C}(s): [0,1] \rightarrow R^2$ eğrisi ile ilgili enerji tanımı, $I: [0, a] \times [0, b] \rightarrow R^+$ nesnelere sınırlarını belirlemek istediğimiz görüntü ve $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ pozitif sabitler olmak üzere aşağıdaki gibidir:

$$E(\mathcal{C}) = \lambda_1 \int_0^1 |\mathcal{C}'(s)|^2 ds + \lambda_2 \int_0^1 |\mathcal{C}''(s)|^2 ds - \lambda_3 \int_0^1 |\nabla I(\mathcal{C}(s))| ds \quad (11)$$

Bu integraldeki ilk iki terim iç enerji olarak bilinir ve konturların düzgünlüğünü kontrol eder. Üçüncü terim ise dış enerji olarak bilinir ve nesneye doğru yönelen konturları kontrol eder. Burada \mathcal{C} eğrisi E enerjisini minimize etmesi gerekir. Burada açık olarak görünen problemlerden birisi parametrelerin kontrolü olarak görülmektedir, öyle parametreler seçilmeli ki hem enerjisi minimize etmeli hem de düzgünlük ve konturların nesneye yaklaşımını temin etmelidir.

Bu denklemde $\lambda_2 = 0$ seçilerek ikinci dereceden süreksizlikler göz ardı edilerek kenarlar oluşturulmuş olur. Böylece eğri içerisinde belirli bir düzgünlük korunurken eğri maksimum kenar noktalarına yerleştirilmiş olur. Genelleştirilmiş bir kenar bulucu $\varepsilon: [0, +\infty) \rightarrow R^+$ azalan bir fonksiyon olarak tanımlansın. $-\lambda_3 |\nabla I| = \varepsilon(|\nabla I|)^2$ yazılarak genelleştirilmiş bir enerji ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{aligned} E(\mathcal{C}) &= \lambda_1 \int_0^1 |\mathcal{C}'(s)|^2 ds + \lambda_3 \int_0^1 \varepsilon(|\nabla I(\mathcal{C}(s))|)^2 ds \\ &= \int_0^1 E_{int}(\mathcal{C}(s)) + E_{ext}(\mathcal{C}(s)) ds \end{aligned} \quad (12)$$

Bu eşitliği minimize eden \mathcal{C} eğrisini bulmak için Maupertuis Prensi [29]'nden yararlanacağız. Bunun için

$$\mathcal{U}(\mathcal{C}) = -\lambda_3 \varepsilon(|\nabla I(\mathcal{C})|)^2 \text{ ve } \lambda_1 = \frac{m}{2}, m = sbt \text{ olsun, Maupertuis Prensi'ne göre } \mathcal{C}(s) = \mathcal{C} \text{ ve}$$

$p(s) = m\mathcal{C}'(s)$ eğrileri $\int_0^1 \mathcal{L}(\mathcal{C}(s)) ds = \int_0^1 (p\mathcal{C}' - \mathcal{H}) ds$ enerji integralini \mathcal{H} enerji seviyesinde minimize eder. Buradaki $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathcal{C})$ Hamiltonian ve $\mathcal{L} = \frac{m}{2} |\mathcal{C}'|^2 - \mathcal{U}(\mathcal{C}) = p\mathcal{C}' - \mathcal{H}$ Langrangian'dır [28].

Burada $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathcal{C})$ eşitliğinden $|p| = \sqrt{2m(\mathcal{H} - \mathcal{U}(\mathcal{C}))}$ elde edilerek, bir sabit $E_0 = E_{int} - E_{ext}$ enerji seviyesinde;

$$\int_0^1 \mathcal{L}(\mathcal{C}(s)) ds = \int_0^1 (p\mathcal{C}' - E_0) ds = \int_0^1 p\mathcal{C}' ds - \int_0^1 E_0 ds \quad (13)$$

yazılabileceğinden $\int_0^1 E_0 ds$ sabit olduğundan, $\int_0^1 p\mathcal{C}' ds$ integralde minimize edilmiş olur. Böylece,

$$\begin{aligned} \int p C' ds &= \int \langle p, C' \rangle ds = \int |p| |C'| ds \\ &= \int \sqrt{2m(E_0 - U(C))} \sqrt{\delta_{ij} C'_i C'_j} ds \end{aligned} \quad (14)$$

elde edilir. Ayrıca

$$\int \langle p, C' \rangle ds = \int \sqrt{g_{ij} C'_i C'_j} ds \quad (15)$$

olur, (14) ve (15) denklemlerinin eşitliğinden,

$$g_{ij} = 2m(E_0 - U(C)) \delta_{ij} \quad (16)$$

bulunur. Bunun manası şudur, enerji minimizasyon problem, Riemann uzayında uygun bir geodezik eğri bulma ile eşdeğerdir. Yani enerji problemi verilen noktalar arasında minimum mesafeyi g_{ij} metriği ile ölçülerek bulunan bir eğrinin bulunması ile eşdeğerdir.

Enerjiyi minimuma indiren bir eğri bulma problemi, görüntü üzerindeki enerjilerle birlikte düşünüldüğünde, görüntüdeki enerji geçişleri yüksek hızlı ya da alçak hızlı olabilir. Yüksek hızlı bir enerji değişimi var ise oralarda keskinlikler veya kenarlar vardır diyebiliriz. Dolayısıyla bu kenarların her bir noktası en zamanda ilerlerken, en kısa yolu yaparlarsa bir çözüme ulaşılabilir. Bu tamda Fermat İlkesi'nin tanımıdır. Dolayısıyla Fermat'ın metrik tanımına göre $g_{ij} = \frac{1}{c^2(I)} \delta_{ij}$ olarak seçilebilir. Burada $c(I)$, I görüntüsü üzerindeki ışık geçişlerinin hızı olarak düşünüldüğünde, yukarıda aldığımız ε fonksiyonu ile $c(I) = \frac{1}{\varepsilon(\nabla I)}$ şeklinde tanımlanabilir [30] [31] [32]. Böylece (15) eşitliği;

$$\int \sqrt{g_{ij} C'_i C'_j} ds = \int \sqrt{\varepsilon^2(\nabla I) \delta_{ij} C'_i C'_j} ds \quad (17)$$

olur. Buradan enerji minimizasyon problemi;

$$\int_0^1 \varepsilon(\nabla I(C(s))) |C'(s)| ds \quad (18)$$

Integralinin minimizasyonu problemine dönüşmüş olur. C eğrisinin öklidyen olarak uzunluğu $L = \int |C'(x)| dx = \int ds$ şeklinde ifade edilir ve buradaki ds öklidyen yay uzunluğu veya öklidyen metrik olarak bilinir. κ , eğrinin öklidyen eğriliğini ve \mathcal{N} eğrinin herhangi bir noktadaki normalini temsil etsin. Böylece eğri akışı $C_t = \kappa \mathcal{N}$ şeklinde ifade edilebilir. Bunun için öncelikle q herhangi bir parametre olmak üzere $C(q) = C(s, t)$ olmak üzere, $\varepsilon(C) = \varepsilon(|\nabla I(C)|)$ ile gösterilsin, (18) eşitliği, L_R Riemannian eğri uzunluğu olmak üzere,

$$\begin{aligned} L_R(C) &= \int_0^1 \varepsilon(\nabla I(C(q))) |C'(q)| dq = \int_0^L \varepsilon(\nabla I(C(q))) ds \\ &= \int_0^1 \varepsilon(C(s, t)) C_q(s, t) dq \end{aligned} \quad (19)$$

Burada şunu söyleyebiliriz, gradyan minimizasyonunu düşünerek, yani eğri akışının minimizasyonu hesaba katılarak, en dik azalış (steepest descent) metoduna göre bir diferensiyel hesap yapılacağından, (19) denkleminde her iki tarafın türevi alınarak;

$$\frac{d(L_R(C(q)))}{dt} = \int_0^1 \frac{d(\varepsilon(C(s, t)))}{dt} |C_q(s, t)| dq + \int_0^1 \varepsilon(C(s, t)) \frac{d(|C_q(s, t)|)}{dt} dq \quad (20)$$

elde edilir. \mathcal{T} , C eğrisinin birim teğeti olmak üzere, $\frac{d(|C_q(s, t)|)}{dt} = \mathcal{T}(s, t) C_{qt}(s, t)$ ve $\frac{d(\varepsilon(C(s, t)))}{dt} = \nabla \varepsilon(C) C_t(s, t)$ olduğundan,

$$\begin{aligned} \frac{d(L_R(\mathcal{C}(q)))}{dt} &= \int_0^1 (\nabla \varepsilon(\mathcal{C}(s, t)) \cdot \mathcal{C}_t(s, t)) |\mathcal{C}_q(s, t)| dq \\ &+ \int_0^1 \varepsilon(\mathcal{C}(s, t)) (\mathcal{J}(s, t) \mathcal{C}_{qt}(s, t)) dq \end{aligned} \quad (21)$$

elde edilir. Burada sağ taraftaki ikinci integralde kısmi integrasyon uygulanırsa;

$$\begin{aligned} \frac{d(L_R(\mathcal{C}(q)))}{dt} &= \int_0^1 (\nabla \varepsilon(\mathcal{C}(s, t)) \mathcal{C}_t(s, t)) |\mathcal{C}_q(s, t)| dq \\ &- \int_0^1 (\varepsilon(\mathcal{C}(s, t)) \mathcal{J}(s, t))_q \mathcal{C}_t(s, t) dq \\ &= \int_0^1 [(\nabla \varepsilon(\mathcal{C}) \mathcal{C}_t) |\mathcal{C}_q| - (\nabla \varepsilon(\mathcal{C}) \mathcal{C}_q) (\mathcal{J} \mathcal{C}_t) - \varepsilon(\mathcal{C}) \mathcal{J}_q \mathcal{C}_t] dq \end{aligned} \quad (22)$$

Bulunur ki, burada s , $\mathcal{C}(t)$ eğrisinin yay uzunluğu, $\mathcal{J}_q = \mathcal{J}_s |\mathcal{C}_q|$ ve $\mathcal{J}_s = \kappa \mathcal{N}$ olduğundan,

$$\frac{d(L_R(\mathcal{C}(q)))}{dt} = \int_0^{L(\mathcal{C}(q))} [\nabla \varepsilon(\mathcal{C}) - (\nabla \varepsilon(\mathcal{C}) \mathcal{J}) \mathcal{J} - \varepsilon(\mathcal{C}) \kappa \mathcal{N}] \mathcal{C}_t ds \quad (23)$$

elde edilir. $\nabla \varepsilon = a\mathcal{J} + b\mathcal{N}$ olduğundan $a = \nabla \varepsilon \mathcal{J}$, $b = \nabla \varepsilon \mathcal{N}$ dır ve $\nabla \varepsilon - (\nabla \varepsilon \mathcal{J}) \mathcal{J} = \nabla \varepsilon - a\mathcal{J} = b\mathcal{N} = (\nabla \varepsilon \mathcal{N}) \mathcal{N}$ olur. Böylece;

$$\frac{d(L_R(\mathcal{C}(q)))}{dt} \Big|_{t=0} = \int_0^{L(\mathcal{C}_0)} [(\nabla \varepsilon(\mathcal{C}_0) \mathcal{N}) \mathcal{N} - \varepsilon(\mathcal{C}_0) \kappa \mathcal{N}] \mathcal{C}_t(0) ds \quad (24)$$

bulunur. Burada $L_R(\mathcal{C})$, \mathcal{C} 'nin bir fonksiyoneldir, dolayısıyla (24) integrali L_R 'nin $\mathcal{C} = \mathcal{C}_0$ 'daki Gateaux türevidir [33]. Yani, en dik iniş (steepest-descent) metoduna göre, $L_R(\mathcal{C})$ 'nin lokal minimumu olan başlangıç \mathcal{C}_0 eğrisini bulmak için aşağıdaki diferensiyel eşitlikteki eğri ailesini incelemek gerekecektir. Steepest-descent metodunun detaylarına [34] makalesinden ulaşılabilir.

$$\mathcal{C}_t = \varepsilon(\mathcal{C}) \kappa \mathcal{N} - (\nabla \varepsilon(\mathcal{C}) \mathcal{N}) \mathcal{N} \quad (25)$$

III. SAYISAL HESAPLAR VE DENEYSEL SONUÇLAR

\mathcal{C} eğrisi, $u: [0, a] \times [0, b] \rightarrow R$ fonksiyonunun bir seviye eğrisi olduğu düşünülürse, \mathcal{C} bir \mathcal{N} normal boyunca evrilir. Yani, bir Σ fonksiyonu için, $\mathcal{C}_t = \Sigma \mathcal{N}$ yazılabilir. Bu nedenle u fonksiyonu $u_t = \Sigma |\nabla u|$ ile yeniden şekillenir. u 'nun evrimi aşağıdaki denklemle yazılabilir [35]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= |\nabla u| \div \left(\varepsilon(I) \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) = \varepsilon(I) |\nabla u| \div \left(\varepsilon(I) \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) + \nabla \varepsilon(I) \nabla u \\ &= \varepsilon(I) |\nabla u| \kappa + \nabla \varepsilon(I) \nabla u \end{aligned} \quad (26)$$

denklemi $\varepsilon = \frac{1}{1+|\nabla u|^p}$ ve c hız sabiti, \hat{I} düzgünleştirilmiş bir I görüntüsüdür, c negative seçildiğinde eğri içeri doğru evrilir, c pozitif seçildiğinde eğri dışarı doğru evrilir ve sıfırdan büyük olmalıdır [27,36,37]. Buna göre (26) denklemi;

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \varepsilon(I) (c + \kappa) |\nabla u| + \nabla u \nabla \varepsilon \quad (27)$$

olduğundan, \mathcal{C} eğrileri,

$$\mathcal{C}_t = \varepsilon(I) (c + \kappa) \mathcal{N} - (\nabla \varepsilon(I) \mathcal{N}) \mathcal{N} \quad (28)$$

denklemi ile zamanla evrilirler.

Bir $I: [0, a] \times [0, b] \rightarrow R^+$ görüntüsü üzerinde C eğrilerinin evrimini gözlemlemek için, $C: [0,1] \rightarrow R^2$ eğrileri görüntü üzerinde bir $u: [0, a] \times [0, b] \rightarrow R$ fonksiyonunun seviye eğrileri olduğundan, u 'nun I içindeki hareketini gözlemlemek yeter. Dolayısıyla $u = (x(s, t), y(s, t))$ 'nin x ve y yönündeki sayısal türevleri;

$$u_x = \frac{u(x_{i+1}, y_j) - u(x_{i-1}, y_j)}{2\Delta t} \quad (29)$$

$$u_y = \frac{u(x_i, y_{j+1}) - u(x_i, y_{j-1})}{2\Delta t} \quad (30)$$

$$u_{xx} = \frac{u(x_{i+1}, y_j) - 2u(x_i, y_j) + u(x_{i-1}, y_j)}{\Delta t^2} \quad (31)$$

$$u_{xy} = \frac{u(x_{i+1}, y_{j+1}) + u(x_{i-1}, y_{j-1}) - u(x_{i+1}, y_{j-1}) - u(x_{i-1}, y_{j+1})}{4\Delta t^2} \quad (32)$$

şeklinde. Bu sayısal türevleri kullanarak (28) denkleminin sayısal çözümü için aşağıdaki algoritma izlenir.

Algoritma : Görüntü Üzerinde Eğri Evrimi Algoritması

- 1 Üzerine çalışacağımız bir örnek $I(x, y)$ görüntüsü yüklenir;
 - 2 Görüntü $\mathcal{G}(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right)$ gauss filtresi ile düzgünleştirilir. Düzgünleştirilmiş görüntü $\hat{I} = I \otimes \mathcal{G}$;
 - 3 $\varepsilon = \frac{1}{1 + |\nabla \hat{I}|^\rho}$ kenar fonksiyonunu hesaplanır;
 - 4 Görüntü içinde her bir iterasyonda değişecek u maskı başlangıç eğrisi ile oluşturulur;
 - 5 **for her bir iterasyon do**
 - 6 | Eğrilik $\kappa = \frac{u_{xx}u_y^2 - 2u_{xy}u_xu_y + u_{yy}u_x^2}{(u_x^2 + u_y^2)^{3/2}}$ ifadesinden κ hesaplanır[38];
 - 7 | $u = u + \Delta t u_t$ şeklinde güncellenir;
 - 8 **end**
-

Algoritma 1. Görüntü üzerinde bir Riemann modeli ile eğri evrimi

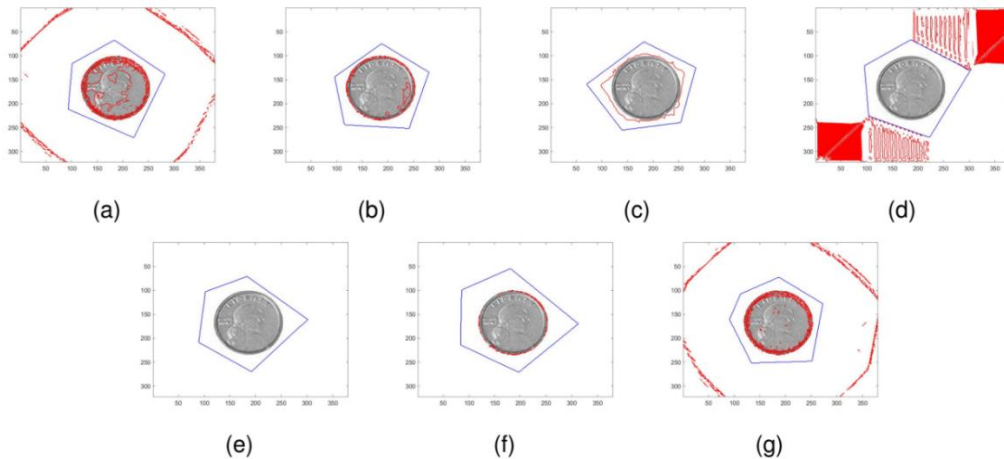
Bu algoritma ile Tablo 1' de verilen deney setleri eğri evrimini nasıl etkileyecek sonuçlarını inceleyeceğiz. Tablo 1' de görüldüğü gibi kullanıcı tarafından girilen 13 adet deney bulunmaktadır. Bu deneyler, eğri evrimi modelinde kullanıcı tanımlı girilen parametrelere göre eğri değişimini inceleyecektir. Bu deneylerin işletilmesinde MATLAB R2016b kullanılmış, adım uzunluğu 0.1 olmakla beraber 200 tekrar işletilmiştir.

Tablo 1. Deney verileri tablosu

| Deney No. | ρ | c | σ | Ort. Kareysel Hata |
|-----------|--------|-----|----------|--------------------|
| 1 | 2 | -10 | 1 | 0.019 |
| 2 | 2 | -5 | 1 | 0.018 |
| 3 | 2 | -1 | 1 | 0.04 |
| 4 | 2 | 0 | 1 | 0.08 |
| 5 | 2 | 1 | 1 | 0.023 |
| 6 | 2 | 5 | 1 | 0.018 |
| 7 | 2 | 10 | 1 | 0.019 |
| 8 | 1 | -5 | 1 | 0.019 |
| 9 | 5 | -5 | 1 | 0.019 |
| 10 | 10 | -5 | 1 | 0.019 |
| 11 | 2 | -5 | 1 | 0.018 |
| 12 | 2 | -5 | 5 | 0.024 |
| 13 | 2 | -5 | 10 | 0.023 |

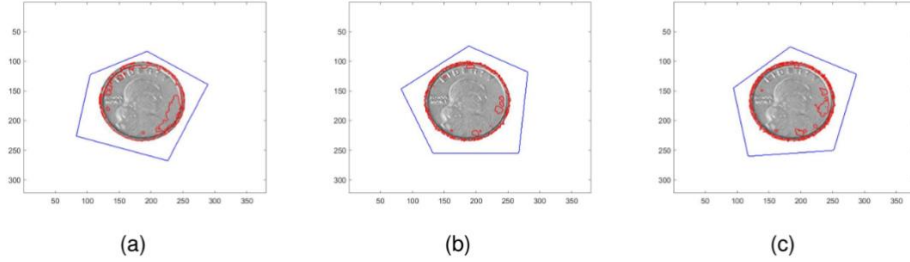
Yukarıdaki tablodan görüldüğü gibi, c evrilme hızı, σ gauss filtre varyansı, ρ kenar fonksiyonunun büyüklük derecesi parametrelerinin başlangıç eğrilerinden sonra değişimleri incelenmiştir. 1-7 deneylerinde $\sigma = 1$, $\rho = 2$ sabit tutulurken, c 'nin -10, -5, -1,0,1,5,10 değişimlerine konturların cevabı incelenmiştir. 8-10 deneylerinde $c = -5$, $\sigma = 1$ sabit tutulurken, ρ 'nin 1,5,10 değerlerinde konturların cevabı incelenmiş ayrıca kenar görüntüleri alınmıştır. 11-13 deneylerinde $c = -5$, $\rho = 2$ sabit tutulurken σ 1,5 ve 10 değerlerinde konturların davranışları incelenmiş olup, kenar görüntüleri ve düzleştirilmiş görüntüler alınmıştır.

Aşağıda Şekil 10. da c evrilme parametresinin sırasıyla -10, -5, -1, 0, 1, 5, 10 olduğu durumlarda eğrinin cevapları gözlemlenmektedir. Dikkat edilirse (a) ve (g) gibi çok küçük ve çok büyük değerlerde eğrinin parçalandığı ve resim üzerine dağıldığı gözlemlenmektedir. Bu durum eğrinin obje sarıldıktan sonra resimde ilgisiz yerlere dağılmasına neden olmuştur. Ayrıca (b) ve (c) görüntülerine bakılırsa, (b) de eğri (c) ye göre daha hızlı giderek objeyi sarmış ve parçalanmaya başlamıştır, buradan c 'nin eğrinin evrilme hızını etkilediği açıkça görülmektedir. Bu parametrenin etkisiz olduğu durum ise (d) seçeneğinde görülmektedir. Buradan eğri davranışının bozulduğu, eğrinin içe veya dışa doğru evrilme kararının olmadığı dolayısıyla rasgele hareket ettiği gözlemlenmektedir. (e), (f), (g) seçeneklerine bakılırsa eğri dışa doğru hareket ederek uzay içerisine parçalanmış halde dönmüştür, sırasıylaobjeyi parçalanmış eğriler hızına göre sarmaya çalışmıştır.



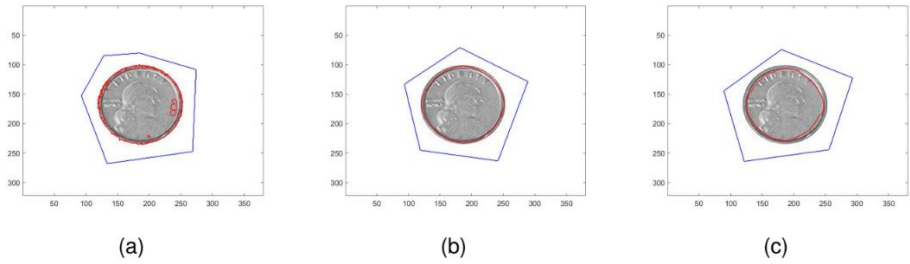
Şekil 10. c evrilme hızının değişimine göre eğri evrimi sonuçlarıdır. Sırasıyla deney 1-7 sonuçlarıdır. Mavi: Başlangıç eğrisi, Kırmızı: Sonuç

Şekil 11’de kenarları güçlendiren veya zayıflatan pozitif bir parametrenin değişimi gözlemlenmektedir. Esasen bir görüntüde görüntünün kullanım amacına göre çok fazla detay istenebilir veya daha az detayda istenebilir. Bu parametre o nedenle görüntü kullanım amacına göre kullanıcı tanımlı olarak görüntü yorumlamaya neden olur. Şekilde görüldüğü kadarıyla parametre büyüdükçe detayla ve eğri parçalanmaları artmakta, bunun tersi olarak küçüldükçe ise detayları bulma ihtimali azaldığından eğrinin hedefe yönelmesi azalacağından eğrilerin rasgele parçalanmalarına sebebiyet vermektedir. Bu nedenle makul bir ayar gerekmektedir.



Şekil 11. ρ kenar bulma parametresinin değişimine göre eğri evrimi sonuçlarıdır. Sırasıyla deney 8-10 sonuçlarıdır. Mavi: Başlangıç eğrisi, Kırmızı: Sonuç

Şekil 12’de resmi düzgünleştiren bir parametre incelenmiştir. Bu filtre varyansı arttıkça resim gürültüden kurtularak daha düzgün bir görüntü olur. Parametre azaldıkça resimdeki gürültü çoğalacağından resimde eğrilerin hareketi rasgeleleşmeye başlar, dolayısıyla eğri hedefi olan kenarlar yerine resimde parçalanarak rasgele bölgelere yerleşir. Burada (a)’dan (c)’ye tamamen bu gözlemlenmektedir. (b) ile (c) ye dikkat edilirse parametrenin çok yüksek değeri görüntüde obje kenarlarını yok ederek eğriyi kenarı bulamadan evrilmesine neden olur. Dolayısıyla görüntüyü düzgünleştirmek, bir başka deyişle gürültüden arındırmak önemlidir, fakat filtrelemede aşırıya kaçılmamalıdır. O nedenle bu parametrenin resme göre optimum değerini kullanmak önemlidir.

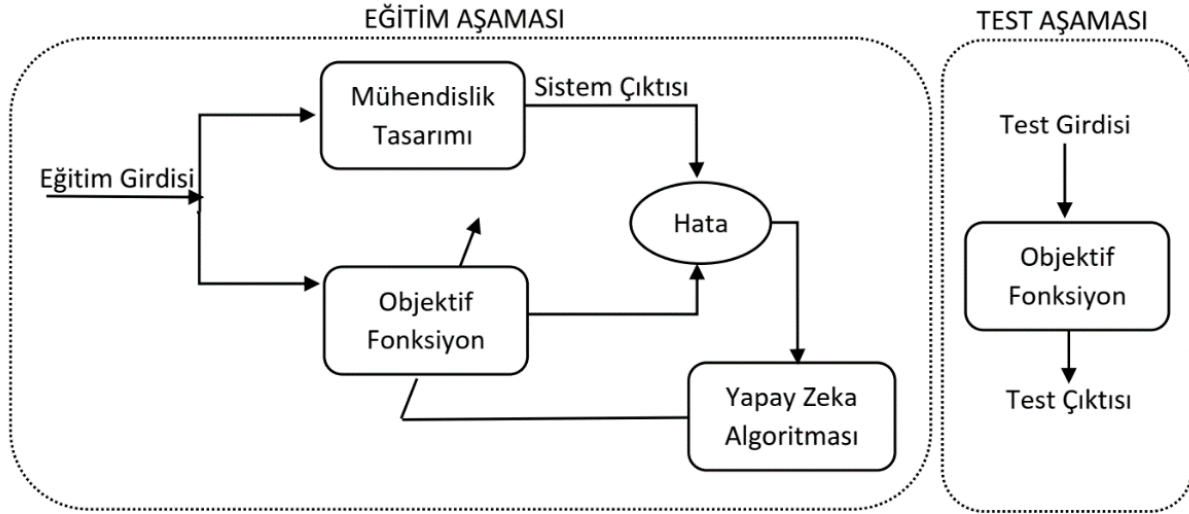


Şekil 12. σ düzgünleştirme parametresinin değişimine göre eğri evrimi sonuçlarıdır. Sırasıyla deney 11-13 sonuçlarıdır. Mavi: Başlangıç eğrisi, Kırmızı: Sonuç

Tablo 1’de kullanılan veriler kullanıcı tanımlı olarak üretilen verilerdir. Buradaki esas amaç modelde kullanıcı tarafından girilen bilgilerin en uygununu bulmaktır. Yapılan deneylerde gözlemlenmiştir ki, bu veriler resimlere göre değişkenlik gösterebilir. Dolayısı ile bu verilerin optimumunu araştırmak doğal bir sonuç olacaktır. Yani bu parametreler optimizasyon algoritmaları ile optimize edilebilir. Buradan hareketle, gelecek bölümde bu parametrelerin yapay zeka optimizasyon algoritmaları ile nasıl optimize edildiğini gözlemleyeceğiz.

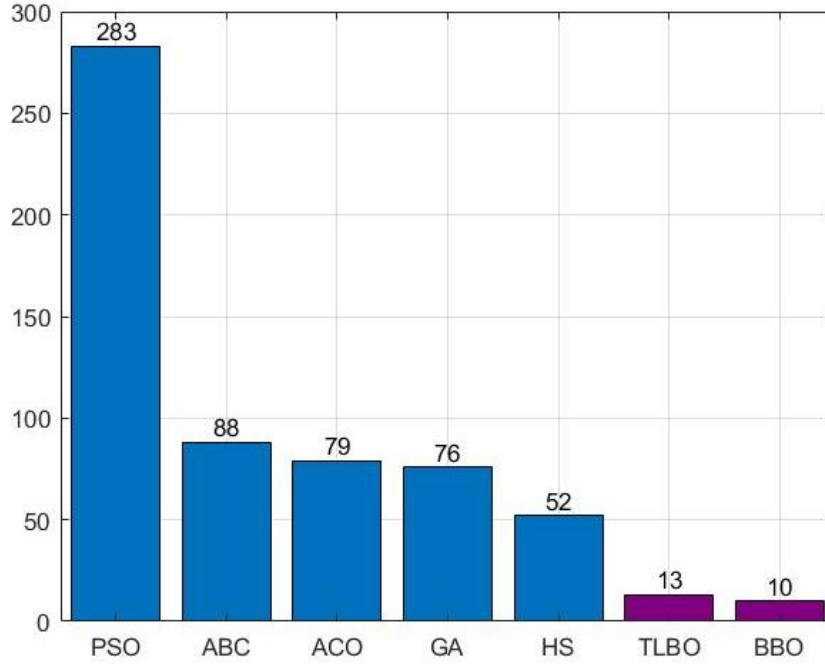
IV. OPTİMİZASYON

Önceki bölümde c, ρ, σ değerlerinin değişiminde görüntüdeki eğri hareketinin ve bölütlemenin nasıl olduğu tartışılmıştı. Bu bölümde bu değişimlerin optimum olduğu değerler neler olabilir, yapay zeka optimizasyon algoritmalarından meta-sezgisel yaklaşımlarla bu parametrelerin değişimlerinde neler olabilir, bunlar tartışılacaktır. Yapay zeka optimizasyon algoritmaları son zamanlarda kompleks optimizasyon problemlerinin çözümünde büyük rol almaktadır. Yapay zeka tabanlı algoritmalar genellikle doğal fenomenlerin, doğadaki canlıların sosyal davranışlarının benzetimi ile ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla daha sezgisel veya meta-sezgisel adını alırlar ve sezgisel algoritmalar olarak bilinirler. Bir yapay zeka optimizasyonunda temelde iki aşama vardır, bunlar eğitim(training) ve test aşamalarıdır. Eğitim aşamasında optimizasyonunu sağlayacağımız veya optimum parametrelerini bulacağımız mühendislik probleminden veri setleri oluşturulur, bunlara eğitim seti denilir. Eğitim seti, yani birçok veri ile mühendislik problemi yapay zeka algoritması ile çözülür. Her bir veri için bir sonuç bulunur. Bulunan sonuçlardan en iyisi test aşaması için saklanır. Bu sonuç yapay zeka algoritmasının bulduğu optimum sonuçtur. Test aşamasında bulunan optimum parametreler yine mühendislik problemi için oluşturulan eğitim setinden farklı bir test seti ile test edilir. Tüm bu aşamaları anlatan diagram aşağıda görülmektedir:



Şekil 13. Yapay zeka optimizasyonu ilüstrasyonu

Optimizasyon problemlerinde optimal çözümü bulmak için bu zamana kadar bir çok algoritma geliştirilmiş, yapıları ve çözüm metodları incelenmiştir. Fakat bunlardan en ilginç olanları sezgisel ve meta-sezgisel yada sezgiüstü algoritmalar olmuştur. Algoritmaların bilim adamlarına ilham veren tarafı ise tabiatın işleyisi içerisinde kendiliğinden gelişen optimallik arayışı olmuştur. Bu algoritmaların optimal çözümü bulmak için arama prosesleri özel bir ilgi alanına yönelik yapısal işleyişleri gerçekten inanılmazdır. Bu nedenle bazı modellenen sezgisel algoritmalar en optimal çözüme veya gerçek çözüme çok kısa zamanlarda ulaşabilir. Aşağıdaki grafikte son yıllardaki sezgisel algoritmalar ile ilgili yayınların sayısı görülmektedir [39]. Bu çalışmada kullanılacak yapay zeka algoritmalarından son zamanlarda en çok yayın çıkaran ilk beş algoritma sırasıyla Particle Swarm Optimization(PSO) [40],Artificial Bee Colony(ABC) [41], Ant ColonyOptimization(ACO) [42], Genetic Algorithm(GA) [43] ve Harmony Search Algorithm(HS) [44] dir. Bu çalışmada diğer algoritmalara ek olarak daha az yayın çıkaranlar arasında yer alan Teaching Learning Based Optimization(TLBO) [45], Biogeography Based Optimization(BBO) [46] algoritmaları da kullanılacaktır.



Şekil 14. Bu çalışmada kullanılan algoritmaların yayın sayıları [39]

Parçacık sürü optimizasyonu gıda kaynakları için yiyecek arayan sürü kuşların davranışlarından esinlenmiştir, PSO'da arama ajanları yani parçacıkların her biri üç boyutlu vektör kümeleridir ve parçacığın anlık pozisyonu, önceki en iyi pozisyonu ve hızından oluşur. Ayrıca parçacık sürüsü içindeki her üye arama işlemi sırasında ulaşılabildiği komşusu hakkında bilgiye sahiptir.

Algoritma : Parçacık Sürü Optimizasyonu(Particle Swarm Optimization)

```
1 Başlangıç hız limitlerini hesapla;  
2 Başlangıç pozisyonunu belirle;  
3 Başlangıç hızını belirle;  
4 while Durdurma kriteri tamamlanmadığında do  
5   foreach parçacık do  
6     hızı hesapla;  
7     hızı sınırla;  
8     pozisyonu hesapla;  
9     if pozisyon uygun bölgede then  
10      pozisyonu değerlendir;  
11   end  
12 end  
13 Yeni hız sınırlarını hesapla;  
14 end
```

Algoritma 2. Parçacık Sürü Optimizasyonu

Arılar, yiyecek aramak veya çiftleşmek için toplu davranış sergileyen böceklerin en bilinen örnekleri arasındadır. Yapay arı kolonisi algoritmasında, arama ajanları bir arama uzayında optimal yiyecek arayan yapay bal arılarını temsil eder. Bu yiyecek kaynaklarından her biri, belirli bir optimizasyon problemi için olası çözümleri temsil eder, yiyeceğin miktarı ise kaliteyi temsil eder. Arı kolonisinin üyeleri işçi arılar, gözcü arılar ve kaşif arılar

olmak üzere üç gruba ayrılır. Bu arı grupları, arıların yiyecek ararken kullandıkları mekanizmalara göre farklı görevlere sahiptir. Örneğin işçi arılar bilinen gıda kaynaklarının çevresini keşfetme ve kovana getirme görevini üstlenirler. Kaşif arılar bilinmeyen yeni besin kaynakları için tüm araziye keşfetme görevini üstlenirler. Gözcü arılar kovana gözetirler, işçi arıların kovanda ilettikleri bilgiye göre yiyecek arayışına çıkarlar.

Algoritma : Yapay Arı Kolonisi(Artificial Bee Colony)

```
1 Başlangıç yiyecek kaynaklarını rasgele belirle;  
2 İşçi arıları bu kaynaklara rasgele gönder;  
3 while Sonlandırma kriteri oluşmadıkça do  
4   /*İşçi arıların fazı*/;  
5   for her bir işçi arı do  
6     Komşu bölgelerde yiyecek kaynağı bul;  
7     Yeni yiyecek kaynağının fitnessını hesapla;  
8     En iyi seçimi uygula;  
9   end  
10  Her bir yiyecek kaynağı için olasılıkları hesapla;  
11  /*Gözcü arıların fazı*/;  
12  for her bir gözcü arı do  
13    Yukarıda hesaplanan yiyecek kaynağı olasılığına göre, gözcü arıları kaynaklara  
14    gönder;  
15    Komşu bölgelerde yiyecek kaynağı bul; Yeni yiyecek kaynağının fitnessını hesapla;  
16    En iyi seçimi uygula;  
17  end  
18  /*Kaşif arıların fazı*/;  
19  if herhangi bir işçi arı kaşif arı olursa then  
20    Kaşif arıyı rasgele üretilen bir yiyecek kaynağına gönder;  
21  end  
22  Buraya elde edilen en iyi çözümü sakla;  
23 end  
23 En iyi çözümü çıkar;
```

Algoritma 3. Yapay Arı Kolonisi Algoritması

Doğada karıncalar rasgele hareket ederler ve uygun bir kaynak bulunduğu anda arkalarında bir feromon izi bırakarak kolonilerine dönerler. Böylece karıncalar bıraktıkları feromonları veya diğer karıncaların izlediği yolu takip ederek daha önce bulunan besin kaynaklarına yönelebilirler. Doğal olarak bir karınca bir yoldan ne kadar çok gidip gelirse, feromonun dağılması içinde o kadar çok zaman gerekir. Bu nedenle daha kısa yollarda daha fazla feromon yoğunluğu vardır. Bunun anlamı şudur, eğer bir karınca koloniden besin kaynağına kısa bir yol bulursa, diğer karıncalarında bu yolu takip etme olasılığı yüksektir. Böylece kolonideki karıncalardan çoğunluğunun takip ettiği bir yol, feromon yoğunluğunu artırıp tümünün takip etmesine yol açacağından optimal yol bulunmuş olacaktır.

Algoritma : Karınca Kolonisi Optimizasyonu(Ant Colony Optimization)

- 1 Başlangıç karınca kolonisini rasgele oluştur;
- 2 Başlangıç feromon izlerini ve parametrelerini belirle;
- 3 Başlangıç kolonisinin fitness değerlerini hesapla;
- 4 Koloninin en iyi çözümünü bul;
- 5 **while** *Sonlandırma kriteri oluşmadıkça do*
- 6 | **for** *her bir karınca do*
- 7 | | Çözümü bul;
- 8 | | Bölgesel feromon izlerini güncelle;
- 9 | **end**
- 10 | Feromonu güncelle;
- 11 | En iyi karıncayı belirle;
- 12 **end**
- 13 En iyi çözümü çıkar;

Algoritma 4. Karınca Kolonisi Optimizasyonu Algoritması

Genetik Algoritma, adından da anlaşılacağı üzere doğadaki birey oluşumunda genetik yapının işlevinden esinlenerek modellenmiştir. En iyi sonucu üreten kromozomun yaşaması prensibinden yola çıkarak en iyi sonuca ulaşma metodudur. Genetik algoritmada bireyler sayı dizilerinden oluşan vektörler, bireyler topluluğunda popülasyon adı verilen matrislerdir. Bireylerdeki yani vektörlerdeki her bir bileşene gen denilir. Bireylerin problem için çözüm olup olmayacağına fitness fonksiyonu karar verir, en iyi fitness değerlerine sahip bireyler çoğalmaları için seçilir. Böylece bu bireyler çaprazlama neticesinde çocuk bireyler oluşur, bunlar yeni bireylerdir. Yeni gelişip büyümeleri yani mutasyona uğramaları neticesinde popülasyona dahil edilirler. Yeni çocukların oluşması için bu işlemler yeniden tekrarlanır.

Algoritma : Genetik Algoritma(Genetic Algorithm)

- 1 Başlangıç popülasyonunu rasgele belirle;
- 2 Her bir kişinin fitnessını hesapla;
- 3 En iyi bireyi belirle;
- 4 **while** *Sonlandırma kriteri oluşmadıkça do*
- 5 | Eşleşecek bireylerin seçimini yap;
- 6 | Yeni bireylerin oluşması için çaprazlama işlemini uygula;
- 7 | Yeni bireyleri mutasyona uğrat;
- 8 | Yeni bireylerin fitnessını hesapla;
- 9 | Yeni bireyleri eski popülasyona gönder;
- 10 | Düşük fitnesslı bireyleri ele;
- 11 **end**

Algoritma 5. Genetik Algoritma

Armoni Arama Algoritması, müzisyenlerin mükemmel armoniye bulmak amacıyla hafızalarında depolanan farklı müzik perdelerini birleştirerek bir armoni oluşturduğu söylenen, armoni doğaçlama sürecinin arkasındaki ilkelerden esinlenen metasezgisel bir yaklaşımdır. Algoritmada mükemmel uyumu bulma süreci, bir optimizasyon probleminde optimal çözümü bulmaya benzer.

Algoritma : Armoni Arama Algoritması(Harmony Search Algorithm)

```
1 Armoni hafızasını dikkate alma oranını tanımla(Harmony Memory Considering
  Rate(HMCR));
2 Ton ayarlama oranını tanımla(Pitch Adjusting Rate(PAR));
3 Rasgele armonilerle armoni belleği(Harmony Memory(HM)) üret;
4 while Maksimum iterasyona ulaşılmadıysa do
5   while Maksimum değışkene ulaşılmadıysa do
6     if (0, 1) aralığında seçilen rasgele bir sayı<HMCR then
7       Bu değışken için HM'den bir değer seç;
8       if (0, 1) aralığında seçilen rasgele bir sayı<PAR then
9         HM'den seçtiğın değere bir miktar ekleyerek ayarla;
10      end
11     else
12       Rasgele bir değer üret;
13     end
14   end
15   Yeni armoni çözümlü daha iyiyse al;
16 end
17 Güncel en iyi çözümlü bul;
```

Algoritma 6. Armoni Arama Algoritması

Öğretme Öğrenme Tabanlı Optimizasyonda, bir öğrenci grubundan en iyisi öğretmen olarak seçilir ve öğretmen diğer öğrencilerin oluşturduğu grubun ortalamasını yükseltmek için, bilgisini onlarla paylaşır. Bu aşamaya öğretmen aşaması veya fazı denir. Öğrenci fazında ise, rasgele bir öğrenci diğer öğrencilerle iletişime geçerek onların performansını artırmaya çalışır.

Algoritma : Öğrenme Öğretme Tabanlı Optimizasyon(Teaching Learning Based Optimization)

```
1 Başlangıç öğrencilerini belirle;
2 Öğrencilerin fitnesslarını hesapla;
3 while durdurma kriteri oluşmadıkça do
4   En iyi öğrenciyi öğretmen olarak seç;
5   Tüm öğrencilerin ortalamasını hesapla;
6   for her bir öğrenci do
7     /*Öğretmen Fazı*/;
8     Öğretmen çarpanını hesapla(1 yada 2 olmalı);
9     Öğrenciyi bu çarpana göre güncelle;
10    Yeni öğrencinin fitness değerini bul;
11    Eğer eski öğrenciden daha iyiyse yenisini al;
12    /*Öğrenci Fazı*/;
13    Rasgele diğerinden farklı bir öğrenci seç;
14    Yeni öğrenciyi eskileri ile kıyasla;
15    Eğer eski öğrenciden daha iyi ise eskisi ile değıştir;
16  end
17 end
```

Algoritma 7. Öğrenme Öğretme Tabanlı Optimizasyon Algoritması

Biocoğrafya canlıların coğrafi dağılımının incelenmesidir. Biocoğrafik modeller türlerin habitatlar arasında nasıl göç ettiklerini, görünümünü, adaptasyonlarını, evrimlerini ve yok oluşlarını açıklamaya çalışır. Habitatteki tür sayısı arttıkça daha kalabalık hale gelir, daha az tür habitata göç ederek başarılı bir şekilde hayatta kalabilir ve göç oranı azalır. Habitatta tür yoksa göç oranı sıfır olmalıdır. Tür sayısı arttıkça habitat kalabalık hale gelir, daha fazla tür diğer olası habitatları keşfetmek için habitatı terk edebilir ve göç hızı artar.

Algoritma : Biocoğrafya Tabanlı Optimizasyon(Biogeography Based Optimization)

- 1 Başlangıç popülasyonunu oluştur;
- 2 Bireylerin fitnesslarını bul;
- 3 **while** Durdurma kriteri oluşmadıkça **do**
- 4 | Çözümleri en iyi fitness değerlerine göre sırala;
- 5 | Dış ve iç göç oranlarının objektif fonksiyon değerlerine göre belirle;
- 6 | Çözümleri bu orana göre güncelle;
- 7 | Bireyleri mutasyona uğrat;
- 8 | Mutasyona uğrayan bireylerin fitnesslarını bul;
- 9 | Fitness değerlerine göre bireyleri sırala;
- 10 **end**
- 11 En iyi sonucu çıkar;

Algoritma 8. Biocoğrafya Tabanlı Optimizasyon Algoritması

ABC, ACO, BBO, GA, HS, PSO, TLBO algoritmaları ile parametreler eğitilerek en optimal maliyet değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3. Eğitimler sonucunda ortaya çıkan maliyetler

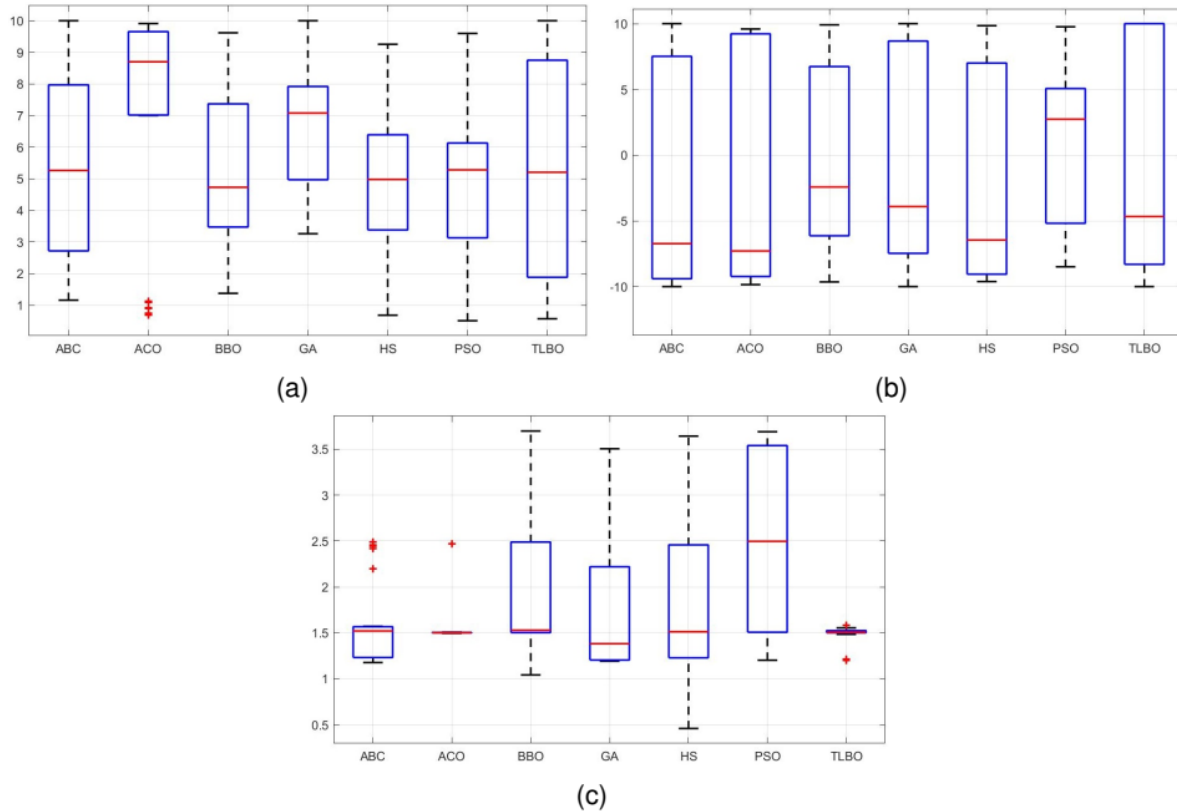
| Algoritma | Ortalama maliyet | En iyi maliyet | En kötü maliyet | Standart Sapma |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| ABC | 0.038413041 | 0.038384332 | 0.038452148 | 1.38E-05 |
| ACO | 0.038388627 | 0.038370768 | 0.038411458 | 7.45E-06 |
| BBO | 0.038416432 | 0.038391113 | 0.038452148 | 2.01E-05 |
| GA | 0.038413945 | 0.038391113 | 0.038452148 | 1.85E-05 |
| HS | 0.038416884 | 0.038370768 | 0.038445367 | 2.09E-05 |
| PSO | 0.038422083 | 0.038384332 | 0.038465712 | 2.31E-05 |
| TLBO | 0.038398573 | 0.03837755 | 0.038404677 | 6.51E-06 |

Tablodaki değerler, algoritmalar 30 eğitimden geçirildikten sonra elde edilmiştir. Aşağıdaki figürde her bir eğitimde algoritmalarda çıkan en iyi maliyet değerleri çizdirilmiştir. Tablo 3'ün ilk sütununda eğitimlerde kullanılan yedi algoritma ve iki, üç, dört ve beş sütunlarda onların eğitimleri sonucunda bu algoritmalara karşılık sırasıyla ortalama maliyet, en iyi maliyet, en kötü maliyet ve popülasyonun standart sapması verilmiştir. Tablodan ortalama maliyetin en iyi değeri ACO algoritmasında olduğu görülmektedir. Yine tablonun üçüncü sütunundan en kötü maliyetleri sıraladığımızda PSO, ABC, BBO, GA, HS, ACO, TLBO şeklinde bir sıralama görmekteyiz ki, en kötünün en iyisi olarak TLBO, ve en kötünün ikinci en iyisi olarak ACO çıkmaktadır. Özetle en iyi maliyet sıralaması ACO, HS, TLBO, ABC, PSO, GA, BBO olarak çıkarken, ortalama en iyi maliyet sıralaması ACO, TLBO, ABC, GA, BBO, HS, PSO çıkmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada ACO ve TLBO sonuçlarını ön planda değerlendirmek isabet olacaktır. Tüm bu eğitimlerden sonra algoritmaların bulunduğu parametre değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4. Eğitimler sonucunda elde edilen en iyi parametre değerleri

| Algoritma | ρ | c | σ |
|-----------|------------|-------------|------------|
| ABC | 1.15977333 | -9.84715543 | 1.4948825 |
| ACO | 0.6852938 | -5.20059159 | 1.49711835 |
| BBO | 3.27284251 | -4.45830569 | 1.20512633 |
| GA | 8.5542024 | 9.77491109 | 1.5023567 |
| HS | 0.78781235 | -5.94257386 | 1.49646862 |
| PSO | 5.1788286 | -7.16793581 | 2.49949652 |
| TLBO | 0.87238302 | -6.60224216 | 1.48399116 |

Tüm algoritmaların eğitimlerdeki performansını istatistiki olarak ilk eğitimden sonuncuya kadar geçen skalada veren kutu grafikleri aşağıda sunulmuştur. Kutu grafikleri hakkında detaylı bilgi için [47] makalesi okunabilir.

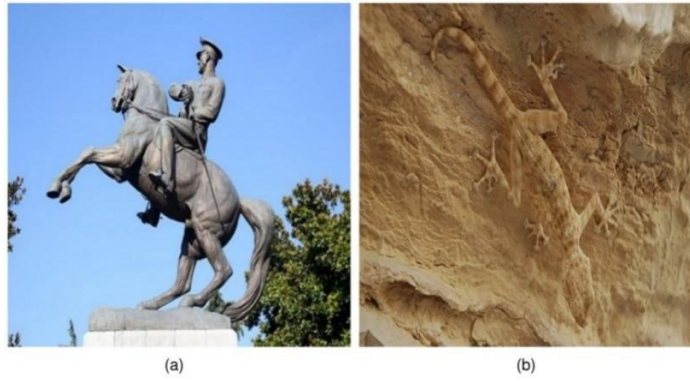


Şekil 15. Sırasıyla ρ , c , ve σ parametrelerinin eğitimlerdeki değişiminin kutu grafiği

Yukarıda Şekil 15'de kutu grafiklerinden ilki olan kenar parametresine bakıldığında en geniş veri dağılımının TLBO ve ABC algoritmalarında, en dar veri dağılımlarından birisinin ACO algoritmasında olduğu söylenebilir. Ayrıca BBO, HS, PSO algoritmalarının medyanlarının birbirine yakın olması, veri dağılım genişliğinin yakın aralıklarda seyretmesi, daha öncede bahsettiğimiz gibi, ABC, ACO ve TLBO algoritmalarının bu algoritmalarından daha iyi neticelere ulaşmasına neden olmuş olabilir. Anlaşılan o ki bu problem için BBO, HS ve PSO parametre bulma performansında aynı seyirde gitmiştir. İkinci seçenekte eğri evrimi parametresinin

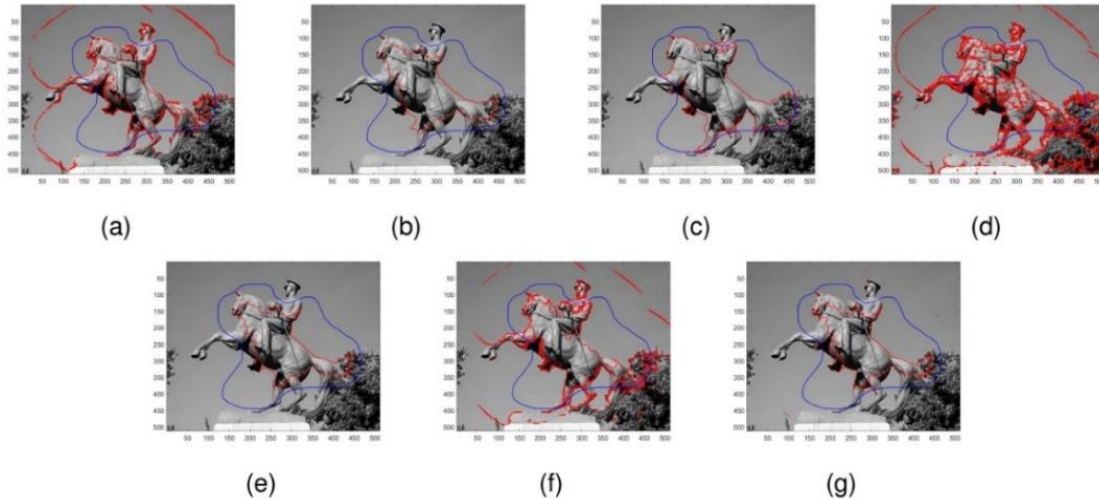
diagramına dikkat edilirse PSO hariç tüm algoritmaların medyan değerleri negatife doğru yoğun dağılım göstermektedir, buda daha önceki bölümde incelenen deneylerde, evrim hızının bu aralıkta olmasının daha iyi neticeler vermesi tezini kanıtlamaktadır. Ayrıca dağılımlar hemen hemen bütün bir aralığa, yani incelenmesi istenilen aralığın tamamına kadar veri taraması yapılmış olması çoğunlukla ABC, ACO, HS ve TLBO arasında çok bir fark olmadığını gösterir. Üçüncü diyagram olan düzleştirme parametresinin dağılımına bakıldığında, algoritmalar arasında ACO ve TLBO'nun birbirine çok yakın dağılım gösterdiği, bunun haricinde BBO, GA ve HS'nin de yine birbirine yakın dağılım gösterdikleri görülmüş, fakat ABC ve PSO'nun tamamen diğerlerinden farklı bir dağılıma yöneldiği görülmektedir. Bu ise varyansın kutu grafiğinde, algoritmaların bu parametredeki performansları açısından üç gruba ayrıldığını göstermektedir.

Testlerde yapılan incelemelerde iki sınıf resimler üzerinde durulmuştur. Bunlar kamufle ve kamufle olmayan resimlerdir. Kamufle resimlerde, resim içerisindeki nesnelere pek belirgin değildir, ışık geçişleri daha azdır, kamufle olmayan resimlerde ise, resim içerisindeki nesnelere daha belirgin olup, ışık geçişleri daha fazladır. Aşağıdaki Şekil'de bunlara örnek iki resim görülmektedir.

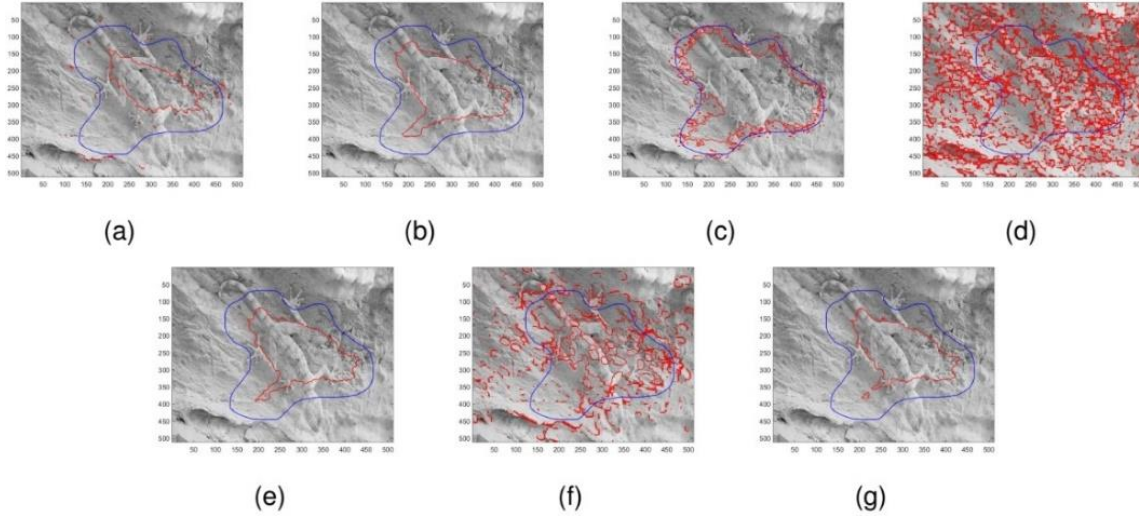


Şekil 16. (a) Kamufle olmayan görüntü (b) Kamufle görüntü

Aşağıdaki Şekil 17. ve Şekil 18'de algoritmaların görüntü içerisindeki nesnelere belirgin olan bir resimdeki eğri evrimi sonuçları ve görüntü içerisindeki nesnelere belirgin olmayan bir resimdeki eğri evrimi sonuçları yer almaktadır.



Şekil 17. Sırasıyla ABC, ACO, BBO, GA, HS, PSO, TLBO algoritmalarının nesnelere belirgin bir görüntüdeki performansları. Mavi: Başlangıç eğrisi, Kırmızı: Sonuç

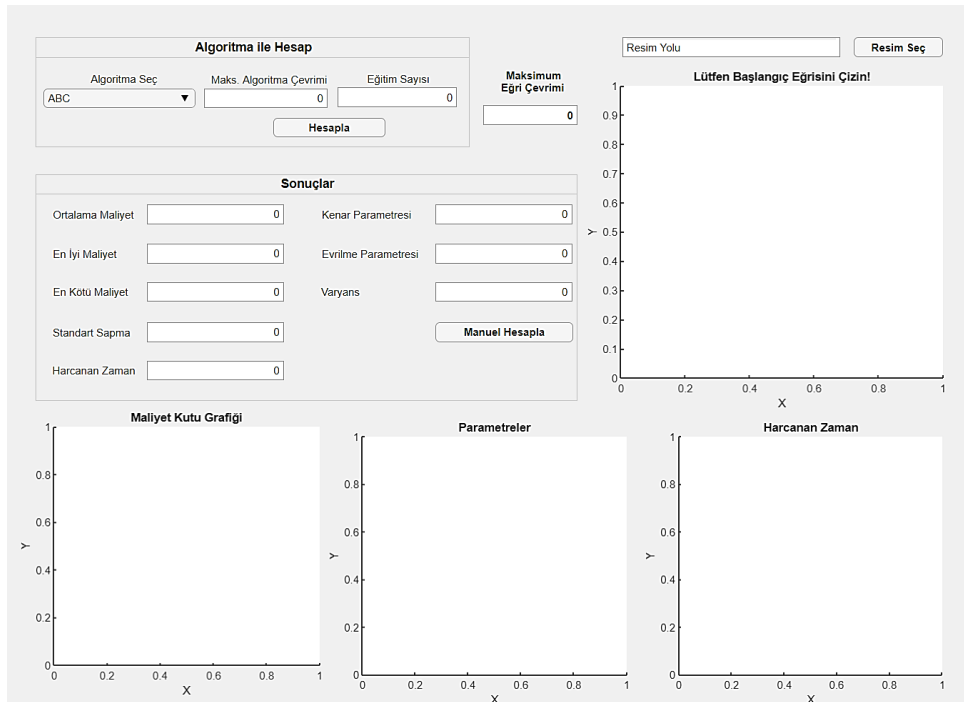


Şekil 18. Sırasıyla ABC, ACO, BBO, GA, HS, PSO, TLBO algoritmalarının nesnelere belirgin olmayan bir görüntüdeki performansları. Mavi: Başlangıç eğrisi, Kırmızı: Sonuç

V. BİR KULLANICI ARAYÜZÜ TASARIMI

Burada yapılan çalışmalar detaylı analizler ile oluşturulduğundan bu incelemeleri herhangi bir kullanıcıya yapabilmek için bir kullanıcı arayüzü uygulaması yapıldı. Bu uygulama kişilerin görebilmesi ve paylaşabilmesi için online platformlarda paylaşılacaktır.

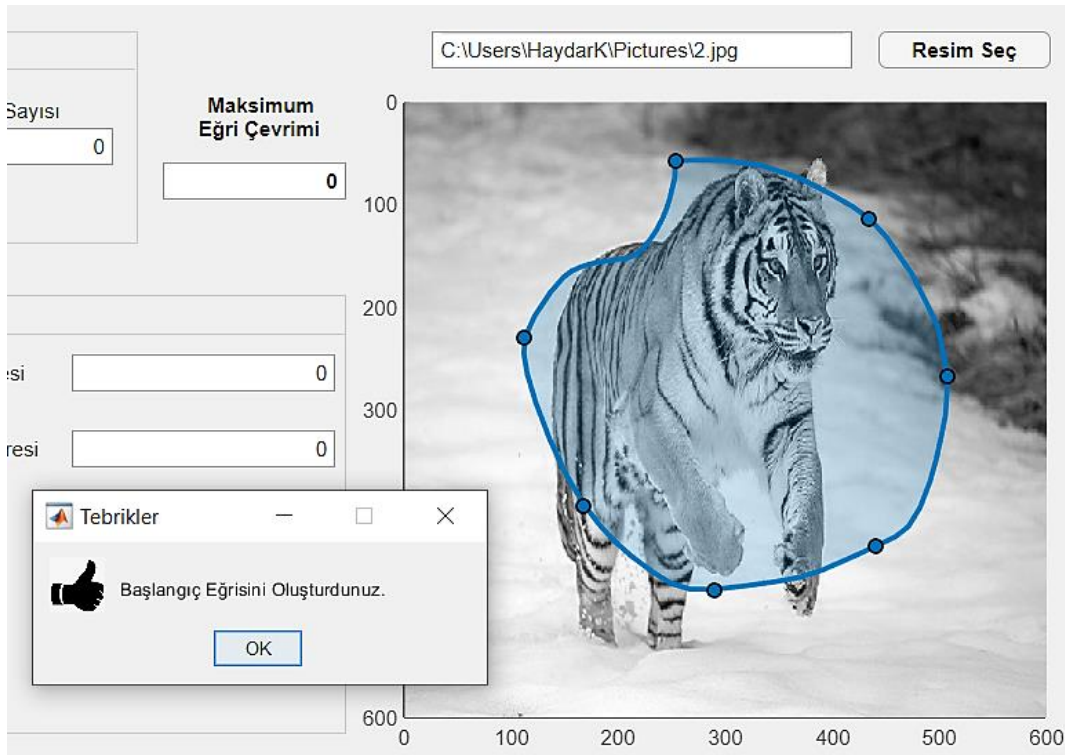
Uygulamanın aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi bir ana pano içerisinde değişik kullanıcı girdileri ile hesaplamaların yapılacağı alt panolar yerleştirilmiştir.



Şekil 19. Uygulama Anapano

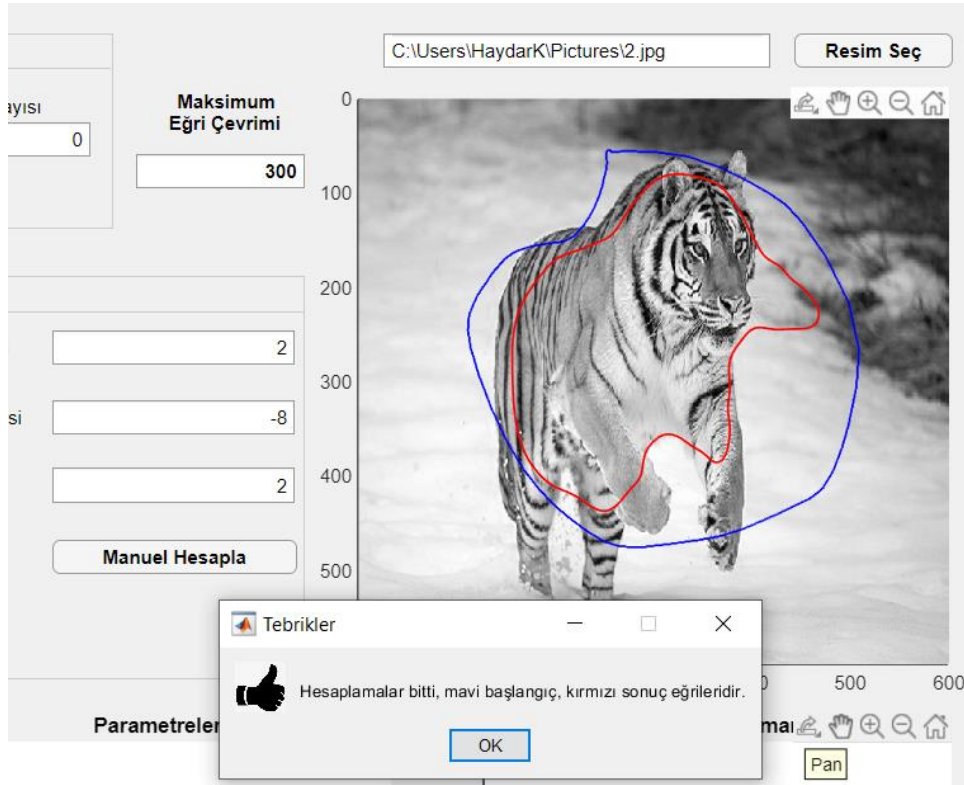
Kullanıcı uygulamayı çalıştırdığında ilk olarak gelen boş ana panoda, işleyeceği görüntüyü sağ üst köşedeki 'Resim Seç' butonu ile bilgisayarında bulunan herhangi bir yerdeki görüntüyü seçebilecektir. Resim Seç butonunun yanında ayrıca kullanıcı bilgisine sunulan 'Resim Yolu' alanında resmin bilgisayar içerisindeki alt klasörler bilgisi yer almaktadır.

Kullanıcı görüntüyü seçtikten sonra evrilmek istenen başlangıç eğrisini oluşturacaktır. Başlangıç eğrisi kullanıcının resmi yerleştiği yerde fare imleci ile serbest olarak çizeceği bir kapalı eğri olacaktır. Tüm bunların ilüstrasyonu aşağıdaki şekilde görülmektedir. Bu şekilde dikkat çeken bir diğer hususta 'Manuel Eğri Çevrimi' alanıdır, bu alana kullanıcı başlangıç eğrisinin diferensiyel evriminin kaç çevrimde oluşturulması gerektiği bilgisini girecektir. Bu alan hem manuel hesaplarda hem de yapay zeka algoritmaları ile yapılan hesaplarda doldurulacaktır.



Şekil 20. Resim yükleme ve başlangıç eğrisi oluşturma

Başlangıç eğrisi oluşturduktan sonra, iki türlü hesaplama yapılabilecektir. Bunlardan ilki manuel olarak hesap yapmadır, burada parametreler kullanıcı tarafından girilip manuel hesapla butonuna tıklandığında aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi resmin bulunduğu bölgede, hesaplamaların sonucu mavi başlangıç eğrisi, kırmızı sonuç eğrisi gösterilecektir.



Şekil 21. Manuel olarak hesap yapma

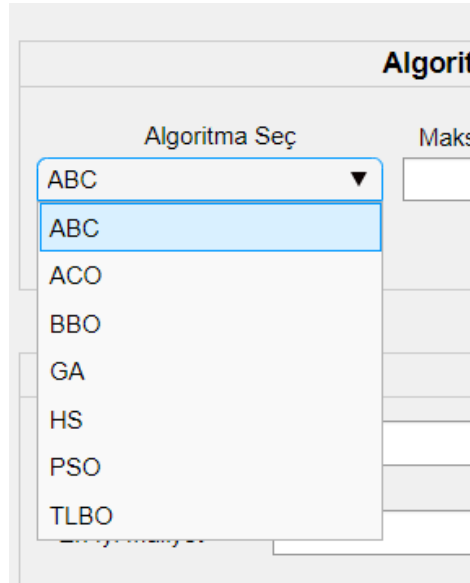
Uygulama kullanıcısı manuel hesapla değilse, yapay zeka algoritmaları ile parametreleri bulmak isterse, aşağıdaki şekilde görülen 'Algoritma ile Hesap' panosunu ve 'Maksimum Eğri Çevrimi' alanını dolduracaktır.

Algoritma ile Hesap

| | | | |
|----------------|-------------------------|---------------|-----------------------|
| Algoritma Seç | Maks. Algoritma Çevrimi | Eğitim Sayısı | Maksimum Eğri Çevrimi |
| ABC ▼ | 0 | 0 | 0 |
| Hesapla | | | |

Şekil 22. Algoritma ile hesaplama bölümü

Algoritma ile hesapla panosundan 'Algoritma Seç' menüsünden hesapları hangi algoritma ile yapmak istediğini belirterek 'Hesapla' butonuna basması yeterli olacaktır.



Algoritma Seç

ABC

ACO

BBO

GA

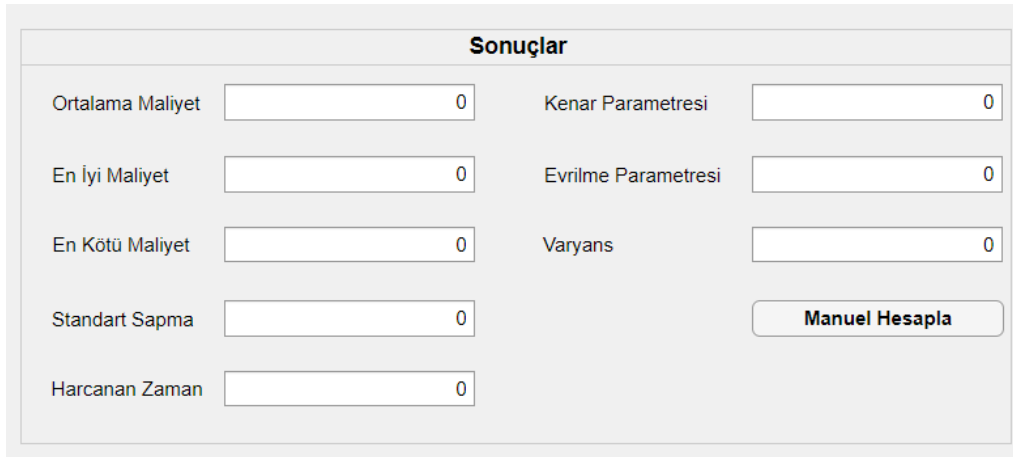
HS

PSO

TLBO

Şekil 23. Algoritma seçme bölümü

Hesaplamaya başladıktan sonra aşağıdaki 'Sonuçlar' panosu yapay zeka algoritmasının bulduğu sonuçlar ile otomatik doldurulacaktır.

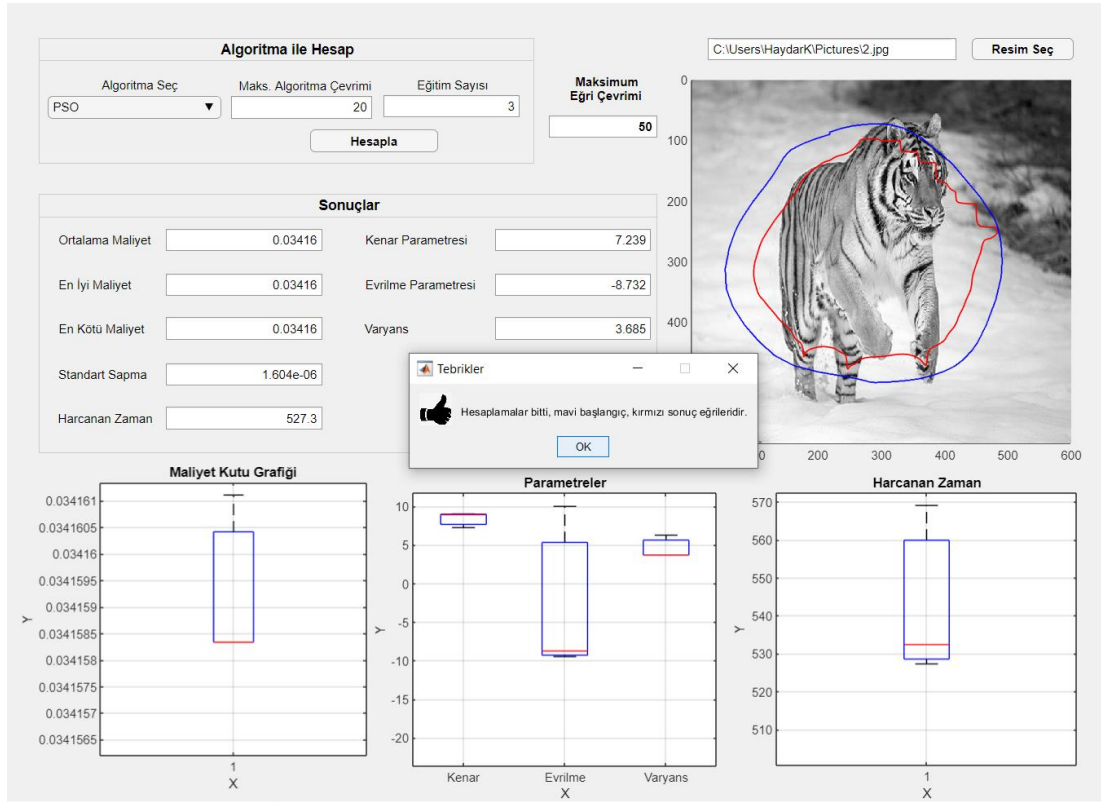


Sonuçlar

| | | | |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|
| Ortalama Maliyet | <input type="text" value="0"/> | Kenar Parametresi | <input type="text" value="0"/> |
| En İyi Maliyet | <input type="text" value="0"/> | Evrilme Parametresi | <input type="text" value="0"/> |
| En Kötü Maliyet | <input type="text" value="0"/> | Varyans | <input type="text" value="0"/> |
| Standart Sapma | <input type="text" value="0"/> | <input type="button" value="Manuel Hesapla"/> | |
| Harcanan Zaman | <input type="text" value="0"/> | | |

Şekil 24. Sonuçlar panosu

Yapay zeka algoritması ile yapılan hesaplamaların neticesinde uygulama bir uyarı ile kullanıcıya hesapların bittiğini bildirecektir. Bu bildirim aynı zamanda manuel hesaplar bittiğinde de yapılır. Hesapların neticesinde Ana panonun en altında bulunan grafikler bölümünde Maliyet, Parametreler ve Harcanan zamanın tüm çevrim yada iterasyonlar bittiğinde istatistiksel sonuçları sunulacaktır. Ayrıca görüntünün son neticeleride aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi resim bölümünde yer alacaktır.



Şekil 25. Uygulama yapay zeka algoritması sonuçları

VI. SONUÇ

Sayısal bir görüntü iki boyutlu bir ayrık fonksiyon olup uzamsal koordinatlarda sayısallaştırılabilir. Sayısallaştırılan görüntü üzerinde, görüntü işleme teknikleri kullanılarak görüntü üzerinde bölütleme yapılabilir. Bölütleme işleme görüntü üzerinde objeleri tanıma işlemi olarak da görülebilir. Bu çalışmanın giriş kısmında bu tekniklerin en yaygın kullanılanlarından bahsedilmiştir. Kısmi türevli denklemler yardımıyla yapılan bölütleme tekniklerinden biri olan aktif konturlar yardımıyla obje belirleme ise matematiksel detayları ile işlenmiştir.

Matematik modelin analitik yapısı incelendikten sonra, görüldü ki analitik olarak bir kapalı eğri evrimi gerçekleştirilerek objeleri tanıma yapılmaktadır. Bu model sayısallaştırılarak numerik analizi yapılmıştır. Numerik incelemeler sonunda, modele kullanıcı tarafından tanımlanan üç adet parametre bulunmaktadır. Her bir görüntüde gürültü yoğunluğu, objelerdeki ışık geçişleri gibi özelliklere göre bu parametreler kullanıcı tarafından tanımlanmak zorundadır. Bu nedenle bu parametrelerin yapay zeka algoritmaları ile optimizasyonu yapılarak, bu parametrelerin resme göre optimumlarının neler olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmanın son bölümünde bununla ilgili bir kullanıcı arayüzü tasarlanarak sunulmuştur.

Sonuç olarak burada bir matematik modelle açıklanan segmentasyon modeli tartışılmış, detayları ile incelenmiştir. Bu model Riemann ölçümleri ile kurulduğu için, bu çalışmanın bir bölümünde bu modelden bahsedilirken 'Riemann anlamında eğri evrimi' olarak bahsedilmiştir. Bu çalışmanın ilerisinde bir çalışma olarak bu modelin Finsler ölçümlerine göre detaylı incelemesi yapılarak geliştirilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Pal, N. R. & Pal, S. K. (1993). A review on image segmentation techniques. *Pattern recognition*, 26, 1277–1294.
- [2] Jaglan, P., Dass, R., & Duhan, M. (2019). A comparative analysis of various image segmentation techniques. *Proceedings of 2nd International Conference on Communication, Computing and Networking*, Springer, 359–374.
- [3] Javadpour, A., & Mohammadi, A. (2016). Improving brain magnetic resonance image (mri) segmentation via a novel algorithm based on genetic and regional growth. *Journal of biomedical physics & engineering*, 6, 95.
- [4] Ziou, D., & Tabbone, S. (1998). Edge detection techniques-an overview. *Pattern Recognition and Image Analysis C/C of Raspoznvaniye Obrazov I Analiz Izobrazhenii*, 8, 537–559.
- [5] Al-Amri, S. S., & Kalyankar, N. V. (2010). Image segmentation by using threshold techniques. *arXiv:1005.4020*.
- [6] Senthilkumaran, N., & Rajesh, R. (2008). Edge detection techniques for image segmentation-a survey. *Proceedings of the International Conference on Managing Next Generation Software Applications (MNGSA-08)*, 749–760.
- [7] Norouzi, A., Rahim, M. S. M., Altameem, A., Saba, T., Rad, A. E., Rehman, A., & Uddin, M. (2014). Medical image segmentation methods, algorithms, and applications. *IETE Technical Review*, 31, 199–213
- [8] Chebbout, S., & Merouani, H. F. (2012). Comparative study of clustering-based colour image segmentation techniques. *2012 Eighth International Conference on Signal Image Technology and Internet Based Systems*, IEEE, 839–844.
- [9] Amza, C. (2012). A review on neural network-based image segmentation techniques. *De Montfort University, Mechanical and Manufacturing Engg., The Gateway Leicester, LE1 9BH, United Kingdom*, 1–23.
- [10] Bebis, G., & Georgiopoulos, M. (1994). Feed-forward neural networks. *IEEE Potentials*, 13, 27–31.
- [11] Montana, D. J., & Davis, L. (1989). Training feedforward neural networks using genetic algorithms. *IJCAI*, 89, 762–767.
- [12] Erb, R. J. (1993). Introduction to backpropagation neural network computation. *Pharmaceutical research*, 10, 165–170.
- [13] Fahlman, C. L. (1990). The cascade-correlation learning architecture. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2.
- [14] Lin, W. C., Tsao, E. C. K., & Chen, C. T. (1992). Constraint satisfaction neural networks for image segmentation. *Pattern Recognition*, 25, 679–693.
- [15] Ranganath, H., Kuntimad, G., & Johnson, J. (1995). Pulse coupled neural networks for image processing. *Proceedings IEEE Southeastcon '95. Visualize the Future*, 37–43.
- [16] Selverston, A. I., & Moulins, M. (1985). Oscillatory neural networks. *Annual review of physiology*, 47, 29–48.
- [17] Sulehria, H. K., & Zhang, Y. (2007). Hopfield neural networks: A survey. *Proceedings of the 6th Conference on 6th WSEAS Int. Conf. on Artificial Intelligence, Knowledge Engineering and Data Bases*, Citeseer, 6, 125–130.
- [18] Dekker, A. H. (1994). Kohonen neural networks for optimal colour quantization. *Network: Computation in Neural Systems*, 5, 351–367.
- [19] Alirezaie, J., Jernigan, M., & Nahmias, C. (1997). Neural network-based segmentation of magnetic resonance images of the brain. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 44, 194–198.
- [20] Azmi, R., & Norozi, N. (2011). A new markov random field segmentation method for breast lesion segmentation in mr images. *Journal of medical signals and sensors*, 1, 156.
- [21] Barker, S. A., & Rayner, P. J. (2000). Unsupervised image segmentation using markov random field models. *Pattern Recognition*, 33, 587–602.
- [22] Yang, F., & Jiang, T. (2003). Pixon-based image segmentation with markov random fields. *IEEE Transactions on Image Processing*, 12, 1552–1559.
- [23] Kass, M., Witkin, A., & Terzopoulos, D. (1988). Snakes: Active contour models. *International Journal of Computer Vision*, 1, 321–331.

- [24] Li, C., Huang, R., Ding, Z., Gatenby, J. C., Metaxas, D. N., & J. C., Gore. (2011). A level set method for image segmentation in the presence of intensity inhomogeneities with application to mri. *IEEE transactions on image processing*, 20, 2007–2016.
- [25] Jiang, X., Zhang, R., & Nie, S. (2009). Image segmentation based on pdes model: A survey. *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, IEEE, 1–4.
- [26] Xu, C., Yezzi, A., & Prince, J. L. (2000). On the relationship between parametric and geometric active contours. *Conference Record of the Thirty-Fourth Asilomar Conference on Signals, Systems and Computers (Cat. No. 00CH37154)*, IEEE, 1, 483–489.
- [27] Caselles, V., Catté, F., Coll, T., & Dibos, F. (1993). A geometric model for active contours in image processing. *Numerische mathematik*, 66, 1–31.
- [28] Caselles, V., Kimmel, R., & Sapiro, G. (1997). Geodesic active contours. *International journal of computer vision*, 22, 61–79.
- [29] Bolsinov, A. V., Kozlov, V. V. E., & Fomenko, A. T. (1995). The Maupertuis principle and geodesic flows on the sphere arising from integrable cases in the dynamics of a rigid body. *Russian Mathematical Surveys*, 50, 473.
- [30] Javaloyes, M. A. (2012). Conformally standard stationary spacetimes and fermat metrics. *Recent Trends in Lorentzian Geometry*, Springer, 207–230.
- [31] Perlick, V. (1990). On fermat's principle in general relativity. i. the general case. *Classical and Quantum Gravity*, 7, 1319.
- [32] Torromé, R. G., Piccione P., & Vitória, H. (2012). On fermat's principle for causal curves in time oriented finler spacetimes. *Journal of mathematical physics*, 53, 123.
- [33] Zhao, D., & Luo, M. (2017). General conformable fractional derivative and its physical interpretation. *Calcolo*, 54, 903–917.
- [34] Petrova, S. S., & Solov'ev, A. D. (1997). The origin of the method of steepest descent. *Historia Mathematica*, 24, 361–375.
- [35] Chen, Y. G., Giga, Y., Goto, S. (1991). Uniqueness and existence of viscosity solutions of generalized mean curvature flow equations. *Journal of differential geometry*, 33, 749–786.
- [36] Malladi, R., Sethian, J. A., & Vemuri, B. C. (1995). Shape modeling with front propagation: A level set approach. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 17, 158–175.
- [37] Perona, P., & Malik, J. (1990). Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion. *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 12, 629–639.
- [38] Osher, S., & Sethian, J. A. (1988). Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on hamilton-jacobi formulations. *Journal of computational physics*, 79, 12–49.
- [39] Hussain, K., Salleh, M. N. M., Cheng, S., & Shi, Y. (2019). Metaheuristic research: A comprehensive survey. *Artificial Intelligence Review*, 52, 2191–2233.
- [40] Kennedy, J., & Eberhart, R. (1995). Particle swarm optimization. *Proceedings of ICNN'95-International Conference on Neural Networks*, IEEE, 4, 1942–1948.
- [41] Karaboga, D. (2005). An idea based on honey bee swarm for numerical optimization. Technical report-tr06, Erciyes university, engineering faculty, computer engineering department, 200, 1-10
- [42] Dorigo, M., Birattari, M., & Stutzle, T. (2006). Ant colony optimization. *IEEE computational intelligence magazine*, 1, 28–39.
- [43] Holland, J. H. (1992). Genetic algorithms. *Scientific American*, 267, 66–73.
- [44] Geem, Z. W., Kim, J. H., & Loganathan, G. V. (2001). A new heuristic optimization algorithm: Harmony search. *Simulation*, 76, 60–68.
- [45] Rao, R. V., Savsani, V. J., & Vakharia, D. (2011). Teaching-learning-based optimization: A novel method for constrained mechanical design optimization problems. *Computer-Aided Design*, 43, 303–315.
- [46] Simon, D. (2008). Biogeography-based optimization. *IEEE transactions on evolutionary computation*, 12, 702–713.
- [47] Potter, K., Hagen, H., Kerren, A., & Dannenmann, P. (2006). Methods for presenting statistical information: The box plot. *Visualization of large and unstructured data sets*, 4, 97–106.

Araştırma Makalesi –Research Article

Ticari Araç Koltuk Üretiminde Yerleşim ve Süreç İyileştirilmesi

Layout and Process Improvement in Commercial Vehicle Seats Manufacturing

Hasan Tolga Alaf^{1*}, Tijen Över Özçelik²

Geliş / Received: 18/06/2021

Revize / Revised: 29/09/2021

Kabul / Accepted: 01/10/2021

ÖZ

Bu çalışmada otomotiv koltuk üreticisi firmasının 2015 yılından başlayarak 2020 yılına kadar kapasite artış talebini karşılamak amacıyla çeşitli kısıtlar çerçevesinde ürettiği aksiyonlar incelenmiştir. Ele alınan konunun çözümüne yönelik uygulamalı bir proje çalışmasıdır. Çalışma kapsamında tam sırasında üretim, ürün kompleksitesi, fabrika yerleşimi, montaj hatları, hat dengeleme ve ergonomi gibi temel kavramların literatür karşılıkları incelenmiş ve öznel uygulama projesi konusu ile ilişkilendirilmiştir. Müşteri beklentisi analiz edilerek probleme çözüm üretecek şekilde çalışma aşamaları adım adım ortaya konmuştur. Yapılan araştırmada kapasite ve ürün çeşitliliğindeki artışa cevap verecek operasyonel yapının matematiksel modelleme zorluğu sektöre özel kısıtlar çerçevesinde ortaya konmuştur. Bu zorluk sebebiyle deneyime ve sezgiye dayalı sektöre özel çözümlerin önemi vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Otomotiv, Yerleşim Planı, Proses, Montaj Hattı, Esnek İmalat*

ABSTRACT

In this study, the actions of the automotive seat manufacturer company within the framework of various constraints in order to meet the demand for capacity increase from 2015 to 2020 were examined. It is an applied project work aimed at solving the problem. Literature equivalents of basic concepts, such as production, product complexity, factory layout, assembly lines, line balancing, and ergonomics were examined and related to the subjective application project topic. After analysing the customer expectation, the working steps are laid out step by step in a way to respond to it. In the research, the mathematical modelling difficulty of the operational structure that will respond to the increase in capacity and product variety has been revealed within the framework of sector-specific constraints. Because of this difficulty, the importance of industry-specific solutions based on experience and intuition has been emphasized.

Keywords- *Automotive, Layout, Process, Assembly Line, Flexible Manufacturing*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: hasanalaf@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4218-8542>)

Endüstri Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi Esentepe Kampüsü, Sakarya, Türkiye

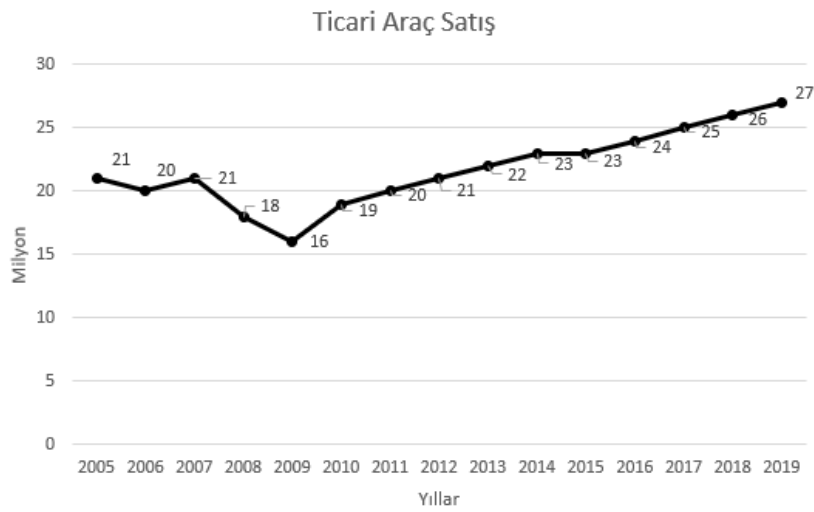
²İletişim: tover@sakarya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9614-8119>)

Endüstri Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi Esentepe Kampüsü, Sakarya, Türkiye

I. GİRİŞ

Uluslararası Motorlu Araç Üreticileri Organizasyonu (OICA) verilerine göre araç satışları son on yılda ciddi bir artış göstererek yüz milyon sınırına yaklaşmıştır [1]. Bu artışlara paralel olarak Tablo 1’de gösterildiği gibi ticari araç satışlarında da yükselme gözlenmektedir.

Global eğilime paralel şekilde, Otomobil Sanayi Derneği (OSD) verilerine göre 2019 yılında Türkiye’de 982.642’si binek otomobili olmak üzere 1.461.244 araç üretildi. Otomotiv toplam ihracatımız 31,2 milyon dolara ulaştı. Bu finansal değer otomotivin Türkiye ekonomisindeki önemini gözler önüne sermektedir. Yine OSD verilerine göre otomotiv, toplam ihracatımızın %15’ini oluşturmaktadır ve son on beş yıldır en büyük ihracat sektörümüzdür. Üretilen araçların %85 ihraç edilmektedir. GSYH’mizin %3’ü bu sektörden kaynaklanmaktadır. Türkiye özellikle hafif ticari araç üretiminde Avrupa’nın en büyüğü haline gelmiştir ve dünyanın en büyük 14ncü otomotiv üreticisi konumundadır [2].



Şekil 1. Yıllara göre dünyada ticari araç satışı adedi [1]

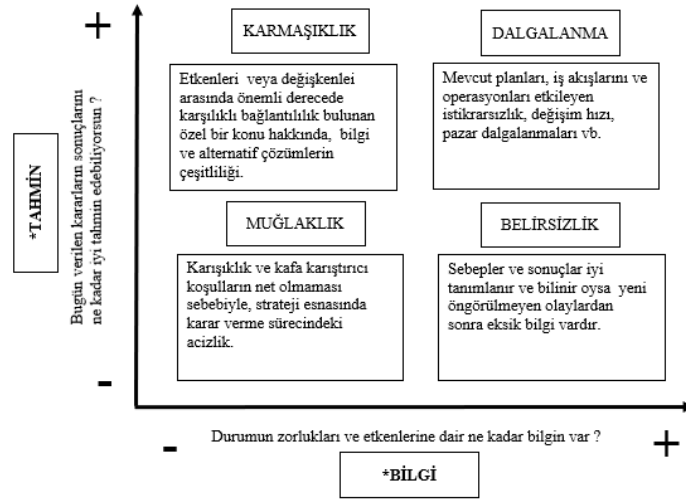
Bu çalışma koltuk tedarikçisi firma ana sanayi müşterisinin 2015 – 2020 dönemindeki kapasite ve ürün çeşidindeki artış talebini operasyonel kısıtlar çerçevesinde çözmektedir. Çözüm incelenirken konu hem dünyada hem de pazarda değişkenlik, belirsizlik, karmaşıklık ve muğlaklık (VUCA) kavramı bağlamında ele alınmıştır.

II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Otomotiv endüstrisinde gittikçe artan talebe yönelik olarak tedarik zincirinde kapasite planlaması ve sipariş çeşitliliği yönetimi matematiksel modellemesi zor bir problem haline gelmiştir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak otomotiv endüstrisindeki çevik üretim stratejileri, sıralama ve planlama konusunda yeni zorlukları beraberinde getirmiştir. Problemin zorluk derecesi, ürün çeşitliliği, zaman baskısı, talep artışı, tesis yerleşimi, kalite kriterleri ve maliyet gibi etkenlerle yükselmektedir [3]. Bu gerçeği Mc Kinsey & Company otomotive yönelik olarak yapmış olduğu 2020 ve sonrasına işaret eden çalışmasında teyit etmekte, raporunda bulgularından ilkinin ürün çeşitliliği ve maliyet baskısı olarak vermektedir [4].

Anılan etkenler, içinde bulunduğumuz dalgalanma, belirsizlik, karmaşıklık ve muğlaklık (VUCA) çağı bağlamında değerlendirilmelidir. Pandemiler, bölgesel savaşlar, terör, ekonomik buhranlar, hızla gelişen teknoloji, siyasi gerilimler gibi olaylar hemen hemen hayatın her yönünü etkilemektedir. Diğer yandan sektöre özel pazar ve müşteri tarafında da aynı belirsizlikler bulunmaktadır. Bu durum, hem kişisel hem de organizasyonel bazda çok yönlü düşünme, çeviklik, inovasyon, adaptasyon, esneklik ve iletişim becerilerinin gelişmesini zorunlu kılmaktadır. VUCA kavramının çerçevesi Şekil 2’de verilmiştir [5].

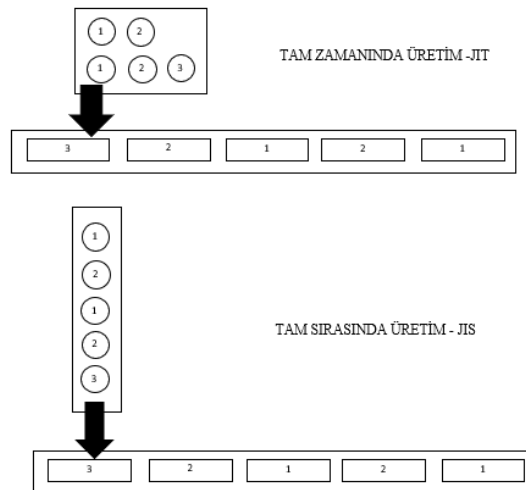
Kapasite ve ürün çeşitliliği artış talebi değerlendirilirken bilinmesi gereken temel kavramlar sırasıyla tam sırasında üretim (JIS), ürün kompleksitesi, fabrika yerleşimi, montaj hatları, hat dengeleme ve son olarak da hat ergonomisidir.



Şekil 2. VUCA kavramsal çerçevesi [5]

A. Tam Zamanında Üretim (JIS)

JIS üretim felsefesi, JIT üretim felsefesinin bir türeği olarak ele alınabilir. Otomotiv özelinde değişkenliği olan müşteri siparişlerine göre (EDI: Electronic Data Interchange) otomotiv ana sanayi fabrika üretimiyle, tedarikçi fabrika üretimleri arasında eşgüdümü sağlamayı amaçlar. Bu amaçla ara nakliye sürecini optimize eden tedarikçi parkları kavramı ortaya konulmuştur. Aynı yerleşke içerisinde tüm tedarikçilerin ana sanayiyle birlikte çalışması sağlanmış olur. JIT üretim felsefesinde tanımlanan israf noktaları hatalı parça üretimi, üretim fazlası, stok fazlası, gereksiz ve uygun olmayan işler, gereksiz hareketler, gereksiz nakliye ve bakım işleri, ölü zamanlar, müşteri beklentilerini karşılamayan ürün ve hizmetlerdir [6]. JIS üretim felsefesinde özellikle nakliye ve stok alanında kayıplar en aza indirilir ve odak olarak alınır. JIT ve JIS proseslerin görsel ifadesi Şekil 3'te verilmiştir [7].



Şekil 3. JIT ve JIS üretim süreci [7]

B. Ürün Kompleksitesi

Üretim yapan tesislerde ürün çeşitliliği giderek zorlayıcı bir etken olmaktadır. Bunun ana sebeplerinden bir tanesi de müşteri talebinin değişkenliği ve öznelidir. Diğer yandan ürün ömrü de pazarın beklentisiyle uyum içerisinde giderek kısalmakta ve yeni ürünlerin piyasaya sürülmesi gerekmektedir. Otomotiv sektörü bu ürün çeşitliliğinden lojistik özelinde çok etkilenmektedir. Sonuç olarak artan ürün kompleksitesi, daha karmaşık lojistik süreçlerini beraberinde getirmektedir. Öte yandan ürün esaslı kompleksiteyi yönetmek için belirlenmiş kapsayıcı

bir performans göstergesi henüz tanıtılmış değildir. Ürün esaslı kompleksitenin temel etkenleri Tablo 1’de verilmiştir [8].

Tablo 1. Kompleksitenin temel etkenleri [8]

| Etken | Etken Tanımı | Etken Açıklaması |
|-------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Araç Modeli Sayısı | Artan her araç modeli beraberinde artan parça sayısını getirir. |
| 2 | Parça Referans Sayısı | Varyant parçalar ülke özgü üretimler, opsiyonel ekipmanlar gibi sebeplerden gerekebilir; her varyant parça artan alan ihtiyacı doğurur dolayısıyla sıralamalı tedarik zinciri gerektirir. |
| 3 | Platform Sayısı | Platform stratejisi, modeller içindeki parça ortaklığını artırır. |
| 4 | Ortak Olmayan Parçaların Ortak Parçalara Oranı | Yüksek ortak parça oranı, tesisteki toplam parça sayısını azaltır. |
| 5 | Üretim Artışı Sayısı | Tedarik süreçleri ayarlanmak zorundadır ve yeni parçalar mevcut yapıya entegre edilmelidir. |
| 6 | Ölen Araç Modeli Sayısı | Tedarik süreçleri ayarlanmak zorundadır. |
| 7 | Ara Model Sayısı | İlave ürün çeşitliliği ve değiştirilen parçalar entegre edilmelidir. |
| 8 | Üretimin Hacmi | Yüksek üretim hacmi, yüksek tedarik hacmi demektir. |

C. Fabrika Yerleşimi

Tesis yerleşim problemi 1950’lerden bu yana üzerinde çalışılan bir konudur. Tesis yerleşim problemine yaklaşımda temel problemler, detay ve temsiliyet seviyesine karar verme, nesnel fonksiyon bileşenleri (malzeme elleçleme maliyeti, tekrar yerleşim maliyetleri, dolaşımdaki envanter, akış zamanları) ve malzeme akış karakteristikleridir (deterministik, stokastik, statik ya da dinamik). Statik malzeme akışında ürün çeşidi ve hacmi planlanan zaman dilimi içerisinde sabitken, dinamik malzeme akışında hem ürün çeşidi hem de hacmi değişkenlik göstermektedir. Deterministik malzeme akışında her ikisi de öncesinde tam anlamıyla bilinmektedir. Stokastik malzeme akışında ise öncesinde bu bilgilere sahip değilizdir. Konvansiyonel yerleşim tasarımları ürün, süreç, hücresel ve sabit ürün yerleşimleridir.

Geleneksel yerleşim planları günümüz üretim gerekliliklerini karşılamamaktadır. Örneğin esneklik ve yenidendüzenlenebilirlik. Üreticiler beraberinde getirdiği maliyet ve kayıplardan ötürü yerleşim planı değişimlerine sıcak bakmamaktadırlar. Geleneksel yerleşim planları benzer ürünlerin uzun zaman boyunca üretileceği şekilde tasarlanmışlardır. Proses yerleşim planları, uzun zaman, büyük süreç içi envanter ve verimsiz malzeme elleçleme gerektiren karmaşık ve dinamik üretim planları için uygun değildir. Benzer şekilde hücre yerleşim planlarında benzer gereklilikleri olan ürün aileleri için tasarlanmışlardır. Bu da talep dalgalanmaları ve yeni ürün tanıtımlarında verimsizlik getirmektedir. Literatürde ürün çeşitliliğinin ve talebin dalgalandığı dinamik üretim şartları için yapılmış pek az çalışma vardır ve yeni nesil yerleşim planlamalarına ihtiyacı ortaya koymaktadır [9].

D. Montaj Hatları

Seri üretim yapan tesislerdeki üretim hatları akış hatları olarak tanımlanmaktadır. Bu hatlar ürün özelliklerine göre tasarlanırlar ve gerekli işlemlerin ardıllık ilkesine göre istasyonlarda yapılmasıyla faaliyet gösterirler. Sürekli olarak aynı ya da benzer ürünler hattan çıkar. Seri üretimin dört ana ilkesine göre tasarlanırlar ve işletirler. İş akışı ilkesi, ikame parça ilkesi en az uzaklık ilkesi, iş yükü dağılımı -hat dengeleme ilkesi. İki tip üretim hattı sınıflandırılması yapılabilir. Transfer hatları ve montaj hatları. Otomotivde ağırlıklı olarak montaj hatları kullanılır [10].

Tablo 2’de verilen geleneksel iki hat tipinin de modern pazar ihtiyaçlarına cevap verecek şekilde karmaşık hatlara evrilmesi gerekliliği bulunmaktadır. Bu tür karmaşık hatlar Endüstri 4.0 şartlarını yerine getiren dijital

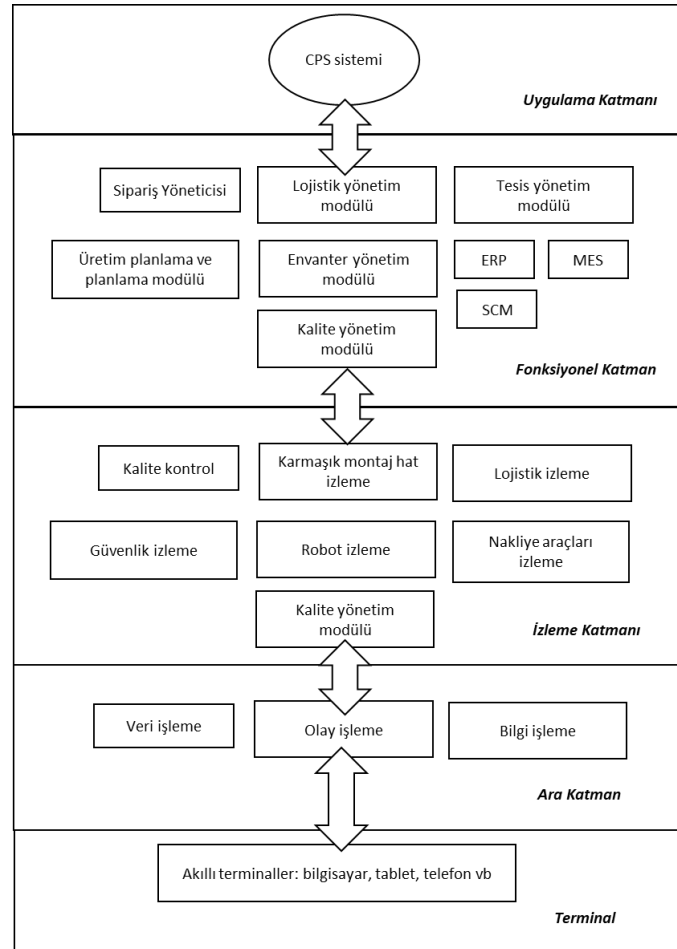
dönüşüm uygulamalarıdır. Siber fiziksel sistemler (CPS) tarafından kontrol edilen bu karmaşık hatların şematik gösterimi Şekil 4’te verilmiştir [11].

Tablo 2. Kesikli seri üretim akış hatlarının açıklama sınıflandırılması [10]

| Akış Hattı Tanımı | | Üretim Sayısı | Ürün Değişimi | Birimlerin Akışı |
|-------------------|----------|---------------|----------------|--------------------|
| Grup | Alt Grup | | | |
| Transfer Hattı | Tek Ürün | 1 | Yok | Düzenli |
| | Çok Ürün | >1 | Parti değişimi | Yığınlarda düzenli |
| Montaj Hattı | Tek Ürün | 1 | Yok | Düzensiz(*) |
| | Çok Ürün | >1 | Parti değişimi | Düzensiz(*) |
| Karışık ürün | | >1 | Sürekli (**) | Düzensiz(*) |

(*) Değişken istasyon sürelerinden dolayı bu durum montaj hatlarının belirgin özelliğidir.

(**) Herhangi bir zamanda, hat üzerinde, birkaç ürün tipinin bir karışımı bulunur.



Şekil 4. CPS Yapısı [11]

Geleneksel hatlarda da yeni nesil montaj hatlarında da hat dengeleme dikkat edilmesi gereken önemli bir kavramdır. Montaj hattı dengelemesinde dikkate alınacak kriterler malzeme akışının düzenli olmasıdır. İşçi ve

makine kapasitesinin en üst seviyede kullanılması, kayıp sürelerin en aza indirilmesi, kayıp sürelerin istasyonlar arasında dengeli dağılımı, maliyet azaltılmasıdır. Hat dengelemenin amaçları her zaman birbiriyle örtüşmediğinden en uygun çözümün bulunması gerekir. Dengeleme işleminde maliyet etkisi olan iki etkenden ilki işgücü, ikincisi alan maliyeti ve yatırım gereksiniminden ötürü hat uzunluğudur [10].

E. Hat Ergonomisi

Gelişen teknoloji insan gücüne olan ihtiyacı ortadan kaldırmamıştır. Yoğun iş gücü gerektiren işlemlerde ergonomik olmayan çalışma ortamı ve çalışma duruşları iskelet kas sistemlerinde arızalara yol açmaktadır, ayrıca beraberinde iş verimliliği de düşmektedir. Saha çalışmaları insanı en çok etkileyen faktörlerin ağır kaldırma, tekrarlayan hareket, yanlış duruşlar, yüksek tempoda çalışma olduğunu ortaya koymuştur. Ergonomik çalışmalar aşağıda verilen noktaları dikkate alır:

- Ekipman ve makina tasarımlarında kullanıcı faktörünün dikkate alınması
- Çalışma ortam ve yöntem belirlenmesinde insan faktörünün dikkate alınması
- Çalışana yetenek ve potansiyelini ortaya çıkaracak imkânların verilmesi
- Çalışanın yaptığı işte anlam bulması ve motivasyonu

Bu şartlar altında salt bedensel zorlanma değil psikolojik zorlanma da bertaraf edilmiş olur. Doğru yapılmış bir ergonomi çalışması, iş sürelerinde iyileşmeye, strese bağlı kazalarda, devamsızlıkta, işgücü kayıplarında, kullanılan ekipmanın bozulması ve bakım gerekliliğinde azalmalara yol açar. Dolayısıyla da verimlilik, karlılık ve kalite olarak işletmeye katma değer sağlar [12].

III. YÖNTEM

Müşteri fabrikasında iki model ticari araç üretmektedir. Bu iki model için koltuklar, 6 farklı üretim hattında ve offline adı verilen hücre tipi yapılar da yürütülmektedir. İki projenin ön sıra koltukları aynı hatlarda üretilmektedir.

- Ön Sıra Tekli Koltuk Hattı
- Ön Sıra Çiftli Koltuk Hattı
- Arka Sıra Flamingo Koltuk Hattı (2 hat)
- Arka Sıra M2 Koltuk Hattı
- Çoklu Koltuk Hattı. Bu hatta her iki proje için arka sıralarında kullanılan üçlü, dörtlü büyük koltuklar üretilmektedir.

Montaj hatları sıralı istasyon şeklinde yapılandırılmıştır ve parça beslemeleri hat arkasında bulunan süper marketlerden yapılmaktadır. Koltuk montajında kullanılan ana bileşenler, metal karkas, sünger, kılıf, plastik, kolçak, başlık, katlanır masa (FOT), emniyet parçaları, bağlantı elemanları, elektrik aksamı, bel destekleri, sensörlerdir. Bileşenler yurt içi ve yurt dışındaki tedarikçilerden toplanmaktadır. Montaj hatlarında 1. Proje için yayın zamanlaması 120 dk, 2. Proje için için yayın zamanlaması 140 dk'dır. Yayın zamanlaması araç montajında boya öncesi istasyona giriş zamanını ifade eder. Bu süreler içerisinde ilgili koltukların ürün ağacında bulunan bileşenlerinin toplanması, hat üzerinde bir araya getirilmesi, son kontrollerin yapılması, kaliteden onaylı bir şekilde doğru olarak sıralanarak araç fabrikasında koltuk taşıyan vagonlara yerleştirilmiş olması gerekmektedir. Koltukların uygun sırayla tam zamanında araç montaj hattına girmesi beklenir. Koltuk fabrikası genel olarak istisnai durumlar dışında bitmiş ürün stoku yapamamaktadır. Koltuk bileşenleri açısından yurtdışından gelen için en fazla bir haftalık stok bulunmaktadır, yerli tedarik parçaları için en fazla iki günlük stok bulunmaktadır. Avantajlarına karşın koltuk fabrikasında yüksek adetli ürün oranı müşteri talebine istinaden toplam üretimde %5'ten az yer tutmaktadır. Ürün çeşitliliği yüksek, o ürüne ait üretim adedi düşüktür.

İki projeye ait 26 farklı koltuk yerleşim kombinasyonu bulunmaktadır. Ürünün kompleksitesini şu parametreler belirlemektedir: kılıf tipi, kılıf rengi, ısıtıcı, HVAC modülü, soldan-sağdan direksiyon, emniyet kemer sensörü, kolçak, orta sehpa, bel desteği, hava yastığı, karkas güçlendirme, yaslanma derecesi. Müşterinin kapasite artış talebi Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Müşteri kapasite artış talebinin yıllara göre dağılımı

| | Kurulu Kapasite | 2015 | 2017 | 2018 | 2019 |
|------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Kapasite Çalışması | Kapasite Çalışması | Kapasite Çalışması | Kapasite Çalışması |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 |
| 1. Proje | 165K | 130K | 180K | 180K | 187K |
| 2.Proje | 132K | 110K | 132K | 140K | 150K |
| Diğer Pazarlar | 9K | 6K | 9K | 9K | 9K |
| Toplam Araç /Yıl | 297K | 240K | 312K | 320K | 337K |

Talep iletildiğinde koltuk fabrikasında operasyonel durum şöyledir:

- 288 Çalışan
- 760 farklı tipte koltuk
- 1215 satın alma parçası
- 1.Proje ikili vardiya, 2. Proje tek vardiya düzeninde çalışmaktadır
- 5452 m² kapalı, 5988 m² açık alan kullanılmaktadır.

JIS prensibinden dolayı montaj hatlarının tedarikçi parkı içerisinde bulunma zorunluluğu vardır. Tedarikçi parkında ilave alan talebi müşteri tarafından kendi kısıtları sebebiyle olumlu karşılanmamıştır. Bütün bu bilgiler ışığında müşteri 2015 yılından 2019 yılına kadar kendi araç üretim kapasitesini %40 artırmayı planlamaktadır. Koltuk fabrikası sıralama yapması sebebiyle tedarikçi parkı dışında montaj yapamamaktadır. Tedarikçi parkı içinde ilave alan tahsis edilememektedir. Bu kısıtlar çerçevesinde üretimde herhangi bir kesintiye yol açmadan müşteri talebiyle paralel olarak koltuk üretim kapasitesini artırması gerekmektedir.

IV. BULGULAR

Müşteri talebine yönelik koltuk fabrikası, aksiyon planını ilgili kapasite artış talebine spesifik aşamalar halinde çözümlenmiştir.

A. Kapasite Çalışması 1

1. Proje iki vardiya düzeninden üçlü vardiya düzenine geçmiştir. Alınan bir dizi hat iyileştirme aksiyonlarıyla vardiyalık 1. Projeye ait arka sıra flamingo koltuk üretim kapasitesi 250'den 277'ye çıkarılmış, günlük koltuk kapasitesi 877 olmuştur. Eklenen vardiya sebebiyle 72 operatör alınmıştır.

Günlük talep arttığı için günlük envanter miktarı da artmıştır. Artış sebebiyle 1000 m² alan ihtiyacı doğmuştur. Bu ihtiyacı karşılamak için yanal büyüme imkanı olmadığından, çözüm üretilerek fabrika içerisinde mezanin adı verilen ara kat yapılmıştır. Mezanin üzeri kılıf, sünger ve plastik stok alanı olarak kullanılmıştır. Mezanin yapılması ardından zemin katta bulunan montaj hattı operasyonlarındaki verimi artırmak ve ara taşıma işleminden kurtulmak için yer çekimi kuvvetinden yararlanarak yukarıdan aşağıya ray üzerinde hat beslemesi uygulaması devreye alınmıştır. Havadan yapılan sıralama işlemi sebebiyle kurulu proses değiştiğinden tekrar hat dengelemesi yapılmıştır.

Deri koltuk miktarı gelen yeni taleple arttığından fönleme operasyonu ihtiyacı da artmıştır. Artan bu ihtiyaç ergonomiyi olumsuz etkileyecektir. Bu sebeple ergonomiyi iyileştirmek için ilgili istasyona asansör mekanizması kurulmuş, çalışanın koltuğa göre pozisyon alması yerine koltuğun dikey hareketi sağlanmıştır.

Üretim hızının artması sebebiyle, ön sıra tekli ve ön sıra çiftli koltuk montaj hatlarının ortasına robot uygulaması yapılmış, vardiyada 2, toplamda 6 operatör kazanılmıştır.

B. Kapasite Çalışması 2

1. Proje arka sıra flamingo koltuk kapasitesi 832'den 943'e yükselmiştir. Bu talebi karşılamak için mevcut ve atıl istasyonları olan 2. Projeye ait arka sıra M2 montaj hattı revize edilerek flamingo koltuk montaj hattı haline getirilmiştir. 2. Projenin arka sıra M2 koltuk ihtiyacını karşılamaya yönelik olarak esnek imalata imkan tanıyan daha küçük 12 istasyonlu Endüstri 4.0'a uygun modüler bir hat kurulumu tamamlanmıştır.

Operasyonel verimsizliklerin bertaraf edilmesi için ön sıra tekli koltuk sırt giydirme prosesi mezanin katına taşınarak, montaj hattına havadan besleme yapılmıştır.

C. Kapasite Çalışması 3

Bu aşamada kapasite artışı ağırlıklı olarak ön sıra koltukları ilgilendirmektedir. Bu amaçla ön sıra tekli koltuk montaj hattında istasyon sayısı 19'dan 22'ye yükseltilmiştir ve günlük kapasite 1356'dan 1482'ye çıkmıştır. Ön sıra çiftli koltuk montaj hattı istasyon sayısı 19'dan 21'e yükseltilmiştir ve günlük kapasite 904'ten 988'e çıkmıştır. Ön sıra tekli koltuk offline montaj ünitesi sayısı 6'dan 7'ye yükseltilmiştir.

V. SONUÇLAR

Literatür taramasının da teyit ettiği üzere otomotiv sektöründe değişken talep ve esnek üretim problemi, kısıtlar da dikkate alındığında matematiksel modellemesi henüz tamamlanmamış bir konudur. Bu tür bir modellemenin kompleks yapısı, uygulamada firmaları ister istemez tecrübe ve sezgiye dayalı, sektöre özgü çözümler üretmeye yöneltmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte özellikle yapay zeka uygulamaları bu zor problemde her geçen gün sektöre daha fazla katkı sağlayacak ve optimizasyon fırsatlarının daha etkin değerlendirilmesini sağlayacaktır.

Proje kapsamında firma, talep edilen kapasiteye ulaşmak ve kısıtları aşmak için yerleşim planı optimizasyonu, hat dengeleme, 5S, proses iyileştirme faaliyetleri gibi yatırım maliyetleri görece düşük uygulamaya yönelik çözüm teknikleri uygulamıştır. Bu tür uygulamaların işçilik maliyetlerinin görece düşük olduğu, yüksek yatırım imkânının olmadığı durumlarda yalın üretim teknikleri kullanılarak verimlilik, israf, iş sağlığı ve güvenliği, esneklik gibi konularda önemli iyileşmeler sağladığı literatürde bulunmaktadır ve bu çalışmanın sonuçlarıyla uyumludur [13].

İyileştirme faaliyetlerinin yanı sıra, robot kullanımı, modüler montaj hatları gibi Endüstri 4.0. gerekliliklerini de yerine getirerek heterojen bir aksiyon planı izlenmiştir.

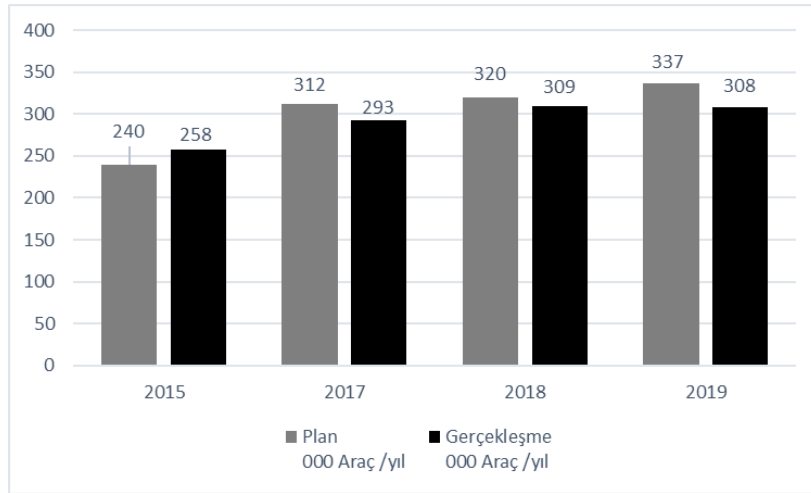
Bu aksiyon planı, üretim endüstrisindeki geleneksel üretim hatlarının yerini alan çevik montaj hatları eğilimiyle uyum içerisindedir. Mevcut otomotiv pazarının eğilimi daha fazla çeşitli ürünün, daha az hacimle birden fazla lokasyonda üretilmesini gerektirmektedir. Klasik montaj bantları her zaman ihtiyaca cevap vermemektedir zira çevrim süresi dengeleme problemi güçleşmektedir. Buna karşılık çevik montaj sistemleri, bahsedilen problemlere alternatif çözümler önermektedir [14].

Geriye dönük olarak aksiyon planının fabrika operasyonları üzerindeki etkisi temel performans göstergeleri üzerinden Tablo 4'te verilmiştir.

Benzer şekilde planlanan ve gerçekleşen üretim adetleri Şekil 5'te verilmiştir. Küresel otomotiv pazarıyla uyumlu olarak üretim adetleri artış eğilimindedir. 2016 yılında kapasite artışı planlanmamıştır. Sonuç olarak firma proje uygulamasıyla müşteri beklentisini karşılayarak kapasite artışlarını desteklemiştir.

Tablo 4. 2015-2019 Performans göstergeleri üzerinden karşılaştırma tablosu

| | | 2015 | 2019 | % Değişim |
|---------------------------------------|-------------|------|------|-----------|
| İnsan Kaynağı | Toplam Kişi | 288 | 476 | 65% |
| Ürün Çeşitliliği | Koltuk Tipi | 760 | 1240 | 63% |
| Satınalma Parça Sayısı | - | 1215 | 3086 | 154% |
| Çalışma Düzeni Vardiyası | V362 | 2 | 3 | - |
| | V363 | 1 | 2 | - |
| Yerleşim Alanı (m²) | Açık | 5988 | 5988 | 0% |
| | Kapalı | 5452 | 8552 | 57% |



Şekil 5. 2015-2019 yılları arasında araç üretim plan ve gerçekleşme grafiği

KAYNAKLAR

- [1] Uluslararası Motorlu Araç İmalatçıları Örgütü OICA. (2021). 2005-2019 Sales Statistics. <https://www.oica.net/category/sales-statistics/>. (Erişim Tarihi: 22/2/2021).
- [2] Otomotiv Sanayi Derneği OSD. (2021). Aralık 2019 Otomotiv Sonuçları. <http://www.osd.org.tr/haberler/araklik-2019-otomotiv-sonuclari-aciklandi/>. (Erişim Tarihi: 22/2/2021).
- [3] Fritzsche, A. (2018). Implications of agile manufacturing in the automotive industry for order management in the factories – evidence from the practitioner’s perspective. *51st CIRP Conference on Manufacturing Systems*, Procedia CIRP 72 369-374.
- [4] McKinsey & Company. (2020). The road to 2020 and beyond : What’s driving the Global automotive industry? . Advanced Industries.
- [5] Döner, E. (2020). "Vuca" faktörlerinin ürün inovasyon performansına olan etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Adana.
- [6] Küçükçakıroğlu, M. (2000). *Toyota üretim sisteminin gerçekleri*. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Çanakkale.
- [7] Sarıkaya, K. (2019). JIT (Just-In-Time) Yaklaşımından JIS (Just-In-Sequence) Yaklaşımına Geçiş ve JIS’in Otomobil Endüstrisinde Modellenmesi. *Koc. Üni. Fen Bil. Der.*, 2(2), 74-82.
- [8] Feldhütter, V. Steck, C. Hawer, S. & Ten Hompel, M. (2017) Impacts of product-driven complexity on the succes of logistics in the automotive sector. *10th CIRP Conference on Intelligent Computation in Manufacturing Engineering-CIRP ICME’16*. Procedia CIRP 62, 129 – 134.
- [9] Efeoğlu, B. (2016). *Impact of demand uncertainty on facility layouts: distributed versus dynamic facility layouts*. Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [10] Baskak, M. (1998). *Çok modelli/ürünlü montaj hatlarının dengelenmesi için yeni bir model ve çözüm yöntemi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] Gong, L. Zou, B. & Kan, Z. (2019). Modelling and optimization for automotive mixed assembly line in industry 4.0. *Hindawi Journal of Control Science and Engineering*, Article ID 3105267.
- [12] Al, K. (2020). *Otobüs fabrikasında ergonomik koşul değerlendirmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Dias, P., Silva, F. J. G., Campilho, R. D. S. G., Ferreira, L. P., & Santos, T. (2019). Analysis and Improvement of an Assembly Line in the Automotive Industry. *29th International Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing (FAIM2019)*, June 24-28, 2019, Limerick, Ireland. Procedia Manufacturing 38, 1444–1452.
- [14] Burggräf, P., Dannapfel, M., Adlon, T., Kahmann, H., Schukat, E., & Keens, J. (2020). Capability- based assembly design : An approach for planning an agile assembly system in automotive industry. *53rd CIRP Conference on Manufacturing Systems Procedia CIRP 93*,1206-1211.

Araştırma Makalesi - Research Article

Farklı Özellikteki Tencerelerde Pişirilen Sebzelere Element Birikiminin Araştırılması

Investigation of Element Accumulation in Vegetables Cooked in Different Pots

Müjgan Elveren^{1*}, Etem Osmalı²

Geliş / Received: 18/06/2021

Revize / Revised: 27/09/2021

Kabul / Accepted: 11/10/2021

ÖZ

Bu çalışmada, mutfaklarda yemek pişirmede kullanılan tencerelerden pişirme esnasında gıdalara bulaşabilecek elementler ile canlılar için gerekli mineral elementlerin konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bunun için çelik, bakır, teflon, granit, alüminyum ve döküm tencerelerde pişirilmiş sebzeler patlıcan (*Solanum melongena* L.), taze fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.), pırasa (*Allium ampeloprasum* L.) ile çiğ sebzelerde element konsantrasyonları ICP-OES'te analiz edilmiştir. Pişirilmiş ve çiğ sebzelere ait element verileri istatistiksel olarak SPSS 22 İstatistik Paket Programı'nda değerlendirilmiştir. Çiğ ve farklı tencerelerde pişirilen sebzeler arasında güçlü yönde anlamlı farklılıkların olduğu görülmüştür. Bakır tencerelerde Cu, Alüminyum tencerelerde Al konsantrasyonunun genelde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Mg, Ca, K ve P gibi canlıların makro düzeyde ihtiyaç duyduğu mineral elementlerin konsantrasyonunun genelde çiğ sebzelerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak; pişirme araçlarının besinler üzerinde etkili olduğu ve mutfakta kullanılan ekipmanların insan sağlığı üzerinde oluşturabileceği etkiler dikkate alınarak gerekli önlemlerin alınması gerektiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Element, Sebze, ICP-OES, Tencere*

ABSTRACT

In this study, the concentration of elements that can be transmitted to food during cooking from pots used for cooking in kitchens and the necessary mineral elements for living beings was determined. For this purpose, vegetables cooked in steel, copper, teflon, granite, aluminum and cast pots eggplant (*Solanum melongena* L.), fresh beans (*Phaseolus vulgaris* L.), leek (*Allium ampeloprasum* L.) and elemental concentrations in raw vegetables were analyzed in ICP-OES. The elemental data of cooked and raw vegetables were statistically evaluated in the SPSS 22 Statistical Package Program. It has been dec that there are strong significant differences between raw and vegetables cooked in different pots. It has been found that Fr concentration of Cu in copper pots and Al in aluminum pots is generally high. It has been determined that the concentration of mineral elements needed by living beings at the macro level, such as Mg, Ca, K and P, is generally higher in raw vegetables. As a result, it was understood that cooking tools have an effect on nutrients and the necessary precautions should be taken taking into account the effects that the equipment used in the kitchen may have on human health.

Keywords- *Element, Vegetable, ICP-OES, Pot*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mujgan.elveren@erzincan.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6110-8088>)

Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu

²İletişim: eosma@erzincan.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5250-8194>)

Biyoloji Bölümü, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

I. GİRİŞ

Metaller ekosistemde iyonlar, gazlar, kayalar, kum ve topraklarda mineraller şeklinde bulunabilmektedir. Hem doğal hem de antropojenik etkiler sayesinde çevrede yayılabilme özelliğine sahiptirler. Yerkabuğunda, okyanuslarda ve atmosferde 92 tane element doğal olarak bulunmaktadır [1,2]. Bu elementlerin yaklaşık 16 (C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Cl ve Mo) tanesi canlılar için mutlak gerekli element olup canlıların hayati faaliyetlerini sürdürebilmelerinde oldukça önemlidir [3,4]. Ayrıca 6 elemente (Co, Al, Na, Si, Ni ve V) ise canlılar küçük konsantrasyonlarda ihtiyaç duymaktadır [5,6]. Bu minerallerin eksiklikleri akut ve kronik hastalığa yol açan bozukluklara, organ hasarı ve nihayetinde ölümlere neden olabilmektedir [7]. Metaller, öncelikle bitkilerin bünyesine girerek gıda zincirine dahil olmaktadır. Sonrasında bu metaller bitkilerle beslenen insan ve hayvanlara ulaşmaktadır [5, 8]. Canlılar, sağlıklı bir şekilde hayatlarını sürdürebilmeleri için gıdalarda bulunan mineral elementlere ihtiyaç duymaktadır. Bitkisel gıdaların bileşimlerinde karbonhidratlar, antioksidan bileşikler, vitaminler lifler, lipitler ve minerallerin olması bu gıdaları besin olarak tüketen canlılar için hayati önem taşımaktadır [9-11, 7, 12, 13]. Ancak bu maddelerin konsantrasyonları yiyeceklerin hazırlanış şekline göre değişiklik gösterebilmektedir [13]. Bu element ve mineraller genellikle taze meyve ile sebze daha fazla bulunmaktadır. İnsanoğlu geçmişten bugüne kadar gıdaları pişirerek tüketmektedir. Gıdalar 54°C’de pişirildiğinde minerallerin birçoğu kaybolabilmektedir. Bu elementlerin gıdalarda çok düşük miktarlarda bulunması insanları olumsuz yönde etkileyebilmektedir [14]. Bazı metaller düşük konsantrasyonlar da canlılarda toksik etkiye sebep olabilmektedir. Metallerin toksik etkisi, metalin miktarına, yapısına, etki süresine, türlere, bireylere, bulunduğu yere vb. faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir [6,15].

Nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme ile birlikte metaller farklı alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Son zamanlarda birçok eşyanın yapımında metallerden faydalanılmaktadır. Bu eşyaların kullanıldığı yerlerden biri de gıdaların hazırlandığı mutfaklardır. İnsanlar, geçmişten günümüze mutfakta farklı özelliklerde kaplardan yararlanmışlardır [16,17]. Çalışmalar gösteriyor ki bazı pişirme kapları zehirli kirleticiler arasında yer alabilmektedir [18]. Pişirme esnasında kullanılan malzemelerin besinlerle etkileşime girmemesi ve besinlerin lezzetini, yapısal özelliklerini bozmasını gerektirmektedir [17]. Besinlerin pişirilme sürecinde kullanılan kaplar aşınmaya uğrayarak gıdalara metal bulaştırabilmektedir. Yapılan çalışmalarda gümüş, alüminyum, bakır gibi elementler aşınmaya uğrayarak, insanların sağlığına zarar verebildiği görülmüştür [17,19]. Araştırmalara göre yemek pişirme kaplarının doğası, pişirme işlemi, saklama ve işleme, gıdalardaki eser metal seviyelerini artırabilmektedir [20].

Neogranit, biogranit gibi tanımlarla satılan ve mutfaklarda sıklıkla kullanılan granit tava ve tencerelerin hammaddesinin teflon ile aynı olduğu bilinmektedir. Bu kaplarda daha kalın bir zemin kaplamasıyla dayanıklılık artırılmakta ve böylelikle kaplar çizilmelere ve darbelere karşı daha sağlam hale getirilmektedir. Kaplama üzerine granit kayası dokusu/görüntüsü verilerek insanların zannettiği gibi doğal granit kullanılmamaktadır [21]. Alüminyum tencerelerin kullanımı geçmişe göre günümüzde azalmış olsa da kullanılmaya devam edilmektedir. Alüminyum dikkatli kullanılmadığında sağlık için zararlıdır. Özellikle piyasada üretilen kaplarda “alumina” kullanılmaktadır. Alüminyum zamanla çözünerek besinlere kontamine olabilmekte; uzun vadede unutkanlık, alzheimer vb. problemlere yol açabilmektedir. Bakır tencereler çok eskiden beri mutfaklarda kullanılmaktadır. Bakır hızlı ısınan ve soğuyan bir metal olduğu için yemekler çabuk ısınıp soğumaktadır. Bakır tencereler belirli periyotlar ile kalaylanmalı ve yiyecekler bakır tencerelerde çok fazla bekletilmemelidir. Bakır, yiyeceklere kontamine olabilmektedir [22]. Çelik tencereler krom, demir ve nikel gibi metallerin alaşımıyla yapılmaktadır. Bu metallerden krom, dayanıklılığı sağladığı gibi paslanmayı da engellemektedir, nikel ise parlak bir görünüm kazandırmaktadır. Çelik tencere ve tavaların tabanı kısmı ısıyı eşit olarak dağıtabilmesi için bakır veya alüminyum gibi metallerden yapılmaktadır. Döküm tencerelerde koruyucu tabaka bulunmamakta, ısı eşit bir şekilde yayılmaktadır. Demir eksikliği olan bireylerde, demir gıdalara geçtiği için döküm tencereler avantajlı olabilmektedir [22].

Teflon, politetrafloroetilen (PTFE) polimere verilen isimdir. Teflon sprey boya gibi malzemelerin üzerine kaplama için püskürtülmektedir. Kimyasal direnci, dielektrik özelliği ve sürtünme katsayısının düşüklüğü ile birlikte sıcaklık direncinin fazla olması teflonun tercih edilmesinin en önemli göstergesidir. Bunun yanında teflon yalıtım bantları, pompalar, contalar, pişirmede yapılmama özelliği ile tava, tencere gibi mutfak eşyalarının yapımında kullanılmaktadır. Bu eşyaların teflon kaplaması zarar gördüğünde besinlere ağır metaller ve kimyasal maddeler kontamine olabilmektedir [23].

Bu çalışma ile mutfaklarda kullanılan tencerelerde pişirilen sebzelerde metal birikimi belirlenerek, tencerelerde kullanılan metallerin besinlere kontamine olup olmadığı ve bununla birlikte besin elementlerinin konsantrasyonu üzerinde etkili olup olmadığının tespiti amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada 6 farklı özelliğe sahip tencere (granit, çelik, döküm, bakır, alüminyum ve teflon) ile 3 farklı sebze (patlıcan (soyulmadan) (*S. melongena* L.), taze fasulye (*P. vulgaris* L.) (elle kırılarak), pırasa (*A. ampeloprasum* L.) türü kullanılmıştır. Bu türler, insan besini olarak tüketimde fazla tercih edilmesi ve farklı pişirme yöntemlerine uygun olmasından dolayı seçilmiştir.

Üç sebze türü, sadece su kullanılarak 6 farklı tencerede 300 g olacak şekilde, yaklaşık olarak aynı ebatlarda kullanılarak, 1lt suda 30 dk pişirilmiştir. Çiğ ve pişirilen örnekler öncelikle etüvde 80°C'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan örnekler, havanda toz haline getirilmiş ve 1.5 mm'lik elekten geçirilmiştir. Toz haline getirilen her örnekten sonra havan etil alkol ile yıkanarak örnekler kontaminasyona karşı engellenmiştir [24,25].

Örnekler, 0.5 g ağırlığında tartılarak teflon hücrelere yerleştirilmiştir. Örnekler 10 mL %65'lik HNO₃ eklendikten sonra Nowave SA (Kanada) mikrodalga fırında 280 PSI basınçta ve 180 °C'de 20 dakika süresince yakılmıştır. Sonrasında hücreler mikrodalgadan çıkarılarak soğutulmuştur. Hücreler içinde yer alan örneklerin üzerine deiyonize su eklenerek 50 mL'ye tamamlanmıştır. Son olarak, örnekler filtre kağıdından süzülükten sonra Spectro Blue Marka ICP-OES cihazında uygun dalga boylarında element okuması yapılmıştır [25]. Yapılan çalışmada elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. İstatistiki hesaplamalarda ve karşılaştırmalarda p<0.05 değeri anlamlı olarak kabul edilmiştir. SPSS 22 Paket İstatistik Programı ile veriler, %95'lik güven aralığında ANOVA testi ve çoklu karşılaştırmalarda farklı tencerelerde pişirilen örnekler arasındaki farklılıklar S-N-K ve Tukey's B ile tespit edilmiştir [25].

III. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada önemli sonuçlar elde edilmiştir. Alüminyum tencerelerde pişirilen sebzelerde Al konsantrasyonu diğer tencerelerde pişirilen sebzelere göre yüksektir. Al miktarı, taze fasulyede 34,79±1,05 mg/kg, patlıcanda 45,42±1,34 mg/kg, pırasada 75,31±0,15 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte en düşük Al konsantrasyonu pırasada çiğ örneklerde, taze fasulye ve patlıcanda ise teflonda pişirilen örneklerde belirlenmiştir (Tablo 1,2,3).

Tablo 1. Farklı tencerelerde pişirilen taze fasulyede element birikimi (mg/kg) (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).

| Tencere | Al | Cu | Fe | Mn | Zn |
|------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Alüminyum | 34,79 ± 1,05 ^a | 7,50 ± 0,07 ^b | 41,53 ± 1,04 ^a | 20,72 ± 0,19 ^c | 14,99 ± 0,20 ^b |
| Bakır | 13,00 ± 0,60 ^b | 15,19 ± 0,29 ^a | 40,42 ± 0,28 ^a | 24,39 ± 0,42 ^a | 16,53 ± 0,17 ^a |
| Çelik | 10,33 ± 0,30 ^c | 6,20 ± 0,05 ^d | 34,37 ± 1,25 ^{bc} | 25,14 ± 0,46 ^a | 13,46 ± 0,36 ^c |
| Döküm | 3,14 ± 0,52 ^e | 5,63 ± 0,04 ^e | 27,62 ± 1,04 ^d | 21,94 ± 0,44 ^b | 13,93 ± 0,32 ^c |
| Granit | 6,65 ± 0,27 ^d | 7,57 ± 0,09 ^b | 36,21 ± 1,49 ^b | 18,88 ± 0,29 ^d | 12,53 ± 0,25 ^{de} |
| Teflon | 2,30 ± 0,08 ^e | 6,80 ± 0,03 ^c | 32,03 ± 0,30 ^c | 22,17 ± 0,12 ^b | 13,24 ± 0,06 ^{cd} |
| Kontrol | 5,20 ± 0,38 ^d | 7,37 ± 0,08 ^b | 27,18 ± 0,47 ^d | 22,48 ± 0,09 ^b | 11,75 ± 0,19 ^e |
| Anlamlılık | *** | *** | *** | *** | *** |

| | Mg | K | Ca | P |
|------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Alüminyum | 1810,99 ± 31,31 ^b | 16517,85 ± 173,02 ^a | 3248,18 ± 66,34 ^b | 2657,13 ± 11,79 ^a |
| Bakır | 1726,15 ± 36,95 ^b | 14638,53 ± 309,57 ^c | 3221,72 ± 93,54 ^b | 2731,54 ± 34,62 ^a |
| Çelik | 1584,08 ± 26,48 ^c | 11264,42 ± 131,73 ^d | 3571,94 ± 80,18 ^a | 2733,04 ± 40,28 ^a |
| Döküm | 1330,98 ± 39,48 ^c | 10440,14 ± 113,67 ^e | 2584,14 ± 34,88 ^d | 2543,23 ± 50,07 ^b |
| Granit | 1715,12 ± 32,84 ^b | 15430,14 ± 159,28 ^b | 2837,72 ± 17,99 ^c | 2502,73 ± 32,95 ^b |
| Teflon | 1467,13 ± 11,55 ^d | 11775,82 ± 77,09 ^d | 2612,09 ± 33,76 ^d | 2699,39 ± 4,96 ^a |
| Kontrol | 1884,76 ± 33,88 ^a | 17005,75 ± 92,88 ^a | 3491,40 ± 90,69 ^a | 2486,70 ± 20,88 ^b |
| Anlamlılık | *** | *** | *** | *** |

Tablo 2. Farklı tencerelerde pişirilen patlıcanda element birikimi (mg/kg) (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).

| Tencere | Al | | Cu | | Fe | | Mn | | Zn | |
|-------------------|---------|----------------------|----------|-----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|-------|---------------------|
| Alüminyum | 45,42 | ± 1,34 ^a | 11,04 | ± 0,25 ^b | 35,94 | ± 0,74 ^b | 31,99 | ± 0,53 ^a | 35,18 | ± 0,91 ^a |
| Bakır | 2,88 | ± 0,09 ^{cd} | 13,45 | ± 0,36 ^a | 24,14 | ± 0,37 ^e | 7,38 | ± 0,11 ^g | 30,31 | ± 0,18 ^b |
| Çelik | 3,99 | ± 0,14 ^e | 9,74 | ± 0,06 ^{cd} | 24,06 | ± 0,18 ^e | 17,44 | ± 0,37 ^d | 20,54 | ± 0,05 ^d |
| Döküm | 3,25 | ± 0,16 ^{cd} | 11,41 | ± 0,22 ^b | 27,84 | ± 0,32 ^d | 23,58 | ± 0,39 ^b | 34,36 | ± 1,79 ^a |
| Granit | 7,40 | ± 0,16 ^b | 9,45 | ± 0,11 ^d | 38,60 | ± 0,45 ^a | 8,98 | ± 0,12 ^f | 26,70 | ± 0,70 ^c |
| Teflon | 1,67 | ± 0,05 ^d | 9,18 | ± 0,34 ^d | 20,57 | ± 0,68 ^f | 10,61 | ± 0,15 ^e | 26,70 | ± 0,34 ^c |
| Kontrol | 3,53 | ± 0,34 ^{cd} | 10,30 | ± 0,19 ^c | 34,13 | ± 0,19 ^c | 20,46 | ± 0,14 ^c | 26,57 | ± 0,29 ^c |
| Anlamlılık | *** | | *** | | *** | | *** | | ** | |
| | Mg | | K | | Ca | | P | | | |
| Alüminyum | 2790,23 | ± 24,19 ^a | 26903,72 | ± 213,26 ^b | 2238,99 | ± 32,32 ^a | 4016,79 | ± 18,91 ^a | | |
| Bakır | 1559,34 | ± 17,86 ^f | 18770,75 | ± 193,24 ^e | 1017,29 | ± 21,52 ^e | 2626,63 | ± 33,48 ^d | | |
| Çelik | 1712,31 | ± 11,04 ^e | 16880,35 | ± 218,27 ^g | 1312,36 | ± 20,87 ^d | 2081,47 | ± 18,14 ^f | | |
| Döküm | 2087,41 | ± 60,81 ^c | 24002,44 | ± 230,31 ^c | 1613,91 | ± 55,64 ^c | 2984,93 | ± 41,38 ^c | | |
| Granit | 1718,97 | ± 14,31 ^e | 17900,52 | ± 146,19 ^f | 975,04 | ± 13,46 ^e | 2396,28 | ± 30,73 ^e | | |
| Teflon | 1917,99 | ± 36,34 ^d | 20805,53 | ± 301,84 ^d | 1109,29 | ± 16,81 ^e | 2656,25 | ± 29,30 ^d | | |
| Kontrol | 2285,74 | ± 23,90 ^b | 28786,55 | ± 337,95 ^a | 1832,46 | ± 81,11 ^b | 3475,46 | ± 84,10 ^b | | |
| Anlamlılık | *** | | *** | | *** | | *** | | | |

Tablo 3. Farklı tencerelerde pişirilen pırasada element birikimi (mg/kg) (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).

| Tencere | Al | | Cu | | Fe | | Mn | | Zn | |
|-------------------|---------|----------------------|----------|-----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|-------|---------------------|
| Alüminyum | 75,31 | ± 0,15 ^a | 3,27 | ± 0,33 ^c | 6,94 | ± 0,34 ^f | 5,36 | ± 0,33 ^d | 12,18 | ± 0,54 ^d |
| Bakır | 28,31 | ± 1,26 ^{cd} | 8,46 | ± 0,15 ^b | 21,94 | ± 0,69 ^e | 6,95 | ± 0,15 ^d | 16,08 | ± 0,32 ^c |
| Çelik | 34,88 | ± 0,27 ^b | 10,18 | ± 0,20 ^a | 64,87 | ± 0,82 ^c | 16,98 | ± 0,43 ^a | 28,47 | ± 0,42 ^a |
| Döküm | 29,99 | ± 0,65 ^c | 4,56 | ± 0,22 ^d | 23,85 | ± 0,32 ^e | 6,29 | ± 0,22 ^{de} | 13,38 | ± 0,31 ^d |
| Granit | 27,65 | ± 0,53 ^d | 7,03 | ± 0,07 ^c | 58,58 | ± 0,71 ^d | 11,04 | ± 0,12 ^b | 12,04 | ± 0,26 ^d |
| Teflon | 27,09 | ± 0,38 ^d | 8,29 | ± 0,22 ^b | 73,49 | ± 2,77 ^b | 10,07 | ± 0,11 ^c | 13,29 | ± 0,37 ^d |
| Kontrol | 19,23 | ± 0,61 ^e | 6,40 | ± 0,09 ^c | 114,71 | ± 1,37 ^a | 16,43 | ± 0,35 ^a | 18,60 | ± 0,23 ^b |
| Anlamlılık | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | |
| | Mg | | K | | Ca | | P | | | |
| Alüminyum | 1122,59 | ± 21,76 ^e | 8347,56 | ± 194,96 ^d | 2197,49 | ± 17,28 ^e | 1201,75 | ± 27,98 ^g | | |
| Bakır | 1020,07 | ± 25,80 ^f | 10244,70 | ± 89,50 ^c | 1851,44 | ± 56,01 ^f | 1557,15 | ± 24,96 ^e | | |
| Çelik | 2215,82 | ± 48,82 ^b | 11323,48 | ± 96,87 ^b | 3388,18 | ± 20,41 ^a | 2303,81 | ± 40,29 ^a | | |
| Döküm | 852,75 | ± 19,52 ^g | 7605,62 | ± 96,01 ^e | 1132,15 | ± 20,15 ^g | 1302,69 | ± 4,61 ^f | | |
| Granit | 1460,69 | ± 9,31 ^d | 7519,71 | ± 95,69 ^e | 2657,97 | ± 32,51 ^c | 1654,35 | ± 12,24 ^d | | |
| Teflon | 1543,66 | ± 10,98 ^c | 8616,03 | ± 76,85 ^d | 2420,49 | ± 21,09 ^d | 1726,34 | ± 7,17 ^c | | |
| Kontrol | 2559,86 | ± 20,64 ^a | 20256,52 | ± 120,32 ^a | 3097,35 | ± 22,98 ^b | 2054,73 | ± 11,17 ^b | | |
| Anlamlılık | *** | | *** | | *** | | *** | | | |

Bakır tencerelerde pişirilen taze fasulye (15,19±0,29 mg/kg) ve patlıcanda (12,87±0,26 mg/kg) Cu konsantrasyonu fazla iken, pırasada çelik (10,18±0,20 mg/kg) ve bakır (8,46±0,15 mg/kg) tencerelerde pişirilen örneklerde Cu miktarı yüksektir. Çelik tencerelerde pişirilen pırasada Cu miktarı bakır tencerelere göre çok az miktarda fazla olması çelik tencerelerin taban kısmında Cu metalinin kullanılabilmesinden kaynaklanabileceği kanısındayız.

Zn miktarının çiğ taze fasulye ve patlıcanda düşük olduğu tespit edilmiştir. Bilindiği üzere araç ve gereçlerin yüzeyinin aşınmasını, paslanmasını önleyebilmek veya güzel bir görünüm verebilmek amacıyla krom, nikel, emaye teneke ve çinko vb. kaplamalar kullanılmaktadır. Çinko miktarının çiğ sebzelerle göre pişirme örneklerde fazla olması tencerelerde çinko kullanımına bağlı olabilir [26]. Mg, Ca, K ve P gibi makro düzeyde canlılar için gerekli mineral elementlerin konsantrasyonunun genelde çiğ sebzelerde yüksek olduğu belirlenmiştir. Pişirilme amacıyla kullanılan bütün tencerelerde bu elementlerin genelde konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Taze fasulye ve pırasada en düşük Mg ve Ca miktarının döküm tencerelerde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen element verileri istatistiksel olarak değerlendirildiğinde çiğ ve tencerelerde pişirilen sebzelerde güçlü yönde anlamlı farklılıkların olduğu belirlenmiştir (Tablo 1,2,3).

Yapılan bu çalışma elde edilen veriler ile daha önce yapılan çalışmalarda elde edilmiş veriler kıyaslanmıştır. Benzer bir çalışmada [18] pişirme araçlarına bağlı olarak alüminyum kapta pişirilen domates suyunda, kurşun, nikel ve çinkonun normal değerlerde olduğu fakat alüminyum, demir ve krom miktarının olması gereken değerlerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada [27] alüminyum tencerelerde pişirilen besinlere Al bulaştığı belirlenmiştir. Alüminyum tencerelerde pişirilen pirincin alüminyum konsantrasyonunun pişirme kabına bağlı olarak yükseldiği tespit edilmiştir. Ayrıca, kilden yapılmış geleneksel kapta pişirilen pirinçte de Al konsantrasyonunun fazla olduğu belirlenmiştir [28]. Alüminyum tencerelerde asitli besinlerin pişirilmesinin ve alüminyum folyo kullanımının besinlere alüminyum bulaşmasını artırdığını tespit etmişlerdir. Alüminyum folyonun pişirme işleminde kullanılmasına bağlı olarak hazırlanan iki gıda solüsyonunda alüminyum konsantrasyonunun yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen Al verileri ile [18], [27] ve [28] yaptıkları çalışmalardan elde edilen verilerin örtüştüğü belirlenmiştir. Alüminyum tencere kullanılarak pişirilen sebzelerde Alüminyum konsantrasyonunun, çiğ hallerine kıyasla arttığı gözlemlenmiştir.

[20] pişirme aletlerine bağlı olarak, ağır metallerin gıdalara bulaşabildiği, pişirme işlemi ve depolama ile birlikte gıdalardaki metal konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. Tefal, demir, alüminyum, çelik çizilmiş tencerelerde domates suyu pişirilmiş ve Cu, Zn, Ni, Pb ile Fe metallerinin konsantrasyonunun normal kaplarda pişirilen domates suyu göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. [29] çalışmalarında çelik kaplarda domates suyu pişirmişler ve bu çalışma sonucunda asit içerikli besinler pişirildiğinde, nikel ve kromun besinlere geçebileceğini belirlemişlerdir. [30] mutfak araçlarının yapımında kullanılan krom, demir, molibden, nikel ve mangan gibi birçok metalin, pişirme yöntemine bağlı olarak besinlerde birikebildiği tespit edilmiştir.

[31] brokoli sebzesini paslanmaz çelik tencerelerde buharda (5dk), kaynatma (3 dk) ve kızartma (7 dk) olmak üzere 3 farklı şekilde pişirmişlerdir. Pişirme sonrasında brokolide elde edilen element verileri ile taze brokolide elde edilen element verilerini karşılaştırarak önemli farklılıklar tespit etmişlerdir. Yapılan benzer bir çalışmada [13] su banyosu, ocak ve mikrodalgada pişirilen hardal örnekleri ile çiğ hardal örneklerinde Ca, Fe, K, Cu, Mg, P, Zn gibi elementlerin konsantrasyonu karşılaştırılmıştır. Çiğ olan örneklerde bu elementlerin miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Hardalda en düşük element konsantrasyonunun mikrodalga fırınında pişirilen örneklerde olduğu belirlenmiştir. [7] bamyaları 2 farklı cam şişeye yerleştirdikten sonra bir grubu 15 dk boyunca kaynatmışlardır. Çiğ ve pişirilen bamyalar örneklerinde element konsantrasyonunu karşılaştırmışlardır. Pişirilen örneklerde element konsantrasyonunun daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. [7], [31], [13] yaptıkları çalışmadan elde ettikleri çiğ ve pişirilen örneklerde mineral element sonuçları ile yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar kıyaslandığında birbirine paralel olduğu görülmektedir.

IV. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada elde edilen veriler dikkate alındığında mutfaklarda kullanılan pişirme araç gereçlerinin çeşidine ve kullanım şekline göre besinlere metal kontaminasyonunun olabileceği literatür bilgileri ışığında görülmektedir. Özellikle pişirme sürecinde kullanılan alüminyum ve bakır tencere, tava ve çaydanlıktan önemli ölçüde Al ve Cu metallerinin besinlere geçebileceği bu çalışma ve daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Dolayısıyla geçmişte sıklıkla kullanılan günümüzde hala kullanılmaya devam eden alüminyum ve bakır ekipmanların kullanımına dikkat edilmelidir. Mutfaklarda alüminyum ve bakır tencere, tava veya çaydanlık kullanımı yerine alternatif araçlar değerlendirilmelidir. Besinlerin güvenliği açısından pişirme ekipmanlarında gıdaların çok fazla bekletilmemesine dikkat edilmelidir. Bununla birlikte özellikle teflon gibi ekipmanların dikkatli kullanılması, aşınma ve çizilme olmaması için gerekli özenin gösterilmesi gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada pişirmeye bağlı olarak mineral elementlerin konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiş olup bu durumun asgari düzeye indirilebilmesi için pişirme sıcaklığı ve ekipmanlarının en iyi şekilde belirlenmesine dikkat edilmelidir. Mineral elementlerin pişirilme sularına geçtiği için, bu suların pişirilen besinlerle birlikte tüketilmesi oldukça önemlidir.

Sonuç olarak, mutfaklarda kullanılan ekipmanların insan sağlığına zararları ciddi şekilde araştırılmalı ve gıda sektöründe kullanılan malzemelerin insan sağlığını etkilememesi yönünde gerekli önlemler alınmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (2005). Essentials of medical geology. *Impacts of natural environment on publice health, Elsevier Academic Pres.*
- [2] Babar, C., Baba, B. (2009). Heavy metals and human health: environmental health problem from twenty centuries to future generation. *I. Tibbi Jeoloji Çalıştay, Ürgüp/ Nevşehir.*
- [3] Gardiner, D. T., Miller, R.W. (2008). Soils in our environment. *11th Edition, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle Hill, New Jersey, USA.*
- [4] Fageria, N.K. (2009). The use of nutrients in crop plants. *CRC Pres, Boca Raton, Florida, New York.*
- [5] Yıldız, N. (2003). Toprak Kirletici Ağır Metaller ve Toprak Bitki İlişkileri. *I. Ulusal Çevre Sempozyumu, Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, Erzurum.*
- [6] Okcu, M., Tozlu, E., Kumlay, A.M., & Pehlivan, M. (2009). Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri. *Alnteri Dergisi, 17(B), 14-26.*
- [7] Dos Santos, I. F., Dos Santos, A. M. P., Barbosa, U. A., Lima, J. S., dos Santos, D. C. & Matos, G. D. (2013). Multivariate analysis of the mineral content of raw and cooked okra (*Abelmoschus esculentus* L.). *Microchemical Journal, 110, 439-443.*
- [8] Kacar, B. & Katkat, A. V. (2011). *Bitki Besleme*, Nobel Yayınları. (5. Baskı), 1-678.
- [9] Pacheco, A. L. V., Pagliarini, M. F., de Freitas, G. B., Santos, R. H. S., Serrao, J. E. & Zanuncio, J. C. (2017). Mineral composition of pulp and production of the yellow passion fruit with organic and conventional fertilizers. *Food Chemistry, 217, 425-430.*
- [10] Semen, S., Mercan, S., Yayla, M. & Acikkol, M. (2017). Elemental composition of green coffee and its contribution to dietary intake. *Food Chemistry, 215, 92-100.*
- [11] De Souza, C. T., Soares, S. A., Queiroz, A. F., Dos Santos, A. M., & Ferreira, S. L. (2016). Determination and evaluation of the mineral composition of breadfruit (*Artocarpus altilis*) using multivariate analysis technique. *Microchemical Journal, 128, 84-88.*
- [12] Petropoulos, S. A., Levizou, E., Ntatsi, G., Fernandes, A., Petrotos, K. & Akoumianakis, K. (2017). Salinity effect on nutritional value, chemical composition and bioactive compounds content of *Cichorium spinosum* L. *Food Chemistry, 214, 129-136.*
- [13] Lima, A. M. S., dos Santos, L. O., David, J. M. & Ferreira, S. L. C. (2019). Mineral content in mustard leaves according to the cooking method. *Food Chemistry, 273, 172-177.*
- [14] Halilova, H. (2008). Elementlerin insan sağlığına etkisi, *Ziraat Mühendisliği, 351, 44 - 49.*
- [15] Yıldırım, E., Ekinci, M., Turan, M., Açar, G., Örs, S., Dursun, A., Kul, R. & Balcı, T. (2019). Impact of cadmium and lead heavy metal stress on plant growth and physiology of rocket (*Eruca sativa* L.), *KSU J. Agriculture and Naturel, 22(6), 843-850.*
- [16] Gisslen, W. (2011). Professional cooking. *7th edition, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.*
- [17] Teyin, G., & Nizamlioğlu, H. F. (2020). Heavy metal contaminations in cuisine: cooking equipment. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies, 8 (2), 1578-1591.*
- [18] Ogidi, M., Sridhar, M. K. C. & Coker, A.O. (2017). A follow-up study health risk assessment of heavy metal leachability from household cookwares. *Journal of Food Science and Toxicology, 1(3), 1-9.*
- [19] Gupta, S. S., Baksi, A., Subramanian, V. & Pradeep, T. (2016). Cooking-induced corrosion of metals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4, 4781-4787.*
- [20] Said, S. A. (2015). The impact of using the scratched utensil on food contamination with heavy metals. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology, 9(5), 73-78.*
- [21] Anonim, (2021a). <https://www.bodrumguncelhaber.com/yemek-pisirme-kaplari-granit-tava-saglikli-mi/>
- [22] Anonim, (2021b). <https://www.trthaber.com/foto-galeri/dokum-tavalar-hakinda-bilmediginiz-13-gercek/15459/sayfa-11.html>
- [23] Akıncı, A., Akbulut, H. & Yılmaz, F. (2003). Floropolimer (teflon) kaplamaların yapı ve özellikleri. *Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Adapazarı.*
- [24] Osma, E., İlhan, V., & Yalçın, İ. E. (2014). Heavy metals accumulation causes toxicological effects in aquatic *Typha domingensis* Pers. *Brazilian Journal of Botany, 37(4), 461-467.*
- [25] Yavuzer, H. & Osma, E., (2018). *Salix fragilis* L. (gevrek söğüt)' in ağır metal kirlenmesinde biyomonitör olarak değerlendirilmesi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi C- Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji, 7(2), 122-129.*

- [26] Erel, S. (1976). Kurum Mutfak Araçlarının Yapımında Kullanılan Malzemelerin Özellikleri Kullanma ve Bakımları. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 5(2), 171-176.
- [27] Dabonne, S., Koffi, B. P. K., Kouadio, E. J. P., Koffi, A. G. & Kouame, L. P. (2010). Traditional utensils: potential sources of poisoning by heavy metals. *British Journal of Pharmacology and Toxicology*, 1(2), 90-92.
- [28] Bassioni, G., Mohammed, F. S., Zubaidy, E. A. & Kobrsi, I. (2012). Risk assessment of using aluminum foil in food preparation. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4498-4509.
- [29] Kamerud, K. L., Hobbie, K. A. & Anderson, K. A. (2013). Stainless steel leaches nickel and chromium into foods during cooking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(39), 9495-9501.
- [30] Naseri, M., Rahmanikkah, Z., Beiygloo, V. & Ranjbar, S. (2014). Effects of two cooking methods on the concentrations of some heavy metals (cadmium, lead, chromium, nickel and cobalt) in some rice brands available in Iranian market. *Journal of Chemical Health Risks*, 4(2), 65-72.
- [31] Llorent-Martínez, E. J., Ortega-Vidal, J., Ruiz-Riaguas, A., Ortega-Barrales, P. & Fernández-de Córdova, M. L. (2020). Comparative study of the phytochemical and mineral composition of fresh and cooked broccolini. *Food Research International*, 129, 108798.

Araştırma Makalesi - Research Article

Mass Detection Using the Zernike Moments and Fast Fourier Transform (FFT) of Convex Mass Shapes on Mammogram Images

Mamografi Görüntülerinde Dışbükey Kitle Şekillerinin Hızlı Fourier Dönüşümünü (FFT) ve Zernike Momentlerini Kullanarak Kitle Algılama

Hatice Aydın^{1*}, Semih Ergin²

Geliş / Received: 14/01/2021

Revize / Revised: 27/04/2021

Kabul / Accepted: 18/05/2021

ABSTRACT

In this study, mass detection application is developed for mammograms from Zernike moments and Fast Fourier Transform (FFT) of convex mass boundary. During the development of the application, the Mammographic Image Analysis Society (MIAS) database, which is available to the researchers, is used. The MIAS database contains 322, 1024x1024 pixel resolution images of normal, benign, and malignant cancer. In the first phase of the study, noise reduction and image enhancement process is performed on the images. The pectoral muscles, which have similar features as region of interests (ROIs) are decomposed. After the decomposition process, images are enhanced by contrast to clarify ROIs. From ROIs, Zernike moments and FFT of convex mass boundary are calculated and feature vectors are obtained for each image. The new feature vector of each image was divided into training and test sets, and the labels of the test set were obtained with 100% accuracy.

Keywords- Breast Mass, Pectoral Muscle Removal, Support Vector Machine, Linear Discriminant Analysis

ÖZ

Bu çalışmada, mamografi görüntülerinde şüpheli bölge olarak tanımlanan bölgelerin dışbükey kitle sınırının Zernike momentlerinden ve Hızlı Fourier Dönüşümünden (FFT) faydalanarak kitle algılama uygulaması geliştirilir. Uygulamanın geliştirilmesi sırasında araştırmacıların kullanımına açık olan Mamografi Analiz Topluluğu (MIAS) veritabanı kullanılır. MIAS veritabanı, 322 adet 1024x1024 piksel çözünürlüklü normal, iyi huylu ve kötü huylu kanser mamografi görüntülerini içerir. Çalışmanın ilk aşamasında, görüntüler üzerinde gürültü azaltma ve görüntü iyileştirme işlemi yapılmaktadır. Şüpheli bölgelerle benzer özelliklere sahip olan pektoral kaslar görüntülerden ayrıştırılır. Ayrıştırma işleminden sonra, şüpheli bölgeleri netleştirmek için görüntüler kontrast yönünden iyileştirilir. Şüpheli bölgelerden, dışbükey kitle sınırının Zernike momentleri ve FFT'si hesaplanır ve her görüntü için öznitelik vektörleri elde edilir. Her bir görüntünün yeni öznitelik vektörü eğitim ve test kümelerine ayrılmalı ve test kümesinin etiketleri %100 doğruluk ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Meme Kütlesi, Pektoral Kas Ayrıştırma, Destek Vektör Makinası, Doğrusal Ayırma Analizi

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: htcaydin@ankara.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7355-9329>)

Elektrik ve Enerji Bölümü, Ankara Üniversitesi, Gümüşdere Ziraat Yerleşkesi, 06120, Ankara, Türkiye

²İletişim: sergin@ogu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7470-8488>)

Elektrik ve Elektronik Mühendisliği, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Meşelik Kampüsü, 26480, Eskişehir, Türkiye

I. INTRODUCTION

Breast cancer is one of the leading causes of female death, but early diagnosis and mortality of breast cancer can be reduced [1]. Breast cancer screening methods include self-examination, clinik examination, mammography, ultrasound imaging, magnetic resonance imaging, and tissue aspiration. During this study, mammography images, which are one of the methods used for cancer diagnosis, are examined. During mammography, not only the breast area, but also pectoral muscles are displayed.

Because of the use of Computer Aided Detection (CADE) and Computer Aided Diagnosis (CADx) systems, it is possible to monitor and review the points that can be overlooked by the specialist. CADE systems determine suspicious areas for breast cancer from mammography images, while CADx systems determine whether region of interests (ROIs) detected are normal or malignant. A CADE system generally consists of four stages. The first of these stages is the post-processing phase in which images are made for noise reduction, contrast enhancement or structural improvement. In the second stage, ROIs with the possibility of mass inclusion from the enhanced images are identified. In the third stage, features are extracted from these regions for use in the classification and, if necessary, the feature selection is made. Finally, using the extracted attributes, ROIs are classified as normal, good or malignant mass. In these systems, ROIs can be considered as asymmetric regions between microcalcifications, masses, structural defects or two breasts. In addition, the whole breast area can be examined instead of looking at certain sections of the breast area for cancer detection [2].

In the literature, applications that detect masses on mammography images focus on breast region and pectoral muscle segmentation, and work on many methods, such as thresholding methods, contour-based methods and region growing methods. So, development a CADE or CADx system to detect masses in mammography images is a complex task because these systems must deal with a wide range of possibilities, such as density (fatty, glandular, dense type), shape, dimensions and margin of masses. Divyashree et al. [3] developed a system to detect breast masses using gray difference weight and maximally stable external regions (MSER) detector. In this proposed method background suppression and pectoral muscle removal stages are accomplished by gradient weight map followed by gray difference weight and fast marching. By the way, contrast limited adaptive histogram equalization (CLAHE) and decorrelation stretch methods are applied to enhance breast region. Lbachir et al. [4] proposed a CADx system to detect and classify masses. In this proposed system, an algorithm is developed to segment abnormalities. Reduction of false positive is provided using texture and shape features and the bagged trees classifier. Sarangi et al. [5] proposed a method to detect and segment breast cancer using block-based adaptive thresholding. In this paper, images are filtered by median to remove artifacts and seeded region growing algorithm is applied to remove pectoral muscle. Then, images divided into sub-images and these images are enhanced by CLAHE method. To compute a threshold, block-based adaptive thresholding method is applied to each sub-image. To segment mammograms maximum value of thresholds for each sub-image is computed. Braz Junior et al. [6] developed a methodology to detect breast cancer. To remove background and artifacts, KMeans algorithm is applied. Canny algorithm and the Hough Lines Transform is used to predict the contour that defines the edge of the pectoral muscle. CLAHE method is used to enhance the images. Then, algorithms that are MeanShift and Fast Scanning segment the images and features are extracted by spatial diversity texture analysis, geostatistical indexes, and geometrical analysis. Dhungel et al. [7] describes a system to detect, segment and classify mammography images. To detect masses and reduct false positives, random forest model and a cascade of deep learning are used. Zhu et al. [8] proposed an end-to-end trained deep multi-instance networks. In this paper, a convolutional neural network (CNN) architecture is used to obtain features. Platania et al. [9] proposed a system to detect ROIs and diagnose using CNN. Proposed system pretrains ground truth ROIs and then trains whole mammography images.

In this paper, an application that can diagnose breast cancer from mammography images is developed. The application basically consists of four stages. In the first stage of the application, noise is reduced in mammography images, and the labeled data on the mammography are removed. In the second stage of the application, the images segmented from the de-noised artificial labeling are removed from the background and all the images are prepared to the left based on the pectoral muscles. In the third stage of the application, pectoral muscles are removed from the left-based images and Zernike moments and Fast Fourier Transform (FFT) of convex mass boundary are calculated for each image. In the final stage of the application, the prediction scores are obtained from the features

Two problems in the examination of mammography images complicate the interpretation process of radiologists. One of these problems is to prevent low-contrast features on the region of interest (ROI) from being

seen by other tissues such as bone, pectoral muscle. Another problem is that noise occurs in images during imaging or because of labeling. For noise removal, images must be subjected to appropriate filtering.

The differences in breast tissue are the differences in the grayscale of the mammography image. In mammography images, the use of regions that are suspected to contain only anomaly instead of whole breast image is more efficient in terms of reliability and time in the feature extraction stage.

In the feature extraction stage, the minimum change in the class and the maximum number of changes between classes, and minimum extraction in the number of feature is taken as the basis. This step is of great importance as the extent to which the classification success depends on how well expressed feature vectors represent the classes. In the process of obtaining feature vectors from mammography images, not only statistical methods, model based methods and pixel characteristics or signal processing methods that calculate texture features according to the frequency spectrum of the image can be used, but also mammographic features such as shape, distribution, size, contour, density, and brightness.

The classifiers selected during the classification stage, which is the last step of the classification problem, also affect the prediction scores of the classification considerably.

II. DATABASE

The Mammographic Image Analysis Society (MIAS) database includes 322 mammography images with 106 fat, 104 glandular, and 112 fatty tissue types, and 330 diagnoses of these images, including 207 normal, 69 benign and 54 malignant cancers [10]. Images in the database are images of 1024x1024, 8 bit/pixel resolution, mammographic images in .pgm format. The right and the left breast, breast tissue density, the presence of anomaly, the type and location of the anomaly are labeled. One example from each class in the database is shown in Figure 1.

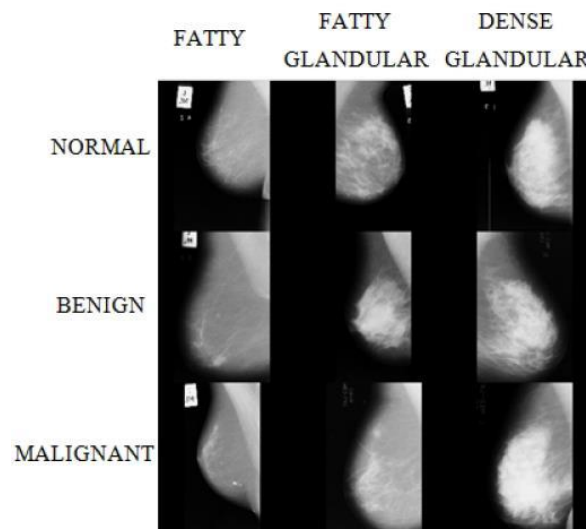


Figure 1. Sample mammography images from the MIAS database [11]

III. EXPERIMENTAL STUDY

Since mammography images in the MIAS database cover the entire breast, ROIs from these images must be identified for cancer diagnosis. ROI detection is performed by considering the differences in intensity levels of pixels with the reason that ROI regions are brighter than breast parenchyma.

As shown in Figure 2, speckle noise that occurs in images during imaging, and left / right breast, CC / MLO shots of low and high intensity artificial shine in the background make the ROI detection difficult.

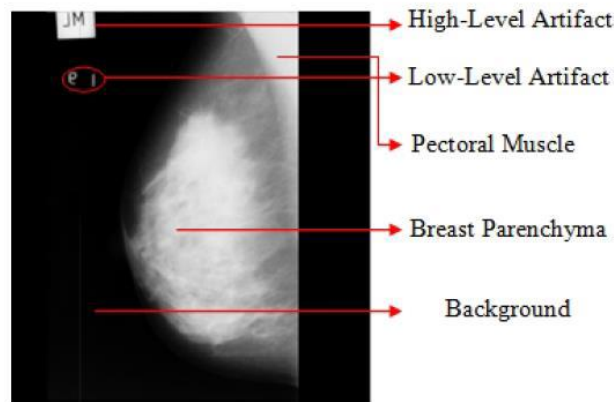


Figure 2. Mammography image [11]

A. The Proposed Method for Preprocessing

The mammography images are filtered through the median filter to eliminate noise generated during imaging. The median filter is often used for noise removal between non-linear filters [12]. With this filtering, the center pixel of the floating window that is navigated on the image is assigned to the median value of the intensity levels in that window. In this way, the large differences between the neighboring pixels are removed while the edge information is preserved. In the Algorithm 1, the general outline of the filtering algorithm is given. The input images for the algorithm can be any of the mammography images in the MIAS database. A 2-dimensional median filtering process is performed to the input images. Each output pixel contains the median value in the 3-by-3 neighborhood around the corresponding pixel in the input image. At the same time as applying this algorithm, the images are morphologically processed and the low and high density artifacts shown in Figure 2 are removed. In this step, the biggest connected component is calculated and the biggest object from the image is erased to skip high and low level artifacts. In this respect, when converting mammography images to binary level, the region with the largest area is determined because the breast area is larger than the artificial shine. The images are then crop to include the breast area and are free of background. Algorithm 2 outlines the algorithm used to compute the removed background images. The input image is assumed to have $N \times N$ image size. The output of the algorithm is an image of the breast with a removed background. It is important to calculate the cropping rectangle to remove the background.

Algorithm 1. Median Filtering Algorithm

```
FUNCTION breastParenchyma(f(x,y))
medianImg=medfilt2(f(x,y), [3 3]) /* performs median filtering of f(x,y) in two dimensions. Each output pixel
contains the median value in the 3-by-3 neighborhood around the corresponding pixel in the input image. */
/*Calculate biggest connected component to skip high and low level artifacts */
binaryImg= imbinarize(medianImg,0.0706) /* binarize image by thresholding */
BW=binaryImg
/*Erase the biggest object from the image */
CC = bwconncomp(BW)
numPixels = cellfun(@numel,CC.PixelIdxList)
[biggest,idx] = max(numPixels)
BW(CC.PixelIdxList{idx}) = 0
return uint8(binaryImg-BW).*medianImg
```

Algorithm 2. Background Removal Algorithm

```
FUNCTION removeBackground(f(x,y))
s=0
s=sum(f(x,y))
[N,N]=size(f(x,y)) /* NxN input image */
for j=1 to N
if s(j)>2000
init=j
break
```

```
end if
end for
for j=N-1 to init
if s(j)>2000
endp=j
break
end if
end for
endpx=N-endp
width=N-init-endpx
/* crops image by specifying the cropping rectangle*/
returnimcrop(f(x,y),[init-2 0 width-2 N])
```

After removing the background, the direction-free mammography images are determined and all images are left justified. So, the pectoral muscles are positioned in the upper left corner of the image. In the Algorithm 3 used for direction determination, sum of the first five and last five columns of the background-free binary level mammography images are calculated. If the first five columns sum is smaller than the last five columns sum, the breast region is determined to the right justified and is rendered to the left by the mirroring process [13].

Algorithm 3. Direction Determination and Mirroring Algorithm

```
FUNCTIONflipImage(f(x,y))
sum1=0
sum2=0
sum1=sum(sum(f(:,1:5))) /* get the sum of the first 5 columns in the image */
sum2=sum(sum(f(:,end-4:end))) /* get the sum of the last 5 columns in the image */
if sum1<sum2
f(x,y)=flipDimension(f(x,y),2) /* Flip image matrix along 2 dimension
end if
return f(x,y)
```

Noise and artifact removal are provided, background-free and left justified mammography images are shifted on a 10x10 floating window in the Algorithm 4 used for pectoral muscle detection. If sum of the matching pixels intensity with the floating window are greater than a threshold, the region is marked as a pectoral muscle region. In this paper, threshold is taken as 3200 because this threshold value gives the best results. In Figure 3, a sample is given that shows pectoral muscle removal process result.

Algorithm 4. Pectoral Muscle Removal Algorithm

```
FUNCTIONremovePectoralMuscle(f(x,y))
windowSize=10
flag=0
prev=10000
for i=1 to (x-windowSize)
cnt=0
if(flag)
break
end if
for j=1 to (y-windowSize)
if f(i,j)~=0
sm=0
for l=1 to windowSize
for m=1 to windowSize
sm=sm+double(f(i+l,j+m))
end for
end for
if (sm>3200 && ((mod(i,2)==0)&&(j<prev-1))||((mod(i,2)&&(j<prev))&&...
abs(double(f(i,j))-double(f(i+windowSize-1,j+windowSize-1)))<250)
cnt=cnt+1
for l=1 to windowSize
for m=1 to windowSize
img(i+l,j+m)=0
end for
end for
else if(cnt<2)
flag=1
end if
end if
```

```
prev=j  
break  
end if  
end for  
end for  
return img
```

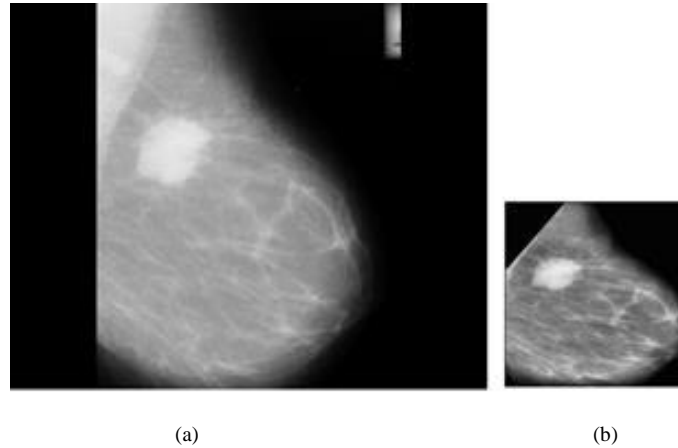


Figure 3. (a) Original image (b) pectoral muscle removed image

For the Algorithm 5 used for detection of ROI, the most recent 2000 pixel area is selected. According to algorithm if a second ROI smaller than 2000 pixel area exists, it is also selected as ROI to prevent missing smaller masses. Selected areas are taken as mask and pectoral removed image is segmented using this mask. In this algorithm input is image with removed pectoral and output is 256x256 resized segmented ROI image and ROI boundary. In Figure 4, detected ROIs are shown.

Algorithm 5. ROI Boundary Detection Algorithm

```
FUNCTION findROI(f(x,y))  
m = 256 /* height of out image */  
n = 256 /* width of out image */  
BW = f(x,y)  
th=graythresh(BW) /*Computes a global threshold */  
BW1=imbinarize(BW,th*2) /* Binarize image by thresholding */  
BW = bwareaopen(BW1, 200) /* Remove small objects from binary image that have fewer than 200 pixels*/  
BW2 = bwareaopen(BW1, 2000) /* Remove small objects from binary image that have fewer than 2000 pixels*/  
[B,L,N,A]=bwboundaries(BW) /* Trace region boundaries in binary image BW */  
[B2,L2,N2,A2]=bwboundaries(BW2) /* Trace region boundaries in binary image BW2 */  
/* Find ROI for nucleus that have fewer than 200 pixels*/  
for k = 1 to length(B)  
    boundary = B{k}  
    if k=N  
        ROI_boundary1=[boundary(:,2),boundary(:,1)]  
    end if  
end for  
c = ROI_boundary1(:,1)  
r = ROI_boundary1(:,2)  
mask1 = poly2mask(c,r,m,n) /* Convert region-of-interest polygon to mask. */  
/* Find ROI for nucleus that have fewer than 2000 pixels*/  
if(N2~=0)  
    for l = 1 to length(B2)  
        boundary2 = B2{l}  
        if l = N2  
            ROI_boundary2=[boundary2(:,2),boundary2(:,1)]  
        end if  
    end for  
    c2 = ROI_boundary2(:,1)  
    r2 = ROI_boundary2(:,2)  
    mask2=poly2mask(c2,r2,m,n)  
end if  
return [[ROI_boundary1; ROI_boundary2](uint8(mask1).*f(x,y)+ uint8(mask2).*f(x,y))]
```

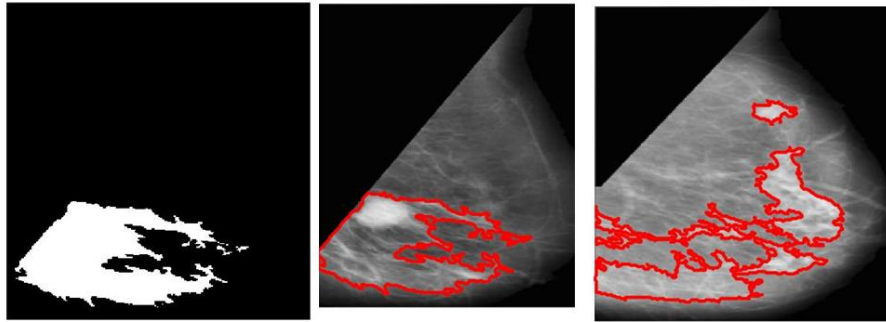



Figure 4. ROI detection from the pectoral removed image

At the final stage of the preprocessing, segmented ROIs' contrasts are enhanced to clarify the pixel values.

B. The Proposed Method for Feature Extraction

In this paper, the Zernike moments that is obtained from mammography images is used to extract rotation, scale, and translation invariant features. Zernike introduced a set of complex polynomials that form a complete orthogonal set over the interior of the unit circle, i.e. $x^2 + y^2 = 1$. Let the set of these polynomials be denoted by $\{V_{nm}(x, y)\}$. The form of these polynomials is:

$$V_{nm}(x, y) = V_{nm}(\rho, \theta) = R_{nm}(\rho) \exp(jm\theta) \quad (1)$$

Where

n Positive integer or zero.

m Positive and negative integers subject to constraints $n - |m| \text{ even}, |m| \leq n$

ρ Length of vector from origin to (x, y) pixel

θ Angle between vector ρ and x axis in counterclockwise

$R_{nm}(\rho)$ Radial polynomial defined as:

$$R_{nm}(\rho) = \sum_{s=0}^{n-|m|/2} (-1)^s \cdot \frac{(n-s)!}{s! \left(\frac{n+|m|}{2} - s\right)! \left(\frac{n-|m|}{2} - s\right)!} \rho^{n-2s}$$

These polynomials are orthogonal and satisfy

$$\iint_{x^2+y^2 \leq 1} [V_{nm}(x, y)]^* V_{pq}(x, y) dx dy = \frac{\pi}{n+1} \delta_{np} \delta_{mq}$$

With

$$\delta_{ab} = \begin{cases} 1 & a = b \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

The Zernike moments are the projection of the image function onto these orthogonal basis functions. For a digital image, the Zernike moment of order n with repetition m for a continuous image function $f(x, y)$ that vanishes outside the unit circle is by replacing integrals by summations:

$$A_{nm} = \frac{n+1}{\pi} \sum_x \sum_y f(x, y) V_{nm}^*(\rho, \theta), \quad x^2 + y^2 \leq 1 \quad (2)$$

To compute the Zernike moments of a given image, the center of the image is taken as the origin and pixel coordinates are mapped to the range of unit circle, i.e., $x^2 + y^2 \leq 1$. Those pixels falling outside the unit circle are not used in the computation.

An image function $f(x, y)$ can be normalized with respect to scale and translation by transforming it into $g(x, y)$, where

$$g(x, y) = f\left(\frac{x}{a} + \bar{x}, \frac{y}{a} + \bar{y}\right) \quad (3)$$

With (\bar{x}, \bar{y}) being the centroid of $f(x, y)$ and $a = \sqrt{\beta/m_{00}}$, with β a predetermined value. Wherever $(x/a + \bar{x}, y/a + \bar{y})$ does not correspond to a grid location, the function value associated with it is interpolated from the values of the four nearest grid locations around it [14].

In this paper, order of the Zernike moments is taken as 6 and in the Algorithm 6 Zernike moments are computed of the segmented ROI images. As an output of the Algorithm 6, 16 dimensional feature vector is obtained.

Algorithm 6. Zernike Moments Calculation Algorithm

FUNCTIONradialPolynomial(ρ, n, m)

Rnm=0

for s=0 to $(n-|m|)/2$

temp= $(-1)^s * (n-s)! / (s! * ((n+|m|)/2-s)! * ((n-|m|)/2-s)!$

Rnm=Rnm+temp* $\rho^{(n-2s)}$

end for

returnRnm

FUNCTIONzernikeMoments($f(x, y), n, m$)

VnmReal=0

VnmImaginary=0

VnmPi=0

/* VnmPi is a normalisation parameter that equals to the number of pixels within the unit disk */

N=length(x)

/*size of image function f(x,y) is NxN */

for y=0 to N-1

for x=0 to N-1

$\rho = \sqrt{((2x-N+1)^2 + (2y-N+1)^2)} / N$

/* ρ is length of vector from origin to (x,y) pixel.*/

/* Unit disk coordinates are represented by $x_x = (2x-N+1)/N$ and $y_y = (2y-N+1)/N$ */

if $\rho \leq 1$

Rnm=radialPolynomial(ρ, n, m)

theta= $\tan^{-1}((2y-N+1)/(2x-N+1))$

VnmReal=VnmReal+f(x,y)*Rnm*cos(m*theta)

VnmImaginary=VnmImaginary*Rnm*sin(m*theta)

Vnmpi=Vnmpi+1

end if

end for

end for

return $(n+1)/Vnmpi * (VnmReal + j * VnmImaginary)$

In addition, convex area enclose the ROIs is calculated and 4-point FFT of boundary of this area is taken to add feature vector. In Figure 5, convex areas enclose the ROI is shown. Finally, 20 dimensional feature vector is constructed.

After obtaining feature vectors of each image, mammography images divided into training and test sets and the labels of test sets are predicted using Discriminant Analyses, Support Vector Machines (SVM), the Nearest Neighbors (K-NN), Decision Trees and Neural Networks, respectively.

The diagram of the methods proposed in this study is shown in Figure 6.



Figure 5. Convex areas enclose the ROIs

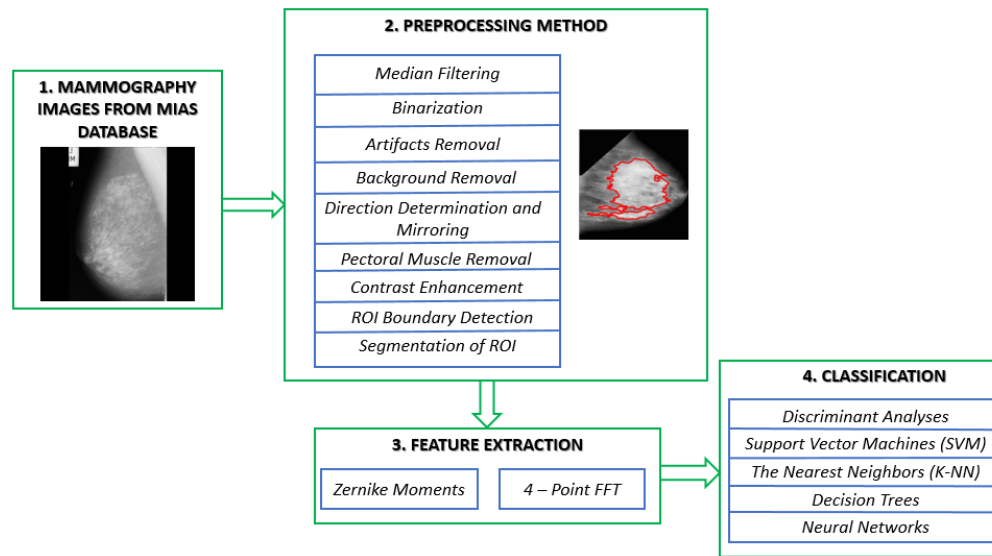


Figure 6. The diagram of the methods proposed in this study

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The MIAS database was taken into account to evaluate the proposed study. Preprocessing and feature extraction are done separately for 322 mammography images from the database. In the detection of masses, firstly, the stages of median filtering, binarization, artifacts removal, background removal, direction determination and mirroring, pectoral muscle removal, contrast enhancement are performed respectively in order to detect ROI boundary and segmented ROI. Figure 7 shows the original images marked with mass and obtained images after preprocessing stages. Preprocessing algorithms performed well for good quality images. However, there is an error occurring in only one image due to the original image being noisy. In Figure 8, output images during the preprocessing stage of this noisy image from MIAS database is shown. The fact that the ROI could not be determined in this image creates error in determining the mass detection in this image.

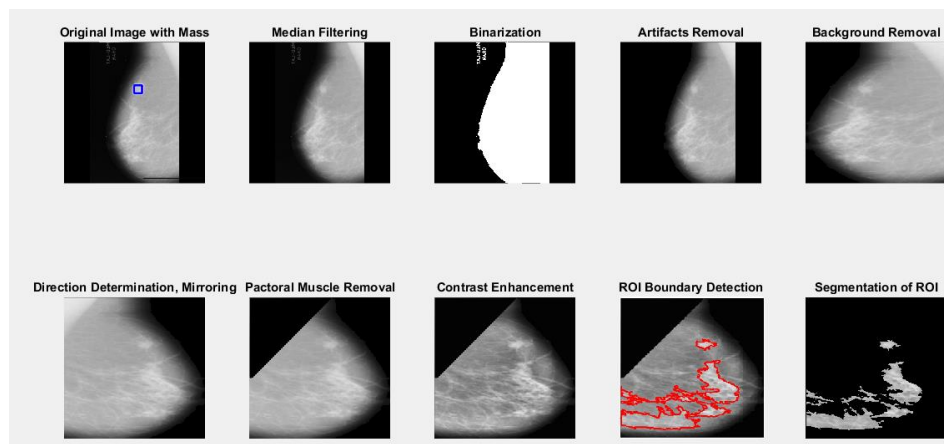


Figure 7. Preprocessing output images from good quality original image

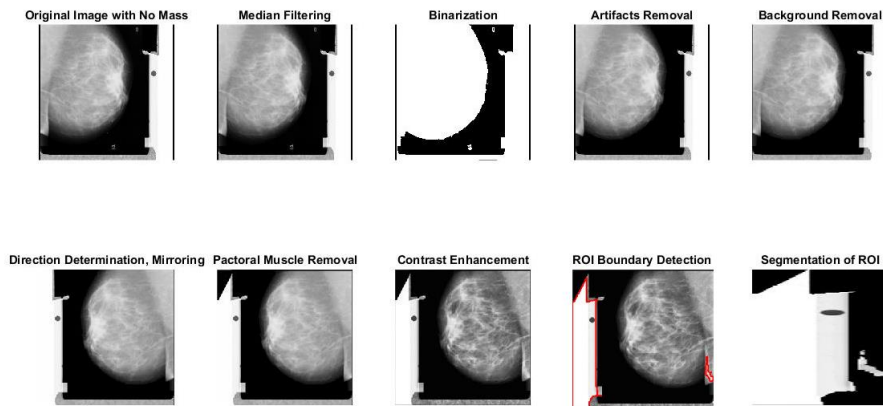


Figure 8. Preprocessing output images from a noisy original image

Four metrics sensitivity, specificity, false-positive and correctness were considered to evaluate the accuracy of the mass detection. Metrics are calculated as follows,

$$Sensitivity = \frac{True\ Positive}{True\ Positive + False\ Negative} \quad (4)$$

$$Specificity = \frac{True\ Negative}{True\ Negative + False\ Positive} \quad (5)$$

$$False - positive\ rate = \frac{False\ Positive}{False\ Positive + True\ Negative} \quad (6)$$

$$Correctness = \frac{True\ Positive}{True\ Positive + False\ Positive} \quad (7)$$

$$Accuracy = \frac{True\ Positive + True\ Negative}{True\ Negative + False\ Positive + True\ Negative + False\ Negative} \quad (8)$$

In terms of detection of mass in this paper, true-positive represents the actual no-mass class predicted as no-mass. True-negative represents the actual mass class predicted as mass. False-positive represents the actual no-mass class predicted as mass. False-negative represents the actual mass class predicted as no-mass. Basically, 5 different classifiers are used to calculate the mentioned metrics. These classifiers are Discriminant Analyses, Support Vector Machines (SVM), the nearest neighbors (K-NN), Decision Trees and Neural Networks, respectively.

In discriminant analyses, Linear Discriminant Analysis (LDA) and Quadratic Discriminant Analysis (QDA) are applied to predict the class of test set. In Table 1, the average values of sensitivities, specificities, false-positive rates, correctnesses and accuracies are displayed of LDA and QDA.

To classify the same test set with SVM, Linear SVM, Quadratic SVM, Cubic SVM, Fine Gaussian SVM, Medium Gaussian SVM and Course Gaussian SVM classifiers are applied. Kernel functions of Linear, Quadratic, Cubic and Gaussians SVM are Linear, Quadratic, Cubic, and Gaussians, respectively. Kernel scales of Fine, Medium, and Coarse Gausssian SVM are 1.1, 4.5, and 18, respectively. In Table 2, the average values of sensitivities, specificities, false-positive rates, correctnesses and accuracies are displayed of Linear, Quadratic, Cubic, Fine Gaussian, Medium Gaussian, and Course Gaussian SVM.

To classify the same test set with K-NN, Fine K-NN, Medium K-NN, Coarse K-NN, Cosine K-NN, Cubic K-NN, and Weighted K-NN are applied. Fine K-NN model type is that number of neighbors is 1, distance metric is Euclidean and distance weight is equal. Medium K-NN model type is that number of neighbors is 10, distance metric is Euclidean and distance weight is equal. Coarse K-NN model type is that number of neighbors is 100, distance metric is Euclidean and distance weight is equal. Cosine K-NN model type is that number of neighbors is 10, distance metric is cosine and distance weight is equal. Cubic K-NN model type is that number of neighbors is 10, distance metric is Minkowski (cubic) and distance weight is equal. Weighted K-NN model type is that number of neighbors is 10, distance metric is Euclidean and distance weight is squared inverse. Table 3

displays the average values of sensitivities, specificities, false-positive rates, correctnesses and accuracies of Fine, Medium, Coarse, Cosine, Cubic, and Weighted K-NN.

To classify the same test set with Decision Tree, Complex Tree, Medium Tree, and Simple Tree are applied. Maximum numbers of splits of Complex, Medium, and Simple Tree are 100, 20, and 4, respectively. Table 4 displays the average values of sensitivities, specificities, false-positive rates, correctnesses and accuracies of Complex, Medium, and Simple Tree.

To classify the 20-dimensional feature vector for 322 observers with Neural Network, a pattern recognition neural network is defined. Figure 9 shows the architecture of Neural Network. 322 samples are divided up randomly for 70% (226 samples) training, 15% (48 samples) validation, and 15% (48 samples) testing. Numbers of hidden neurons are adjusted 1, 10, and 15. Figure 10, Figure 11, and Figure 12 shows training, validation, test and all confusion matrixes of neural network with the numbers of hidden neurons as 1, 10, 15, respectively. Table 5 displays the all average values of sensitivities, specificities, false-positive rates, correctnesses and accuracies of Neural Networks.

According to simulation results, the best classifiers for the proposed method with the accuracy rate 100.0% are Fine Gaussian SVM, Fine K-NN, and Weighted K-NN. 20-dimensional feature vector data for 322 observers not linearly separable. Because of that, accuracy ratio is decrease if classifiers are linear classifier. When order of function of classifiers is increased or with the higher dimensional transformations by kernel function, accuracy ratio is increase.

Table 1. Metrics rate of Discriminant Analyses

| | Linear Discriminant | Quadratic Discriminant |
|-------------------------|---------------------|------------------------|
| Sensitivity (%) | 66.9 | 81.3 |
| Specificity (%) | 53.7 | 60.8 |
| False-positive rate (%) | 46.3 | 39.2 |
| Correctness (%) | 90.82 | 75.4 |
| Accuracy (%) | 65.2 | 73.0 |

Table 2. Metrics rate of SVMs

| | Linear SVM | Quadratic SVM | Cubic SVM | Fine Gaussian SVM | Medium Gaussian SVM | Coarse Gaussian SVM |
|-------------------------|------------|---------------|-----------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Sensitivity (%) | 64.3 | 80.0 | 93.6 | 100.0 | 69.0 | 64.3 |
| Specificity (%) | 0.0 | 94.1 | 99.0 | 100.0 | 92.0 | 0.0 |
| False-positive rate (%) | 0.0 | 5.9 | 1.0 | 0.0 | 8.0 | 0.0 |
| Correctness (%) | 100.0 | 98.1 | 99.5 | 100.0 | 99.0 | 100.0 |
| Accuracy (%) | 64.3 | 82.9 | 95.3 | 100.0 | 70.8 | 64.3 |

Table 3. Metrics rate of K-NNs

| | Fine K-NN | Medium K-NN | Coarse K-NN | Cosine K-NN | Cubic K-NN | Weighted K-NN |
|-------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|------------|---------------|
| Sensitivity (%) | 100.0 | 67.4 | 64.3 | 66.7 | 67.2 | 100.0 |
| Specificity (%) | 100.0 | 64.5 | 0.0 | 64.0 | 62.5 | 100.0 |
| False-positive rate (%) | 0.0 | 35.5 | 0.0 | 36.0 | 37.5 | 0.0 |
| Correctness (%) | 100.0 | 94.7 | 100.0 | 91.6 | 94.2 | 100.0 |
| Accuracy (%) | 100.0 | 67.1 | 64.3 | 66.5 | 66.8 | 100.0 |

Table 4. Metrics rate of Decision Trees

| | Complex Tree | Medium Tree | Simple Tree |
|-------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Sensitivity (%) | 92.2 | 83.3 | 72.6 |
| Specificity (%) | 93.3 | 77.2 | 58.8 |
| False-positive rate (%) | 6.7 | 22.8 | 41.2 |
| Correctness (%) | 96.6 | 88.9 | 83.1 |
| Accuracy (%) | 92.5 | 81.4 | 68.9 |

Table 5. Metrics rate of Neural Networks

| | Neural Network (# of Hidden Neurons=1) | Neural Network (# of Hidden Neurons=10) | Neural Network (# of Hidden Neurons=15) |
|-------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Sensitivity (%) | 97.6 | 88.9 | 91.3 |
| Specificity (%) | 9.6 | 13.0 | 16.5 |
| False-positive rate (%) | 90.4 | 87.0 | 83.5 |
| Correctness (%) | 66.0 | 64.8 | 66.3 |
| Accuracy (%) | 66.1 | 61.8 | 64.6 |

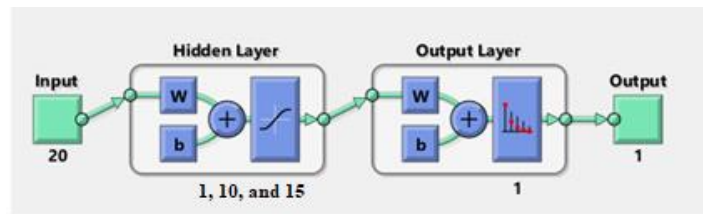


Figure 9. Architecture of Neural Network

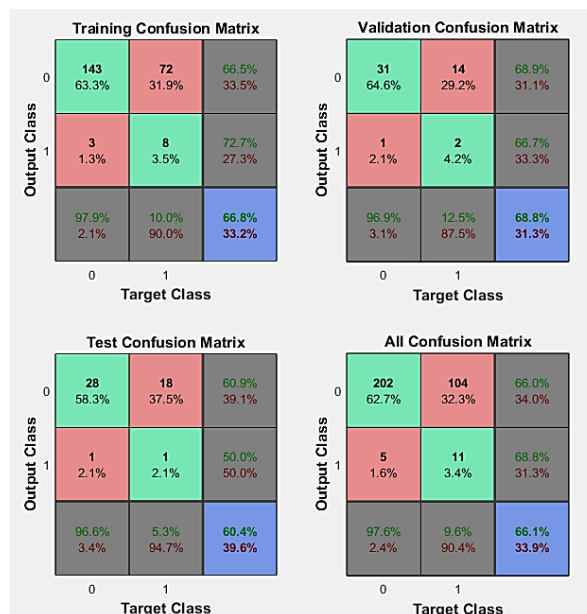


Figure 10. Training, validation, test and all confusion matrix of Neural Network (number of hidden neurons=1)

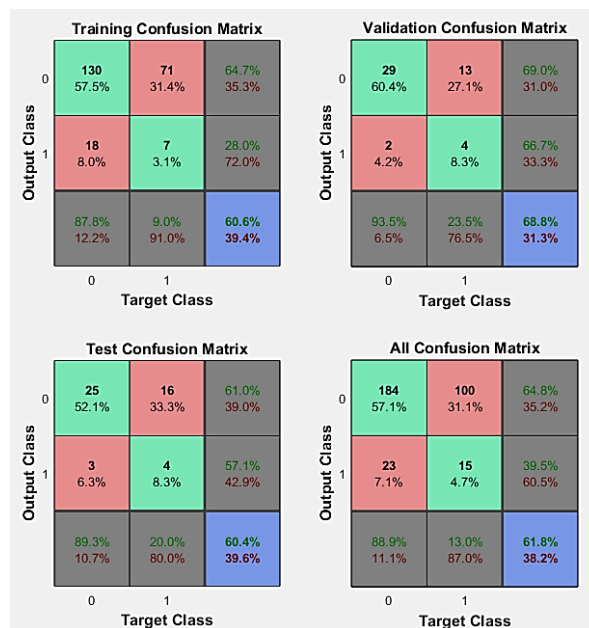


Figure 11. Training, validation, test and all confusion matrix of Neural Network (number of hidden neurons=10)



Figure 12. Training, validation, test and all confusion matrix of Neural Network (number of hidden neurons=15)

In comparison with the state-of-the-art methods, the accuracies of detection of breast masses are listed in Table 6. Table 6 displays that accuracy of the proposed method gives best result where compared to other studies.

Table 6. Comparative study with the methods cited in section 1 on detection of mass

| Detection Method | Author(s) | Dataset | Accuracy (%) |
|--------------------------------------------------------|-----------------|----------|--------------|
| Zernike moments and FFT of convex mass shapes | Proposed method | MIAS | 100.0 |
| Gray difference weight and MSER detector | [3] | MIAS | 97.64 |
| Automatic computer-aided diagnosis system | [4] | MIAS | 94.2 |
| Legendre neural network-based optimal threshold | [5] | MIAS | 96 |
| Spatial diversity, geostatistics, and concave geometry | [6] | MIAS | 97.3 |
| Bounding box CNN detection | [7] | INBreast | 95.0 |
| Deep multi-instance networks | [8] | INBreast | 92.0 |
| Deep learning and region of interest | [9] | DDSM | 93.5 |

V. CONCLUSION

In this paper, a CAD system detects mass in mammography images from the Zernike moments and FFT of convex mass shapes is proposed. During the development of the application, the MIAS database, which is available to the researchers, is used. After post processing, pectoral muscles, which have similar features as ROIs, are removed from images to prevent low-accuracy rate in the classification step. After the ROIs are detected, feature vectors from the Zernike moments and FFT of convex mass shapes are extracted. Finally, using Discriminant Analyses, Support Vector Machines, the Nearest Neighbors, Decision Trees and Neural Networks, labels of test images are predicted. According to simulation results, the best classifiers for the proposed method with the accuracy rate 100.0% are Fine Gaussian SVM, Fine K-NN, and Weighted K-NN.

Although Computer-Aided Detection (CAD) systems are controversially argued not only in scientific communities but also in several health institutions, it is obviously proved that adding CAD systems to single reading of mammograms is more successful than double reading of mammograms especially on the accuracy rate of cancer detection. Therefore, CAD systems are continuously progressing in mammography screening. In this study, a very critical step, which is the determination of suspicious regions in mammography images, is efficiently achieved so that a smart tool is planned to implement for supporting radiologists since the workload for them is enormously high and continues to increase. This step is a pre-step before resolving suspicious regions in mammography images whether they include malignant or benign tumors.

REFERENCES

- [1] Jemal, A., Bray, F., Center, M. M., Ferlay, J., Ward, E., & Forman, D. (2011). Global cancer statistics. *CA: a cancer journal for clinicians*, 61(2), 69–90. <https://doi.org/10.3322/caac.20107>
- [2] Zhang, Z., Lu, J., & Yip J. (2008). Computer aided mammography. *In: Proceedings of Computing and Engineering Annual Researchers' Conference 2008: CEARC'08, University of Huddersfield*, Huddersfield, 125-130. ISBN 978-1-86218-067-3.
- [3] Divyashree, B. & Kumar, G. (2021). Breast Cancer Mass Detection in Mammograms Using Gray Difference Weight and MSER Detector. *SN Computer Science*, 2. 10.1007/s42979-021-00452-8.
- [4] Lbachir, I. A., Daoudi, I., & Tallal, S. (2020). Automatic computer-aided diagnosis system for mass detection and classification in mammography. *Multimedia Tools and Applications*, 80(6), 9493–9525. <https://doi.org/10.1007/s11042-020-09991-3>
- [5] Sarangi, S., Rath, N. P., & Sahoo, H. K. (2021). Mammogram mass segmentation and detection using Legendre neural network-based optimal threshold. *Medical & Biological Engineering & Computing*, 59(4), 947–955. <https://doi.org/10.1007/s11517-021-02348-4>
- [6] Braz Junior, G., da Rocha, S. V., de Almeida, J. D. S., de Paiva, A. C., Silva, A. C., & Gattass, M. (2018). Breast cancer detection in mammography using spatial diversity, geostatistics, and concave geometry. *Multimedia Tools and Applications*, 78(10), 13005–13031. <https://doi.org/10.1007/s11042-018-6259-z>
- [7] Dhungel, N., Carneiro, G., & Bradley, A. P. (2017). A deep learning approach for the analysis of masses in mammograms with minimal user intervention. *Medical Image Analysis*, 37, 114–128. <https://doi.org/10.1016/j.media.2017.01.009>

- [8] Zhu, W., Lou, Q., Vang, Y. S., & Xie, X. (2017). Deep Multi-instance Networks with Sparse Label Assignment for Whole Mammogram Classification. *Medical Image Computing and Computer Assisted Intervention – MICCAI 2017*, 603–611. https://doi.org/10.1007/978-3-319-66179-7_69
- [9] Platania, R., Shams, S., Yang, S., Zhang, J., Lee, K., & Park, S. J. (2017). Automated Breast Cancer Diagnosis Using Deep Learning and Region of Interest Detection (BC-DROID). *Proceedings of the 8th ACM International Conference on Bioinformatics, Computational Biology, and Health Informatics*, 536–543. <https://doi.org/10.1145/3107411.3107484>
- [10] Suckling, J., et al (1994). The Mammographic Image Analysis Society Digital Mammogram Database Exerpta Medica. *International Congress Series*, 1069, 375-378.
- [11] Esener, İ., Ergin, S., & Yüksel, T. (2018). A novel multistage system for the detection and removal of pectoral muscles in mammograms. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 26 (1), 35-49.
- [12] Gallagher, N., & Wise, G. (1981). A theoretical analysis of the properties of median filters. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, 29(6), 1136–1141. <https://doi.org/10.1109/tassp.1981.1163708>
- [13] Nagi, J., Kareem, S. A., Nagi, F., & Ahmed, S. K. (2010). Automated breast profile segmentation for ROI detection using digital mammograms. *2010 IEEE EMBS Conference on Biomedical Engineering and Sciences (IECBES)*, 87-92. doi:10.1109/iecbes.2010.5742205.
- [14] Khotanzad, A., & Hong, Y. (1990). Invariant image recognition by Zernike moments. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 12(5), 489-497. doi:10.1109/34.55109

Araştırma Makalesi - Research Article

Adıyaman ve Gaziantep İstasyonlarındaki Güneşlenme Şiddetinin Destek Vektör Makineleri ile Tahmini

Estimation of Solar Radiation in Adıyaman and Gaziantep Stations Using Support Vector Machines

Latif Doğan Dinsever^{1*}, Veysel Gümüşt², Oğuz Şimşek³, Yavuz Avşaroğlu⁴, Mehmet Kuş⁵

Geliş / Received: 27/03/2021

Revize / Revised: 10/08/2021

Kabul / Accepted: 26/08/2021

ÖZ

Güneş enerjisi teknolojilerinin kullanımı, birçok ülkede enerji talebini karşılamak ve sürdürülebilir enerji kaynağı sağlamak amacıyla son yıllarda gelişerek artmaktadır. Bu teknolojilerin verimli kullanılabilmesi için, güneşlenme şiddeti verilerinin doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir, böylece yapılacak olan yatırımların verimliliği de önceden belirlenebilecektir. Güneş enerjisi ölçüm cihazlarının yetersizliğinin yanında var olan ekipmanların yenilenme veya onarım maliyetlerinden dolayı, literatürde meteorolojik istasyonlardan elde edilen verilerin girdi parametresi olarak kullanılması ve yapay zekâ yöntemleri ile güneşlenme şiddeti verilerinin hesaplanması yapılmaktadır. Bu çalışmada, Adıyaman ve Gaziantep istasyonlarına ait, sıcaklık, nem, ortalama basınç, rüzgâr, aylık açık gün sayısı ve takvim ayı gibi farklı girdi parametreleri kullanılarak, bu istasyonlara ait aylık ortalama güneşlenme şiddeti tahmin edilmeye çalışılmıştır. Aylık ortalama güneşlenme şiddetinin tahmin edilmesi için, destek vektör makineleri yönteminin üç farklı çekirdek fonksiyonu (Radyal, Lineer ve Polinom) kullanılmıştır. Ele alınan çekirdek fonksiyonlarının güneşlenme şiddetini tahmin etmedeki başarısında, belirlilik katsayısı (R^2), Karekök Ortalama Karesel Hata (KOKH), Ortalama Mutlak Yüzde Hata (OMYH), Nash-Sutcliffe verimlilik katsayısı (NSE) ve Yüzde Hata (PBIAS) parametreleri başarı kriteri olarak tercih edilmiştir. Çalışma sonucunda, destek vektör makinelerinin Radyal ve Polinom çekirdek fonksiyonlarının güneşlenme şiddetini belirlemede genel olarak başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca, girdi parametresi olarak ortalama sıcaklık ve ortalama basıncın kullanılmasının tahmin modellerinin performansını artırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Güneşlenme Şiddeti, Yapay Zekâ Yöntemleri, Destek Vektör Makineleri

ABSTRACT

Using of solar energy technologies have been developing and increasing in many countries in recent years to meet the energy demand and to provide sustainable energy source. In order to use the developing technologies efficiently, it is necessary to obtain energy source data, and this will ensure that the investments made in this way are more effective. Due to the insufficiency of solar energy measurement devices and the replacement or repair costs of equipment, it is necessary to use the data obtained from meteorological stations as input parameters in the

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: latifddinsever@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8573-1539>)

²İletişim: gumus@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2321-9526>)

³İletişim: oguzsimsek@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6324-0229>)

⁴İletişim: yavsaroglu@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0920-3202>)

⁵İletişim: mehmetkus@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2215-9250>)

¹İletişim: mehmetkus@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2215-9250>)
Elektrik Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

literature and to calculate the solar adiation data with artificial intelligence methods. In this study, the monthly mean solar radiations of Adıyaman and Gaziantep stations are predicted using different input parameters, such as temperature, humidity, mean pressure, wind, number of clear days in a month, and month number. Three different kernel functions (Gaussian, Linear and Polynomial) of support vector machine are used to estimate the average monthly solar radiation. Coefficient of Determination (R^2), Root Mean Square Error (RMSE) Mean Absolute Percentage Error (MAPE) Nash–Sutcliffe model efficiency coefficient (NSE) and Percent Bias (PBIAS) parameters are used to determine the performance of selected kernel functions. As a result of the study, it is seen that the Gaussian and Polynomial kernel functions of support vector machines generally show successful output to determine the solar radiation. In addition, it is determined that the models that used mean temperature and mean pressure as input parameters improve the estimation performance.

Keywords- *Solar Radiation, Artificial Intelligence Methods, Support Vector Machine*

I. GİRİŞ

Güneş enerjisi, dünyanın enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılayabilecek en umut verici yenilenebilir enerji kaynağıdır [1]. Yeryüzüne düşen güneş enerjisinin doğru bir şekilde gözlemi ve bu gözlem sonucunda elde edilen verilerin doğru bir şekilde tahmin edilmesi, bu enerjiden daha verimli yararlanmak için önemlidir. Yeryüzüne gelen güneşlenme şiddeti, birçok tarımsal ve meteorolojik uygulamanın yanında üretilecek ürünlerin türünü de doğrudan etkilemektedir [2]. Güneş enerjisinin temel ölçüm parametresi olan güneşlenme şiddetinin de ölçüldüğü meteoroloji gözlem istasyonlarında, geçmişte elektronik olmayan sensörler kullanılmakta iken ve bu sensörlerin sağladığı verilerin de genellikle düşük kaliteli olmasından dolayı [3] son yıllarda bu istasyonların yerine elektronik istasyonlar tercih edilmeye başlanmıştır. Ancak, bu durum neticesinde de nitelikli personel ihtiyacı ortaya çıkmış ve işletme maliyetlerinde artış meydana gelmiştir. Bu nedenlerden dolayı, uzun dönemli güneşlenme şiddeti verilerine erişmede sorunlar meydana gelmiştir. Bu sorunların üstesinden gelmek ve planlama amacıyla geçmiş yıllara ait güneşlenme şiddeti verilerine erişmek için, farklı yaklaşımlara dayalı tahmin modelleri geliştirilmiştir. Bu tahmin modelleri yapay sinir ağları, zaman serisi yöntemleri, fiziksel olarak ışımsal aktarım modelleri ve stokastik hava yöntemleridir [4]. Bu modeller, genelde farklı verileri girdi parametresi olarak kullanarak güneşlenme şiddetini tahmin etmektedir. Meteorolojik verilere dayalı güneşlenme şiddetinin modellenmesi, dünyada en sık kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir [5]. Meteorolojik verileri kullanan bu modellerde, güneşlenme şiddetini tahmin etmek için güneşlenme şiddetiyle ilişkili olan sıcaklık, bağıl nem, bulutluluk, güneşlenme süresi vb. parametrelerin girdi olarak kullanıldığı regresyon tekniklerinden yararlanılmaktadır. Özellikle, geçmiş yıllarda ölçümü yapılan istasyonlarda bulunan maksimum ve minimum sıcaklık verileri ile güneşlenme şiddeti arasındaki ilişkinin modellenmesi birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır [6-8].

Araştırmacılar, son yıllarda güneşlenme şiddetinin tahmini için geleneksel regresyon tekniklerinin yanında, Yapay Sinir Ağları (YSA), Uyarlanabilir Nöro-Bulanık Çıkarım Sistemi (Adaptive Neuro Fuzzy Inferecen System-ANFIS), Genetik Programlama (GP) ve Destek Vektör Makinesi (Support Vector Machine-SVM) gibi yapay zekâ tekniklerini oldukça sık kullanmaktadır [9]. Örneğin, Kuzey İspanya Alava'da yer alan Bask bölgesindeki dört adet meteoroloji istasyonuna ait 1999-2003 yılları arasındaki günlük maksimum ve minimum sıcaklık değerlerini kullanılarak güneşlenme şiddeti tahmin edilmiştir [10]. Güneşlenme şiddetinin tahmin edilmesi için Gen İfadesi Programlama (Gene Expression Programming-GEP) yöntemi kullanılmış ve bu modelle elde edilen sonuçlar diğer yapay zekâ yöntemleri (YSA, ANFIS) ve ampirik denklemlerin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, yapay zekâ yöntemlerinin güneşlenme şiddetini belirlemede daha başarılı olduğu, GEP yönteminin ise girdi ve çıktı parametreleri arasındaki ilişkiyi ANN ve ANFIS yöntemlerine kıyasla daha başarılı bir şekilde modellediği bildirilmiştir. Güneş ışınlamı ve güneşlenme süresi arasında doğrusal bir ilişki sağlayan klasik Angström–Prescott denklemi kullanılarak güneşlenme şiddeti hesaplanmıştır [11]. Çalışmada, Türkiye'nin güneyinde bulunan illerinden Adana, Antakya ve Silifke'de güneş radyasyonu incelemesi için üç güneş ışınlamı modeli (Angstrom–Prescott, bağımlılık ve ANFIS) kullanılmıştır. Üç farklı modelin sonuçları karşılaştırılmış ve karşılaştırma sonucunda, bağımlılık modelinin diğer yaklaşımlardan daha üstün olduğu görülmüştür. Antakya ilinin güneşlenme şiddetini tahmin etmek için 2000-2010 yılları arasındaki günlük güneşlenme süresi kayıtları kullanılmıştır [12]. Güneşlenme şiddetinin tahmin edilmesinde, klasik modele göre iyileştirme içeren lineer bir denklem ile geliştirilen yeni Angstrom denkleminin klasik Angstrom denklemine göre daha başarılı olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda önerilen yeni denklemle hem kısa hem de uzun dönemli

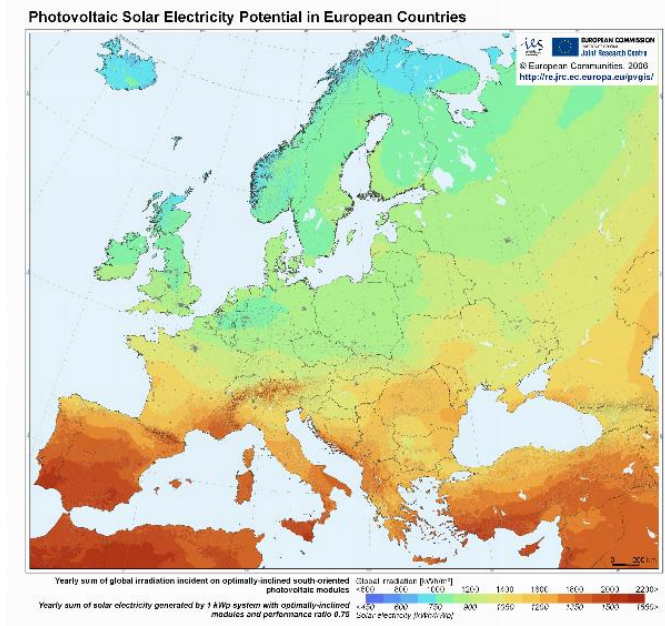
tahminlerde klasik Angstrom yaklaşımının hata oranını oldukça düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca, önerilen yeni denklemde bağımlılık katsayısı olarak ek iki yeni faktörün ilave geldiği belirtilmiştir. Türkiye’de bulunan ve veri kayıt aralığı en az 20 yıl olan toplam 163 istasyona ait meteorolojik verileri, güneşlenme şiddetini tahmin etmek amacıyla kullanılmıştır [13]. Girdi parametresi olarak takvim ayı, ortalama sıcaklık ve bağıl nem gibi parametreleri kullanarak, Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR), YSA ve ANFIS yöntemleri ile ampirik yaklaşımların güneşlenme şiddetini tahmin etmedeki başarısı değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, Türkiye’nin güneşlenme şiddetinin tahmini için kullanılan yöntemler arasında, YSA yönteminin ele alınan diğer yöntemlerden daha başarılı olduğu belirtilmiştir. Türkiye’deki farklı güneş enerjisi potansiyeline sahip bölgelerde bulunan Adana, Gaziantep ve Silifke olmak üzere üç güneş ışınlama sahası ele alınmıştır [14]. Güneşlenme enerjisi potansiyelinin tahmininde Harmonik ve klasik regresyon analizlerinin kombine edildiği bir model olan HarLin modeli kullanılmış ve bu modelin sonuçları ANFIS ve klasik regresyonun bir formu olan Angstrom-PreScott yaklaşımlarıyla karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak yaklaşımlara ait sonuçların karşılaştırılmasından, ele alınan istasyonların güneşlenme enerji potansiyelinin belirlenmesinde HarLin modelinin kullanılan diğer modellerden daha iyi tahminde bulunduğu belirlenmiştir. Cezayir Ghardaia’da sıcaklık, güneşlenme süresi, bulutluluk ve fark sıcaklık vb. meteorolojik parametreleri kullanılarak, SVM yöntemiyle günlük ve aylık güneşlenme şiddetini tahmin edilmiştir [15]. Çalışma sonucunda, SVM yöntemi ile güneşlenme şiddeti tahmininde, güneşlenme süresi ve sıcaklık parametrelerinin girdi olarak kullanıldığı modellerin diğer modellere kıyasla daha başarılı olduğu görülmüştür. Zimbabwe’deki güneşlenme şiddetinin tahmininde YSA yöntemi kullanılmıştır. Rakım, enlem, boylam gibi coğrafi verilerin yanı sıra, bağıl nem, basınç, ortalama sıcaklık gibi meteorolojik veriler de girdi parametresi olarak kullanılmıştır [16]. Ayrıca, netlik indeksinin (clearness index) güneşlenme şiddetinin tahmini üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, netlik indeksi ve sıcaklık parametrelerinin, güneşlenme şiddetinin tahmin edilmesinde kullanılan modellerin performansını, diğer parametrelere kıyasla daha çok arttırdığı bildirilmiştir. Suudi Arabistan’ın güneybatısında bulunan Sharurha’da, SVM yöntemi ile güneşlenme şiddetini tahmin etmek için kurulan modelin, 1998-2002 yılları arasındaki bağıl nem ve sıcaklık parametrelerinden oluşan 1600 günlük veri setini dört farklı kombinasyonda eğitim sürecinde, 212 günlük veri setini ise test sürecinde kullanılmıştır [17]. Elde edilen sonuçlar, SVM modelinin güneşlenme şiddetini tahmin etmede oldukça başarılı olduğunu göstermiştir. Küresel güneşlenme şiddetinin tahmini için Mısır’ın 10 farklı noktasında ölçülmüş olan 20 yıllık sıcaklık verileri kullanılmıştır [18]. Toplam 20 farklı model oluşturulmuş ve bu modellerin performans değerlendirmesi için karekök ortalama karesel hata (KOKH), ortalama mutlak yüzde hata (OMYH) ve belirlilik katsayısı (R^2) parametreleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, güneşlenme şiddetinin ölçümünde ekipman bulunmayan, sıcaklığa dayalı doğru ve güvenilir bir model ile güneşlenme şiddeti hesaplanmıştır. 2004 yılı süresince Cezayir’de bulunan 13 istasyona ait enlem, ortalama sıcaklık, bağıl nem, Linke bulanıklık faktörü ve Angstrom katsayısı verilerini kullanarak, YSA yöntemi ile küresel güneşlenme şiddeti tahmin edilmiştir [19]. Çalışma sonucunda, önerilen modelin Cezayir’in kırsal bölgelerindeki güneş ışınları potansiyelini belirlemek için kullanılabileceği belirtilmiştir. Çin’de bulunan 21 adet istasyona ait meteorolojik veriler (güneşlenme süresi, basınç, sıcaklık ve bağıl nem) kullanılarak, ANFIS ve bu yöntemin iki adet optimize edilmiş hali olan Izgara Bölmeli (ANFIS-GP), Çıkarımlı Kümelemeli (ANFIS-SC) ve M5Tree teknikleri ile günlük güneşlenme şiddeti tahmin edilmiştir [20]. Kullanılan modellerin başarısı KOKH, R^2 ve ortalama mutlak hata (OMH) kriterleriyle değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, ANFIS yöntemi ile elde edilen sonuçların başarısının ele alınan diğer yöntemlerden biraz daha iyi olduğu görülmüştür. Beş farklı ülke için (Mısır, Ürdün, Tunus, Cezayir ve Fas) Karar Ağacı (Decision Tree-DT) regresyon yöntemine ait farklı algoritmalar kullanılarak günlük ve saatlik zaman ölçeklerinde güneşlenme şiddeti tahmin edilmeye çalışılmıştır [21]. DT yönteminin, YSA ve SVM yöntemleri ile karşılaştırılması sonucunda, yöntemlerin güneşlenme şiddetini belirlemede benzer performanslar gösterdiği ve önerilen modelin güneşlenme şiddetini hesaplamada büyük potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Tekirdağ, Sinop, Hakkâri, Afyon ve Ağrı illeri için SVR, YSA ve DT yöntemleri ile saatlik güneşlenme şiddeti değerleri tahmin edilmiştir [22]. KOKH ve R^2 değerleri, kullanılan yöntemlerin başarısını belirlemede niceliksel başarı ölçütü olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, kullanılan yöntemlerin, güneşlenme şiddetini tahmin etmede kabul edilebilir düzeyde olduğunu ifade edilmiştir. Güneş enerjisi potansiyeli en yüksek olan Güneydoğu Anadolu bölgesinde bulunan Gaziantep ili için güneş enerjisi verimlilik haritası çok kıstasla karar verme yöntemlerinden biri olan Analitik Hiyerarşi Yöntemini (AHY) kullanılarak elde edilmiştir [23]. Çalışmanın sonucunda, Gaziantep ili arazilerinin güneş enerjisi potansiyelinin yaklaşık %8’inin çok uygun olduğu, %44’ünün ise uygun olduğu belirlenmiştir. Türkiye ve ABD olmak üzere iki farklı konumdaki rüzgâr hızı, sıcaklık ve bağıl nem meteorolojik parametrelerini kullanarak altı farklı makine öğrenme modeli ile güneşlenme şiddeti tahmin edilmeye çalışılmıştır [24]. Çalışmada, Gradyan Artırma Ağacı (GBT), Çok Değişkenli Uyarlamalı Regresyon Eğrisi (MARS), Regresyon Ağacı (CART), YSA, ANFIS ve ANFIS’ten türetilmiş olan Ortalamalı Kümelene ANFIS (ANFIS-FCM) ile Çıkarımlı Kümeleme (ANFIS-SC) yöntemleri kullanılmıştır. Modellerin performans

sıralamasını belirlemek için başarı kriteri olarak KOKH, OMH, korelasyon katsayısı (R), ve Nash-Sutcliffe verimlilik katsayısı (NSE) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, iklim parametreleri girdi olarak kullanılarak güneşlenme şiddetini tahmin etmede kullanılan GBT modelinin diğer modellere kıyasla daha başarılı olduğu görülmüştür.

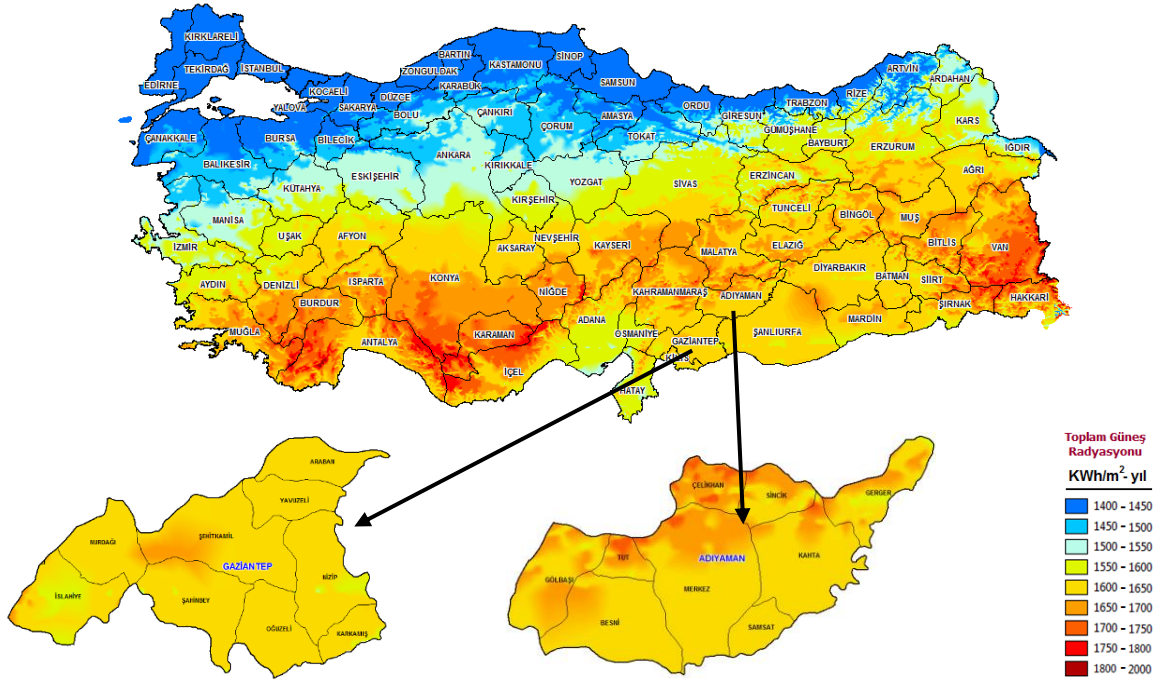
Geçmiş yıllarda yapılmış olan çalışmalar değerlendirildiğinde, bir bölgenin güneş enerjisi potansiyelini belirlemede oldukça önemli bir parametre olan güneşlenme şiddeti tahmininin yoğun bir şekilde çalışmalara konu olduğu görülmektedir. Ayrıca, özellikle kısıtlı girdi parametrelerinin de değerlendirmeye alındığı farklı bölgelerde ve farklı yöntemlerle güneşlenme şiddetinin tahmin performansının belirlenmesine ihtiyaç duyulduğu anlaşılmaktadır. Bu amaçla, çalışma kapsamında, Türkiye için güneş enerjisi potansiyelinin yüksek olduğu Adıyaman ve Gaziantep illerine ait güneşlenme şiddeti değerlerinin tahmininde girdi parametresi olarak farklı meteorolojik verilerin kombinasyonları değerlendirilmiştir. Ayrıca, literatürde de verilmiş olan Destek Vektör Makinaları (SVM) yöntemlerinin tahmin performansı üzerinde etkisi olan çekirdek fonksiyonları da incelenmiştir. Bu amaçla, SVM yöntemindeki Radyal, Lineer ve Polinom çekirdek fonksiyonlarının güneşlenme şiddetini tahmin etmedeki başarısı detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

II. ÇALIŞMA ALANI VE VERİLER

Türkiye, konum olarak Avrupa ülkeleri içerisinde güneş enerjisi potansiyeli olarak oldukça iyi bir yerde bulunmaktadır (Şekil 1). Şekil 1'den, ülkemizin Akdeniz'e kıyısı bulunan ülkelerle benzer, Avrupa'da yer alan diğer ülkelerden ise genel olarak daha yüksek bir güneşlenme şiddeti dağılımı sergilediği görülmektedir. Türkiye, yıllık yaklaşık 190 TW/h güneş enerjisi potansiyeli ile İspanya'dan sonra Avrupa'da ikinci sırada yer almaktadır. [25]. Türkiye'nin güneşlenme şiddetinin mekânsal dağılımı ise daha detaylı olarak Şekil 2'de verilmiştir. Buna göre, Türkiye'nin kuzey ve batı kesimlerindeki güneşlenme şiddetinin, Türkiye'nin güney ve doğu bölgelerine göre nispeten daha az olduğu görülmektedir. Bu çalışma kapsamında ele alınan Gaziantep ve Adıyaman istasyonlarına ait güneşlenme şiddeti değerleri de 1600-1750 kWh/m²-yıl aralığındadır. Ele alınan 17261 numaralı Gaziantep (37.0585 K, 37.3510 D) ve 17265 numaralı Adıyaman (37.7553 K, 38.2775 D) illerinde bulunan ve konumları Şekil 2'de verilen istasyonlara ait ortalama sıcaklık (OS), maksimum sıcaklık (MaS), minimum sıcaklık (MiS), bağıl nem (NEM), ortalama basınç (OB), rüzgâr hızı (RH), aylık açık gün sayısı (AAGS) ve takvim ayı verileri, güneşlenme şiddeti değerinin tahmin etmek amacıyla girdi parametresi olarak kullanılmıştır. Girdi parametreleri ve tahmini yapılan güneşlenme şiddetine ait ortalama, maksimum, minimum, standart sapma, çarpıklık değerleri, girdi parametrelerinin GS ile olan korelasyonu ile eksik veri yüzde değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablodan, Adıyaman istasyonuna ait OS, MiS, MaS, OB ve RH değerlerinin ortalamaları Gaziantep istasyonuna ait değerlerden yüksek olduğu, AAGS ve güneşlenme şiddeti (GS) değerlerinde ise tam tersi bir durum görülmektedir. Adıyaman istasyonunda elde edilen sıcaklık verilerine ait ortalama değerlerin Gaziantep istasyonuna ait değerlerden büyük olmasına rağmen, güneşlenme şiddetinde tam tersi bir durum meydana gelmesinin nedeni, açık gün sayısı, güneşlenme süresi ya da istasyonun enlem ve boylamı gibi farklı parametrelerin, güneşlenme şiddeti verilerini etkilediği şeklinde değerlendirilmektedir. Bunun yanında, tahmin edilmeye çalışılan parametre olan GS ile girdi olarak kullanılan farklı sıcaklık (OS, MaS ve MiS) parametreleri ve OB parametresi arasındaki korelasyon katsayılarının her iki istasyonda da diğer parametrelere ait korelasyon katsayısından büyük olduğu, RH ve OB parametrelerinin tahmin parametresiyle arasındaki korelasyon katsayılarından bu girdi parametreleriyle GS arasında ters korelasyonun bulunduğu görülmektedir. Ayrıca, kullanılan verilere ait eksik veri yüzdesi maksimum %1.7 olarak belirlenmiş ve bu eksik veriler komşu istasyon verileri kullanılarak lineer regresyon yöntemi ile tamamlanmıştır. Ayrıca, veri setlerindeki 1.5 IQR (Çeyreklik Açıklığı)'dan büyük değerler aykırı olarak değerlendirilerek, silinmiş ve eksik veri olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 1. Avrupa'nın güneş enerjisi potansiyelinin mekansal dağılımı [26]



Şekil 2. Türkiye, Gaziantep ve Adıyaman'a ait güneşlenme şiddetinin mekansal dağılımı [27]

Tablo 1. Kullanılan meteorolojik parametrelerin istatistikleri

| Parametre | İstasyon | Ortalama | Maksimum | Minimum | Standart Sapma | Çarpıklık | Korelasyon | Eksik Veri |
|----------------------------------|-----------|----------|----------|---------|----------------|-----------|------------|------------|
| OS (°C) | Adıyaman | 17.16 | 33.50 | -0.10 | 9.45 | 0.064 | 0.846 | 0 |
| | Gaziantep | 15.20 | 31.50 | -2.50 | 8.97 | 0.042 | 0.864 | 0 |
| MiS (°C) | Adıyaman | 11.85 | 25.60 | -4.30 | 7.95 | 0.072 | 0.827 | 0 |
| | Gaziantep | 9.40 | 24.10 | -9.00 | 7.85 | 0.111 | 0.840 | 0 |
| MaS (°C) | Adıyaman | 22.89 | 41.60 | 3.90 | 10.52 | 0.032 | 0.847 | 0 |
| | Gaziantep | 21.75 | 39.80 | 3.00 | 10.01 | -0.025 | 0.866 | 0 |
| OB (hPa) | Adıyaman | 935.81 | 944.20 | 920.50 | 4.49 | -0.317 | -0.856 | 0 |
| | Gaziantep | 916.15 | 926.60 | 907.70 | 3.80 | -0.036 | -0.831 | 0 |
| NEM (%) | Adıyaman | 49.16 | 81.00 | 13.80 | 16.01 | -0.004 | -0.808 | 0 |
| | Gaziantep | 61.25 | 89.60 | 27.80 | 13.25 | -0.197 | -0.772 | 0 |
| AAGS (gün) | Adıyaman | 15.97 | 31.00 | 2.00 | 8.56 | 0.298 | 0.625 | %0.4 |
| | Gaziantep | 17.21 | 31.00 | 1.00 | 8.74 | 0.103 | 0.673 | 0 |
| RH (m/s) | Adıyaman | 2.07 | 4.70 | 0.70 | 0.56 | 0.666 | 0.411 | %1.4 |
| | Gaziantep | 1.52 | 4.20 | 0.40 | 0.72 | 1.116 | 0.508 | %1.4 |
| GS (cal/cm ² /gün) | Adıyaman | 324.09 | 637.50 | 83.10 | 134.86 | 0.070 | 1.000 | %1.7 |
| | Gaziantep | 341.07 | 618.70 | 75.70 | 144.62 | 0.013 | 1.000 | %0.4 |

III. YÖNTEM

A. Destek Vektör Makineleri (Support Vector Machine-SVM)

Vapnik [28] tarafından önerilen Destek Vektör Makineleri (Support Vector Machine-SVM), yapısal risk optimizasyonu ve makine öğrenme teorilerinin hem sınıflandırma hem de regresyon amacıyla kullanıldığı bir yöntemdir. SVM yöntemi, temelde makine öğrenmelerinin bir alt alanı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntem, istatistiksel öğrenme teorisindeki sağlam matematiksel temellerine ek olarak, çok sayıda mühendislik uygulamasında oldukça iyi performans göstermiştir. Öncelikli olarak sınıflandırma problemlerini çözmek için geliştirilen SVM yöntemi, daha sonrasında destek vektör regresyonu (Support Vector Regression-SVR) olarak adlandırılan regresyon problemlerinde de başarıyla uygulanmıştır [29-36].

SVM algoritmasındaki yaklaşık fonksiyon Denklem 1’de verilmiştir.

$$f(x) = \omega \cdot \varphi(x) + b \quad (1)$$

burada; $\varphi(x)$, x giriş vektöründen dönüştürülmüş daha yüksek boyutlu özellik uzayını, ω ve b ise sırasıyla ağırlık vektörü ve bias terimini ifade etmektedir. b ve ω değerleri minimize edilerek elde edilen risk fonksiyonu Denklem 2’de verilmiştir.

$$R(C) = C \sum_i^N L_\varepsilon(f(x_i), y_i) + \frac{1}{2} \|\omega\|^2 \quad (2)$$

burada, $\frac{1}{2} \|\omega\|^2$ terimi SVM’nin düzenleme terimini, C ise optimizasyondaki hata oranını gösteren dengeleyici parametresini temsil etmektedir.

Vapnik doğrusal fonksiyonu ile klasik regresyon fonksiyonları arasındaki en önemli farklılık Novell kayıp fonksiyonu (L_ε)’dur (Denklem 3). Beklenmedik aykırı değerleri önlemek için pozitif değerlere sahip olan iki adet değişken (ξ ve ξ^*) tanımlanmıştır. Optimizasyon problemlerini çözmek için Lagrange çarpanları (a , a^*) eklenmiştir.

$$L_\varepsilon(f(x_i), y_i) = \begin{cases} |f(x_i) - y_i| \leq \varepsilon = 0 \\ |f(x) - y| - \varepsilon \neq 0 \end{cases} \quad (3)$$

Lagrange çarpanlarının hesaplanmasından sonra Denklem 1’in son hali Denklem 4’teki gibi olmaktadır:

$$f(x, a, a^*) = \sum_{i=1}^n (a_i - a_i^*) K(x_i, x_j) + b \quad (4)$$

burada $K(x_i, x_j)$ çekirdek fonksiyonu olarak adlandırılmakta olup $K(x_i, x_j) = \varphi(x_i)\varphi(x_j)$ olarak hesaplanmaktadır. Bu işlemlerin ardından, SVM ana fonksiyonu:

$$y = f(x) = \left\{ \sum_{i=1}^N a_i K(x_i, x) \right\} - b \quad (5)$$

şekline dönüşmektedir. Burada, K çekirdek fonksiyonunu, a_i ve b SVM'ye ait parametreleri, N eğitim verilerinin sayısını, x_i eğitim sürecinde kullanılan vektörleri ve x ise bağımsız vektörü temsil etmektedir. Uygun bir çekirdek fonksiyonunun seçimi, kullanılacak verilerden daha doğru sonuçlar elde etme açısından önemlidir [37]. Bu çalışmada kullanılan üç temel çekirdek fonksiyonu Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'de bulunan x_i ve x_j destek vektörlerini, d , r , ve γ ise çekirdek parametrelerini ifade etmektedir. Analizler Matlab ile hazırlanmış kodlar ile yapılmış olup, SVM'ye ait çekirdek fonksiyonu içerisindeki parametreler Bayesian optimizasyon algoritması [38] ile belirlenmiştir.

Tablo 2. Çekirdek fonksiyonları

| | |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Radyal Tabanlı (Gauss) Fonksiyon (SVM _{RTF}) | $K(x_i - x_j) = \exp(-\gamma \ x_i - x_j\ ^2)$, $\gamma > 0$ |
| Polinom Fonksiyon (SVM _{PF}) | $K(x_i - x_j) = (\gamma x_i \cdot x_j + r)^d$, $\gamma > 0$ |
| Linear (doğrusal) Fonksiyon (SVM _{LF}) | $K(x_i - x_j) = x_i \cdot x_j$ |

IV. BULGULAR

SVM'nin farklı çekirdek fonksiyonları ile güneşlenme şiddetinin tahmin edilmesi için Tablo 3'te verilmiş olan altı farklı girdi kombinasyon durumu değerlendirilmiştir. Tabloda yer alan GS, aylık ortalama güneşlenme şiddetini; AY, takvim ayını (ocak için 1, şubat için 2 vb.); OS, aylık ortalama sıcaklığı; MiS, aylık ortalama günlük minimum sıcaklığı; MaS, aylık ortalama günlük maksimum sıcaklığı; OB, ortalama basıncı; NEM, aylık ortalama nemi; AAGS, aylık açık gün sayısını ve RH, ise aylık ortalama rüzgâr hızı parametrelerini temsil etmektedir. Girdi parametreleri kombinasyonlarının belirlenmesinde, tarihsel meteorolojik parametrelerin genel olarak bulunma durumu dikkate alınmıştır. Örneğin, ilk durum olan D01'de takvim ayı sayısı ve ortalama sıcaklık parametreleri değerlendirmeye alınmış ve böylece güneşlenme şiddetini uzun yıllar öncesine kadar tahmin etme durumu meydana gelmiştir. Bunun yanında, literatürde güneşlenme şiddeti üzerine etkisi oldukça yüksek olduğu bildirilen güneşlenme süresi verisi, tarihsel olarak sürekli kayıtları bulunmadığından girdi parametresi olarak değerlendirmeye alınamamıştır.

Tablo 3. Ele alınan girdi kombinasyonları

| Durum | Girdi Parametreleri | Çıktı Parametresi |
|-------|-------------------------------------|-------------------|
| D01 | AY, OS | GS |
| D02 | AY, OS, MiS, MaS | GS |
| D03 | AY, OS, MiS, MaS, OB | GS |
| D04 | AY, OS, MiS, MaS, OB, NEM | GS |
| D05 | AY, OS, MiS, MaS, OB, NEM, AAGS | GS |
| D06 | AY, OS, MiS, MaS, OB, NEM, AAGS, RH | GS |

Ayrıca, aylık güneşlenme şiddetini tahmin etmek amacıyla kullanılan modellerin başarısını değerlendirmek için belirlilik katsayısı (R^2), karekök ortalama karesel hata (KOKH), ortalama mutlak yüzde hata (OMYH), Nash-Sutcliffe katsayısı (NSE) ve yanlışlık yüzdesi (PBIAS) değerleri kullanılmıştır. R^2 , KOKH, OMYH, NSE ve PBIAS değerleri sırasıyla Denklem 6, 7, 8, 9 ve 10'da verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$R^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{ortalama})^2 - \sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{tahmin})^2}{\sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{ortalama})^2} \quad (6)$$

$$KOKH = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{tahmin})^2} \quad (7)$$

$$OMYH = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |GS_{gözlem} - GS_{tahmin}| \quad (8)$$

$$NSE = 1 - \left[\frac{\sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{tahmin})^2}{\sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{ortalama})^2} \right] \quad (9)$$

$$PBIAS = 100 \frac{\sum_{n=1}^N (GS_{gözlem} - GS_{tahmin})}{\sum_{n=1}^N GS_{gözlem}} \quad (10)$$

Denklemlerde bulunan N, toplam veri sayısını; $GS_{gözlem}$, ölçülen güneşlenme şiddetini; $GS_{ortalama}$, ölçülen güneşlenme şiddeti değerlerinin ortalamasını; GS_{tahmin} ise model sonucunda elde edilen güneşlenme şiddetini temsil etmektedir.

Modelleri başarılı olarak değerlendirebilmek için, R^2 değerlerinin 1'e, KOKH ve OMYH değerlerinin ise 0'a yakın olması beklenmektedir. Ayrıca, NSE değerlerinin 0.75 ile 1 arasında bulunduğu durumlar modelin başarılı olduğunu, 0.5'ten küçük olduğu durumlar ise model başarısının yetersiz kaldığını göstermektedir. PBIAS değerlerinin 0'a yakın olması model başarısının yüksek olduğunu ifade etmektedir. PBIAS'ın negatif olması gerçek değerlerin tahmin edilen değerlerden küçük olduğunu, pozitif olması ise büyük olduğunu göstermektedir [39].

A. Lineer Çekirdek Fonksiyonu (SVM_{LF}) Sonuçları

Farklı girdi parametreleri kullanılarak Gaziantep ve Adıyaman istasyonlarına ait güneşlenme şiddetinin SVM_{LF} ile tahmin edilmesiyle elde edilen sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Çalışmada, modellerin başarısının değerlendirilmesinde test süreci dikkate alınmıştır. Eğitim sürecinde Gaziantep istasyonunda D05 modeli en başarılı tahminde bulunurken, Adıyaman istasyonunda D06 modelinde en başarılı tahmin elde edilmiştir. Yapılan modelleme sonucunda, test sürecinde SVM_{LF} yöntemi ile elde edilmiş olan R^2 değerlerinin çoğunlukla 0.9 civarında olduğu görülmektedir. Her iki istasyonda da girdi parametresi olarak ortalama basıncın eklendiği, D03-D06 modellerindeki başarının sadece sıcaklık parametrelerinin dikkate alındığı D01 ve D02 modellerine göre nispeten arttığı görülmektedir. SVM_{LF} yöntemi ile elde edilmiş olan en başarılı modeller ise test sürecindeki R^2 , KOKH, OMYH ve NSE değerlerine göre Gaziantep istasyonu için D03, Adıyaman istasyonu için ise D05 olduğu belirlenmiştir. PBIAS değerlerine göre ise, Gaziantep istasyonunda genel olarak tahmin edilen değerler gerçek değerlerden büyük olurken, Adıyaman istasyonunda ise tahmin edilen değerler gerçek değerlerden küçük olmuştur.

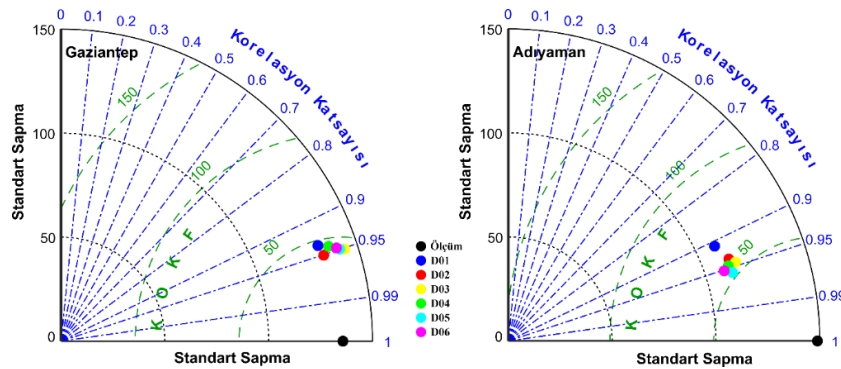
Tablo 4. SVM_{LF} ile elde edilen eğitim ve test sonuçları

| İstasyon | Durum No | EĞİTİM | | | | | TEST | | | | |
|--------------------|----------|----------------|-------|-------|--------|---------|----------------|--------------|--------------|---------------|----------------|
| | | R ² | KOKH | OMYH | NSE | PBIAS | R ² | KOKH | OMYH | NSE | PBIAS |
| 17261 GAZİANTEP | D01 | 0.8531 | 56.31 | 16.96 | 0.8499 | -0.3744 | 0.8835 | 77.04 | 27.77 | 0.6939 | -18.4492 |
| | D02 | 0.8785 | 51.16 | 15.00 | 0.8783 | -0.5450 | 0.9037 | 62.30 | 21.71 | 0.7893 | -14.5038 |
| | D03 | 0.9089 | 44.34 | 11.72 | 0.9086 | 0.6965 | 0.9047 | 47.63 | 15.47 | 0.8769 | -5.5116 |
| | D04 | 0.9077 | 45.04 | 10.99 | 0.9057 | 1.5782 | 0.8887 | 47.76 | 15.59 | 0.8762 | -3.9396 |
| | D05 | 0.9109 | 43.81 | 11.20 | 0.9108 | 0.3343 | 0.9017 | 47.98 | 15.91 | 0.8751 | -5.8300 |
| | D06 | 0.9107 | 43.84 | 11.22 | 0.9107 | 0.2008 | 0.8975 | 47.70 | 15.51 | 0.8765 | -5.0983 |
| 17265 ADİYAMAN | D01 | 0.8301 | 52.39 | 17.40 | 0.8276 | -0.0740 | 0.8262 | 73.95 | 17.42 | 0.7533 | 8.6743 |
| | D02 | 0.8699 | 45.54 | 14.20 | 0.8697 | 0.3381 | 0.8792 | 68.75 | 16.03 | 0.7868 | 10.4179 |
| | D03 | 0.8846 | 42.86 | 12.53 | 0.8846 | 0.2046 | 0.8928 | 63.77 | 14.46 | 0.8165 | 9.2824 |
| | D04 | 0.8845 | 43.12 | 12.20 | 0.8831 | 1.0858 | 0.8962 | 66.43 | 14.63 | 0.8009 | 10.0808 |
| | D05 | 0.8979 | 40.38 | 11.82 | 0.8976 | 0.5343 | 0.9153 | 59.22 | 13.27 | 0.8417 | 7.7923 |
| | D06 | 0.9042 | 39.24 | 11.48 | 0.9032 | 0.8470 | 0.9050 | 76.73 | 16.61 | 0.7344 | 14.8126 |

Oluşturulan bu modeller ile test sürecine ait Taylor diyagramları [40], Şekil 3'te verilmiştir. Taylor diyagramları, tahmin modelinin gerçek değerlere göre değerlendirilmesinde üç farklı kriteri kullanma imkanı tanımaktadır. Bunlar, korelasyon katsayısı (R), standart sapma ve detayları Taylor [40] tarafından verilmiş olan merkezi Denklem 11 kullanılarak hesaplanan Karekök Ortalama Karesel Fark (KOKF) parametreleridir.

$$KOKF = \left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left[\left(GS_{gözlem} - \overline{GS}_{gözlem} \right) - \left(GS_{tahmin} - \overline{GS}_{tahmin} \right) \right]^2 \right)^{1/2} \quad (11)$$

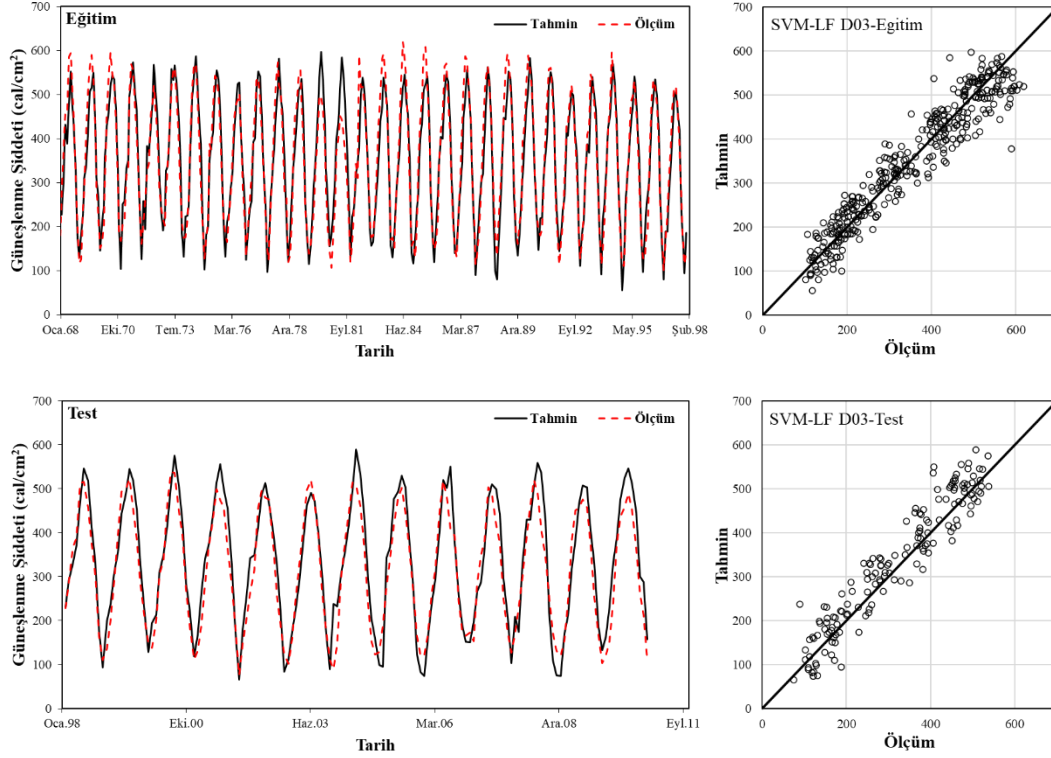
Bu diyagramlarda, ölçüm verilerine (grafikte siyah nokta olarak gösterilen) ait değerlere yakınsama, model performansının yüksek olduğu anlamına gelmekte ve diyagramlardan Gaziantep istasyonu için D03, Adıyaman istasyonu için ise D05'in en başarılı modeller olduğu anlaşılmaktadır. Gaziantep istasyonunda oluşturulan modellerin birbirine çok yakın sonuçlar verdiği, Adıyaman istasyonunda ise D01 modelinin diğer modellere kıyasla korelasyon katsayısının daha küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca, Gaziantep istasyonunda kullanılan modellere ait standart sapma değerlerinin, Adıyaman istasyonuna ait değerlerden daha büyük olduğu ve her iki istasyona ait KOKF değerlerinin incelenmesinden Gaziantep istasyonunda tüm modellerde KOKF değerlerinin 50'den küçük olduğu görülürken, Adıyaman istasyonunda bu değerlerin 50'den büyük olduğu görülmektedir.



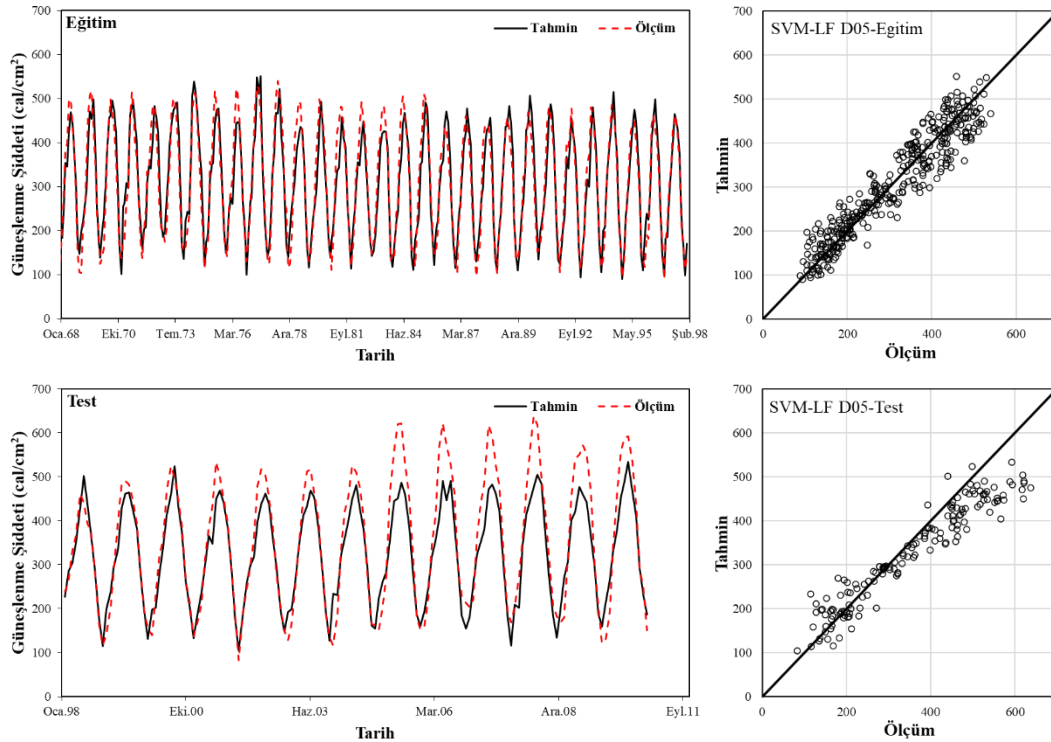
Şekil 3. SVM_{LF} ile elde edilen Taylor diyagramları

D03 ve D05'e ait eğitim ve test süreçlerindeki ölçülen ve tahmin edilen güneşlenme şiddeti değerlerinin zamansal dağılım ve saçılım grafikleri Gaziantep istasyonu için Şekil 4'te, Adıyaman istasyonu için ise Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 4 değerlendirildiğinde, Gaziantep istasyonu için eğitim sürecinde, 1981-1989 yılları arasında modelin 500 cal/cm²'den büyük değerleri tahmin etmede genel olarak çok başarılı olamadığı, ancak geri kalan zamanlarda başarılı olduğu görülmektedir. Test sürecinde ise eğitim sürecine benzer şekilde 500 cal/cm² civarında olan değerleri tahmin etme başarısının diğer değerleri tahmin etme başarısına kıyasla nispeten az olduğu görülmüştür. Şekil 5'te verilen Adıyaman istasyonuna ait sonuçlardan ise, eğitim sürecinde başarılı sonuçlar elde

edilmiş, ancak test sürecinde özellikle 2005-2010 yılları arasında modelin güneşlenme şiddeti değerlerini ölçülen değerden oldukça düşük tahmin ettiği belirlenmiştir.



Şekil 4. SVM_{LF} ile eğitim ve test sürecine ait D03 durumunda tahmin edilen ve ölçülen güneşlenme şiddeti değerleri (Gaziantep istasyonu)



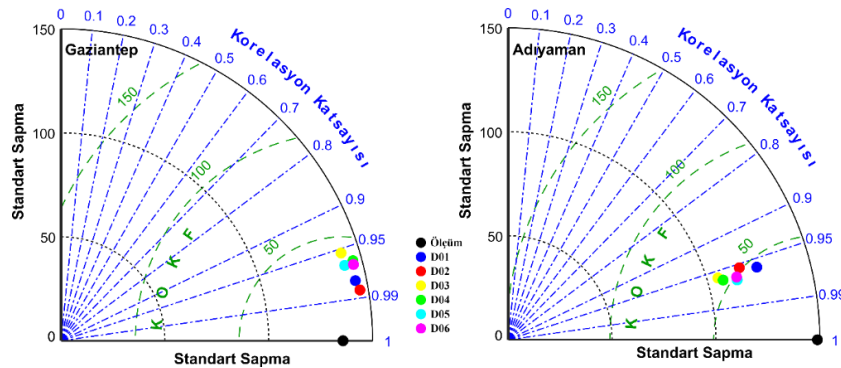
Şekil 5. SVM_{LF} ile eğitim ve test sürecine ait D05 durumunda tahmin edilen ve ölçülen güneşlenme şiddeti değerleri (Adıyaman istasyonu)

B. Polinom Çekirdek Fonksiyonu (SVM_{PF}) Sonuçları

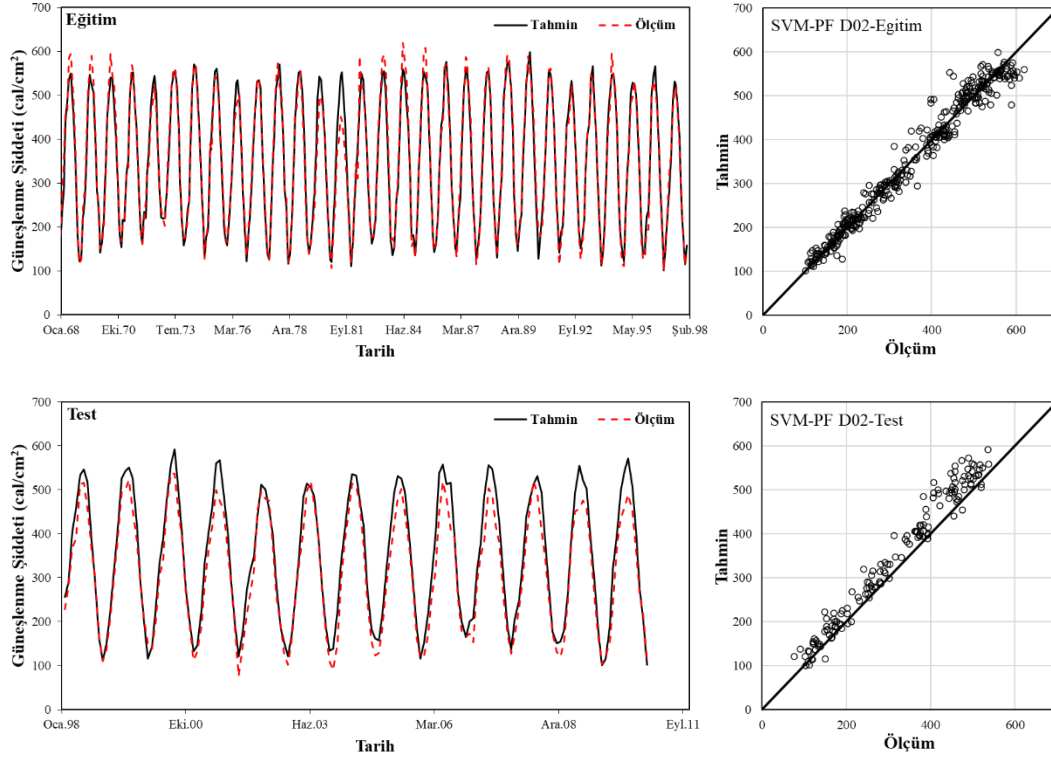
Tablo 5'te, altı farklı girdi kombinasyonu ile Gaziantep ve Adıyaman istasyonlarında güneşlenme şiddetinin SVM_{PF} ile tahmin edilmesiyle elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tablo 5'te yer alan Durum No kısmında, parantez içerisindeki değerler Tablo 2'de verilen γ parametresidir. SVM_{PF}'de Tablo 2'deki çekirdek parametrelerinden d değeri tüm modellerde 3, r değeri ise 1 olarak belirlenmiştir. Bu katsayılar Bayesian optimizasyon algoritması ile belirlenen optimum değerlerdir. Ayrıca, SVM_{PF} için hazırlanmış Taylor diyagramları Şekil 6'da verilmiştir. Taylor diyagramları ve tablodan da görüldüğü üzere, her iki istasyonda da girdi parametresi olarak maksimum ve minimum sıcaklık parametresinin eklendiği D02-D04 modellerindeki başarının, diğer modellere göre az da olsa arttığı, ancak modeller arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Ayrıca, test sürecinde SVM_{PF} yöntemi ile elde edilmiş olan R^2 değerlerinin 0.9'un üzerinde olduğu belirlenmiştir. SVM_{PF} yöntemi ile test sürecinde elde edilmiş olan en başarılı modellerin ise, Gaziantep istasyonu için KOKH, OMYH ve NSE değerlerine göre D02, Adıyaman istasyonu için R^2 , KOKH ve OMYH değerlerine göre D04 olduğu görülmektedir. Adıyaman istasyonunda NSE değeri D01'de daha yüksek çıksa da D04 modeli diğer karşılaştırma kriterlerinin çoğunda daha başarılı olmuştur. PBIAS değerleri, SVM_{LF}'e benzer olarak, Gaziantep istasyonunda tahmin değerleri gerçek değerlerden büyük, Adıyaman istasyonunda ise küçük sonuçlar vermiştir. Bu durumlara ait eğitim ve test süreçlerindeki ölçülen ve tahmin edilen güneşlenme şiddeti değerlerinin zamansal dağılım ve saçılım grafikleri Gaziantep istasyonu için Şekil 7'de, Adıyaman istasyonu için ise Şekil 8'de verilmiştir. SVM_{PF} yönteminde, Gaziantep istasyonu için eğitim ve test süreçlerinde tahmin edilen değerler ile ölçülen değerler arasındaki uyumun iyi olduğu, bunun yanında test sürecinde yüksek güneşlenme şiddeti değerlerini, ölçülen değerlerden az da olsa daha büyük tahmin ettiği belirlenmiştir. Adıyaman istasyonunda ise eğitim sürecinde uyumun iyi olduğu, ancak test sürecinde SVM_{LF} yöntemine benzer bir şekilde 2005-2010 yılları arasındaki değerleri tahmin etmede başarılı olamadığı görülmüştür.

Tablo 5. SVM_{PF} ile elde edilen eğitim ve test sonuçları

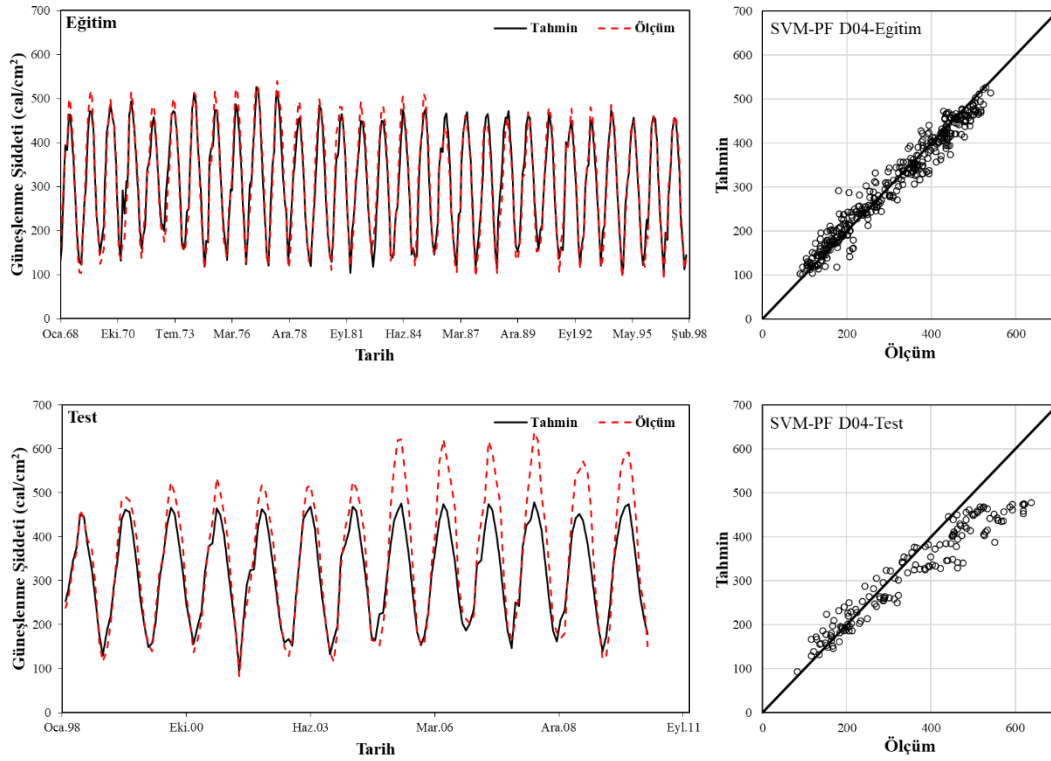
| İstasyon | Durum No | EĞİTİM | | | | | TEST | | | | |
|--------------------|------------|--------|-------|------|--------|---------|---------------|--------------|--------------|---------------|----------------|
| | | R^2 | KOKH | OMYH | NSE | PBIAS | R^2 | KOKH | OMYH | NSE | PBIAS |
| 17261 GAZİANTEP | D01(9.80) | 0.9556 | 31.04 | 7.71 | 0.9448 | -0.3078 | 0.9575 | 49.57 | 15.11 | 0.8446 | -14.1580 |
| | D02 (15.8) | 0.9734 | 23.95 | 4.49 | 0.9695 | 0.1005 | 0.9506 | 42.72 | 12.80 | 0.9113 | -9.8881 |
| | D03 (25.3) | 0.9493 | 33.25 | 8.07 | 0.9178 | 0.7630 | 0.9501 | 44.68 | 14.72 | 0.8867 | -5.5344 |
| | D04 (40.5) | 0.9621 | 28.58 | 5.94 | 0.9488 | 0.3690 | 0.9337 | 45.72 | 14.04 | 0.8689 | -9.5626 |
| | D05 (76.9) | 0.9648 | 27.55 | 5.46 | 0.9545 | 0.0942 | 0.9355 | 45.98 | 14.29 | 0.8733 | -10.1252 |
| | D06 (45.0) | 0.9627 | 28.34 | 6.14 | 0.9557 | 0.7321 | 0.9437 | 44.28 | 13.66 | 0.8846 | -8.7029 |
| 17265 ADİYAMAN | D01 (8.38) | 0.9611 | 24.93 | 7.53 | 0.9568 | 0.00049 | 0.9111 | 62.41 | 13.05 | 0.8373 | 11.0942 |
| | D02 (11.7) | 0.9711 | 21.47 | 5.70 | 0.9314 | 0.3495 | 0.9280 | 61.00 | 10.86 | 0.8261 | 9.9608 |
| | D03 (86.2) | 0.9742 | 20.31 | 5.44 | 0.9488 | 0.6388 | 0.9297 | 59.91 | 10.62 | 0.7998 | 10.0513 |
| | D04 (102) | 0.9752 | 19.91 | 4.90 | 0.9550 | 0.6312 | 0.9399 | 58.45 | 10.24 | 0.8107 | 10.2557 |
| | D05 (50.9) | 0.9729 | 20.79 | 5.43 | 0.9452 | 0.4432 | 0.9390 | 61.33 | 11.68 | 0.8312 | 10.6680 |
| | D06 (32.7) | 0.9773 | 19.07 | 4.71 | 0.9552 | 0.3705 | 0.9369 | 66.60 | 13.00 | 0.7924 | 13.2048 |



Şekil 6. SVM_{PF} ile elde edilen Taylor diyagramları



Şekil 7. SVM_{PF} ile eğitim ve test sürecine ait D02 durumunda tahmin edilen ve ölçülen güneşlenme şiddeti değerleri (Gaziantep istasyonu)



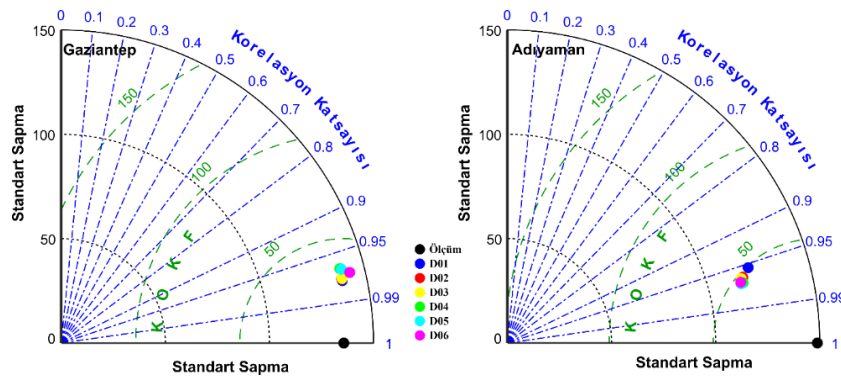
Şekil 8. SVM_{PF} ile eğitim ve test sürecine ait D04 durumunda tahmin edilen ve ölçülen güneşlenme şiddeti değerleri (Adıyaman istasyonu)

C. Radyal Tabanlı Çekirdek Fonksiyonu (SVM_{RTF}) Sonuçları

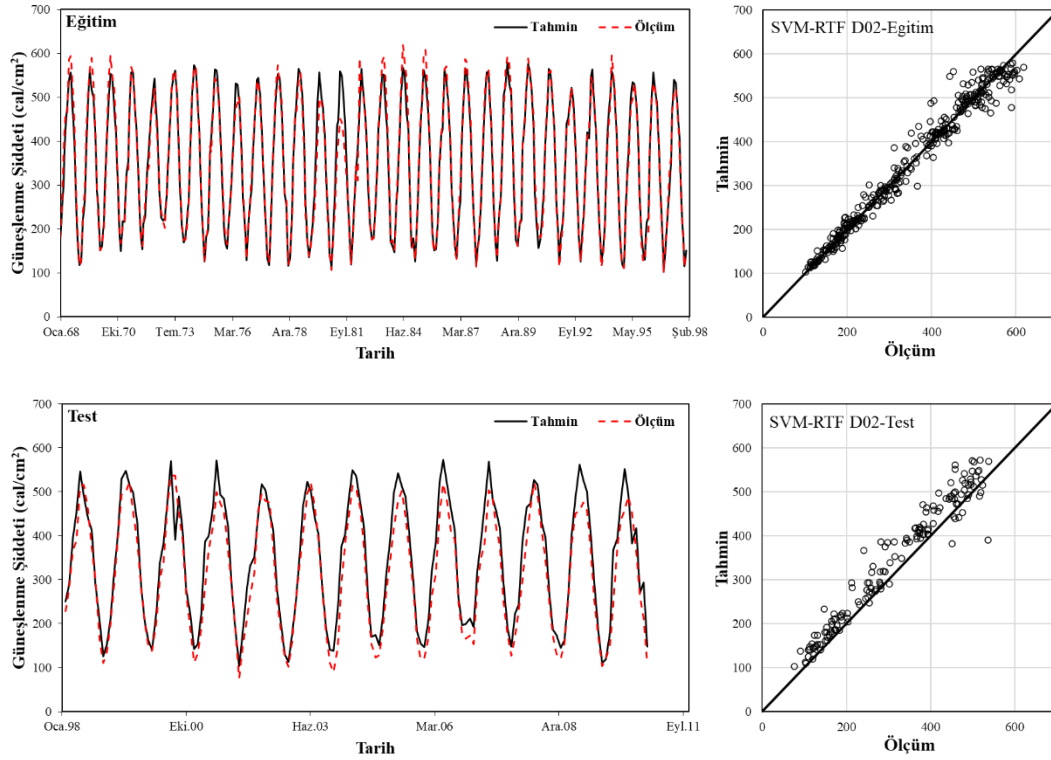
Tablo 6’da, altı farklı girdi kombinasyonu için Gaziantep ve Adıyaman istasyonlarındaki güneşlenme şiddetinin SVM_{RTF} yöntemi kullanılarak tahmin edilmesiyle elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tablo 6’da, Durum No kısmında parantez içerisindeki değerler, Tablo 2’de verilmiş olan ve Bayesian optimizasyon algoritması ile belirlenen optimum γ ’dır. Ayrıca, SVM_{RTF} için hazırlanmış Taylor diyagramları da Şekil 9’da verilmiştir. Tablodan, Gaziantep istasyonunda girdi parametresi olarak maksimum ve minimum sıcaklık parametresinin eklendiği D02 modelinin başarısının diğer modellere göre daha yüksek olduğu belirlenirken, bu modele ait R^2 , KOKH, OMYH ve NSE değerleri sırasıyla 0.97198, 40.43, 11.81 ve 0.9009 olmuştur. Adıyaman istasyonunda ise D05 modelinin R^2 ve OMYH kriterlerine göre en başarılı model olduğu, KOKH ve NSE değerlerinin ise diğer modellere göre başarısının az da olsa düşük kaldığı görülmüştür. Başarı kriterlerinin çoğunda en uygun model bu nedenle D05 olarak değerlendirilmiştir. Test sürecinde SVM_{RTF} yöntemi ile D05 modeline ait R^2 değerinin 0.9362, KOKH değerinin 61.16, OMYH değerinin 12.62, NSE değerinin ise 0.8303 olduğu görülmüştür. PBIAS değerinin, önceki iki yöntemde elde edilen sonuçlara benzer olduğu belirlenmiştir. Ancak, Taylor diyagramlarında korelasyon, KOKF ve standart sapma değerleri her iki istasyonda da birbirlerine yakın olmuştur. En iyi sonuçları veren durumlara ait eğitim ve test süreçlerindeki ölçülen ve tahmin edilen güneşlenme şiddeti değerlerinin zamansal dağılım ve saçılım grafikleri Gaziantep istasyonu için Şekil 10’da, Adıyaman istasyonu için ise Şekil 11’de verilmiştir. Buna göre, bu fonksiyon ile belirlenen güneşlenme şiddeti değerleri diğer iki fonksiyon ile belirlenmiş değerlere göre nispeten benzer olmuş, ve Gaziantep istasyonundaki sonuçların ölçülen değerler ile uyumlu olduğu, Adıyaman istasyonunda ise test sürecinde 2005-2010 yılları arasında tahmin edilen değerler ile ölçülen değerler arasında önemli derecede bir fark olduğu görülmüştür.

Tablo 6. SVM_{RTF} ile elde edilen eğitim ve test sonuçları

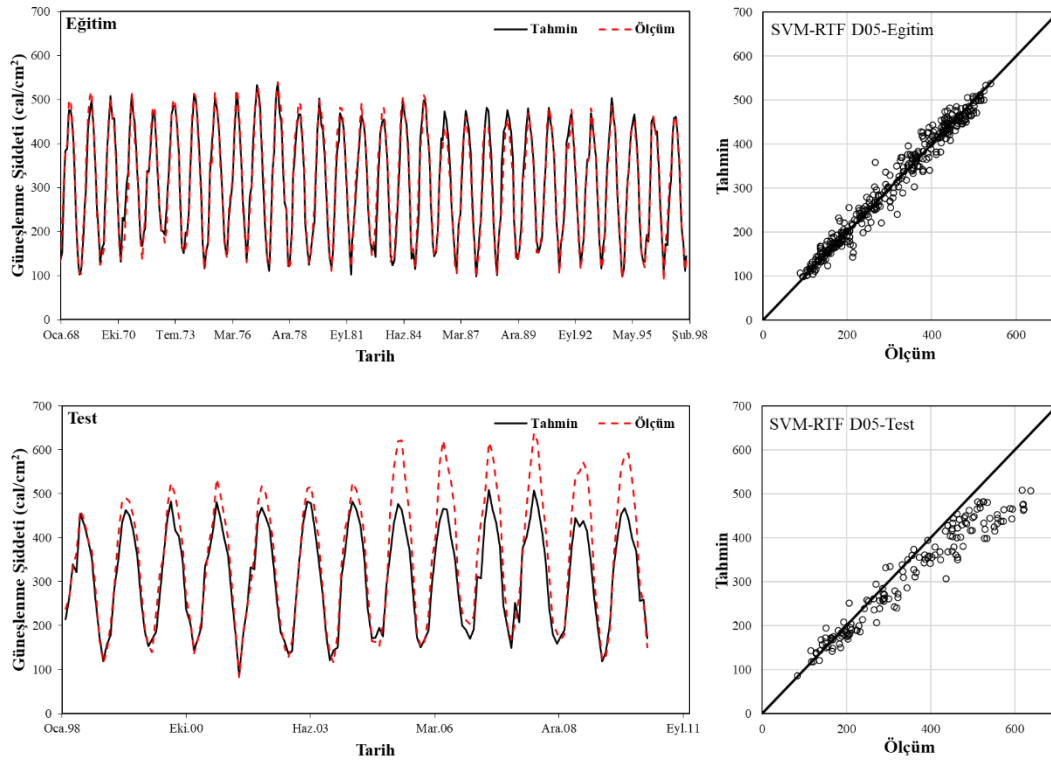
| İstasyon | Durum No | EĞİTİM | | | | | TEST | | | | |
|--------------------|------------|--------|-------|-------|--------|---------|----------------|--------------|--------------|---------------|----------------|
| | | R^2 | KOKH | OMYH | NSE | PBIAS | R^2 | KOKH | OMYH | NSE | PBIAS |
| 17261 GAZİANTEP | D01 (8.85) | 0.9539 | 31.66 | 8.04 | 0.9433 | 0.2783 | 0.96929 | 49.92 | 15.57 | 0.8435 | -14.1339 |
| | D02 (5.08) | 0.9696 | 25.61 | 5.56 | 0.9733 | 0.1155 | 0.97198 | 40.43 | 11.81 | 0.9009 | -9.4124 |
| | D03 (11.5) | 0.9184 | 42.06 | 11.11 | 0.9486 | 0.9161 | 0.91073 | 45.68 | 15.70 | 0.8917 | -10.2298 |
| | D04 (24.3) | 0.9489 | 33.20 | 7.80 | 0.9620 | 0.0813 | 0.93015 | 49.15 | 15.16 | 0.8866 | -9.0541 |
| | D05 (22.6) | 0.9549 | 31.28 | 7.50 | 0.9647 | 0.1122 | 0.93411 | 48.32 | 15.36 | 0.8853 | -9.3205 |
| | D06 (32.8) | 0.9561 | 30.87 | 7.27 | 0.9627 | 0.0946 | 0.93632 | 46.11 | 13.89 | 0.8936 | -9.0106 |
| 17265 ADİYAMAN | D01 (5.21) | 0.9568 | 26.21 | 8.28 | 0.9609 | -0.4617 | 0.9215 | 60.05 | 13.23 | 0.8243 | 10.9201 |
| | D02 (7.35) | 0.9318 | 33.04 | 10.34 | 0.9710 | 0.2798 | 0.9116 | 62.07 | 14.02 | 0.8321 | 10.7680 |
| | D03 (12.9) | 0.9545 | 28.54 | 8.64 | 0.9741 | -0.2295 | 0.9203 | 66.62 | 13.44 | 0.8381 | 10.1958 |
| | D04 (24.9) | 0.9586 | 26.75 | 7.87 | 0.9751 | -0.1253 | 0.9286 | 64.78 | 13.00 | 0.8458 | 10.2528 |
| | D05 (35.1) | 0.9454 | 29.54 | 8.96 | 0.9728 | 0.0313 | 0.9362 | 61.16 | 12.62 | 0.8303 | 11.3873 |
| | D06 (28.3) | 0.9553 | 26.70 | 7.91 | 0.9771 | -0.1652 | 0.9299 | 67.83 | 13.96 | 0.7999 | 13.3800 |



Şekil 9. SVM_{RTF} ile elde edilen Taylor diyagramları



Şekil 10. SVM_{RTF} ile eğitim ve test sürecine ait D02 durumunda tahmin edilen ve ölçülen güneşlenme şiddeti değerleri (Gaziantep istasyonu)



Şekil 11. SVM_{RTF} ile eğitim ve test sürecine ait D05 durumunda tahmin edilen ve ölçülen güneşlenme şiddeti değerleri (Adıyaman istasyonu)

V. SONUÇLAR

Gaziantep ve Adıyaman istasyonlarına ait aylık ortalama günlük güneşlenme şiddeti değerlerinin farklı girdi parametreleri ile tahmin edilmesinde destek vektör makinelerine ait üç farklı çekirdek fonksiyonu kullanılarak tahmin edilmiştir. Altı girdi kombinasyonu için yapılan analizler neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Gaziantep istasyonunda takvim ayı ve ortalama sıcaklığın yanında, minimum ve maksimum sıcaklığın eklendiği D02 durumunun, SVM_{PF} ve SVM_{RTF}'de en uygun sonucu verdiği, iki yöntem arasında az bir farkla SVM_{RTF}'nin en başarılı model olduğu belirlenmiştir. SVM_{LF} yönteminde ise D02 durumunun üzerine ortalama basıncın eklendiği D03'ün başarılı olduğu, ancak diğer çekirdek fonksiyonlarına göre tahmin etme başarısının sınırlı olduğu görülmüştür.
- Adıyaman istasyonunda ise SVM_{PF}'de takvim ayı, ortalama sıcaklık, minimum sıcaklık, maksimum sıcaklık, ortalama basınç ve nem parametrelerinin girdi olarak değerlendirildiği D04, SVM_{LF} ve SVM_{RTF}'de ise D04 durumunun üzerine aylık açık gün sayısının da girdi parametresi olarak eklendiği D05 durumunun başarılı sonuçları vermiştir. Üç çekirdek fonksiyonu içerisinde Adıyaman istasyonunun güneşlenme şiddeti değerlerini tahmin etmede SVM_{PF}'nin en başarılı olduğu belirlenmiştir. Ancak, ele alınan tüm çekirdek fonksiyonlarının 2005-2010 yılları arasındaki güneşlenme şiddeti değerlerini belirlemede nispeten başarısız olduğu görülmüştür.
- Her iki istasyon için en başarılı modellerde elde edilen R² değerlerinin tüm yöntemlerde 0.9 değerinden büyük olduğu, OMYH değerinin ise 10-12 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, değerlendirilen üç yöntem içinde en başarılı olarak belirlenen modellerin NSE değerlerinin 0.75'ten yüksek olduğu görülmüştür.
- Ele alınan üç yöntemde elde edilen PBIAS değerlerine göre, Gaziantep istasyonunda tahmin edilen değerlerin gerçek değerlerden büyük (PBIAS<0), Adıyaman istasyonunda ise tahmin değerleri gerçek değerlerden küçük olmuştur (PBIAS>0).
- SVM_{LF}, SVM_{PF} ve SVM_{RTF} yöntemleri için güneşlenme şiddetini tahmin eden en başarılı modellerin arasındaki fark, OMYH değerine göre, Gaziantep istasyonunda %3.66, Adıyaman istasyonunda ise %3.03 olmuştur.

Bu çalışmada, farklı iklim parametreleri girdi olarak kullanılarak, destek vektör makineleri yöntemlerindeki çekirdek fonksiyonlarının güneşlenme şiddetinin tahmin edilmesindeki başarısı değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, sıcaklık parametresinin güneşlenme şiddetinin doğru tahmin etmede oldukça önemli bir parametre olduğu, polinom ve radyal çekirdek fonksiyonlarının lineer çekirdek fonksiyonuna göre nispeten daha başarılı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın devamında, destek vektör makineleri yöntemleriyle, ülkemizde farklı iklim özelliklerine sahip istasyonlarda girdi olarak, meteorolojik parametrelerinin yanı sıra, coğrafi özelliklerin de dikkate alınması suretiyle, yeni bir tahmin modelinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Senkal, O. & Kuleli, T. (2009). Estimation of solar radiation over Turkey using artificial neural network and satellite data. *Applied Energy*, 86(7-8), 1222-1228.
- [2] Badescu, V. (2014). *Modeling solar radiation at the earth's surface*. Berlin: Springer. 1, 517.
- [3] Droogers, P. & Allen, R. G. (2002). Estimating Reference Evapotranspiration Under Inaccurate Data Conditions. *Irrigation and Drainage Systems*, 16(1), 33-45.
- [4] Mellit, A. (2008). Artificial Intelligence technique for modelling and forecasting of solar radiation data: a review. *International Journal of Artificial intelligence and soft computing*, 1(1), 52-76.
- [5] Besharat, F., Dehghan, A. A. & Faghih, A. R. (2013). Empirical models for estimating global solar radiation: A review and case study. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 21, 798-821.
- [6] Guermoui, M., Abdelaziz, R., Gairaa, K., Djemoui, L. & Benkaciali, S. (2020). New temperature-based predicting model for global solar radiation using support vector regression. *International Journal of Ambient Energy*, 1-11.
- [7] Mohsenzadeh Karimi, S., Kisi, O., Porrajabali, M., Rouhani-Nia, F. & Shiri, J. (2020). Evaluation of the support vector machine, random forest and geo-statistical methodologies for predicting long-term air temperature. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*, 26(4), 376-386.
- [8] Fan, J., Wang, X., Wu, L., Zhou, H., Zhang, F., Yu, X., Lu, X. & Xiang, Y. (2018). Comparison of Support Vector Machine and Extreme Gradient Boosting for predicting daily global solar radiation using temperature

- and precipitation in humid subtropical climates: A case study in China. *Energy Conversion And Management*, 164, 102-111.
- [9] Shiri, J., Kisi, O., Landeras, G., Lopez, J. J., Nazemi, A. H. & Stuyt, L. C. P. M. (2012). Daily reference evapotranspiration modeling by using genetic programming approach in the Basque Country (Northern Spain). *Journal of Hydrology*, 414, 302-316.
- [10] Landeras, G., Lopez, J. J., Kisi, O. & Shiri, J. (2012). Comparison of Gene Expression Programming with neuro-fuzzy and neural network computing techniques in estimating daily incoming solar radiation in the Basque Country (Northern Spain). *Energy Conversion and Management*, 62, 1-13.
- [11] Güçlü, Y. S., Yeleşen, M. Ö., Dabanlı, İ. & Şişman, E. (2014). Solar irradiation estimations and comparisons by ANFIS, Angström–Prescott and dependency models. *Solar Energy*, 109, 118-124.
- [12] Güçlü, Y. S., Dabanlı, İ. & Şişman, E. (2014). Short-and long-term solar radiation estimation method, *In Progress in Exergy, Energy, and the Environment*. 527-532.
- [13] Çitakoglu, H. (2015). Comparison of artificial intelligence techniques via empirical equations for prediction of solar radiation. *Computers and Electronics in Agriculture*, 118, 28-37.
- [14] Güçlü, Y. S., Dabanlı, İ., Şişman, E. & Şen, Z. (2015). HARmonic–LINear (HarLin) model for solar irradiation estimation. *Renewable Energy*, 81, 209-218.
- [15] Belaid, S. & Mellit, A. (2016). Prediction of daily and mean monthly global solar radiation using support vector machine in an arid climate. *Energy Conversion and Management*, 118, 105-118.
- [16] Chiteka, K. & Enweremadu, C. C. (2016). Prediction of global horizontal solar irradiance in Zimbabwe using artificial neural networks. *Journal of Cleaner Production*, 135, 701-711.
- [17] Bakhashwain, J. M. (2016). Prediction of global solar radiation using support vector machines. *International Journal of Green Energy*, 13(14), 1467-1472.
- [18] Hassan, G. E., Youssef, M. E., Mohamed, Z. E., Ali, M. A. & Hanafy, A. A. (2016). New Temperature-based Models for Predicting Global Solar Radiation. *Applied Energy*, 179, 437-450.
- [19] Laidi, M., Hanini, S., Rezzazi, A., Yaiche, M. R., El Hadj, A. A. & Chellali, F. (2017). Supervised artificial neural network-based method for conversion of solar radiation data (case study: Algeria). *Theoretical and Applied Climatology*, 128(1-2), 439-451.
- [20] Wang, L. C., Kisi, O., Zounemat-Kermani, M., Zhu, Z. M., Gong, W., Niu, Z. G., Liu, H. F. & Liu, Z. J. (2017). Prediction of solar radiation in China using different adaptive neuro-fuzzy methods and M5 model tree. *International Journal of Climatology*, 37(3), 1141-1155.
- [21] Hassan, M. A., Khalil, A., Kaseb, S. & Kassem, M. A. (2017). Exploring the potential of tree-based ensemble methods in solar radiation modeling. *Applied Energy*, 203, 897-916.
- [22] Basaran, K., Ozcift, A. & Kilinc, D. (2019). A New Approach for Prediction of Solar Radiation with Using Ensemble Learning Algorithm. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(8), 7159-7171.
- [23] Gülşen, K., Sönmez, M. E. & Karabaş, M. (2019). Gaziantep İlinde Güneş Enerjisi Potansiyelinin Analitik Hiyerarşi Süreci Yöntemi (AHP) İle Belirlenmesi. *Coğrafya Dergisi*, (39), 61-72.
- [24] Alizamir, M., Kim, S., Kisi, O. & Zounemat-Kermani, M. (2020). A comparative study of several machine learning based non-linear regression methods in estimating solar radiation: Case studies of the USA and Turkey regions. *Energy*, 197.
- [25] Muhammed, O. (2020). Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli ve PV Uygulamalarının Yerel Ölçekte Değerlendirilmesi: Karabük İli Örneği. *International Journal of Geography and Geography Education*, (42), 482-503.
- [26] Bilir, L. & Yildirim, N. (2018). Modeling and performance analysis of a hybrid system for a residential application. *Energy*, 163, 555-569.
- [27] GEPA. (2020). <https://gepa.enerji.gov.tr/MyCalculator/> (Erişim tarihi: 26.03.2021)
- [28] Vapnik, V. (2013). The nature of statistical learning theory. *Springer science & business media*.
- [29] Dibike, Y. B., Velickov, S., Solomatine, D. & Abbott, M. B. (2001). Model induction with support vector machines: Introduction and applications. *Journal of Computing in Civil Engineering*, 15(3), 208-216.
- [30] Bray, M. & Han, D. (2004). Identification of support vector machines for runoff modelling. *Journal of Hydroinformatics*, 6(4), 265-280.
- [31] Chen, H., Guo, J., Xiong, W., Guo, S. L. & Xu, C. Y. (2010). Downscaling GCMs using the Smooth Support Vector Machine method to predict daily precipitation in the Hanjiang Basin. *Advances in Atmospheric Sciences*, 27(2), 274-284.
- [32] Nieto, P. J. G., Torres, J. M., Fernandez, M. A. & Galan, C. O. (2012). Support vector machines and neural networks used to evaluate paper manufactured using Eucalyptus globulus. *Applied Mathematical Modelling*, 36(12), 6137-6145.

- [33] Hosseini, S. M. & Mahjouri, N. (2016). Integrating Support Vector Regression and a geomorphologic Artificial Neural Network for daily rainfall-runoff modeling. *Applied Soft Computing*, 38, 329-345.
- [34] Khan, M. S. & Coulibaly, P. (2006). Application of support vector machine in lake water level prediction. *Journal of Hydrologic Engineering*, 11(3), 199-205.
- [35] Asefa, T., Kemblowski, M., Lall, U. & Urroz, G. (2005). Support vector machines for nonlinear state space reconstruction: Application to the Great Salt Lake time series. *Water Resources Research*, 41(12).
- [36] Khalil, A. F., McKee, M., Kemblowski, M., Asefa, T. & Bastidas, L. (2006). Multiobjective analysis of chaotic dynamic systems with sparse learning machines. *Advances in Water Resources*, 29(1), 72-88.
- [37] Ma, X., Zhang, Y. & Wang, Y. (2015). *Performance evaluation of kernel functions based on grid search for support vector regression*. In 2015 IEEE 7th international conference on cybernetics and intelligent systems (CIS) and IEEE conference on robotics, automation and mechatronics (RAM). IEEE.
- [38] Pelikan, M., Goldberg, D. E. & Cantú-Paz, E. (2000). Hierarchical Problem Solving and the Bayesian Optimization Algorithm. In *GECCO*. 267-274.
- [39] Moriasi, D. N., Gitau, M. W., Pai, N. & Daggupati, P. (2015). Hydrologic and Water Quality Models: Performance Measures and Evaluation Criteria. *Transactions of the ASABE*, 58(6), 1763-1785.
- [40] Taylor, K. E. (2001). Summarizing multiple aspects of model performance in a single diagram. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D7), 7183-7192.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilen PbS İnce Filmin Karakterizasyonu

Characterization of PbS Thin Film Produced by Chemical Spray Pyrolysis Technique

Sema Kurtaran^{1*}

Geliş / Received: 23/06/2021

Revize / Revised: 06/10/2021

Kabul / Accepted: 08/10/2021

ÖZ

Bu çalışmada, kurşun sülfür (PbS) filmler, kolay ve ekonomik bir yöntem olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 370 ± 5 °C taban sıcaklığında mikroskop cam üzerine kaplanmıştır. Farklı molariteli Pb katkısı ile elde edilen PbS filmlerin, yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. Optik, yapısal, yüzeysel ve elektriksel özellikleri, UV spektrofotometre, taramalı elektron mikroskobu, Atomik kuvvet mikroskobu ve X-ışını spektroskopisi analizi kullanılarak karakterize edildi. X-ışınları kırınımı (XRD) analizinden PbS ince filminin hekzagonal yapıya sahip olduğu bulundu. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümlerinden PbS ince filminin pürüzlülükleri belirlendi. Optik soğurma spektrumundan PbS ince filminin 1.69-1.89 eV'luk dar optik bant aralığına sahip olduğu belirlendi. Üretilen filmlerin kalınlık değerleri ise spektroskopik elipsometre tekniğinde Cauchy-Urbach modeli kullanılarak belirlendi. PbS filmlerinin fotovoltaik güneş pili uygulamaları için kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Kurşun Sülfür (PbS), Kimyasal Püskürtme Yöntemi, İnce Film

ABSTRACT

In this study, lead sulfide (PbS) films were coated on microscope glass at the substrate temperature of 370 ± 5 °C by ultrasonic chemical spray pyrolysis technique, which is an easy and economical method. The effect of PbS films obtained with different molarity Pb additions on their structural, surface, optical, and electrical properties was investigated. Their optical, structural, surface, and electrical properties were characterized using UV, spectrophotometer, scanning electron microscopy, Atomic force microscopy, and X-ray spectroscopy analyses. From the X-ray diffraction (XRD) analysis, the PbS thin film was found to have a hexagonal structure. The roughness of the PbS thin film was determined by Atomic Force Microscopy (AFM). From the optical absorption spectrum, it was calculated that the PbS thin film has a narrow optic band gap of 1.69-1.89 eV. The thickness values of the produced films were determined using the spectroscopic ellipsometry technique. The Cauchy-Urbach model was used to determine the thickness of the films. The potential for use of PbS films for photovoltaic solar cell applications was investigated.

Keywords- Lead Sulphide (PbS), Spray Pyrolysis, Thin Film

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: skurtaran@ogu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2069-4719>)
Fizik Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir, Türkiye

I. GİRİŞ

Fotovoltaik güneş pili üretiminde kullanılan malzemelerin maliyetlerinin azaltılması, teknolojinin basitleştirilmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarında yarıiletken ince filmler ilgi odağı olmuştur. Kurşun sülfür (PbS) kızılötesi dedektör olarak işlev gören kızılötesi yayıcılar ve güneş enerjisi uygulamaları için kullanılan kristal ve polikristal yapılara sahip olmasından dolayı tercih edilen malzemeler arasındadır [1] PbS, 0.41 eV'lik dar enerji bant aralığı ve büyük bir Bohr yarıçapı olması nedeniyle önemli ilgi görmüş önemli bir IV-VI grubu yarı iletkenidir [2]. PbS, enerji bant aralığı ayarlanabilen, çeşitli nanoyapılara yol açan çeşitli optik ve elektriksel özelliklere sahip ilginç bir malzemedir. Güneş pili üretim teknolojileri, düşük maliyetli ve toksik olmayan kurşun sülfüre yönelmiştir. PbS ince film malzemesi genellikle 0.40 ila 2.34eV arasında özelleştirilmiş enerji aralığı ile p-tipi iletken yapı sergiler [3]. PbS ince filmler mükemmel foto iletken doğaya ve iyi güneş kontrol özelliklerine sahiptir [4,5]. Eşsiz özelliklerinden dolayı, IR dedektörler, diyot lazerler, transistörler, kontak doğrultucular gibi ve güneş absorpsiyonu ve foto-direnç gibi uygulamalarda çeşitli cihazlarda kullanılmaktadır [6]. PbS ince filmler, kimyasal banyo biriktirme [6-9], elektrobiriktirme [10], döndürme kaplama biriktirme [11], kimyasal püskürtme [2,3,12,13], rf saçırma [14], katı buhar katkılama [15] gibi farklı fiziksel ve kimyasal biriktirme teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Kimyasal püskürtme tekniği ekonomik ve basit olması açısından oldukça tercih edilmektedir. Bu çalışmada, fotovoltaik güneş pili teknolojisindeki kullanım alanlarını incelemek ve geliştirmek amacıyla PbS filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) ile 370±5°C sıcaklığındaki mikroskop camları üzerine biriktirilerek elde edilmiştir. Ultrasonik püskürtme tekniği (USP), kalınlık kontrolü, düşük sıcaklık gereksinimi, elementi seçme özgürlüğü, kompozisyon ve geniş alan biriktirme için ucuz, basit ve kullanışlıdır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada PbS filmlerinin üretiminde kullanılan ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin (UKP) tasarımı, literatürde [16,17] sunulan teori ve konfigürasyonlara dayanmaktadır. UKP tekniğinde üretilen filmlerin kristalleşme dereceleri kullanılan mikroskop camlarının temiz olmasına ve yüzeylerinin düzgünlüğüne güçlü derecede bağlıdır. Bu çalışmada PbS filmlerinin üretimi için kullanılan mikroskop camları üretimden önce 1x1 cm² boyutlarında kesilmiş ve deterjanlı suda yıkama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra da saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Kurutulan mikroskop camları film üretimine hazır hale getirilmiştir. PbS filmi kimyasal püskürtme deney düzeneği kullanılarak, sulu bir çözelti püskürtülerek ısıtılmış mikroskop camı üzerine biriktirilir. PbS filmleri üretmek için kurşun nitrat [Pb(NO₃)₂] ve tiyüüre [(NH₂)₂CS] kimyasalları kullanılmıştır. 0.01 M Pb(NO₃)₂ ve 0.05M [(NH₂)₂CS 200 ml' başlangıç püskürtme çözeltisi çözücü olarak saf su kullanılarak hazırlanmıştır. PbS1 olarak kodlanmıştır. Daha sonra 0.05 M Pb(NO₃)₂ve 0.05M (NH₂)₂CS 200 ml' başlangıç püskürtme çözeltisi çözücü olarak yine saf su kullanılarak hazırlanmıştır. PbS5 olarak kodlanmıştır. Mikroskop camlarının yüzey sıcaklığı demir konstantan termocift ile ölçülmüştür. Mikroskop camı ile termocift arasındaki ısı temas indiyum ile sağlanmıştır. Ultrasonik püskürtme başlığının titreşim frekansı 100 kHz ve taşıyıcı gaz olarak hava (1 bar) kullanılmıştır. Mikroskop cam ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~30 cm olarak ayarlanmıştır. Püskürtme çözeltisi, 5ml/dk akış hızında ~10 dk süreyle 370±5 °C sıcaklığındaki mikroskop camları üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi bittikten sonra elde edilen filmler püskürtme odasında 10-15 saat soğumaya bırakılmıştır. Üretilen PbS ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel karakterizasyonu için çeşitli teknikler kullanıldı. PbS ince filmlerin yapısal özelliklerini analiz etmek için Panalytical Empyrian cihazı ile CuK_α ışınması (λ=1.5406 Å) (X-ışını kırınım ölçeri) kullanıldı. PbS ince filmlerin yüzey morfolojisini analiz etmek için ise, Zeiss SUPRA 40VP SEM (taramalı elektron mikroskopu) ayrıca 3-boyutlu görüntüleri ve pürüzlülükleri Park Systems XE-100 AFM (atomik kuvvet mikroskopu) cihazı kullanıldı. ShimadzuUV-2550 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak geçirgenlik ölçüldü ve optik metot kullanılarak filmlerin optik bant aralığı hesaplandı. Filmlerin kalınlıkları, PHE 102 Spektroskopik Elipsometre (SE) ölçümlerinden 1200-1600 nm spektral aralığı boyunca 70°'lik bir geliş açısında kaydedildi. Daha sonra, özdirenç değerleri Keithley 2601A System Source Meter Four-prob. kurulumu kullanılarak elde edildi.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Yapısal Özellikler

PbS filmlerinin XRD desenleri Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1 incelendiğinde, kırınım desenlerinde farklı şiddet ve genişliklere sahip pikler bulunmaktadır. Genel olarak pik şiddetlerinin düşük olması ve yarı pik genişliklerinin geniş olması filmlerin kristalleşme düzeylerinin biraz kötü olduğunu göstermektedir. PbS filmleri polikristal ve hegzagonal kristal yapıdadır(ICDD card No.01-080-5758). PbS1 filminde (1 0 2) ve (0 0 6) pikleri

mevcuttur. Desenler incelendiğinde, PbS1 filminde tercihli yönelim (102) olarak görülmektedir. PbS5 filminde ise kristal yapının oldukça kötüleştiği görülmektedir.

Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), tane boyutuna (D) Scherrer formülü [18] ile bağlıdır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Burada tane boyutu (D), ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği (β) ve (θ) Bragg açısı, λ kullanılan X-ışınının ($\text{CuK}\alpha$ (1.5406)) dalga boyudur.

Dislokasyon yoğunluğu (δ), malzemenin belirli bir kısmında bulunan dislokasyonlarının bir ölçüsüdür. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgi sayısıdır. Dislokasyon yoğunluğu [19],

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Minimum δ değeri için 1 değeri yazılır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir [20,21].

Piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir. Makro Gerilme $\langle e \rangle$,

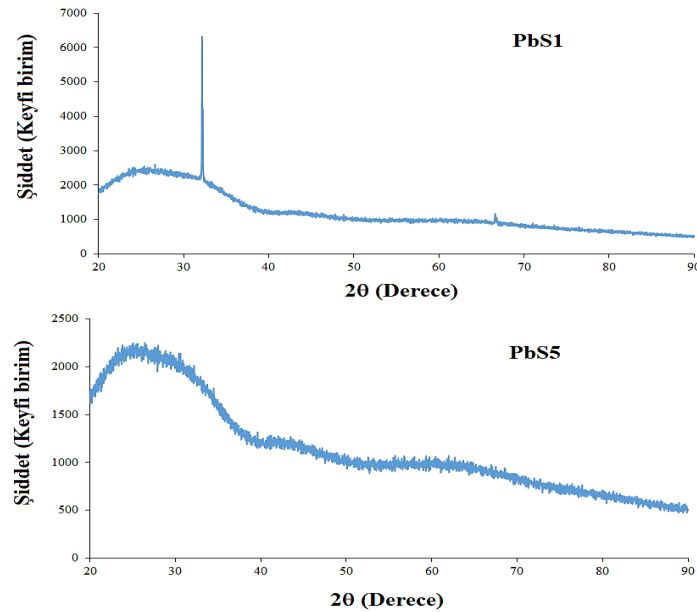
$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3)$$

Denklemler ile ifade edilir. Buradaki $\langle e \rangle$ malzemedeki makro gerilmeleri, d düzlemler arası mesafeyi ve d_0 deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arası mesafeyi göstermektedir [22].

Örgü parametreleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır [23]. PbS1 filmi için elde edilen örgü parametreleri $a = b = 4.3035 \text{ \AA}$ ve $c = 8.4117$ olarak hesaplandı. XRD verilerini kullanarak elde edilen yapısal parametreler Tablo 1'de verilmektedir.



Şekil 1. PbS filmlerinin XRD desenleri

Tablo 1. PbS filmlerinin yapısal parametreleri

| Film | 2θ(°) | d(Å) | 2θ ₀ (°) | d ₀ (Å) | β(°) | D(nm) | <e> | $\delta \times 10^3$ (1/nm ²) | (hkl) |
|------|--------|---------|---------------------|--------------------|--------|-------|--------|----------------------------------------------|-------|
| PbS1 | 32.152 | 2.78174 | 32.490 | 2.75358 | 0.0468 | 177 | 0.0102 | 3.192 | (102) |
| | 66.614 | 1.40279 | 67.216 | 1.39167 | 0.0624 | 152 | 0.0079 | 4.328 | (006) |

B. Optik Özellikler

PbS filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometre kullanılarak belirlenmiştir. UKP tekniği ile üretilen filmler tam olarak düzgün ve homojen olarak elde edilememektedir. PbS filmlerinin üretilmesinde kullanılan üretim tekniğinden, yüzeylerdeki pürüzlülüğünden, tane sınırlarından ve yüzey morfolojisinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ayrıca numuneden yansıyan ışık polarizasyon durumunda değişikliğe sebep olmaktadır ve burum ise deneysel olarak ölçülen değerlerinde sapmalara neden olmaktadır. Tablo 2’de PbS filmlerinin kalınlıkları verilmiştir.

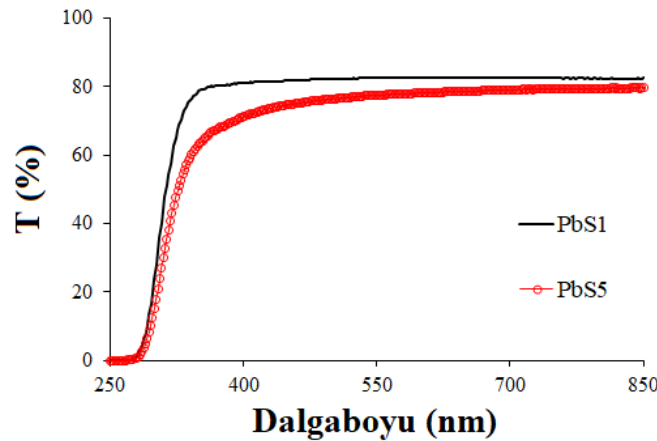
Tablo 2. PbS filmlerinin kalınlıkları ve yasak enerji aralıkları

| Film | Kalınlık(nm) | E _g (eV) |
|------|--------------|---------------------|
| PbS1 | 142 | 1.69 |
| PbS5 | 145 | 1.89 |

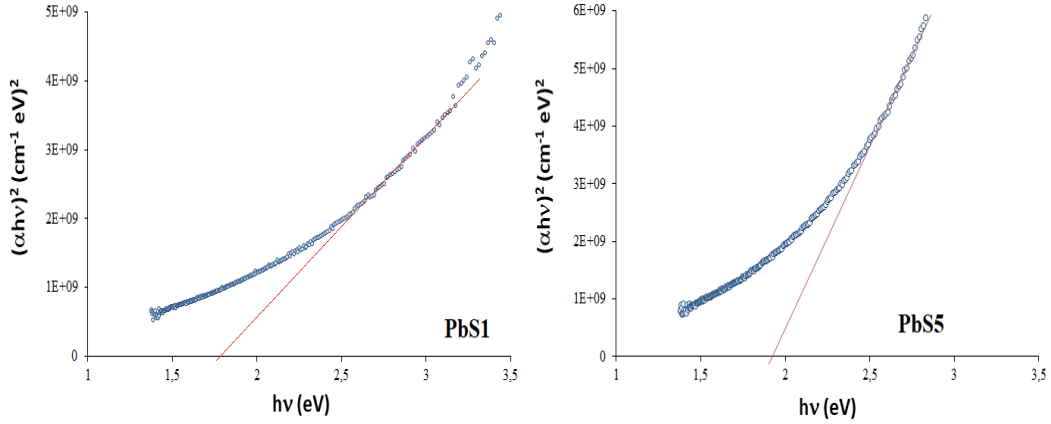
PbS filmlerinin UV spektrometresi ile alınan geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişim grafikleri Şekil 2’de verilmektedir. Şekil 2 incelendiğinde PbS filmlerin görünür bölgede ~%80 geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Optik bant aralığı,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (5)$$

denklemini verilmektedir. Burada A sabit, E_g materyalin optik bant aralığı ve m=1/2 izin verilen doğrudan geçişleri ifade eder [24]. Şekil 3, soğurma verilerinden faydalanarak her bir film için (αhν)²’nin hν’ye göre değişim grafikleridir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultusunun hν eksenini (αhν)²=0’ da kestiği nokta E_g değerini verir. E_g değerleri Tablo 2’ de verilmektedir.

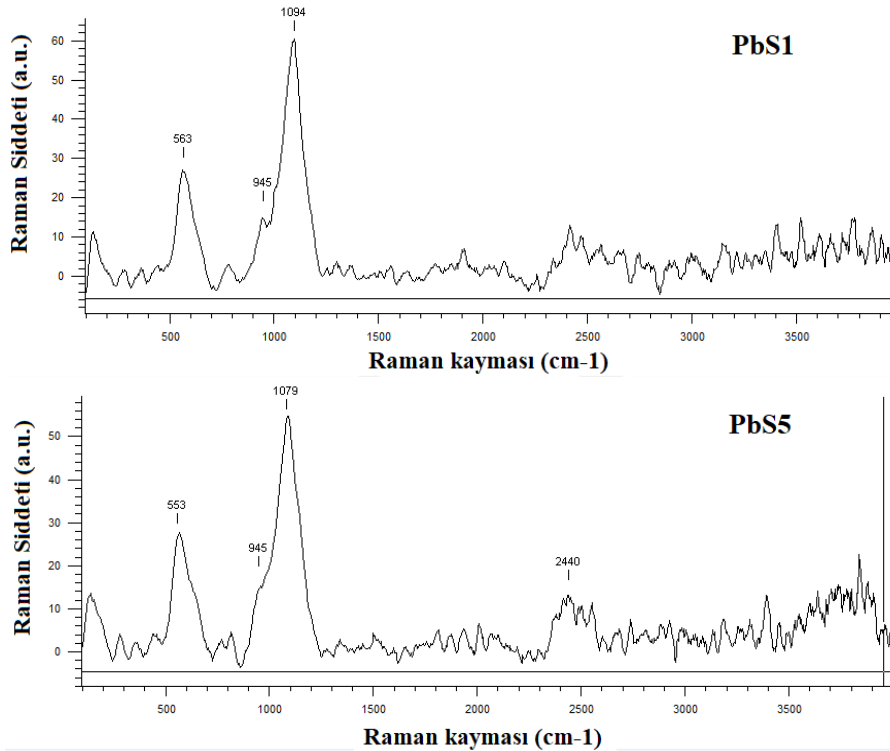


Şekil 2. PbS filmlerinin geçirgenlik spektrumları



Şekil 3. PbS filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri

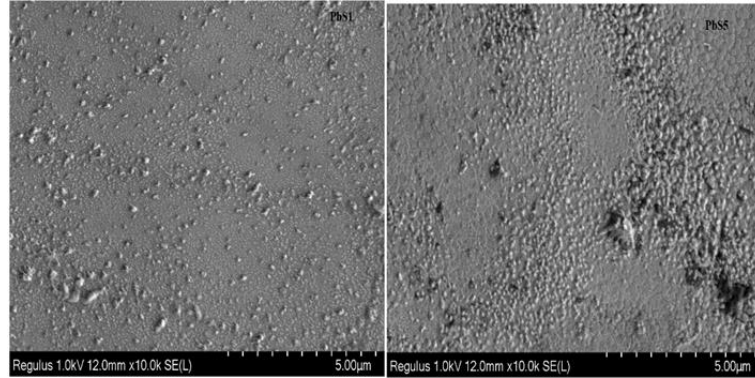
Raman cihazı hızlı ve duyarlı olması, az örnek gerektirmesi, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermeme özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemlidir. Genel olarak, kristal bir malzemenin spektrumu keskin ve yoğun Raman tepeleri gösterirken, amorf veya çok kristalli numune geniş ve daha az yoğun Raman tepeleri sunar [25]. Şekil 4 'de gösterildiği gibi, PbS spektrumları yaklaşık 139, 278, 480, 563, 945 ve 1074 cm^{-1} 'de bant göstermiştir. 139 cm^{-1} civarında tepe, muhtemelen uzunlamasına ve enine akustik olan fonon modlarının kombinasyonuna veya büyük olasılıkla enine optik ve akustik fononların kombinasyonuna atfedilmiştir [26-29]. Yaklaşık 278 cm^{-1} 'deki tepe noktası PbS'nin iki fonon işlemlerine ($2 \times 139 = 278 \text{ cm}^{-1}$) atanmıştır [28-31]. 480 cm^{-1} civarındaki pik PbS'de lokalize 2LO fononları tarafından saçılmaya atfedilir [30]. 563 ve 945 cm^{-1} 'deki pikler, PbS'nin foto degradasyonuna atılır ve kurşun oksisülfatlar için karakteristik piklerdir [32]. Yaklaşık 850 cm^{-1} 'deki tepe noktası, CC germe veya RNH_2 sallanma modlarından kaynaklanabilir [33,34].



Şekil 4. PbS filminin Raman spektrumu

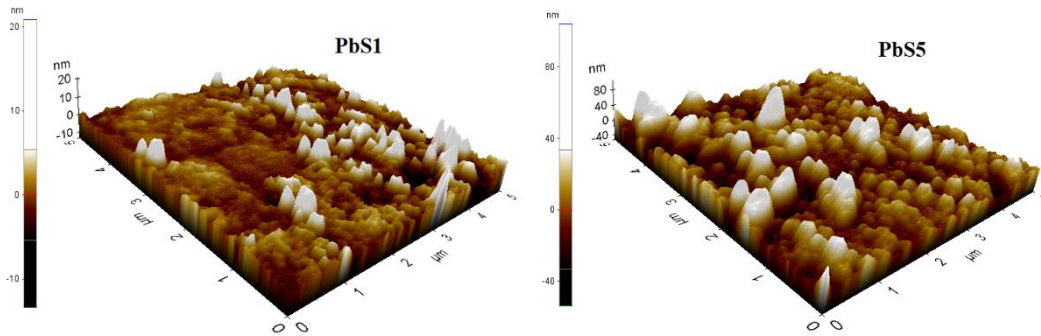
C. Yüzeysel Özellikler

Şekil 5’de PbS filmlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. PbS filmlerine ait görüntülerden görüldüğü gibi yüzey homojen değildir ve bazı küresel parçacıklar yüzey üzerinde rastgele dağılmıştır. PbS1 numunesinde daha homojen dağılmış ve birbirine daha iyi tutunmuş yüzey oluşumu, PbS5 numunesinde ise fazla miktarda yığılma ve dislokasyon şeklinde kusurlar mevcuttur.



Şekil 5. PbS filmlerinin SEM görüntüleri

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), filmlerin morfolojik bilgilerini ve yüzey pürüzlülüğünü araştırmak için önemli bir araçtır. Şekil 6, PbS ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntülerini temsil eder. Yüzey görüntüleri filmlerin küresel şekilli tanelere ve dar boyut dağılımına sahip pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir



Şekil 6. PbS filmlerinin AFM görüntüleri

Ölçülen yüzey pürüzlülüğü PbS5’ de PbS1’ e göre artmıştır. Bu tür pürüzlülük artması, XRD çalışmasından kanıtlandığı gibi tane boyutunun değişimi ile uyumludur. AFM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu 176 nm ve 195 nm. PbS1’in parçacık boyutu PbS5 den büyüktür. AFM’ den elde edilen değer XRD ile elde edilen tane boyutundan farklı olması beklenmektedir. Çünkü iki veya daha fazla tanenin bir arada bulunabileceği oluşumlardan elde edilmektedir. Filmlerin pürüzlülük değerleri 50 nm altında olduğu için teknolojik uygulamalar için arzu edilir.

Tablo 3. PbS filmlerinin pürüzlülükleri ve parçacık boyutu

| Film | R _q (nm) | R _a (nm) | Parçacık boyutu (nm) |
|------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PbS1 | 11 | 8 | 195 |
| PbS5 | 17 | 13 | 176 |

D. Elektriksel Özellikler

Elektriksel özdirenç, yarıiletken malzemelerde elektron taşıma olayları hakkında bilgi vermekte önemli rol oynar. Elektrik özdirenç değerlerini elde etmek için dört problu özdirenç yöntemi kullanıldı. Elektriksel özdirenç PbS1 ve PbS5 için sırasıyla $1.85 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ ve $2.03 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ olarak ölçülmüştür. PbS5 filminin özdirençindeki artış kristalleşme seviyesi kötüleştiğinden dolayıdır.

IV. SONUÇLAR

PbS ince filmi kolay ve ekonomik bir yöntem olan kimyasal püskürtme yöntemi ile mikroskop camı üzerine biriktirildi. Filmlerin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelendi. Filmlerin XRD analizi, üretilen PbS filminin polikristal ve hekzagonal yapıda olduğunu ortaya çıkardı. PbS1 filmi için tercihli yönelimin (1 0 2) doğrultusunda olduğu, Pb katkısı arttığında kristal yapının bozulduğu görülmektedir. Tane boyutu tercihli yönelimde yaklaşık 177 nm bulunmuştur. Elde edilen numunelerin optik bant aralığı 1.68-1.89 eV, yığın halindeki PbS'den daha yüksektir. Maviye kayan optik bant aralığı, PbS'yi fotovoltaik uygulamalar için uygun katman olarak kullanışlı hale getirir. Yüzey pürüzlülüğü AFM tekniği ile analiz edilen PbS filmlerinin yüzey pürüzlülüğü, malzemelerin optik özellikleri için önemli bir parametredir. Sonuç olarak, PbS ince filmler, yüksek optik iletkenlikleri nedeniyle optoelektronik cihazlarda ve pürüzsüz yüzeyleri nedeniyle gaz sensörlerinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Göde, F., Güneri, E., Eman, F. M., Kafadar, V. E. & Ünlü, S. (2014). Synthesis, structural, optical, electrical and thermoluminescence properties of chemically deposited PbS thin films. *Journal of Luminescence*, 147, 41–48.
- [2] Rajashree, C., Balu, A. R & Nagarethinam, V. S. (2015). Properties of Cd doped PbS thin films: doping concentration effect. *Surface Engineering*, 31(4), 316-321.
- [3] Rex Rosario, S., Kulandaisamy, I., Deva Arun Kumar, K., Arulanantham, A. M. S, Valanarasu, S., Youssef, M. A. & Awwad, N. S. (2019). Deposition of p-type Al doped PbS thin films for hetero structure solar cell device using feasible nebulizer spray pyrolysis technique. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 575, 411704.
- [4] Thangaraju, B., & Kaliannan, P. (2000). Polycrystalline lead tin chalcogenide thin film grown by spray pyrolysis. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 35(1), 71-75.
- [5] Pentia, E., Pintillie, L., Matei, I., Botillia, T. & Ozbay, E. (2001). Chemically Prepared Nanocrystalline PbS Thin Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3, 525-530.
- [6] Kul, M. (2019). Characterization of PbS Film Produced by Chemical Bath Deposition at Room Temperature. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology B- Theoretical Sciences*, 7(1), 46 -58.
- [7] Al Din, N. S., Hussain, N. & Jandow, N. (2016). Structural and optical studied of nano structured lead sulphide thin films prepared by the chemical bath deposition technique. *AIP Conference Proceedings*. 1758, 020002 (7p).
- [8] Thirumavalavana, S., Mani, K. & Suresh, S. (2015). Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of lead sulphide (PbS) thin films. *Journal of Ovonic Research*, 11, 123-130.
- [9] Beddek, L., Messaoudi, M., Attaf, N., Aida, M. S. & Bougdira, J. (2016). Sulfide precursor concentration and lead source effect on PbS thin films properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 666, 327-333.
- [10] Mathews, N. R., Angeles-Chavez, C., Cortes-Jacome M. A. & Toledo-Antonio, J. A. (2013). Physical properties of pulse electrodeposit lead sulphide thin films. *Electrochimica Acta*, 99, 76– 84.
- [11] J. Patel, J., Mighri, F., Ajji, A., Tiwari, D. & Chaudhuri, T. K. (2014). Spin-coating deposition of PbS and CdS thin films for solar cell application. *Applied Physics A*, 117, 1791–1799.
- [12] Thangaraju, B. & Kaliannan, P. (2000). Spray pyrolytically deposited PbS thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 15, 849–853.
- [13] Faraj, M. G. (2015). Effect of thickness on the structural and electrical properties of spray pyrolysed lead sulphide thin films. *American Journal of Condensed Matter Physics*, 5, 51-55.
- [14] Motlagh, Z. & Araghi, M. E. A. (2016). Effect of film thickness and texture morphology on the physical properties of lead sulphide thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 31, 025017 (11).
- [15] Boadi, N.O, McNaughton, P. D., Helliwell, M., Malik, M. A., Awudza, J. A. M. & O'Brien, P. (2016). The deposition of PbS and PbSe thin films from lead dichalcogenoimido phosphinates by AACVD. *Inorganica Chimica Acta*, 453, 439–442.

- [16] Kurtaran, S., Aldağ, S., Öföfoğlu, G., Akyüz, I. & Atay, F. (2016). Transparent conductive ZnO thin films grown by chemical spray pyrolysis: the effect of Mg. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 8478-8485.
- [17] Atay, F., Köse, S., Bilgin, V. & Akyüz, I. (2003). CdS:Ni films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effect of the Ni concentration. *Materials Letters*, 57, 3461–3472.
- [18] Cullity, B. D. & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Prentice Hall, USA.
- [19] Williamson, G. B. & Smallman, R. C. (1956). Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the x-ray Debye-Scherrer spectrum. *Philosophical Magazine Series A: Series*, 8(1), 34-46.
- [20] Rajashree, C. & Balu, A. R. (2016). Tuning the physical properties of PbS thin films toward sopto electronic applications through Ni doping. *Optik*, 127, 8892–8898.
- [21] Touati, B., Gassoumi, A., Dobryden, I., Natile, M. M., Vomiero, A. & Turki, N. K. (2016). Engineering of electronic and optical properties of PbS thin films via Cu doping. *Superlattices and Microstructures*, 97, 519-528.
- [22] Vigil, O., Cruz, F., Acevedo, A. M., Puente, G. C., Vaillant, L. & G. Santana, G. (2001). Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 68, 249–252.
- [23] Manjula, N., Usharan,i K., Balu, A. R., Nagarethinam, V. S. (2014). Studies on the physical properties of three potentially important TCO thin films fabricated by a simplified spray technique under same deposition conditions. *International Journal of ChemTech Research*, 6(1), 705-718.
- [24] Pankove J. I. (1975). *Optical Process in Semiconductors*. New York, USA: Dover.
- [25] Chen, J. H., Chao, C. G., Ou, J. C., & Liu, T. F. (2007). Growth and characteristics of lead sulphide nanocrystals produced by the porous alumina membrane. *Surface Science*, 601, 5142-5147.
- [26] Perez R. G., Tellez G. H., Rosas, U. P., Torres, A. M., Tecorralco, J. H., Lima, L. C., & Moreno, O. P. (2013). Growth of PbS nanocrystals thin films by chemical bath. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 3, 1-13.
- [27] Sherwin, R., Clark, R. J. H., Lauck, R., & Cardona, M. (2005). Effect of isotope substitution and doping on the Raman spectrum of galena (PbS). *Solid State Communications*, 134, 565-570.
- [28] Cao, H., Wang, G., Zhang, S., & Zhang, X. (2006). Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes. *Nanotechnology*, 17, 3280-3287.
- [29] Tohidi, T., Jamshidi-Ghaleh, K., Namdar, A., & Abdi-Ghaleh, R. (2014). Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25,197-206.
- [30] Milekhin, A., Sveshnikova, L., Duda, T., Surovtsev, N., Adichtchev, S., & Zahn, D. R. T. (2011). Optical phonons in nanoclusters formed by the Langmuir-Blodgett technique. *Chinese Journal of Physics*, 49, 63-70.
- [31] Krauss, T. D., Wise, F. W., & Tanner, D. B. (1996). Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal. *Physical Review Letters*, 76, 1376-1379.
- [32] Batonneau, Y., Bremard, C., Laureyns, J., Merlin, J. C. (2000). Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, 1113-1119.
- [33] Lynch, M. (2017). *An investigation of solutions of sulfur in oleylamine by Raman spectroscopy and their relation to lead sulphide quantum dot synthesis*. Under graduate honorstheses, University of Colorado, Boulder, Colorado, USA.
- [34] Ramaswamy, S., Rajaram, R. K., & Ramakrishnan, V. (2005). Infrared and laser Raman spectra of bis (DLmethioninium) sulfate. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36, 840-847.

Araştırma Makalesi–Research Article

Mikrodenetleyicili İHA Uçuş Test Düzeneği Tasarımı

Drone Flight Test System Design with Microcontroller

Hüseyin Can Küçüksezer^{1*}, İdris Sancaktar²

Geliş / Received: 24/05/2021

Revize / Revised: 23/11/2021

Kabul / Accepted: 02/12/2021

ÖZ

İnsansız hava araçları, sportif ve ticari amaçlı kullanımının yaygınlaşması ile günlük hayatta sıkça rastladığımız cihazlar haline gelmiştir. Teknolojinin de gelişmesi ile üretim yolları kolaylaşmış ev, okul vb. yerlerde hobi, akademik vb. nedenlerle insansız hava araçları üretiminin yapılması daha kolay hale gelmiştir. İnsansız hava aracının üretimi sırasında fark edilemeyen yazılımsal veya donanımsal problem ve hatalar meydana gelebilir. Uçuş parametrelerinin iyi bir şekilde ayarlanamaması, ağırlık merkezinin sapması, elektrik bağlantılarında yaşanabilecek hatalar bunlardan yalnızca birkaç tanesidir. Bunlar ve benzeri sıkça yaşanan durum uçuş aşamasına gelindiğinde insansız hava aracının kaza yapmasına; araca ve çevresindeki canlılara zarar vermesine neden olabilir. Hataların tespiti, dolayısıyla insansız hava aracının zarar görmeden kararlı uçuş sağlayabilmesi için test edilmesini sağlayacak bir sisteme ihtiyaç görülmüştür. Yaptığımız çalışma sayesinde döner kanatlı insansız hava araçları için üç eksen kontrollü (x, y ve z eksenlerindeki denetim) uçuş test düzeneği hazırlanmıştır. Uçuş denetim parametreleri test düzeneği üzerinde bulunan mikroişlemci kontrollü devre ve test sistemi için tasarlanan mobil uygulama sayesinde izlenebilmektedir. Eksen bilgisi “IMU” sensörleri sayesinde elde edilirken uçuş test düzeneğinin akıllı telefon ile olan iletişimi “bluetooth” teknolojisi ile sağlanmıştır. Bu düzenek özellikle proje geliştirme aşamasındaki döner kanatlı insansız hava araçların kontrolü için tasarlanmıştır. Bu uçuş test sistemi ile insansız hava aracı, uçuş esnasındaki temel senaryoları gerçekleştirilebilmektedir. Kalibrasyon hataları, itki sistemindeki dengesizlik, uçuş esnasındaki denge ve kararlılık, ağırlık merkezinin sapması gibi olası durumların uçuş öncesinde gözlemlenmesine imkân sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler- *İnsansız Hava Aracı, Uçuş Simülasyonu, IMU Sensörü, Döner Kanatlı İHA*

ABSTRACT

Unmanned aerial vehicles have become daily use devices with the widespread use of sports and commercial use. Production has become easier with the developing technology and due to academic, hobby etc. It has enabled the production of unmanned aerial vehicles in places, such as homes or schools. Some undetected hardware or software problems and errors may occur during the production of unmanned aerial vehicles. Poor adjustments of flight parameters, deviation of centre of gravity, errors that can be encountered in electrical connections are some of the problems. Common situations like these can cause unmanned aerial vehicles to crash; it can damage the vehicle and the living creatures around it. A system was required which can detect the errors hence provide the unmanned aerial vehicles to fly stable without being damage. Thanks to our work, a 3-axis controlled flight test rig has been prepared for rotary wing unmanned aerial vehicles. Flight detection parameters can be observed with the microprocessor-controlled circuit on the test setup and the mobile application prepared for setup. While axis information is obtained with “IMU” sensors, communication between the smartphone and the device is provided

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: huseyincankucuksezer@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-0144-196X>)

Elektrik Elektronik Mühendisliği, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Atakum, Samsun

²İletişim: idris.sancaktar@omu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4790-0124>)

Elektrik Elektronik Mühendisliği, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Atakum, Samsun

by “Bluetooth” technology. This setup is specifically designed to control developing rotary wing unmanned aerial vehicles. Unmanned aerial vehicle can simulate the basic scenarios during the flight with this system. It ensures that possible situations, such as calibration errors, imbalance in the propulsion system, balance, and determination during the flight, deviation of centre of gravity are observed before the flight.

Keywords- Unmanned Aerial Vehicles, Flight Simulation, IMU Sensors, Rotary Wing Uav

I. GİRİŞ

İnsansız hava araçları (İHA) gelişimini hızla sürdürmekte ve büyük ilgi görmektedir. Ülkemizdeki yarışmalar da bireysel olarak İHA üretiminde bir artışa sebep olmuştur. Bu kadar ilgi gören bu araçlar daha test aşamasındayken ya da uçuş esnasında küçük bir hesap hatası yüzünden kaza yapabilmektedir. Bu ve benzer nedenlerden dolayı, İHA'lar için kontrol algoritmalarının ve uçuş denetim parametrelerinin test edilebileceği bir düzeneğe ihtiyaç duyulmaktadır. İnsansız hava araçlarının davranışlarının test edilmesinin deneme yanılma yöntemleri ya da kullanıcı tecrübesine dayanarak yapıldığı bilinmektedir. Akademik düzeydeki çalışmalarda; İHA'ya ait hareket bilgisini, üç eksenli bir düzenek sayesinde İHA'nın dâhili sensörlerinden telemetri yöntemi ile elde eden çalışmalar da mevcuttur [1,2]. Ticari çalışmalarda ise, jiroskop modelini temel alarak insansız hava aracını merkez noktasında konumlandırarak bir ürün gerçekleştirilmiştir. Ayrıca insansız hava aracının hareket bilgisini, araç üzerinde bulunan dâhili IMU sensöründen alabilmek için kablolar aracılığı ile bir bağlantı kurmuşlardır [3,4].

Açısal konum referans tahmin uygulamaları bağlamında genellikle Euler açıları (dönme (yaw), yunuslama (pitch) ve yalpalama (roll)) gösterimleri kullanılır [5]. İHA'lar içinde bu hareket tanımları geçerlidir. Bu hareket tanımları, ataletsel ölçüm ünitesi (IMU) sensörü ile hesaplanmaktadır. Hareket ve yönelim tespit ve ölçümlerini yapmak için kullanılan sistemlere ataletsel (eylemsizlik) ölçüm sistemleri adı verilmektedir [6]. IMU ivme, açısal hız ve manyetik alan yoğunluğu bilgilerini elde eder. İHA'lar yunuslama, yalpalama, dönme eksenlerinde kararlı hareket edebilmelidir. Çalışmamız kapsamında çok rotorlu İHA için yunuslama, yalpalama, dönme hareketlerini; PID algoritmasının sonuçları ile ağırlık ve denge merkezi gibi etmenleri gözlemleyebileceğimiz bir test düzeneği geliştirdik. İHA'dan haricen, yazılımsal hatalar olabileceği göz önünde bulundurulduğundan, elektronik devre tasarlanıp düzeneğin üzerine yerleştirilmiştir. Düzenek üzerinde konumlanan elektronik devrede IMU sensörü, bluetooth modülü ve devrenin kontrol birimi olarak STM32F4DISCOVERY geliştirme kartı kullanılmıştır. IMU sensörü ivmeölçer, jiroskop, manyetometreden oluşmaktadır. Bu üç birim sayesinde veri elde edilir; mikrodenetleyici ile veri işlenir ve hareket eksenlerinin bilgisine ulaşılmış olur. Elde edilen verinin daha kararlı olması için veri füzyonu uygulanır. Veri füzyonu esas olarak bir bilgi bütünleştirilmesi problemidir. Bu yöntem çoklu algılayıcıdan gelen verilerin birleştirilerek ilgili durum için tek bir algılayıcı kullanımından daha iyi bir analiz yapılmasına ve daha iyi kararların verilmesini sağlamaktadır [7]. Birçok yöntemle veri füzyonu yapılabilir. Bu çalışma da tamamlayıcı (complementary) filtre kullanılmıştır. Tamamlayıcı filtre, ölçülen sinyal üzerindeki gürültüleri elimine eder [8]. Hareket eksenlerinin bilgisi bluetooth ile bağlantı sağlanacak akıllı telefona gönderilir. Telefon ile düzenek arasında bluetooth bağlantısı kurulduktan sonra proje dâhilinde geliştirdiğimiz mobil uygulamaya (Şekil 4). Giriş yapılarak hareket eksenlerinin bilgisi görüntülenir. Mobil uygulamada hareket eksenlerinin bilgisi dışında üç eksen olmak üzere ivmeölçer, jiroskop ve manyetometreden okunan işlenmemiş verilerde görüntülenmektedir. Düzeneğin mekanik yapısı, doğru bir analiz için İHA'nın yapabileceği hareketleri kısıtlamaması gerekmektedir. Bu yüzden düzenek tasarımında jiroskop yapısı model alınarak geliştirilmiştir. Jiroskop; yatay düzlem üzerine konumlandırıldığında ve bir kuvvet uygulandığı takdirde, yatay düzlem üzerinde dönüşüne devam etmek yerine, düzlem etrafında dönmeye başlar. Jiroskopun dönmeye başladığı eksen ile Jiroskopun üzerinde durduğu yüzeyin arasındaki açı ne kadar değiştirilirse değiştirilsin, Jiroskopun dönüş eksenine sabit bir şekilde kalır. Bu prensipten yararlanarak modelin orta noktasına insansız hava aracını yerleştirdik. Motorların uyguladığı kuvvetler ile yunuslama, yalpalama, dönme hareketleri araç zarar görmeden ve istenilen esneklikte çok rotorlu insansız hava aracı simüle edilebilmektedir.

II. MATERYAL VE METOT

A. IMU Sensörü

Temel olarak ivmeölçer, jiroskop ve manyetometre barındıran elektronik bir cihazdır. Hareket, kuvvet ve yönelim bilgisi istenilen uygulamalarda sıklıkla kullanılır. IMU sensörünü oluşturan; ivmeölçer, statik (yer çekimi) ve dinamik (hızlanmaya bağlı olarak değişen) ivmeyi; jiroskop, bir nesnenin, bir eksen etrafında ne kadar hızla döndüğü bilgisini yani açısal hızını ve manyetometre ise manyetik alan yoğunluğunu ölçmeye yarar. Çalışmamızda “MPU9250” IMU sensörü kullanılmıştır. Atalet ölçüm sistemi oluşturulurken atılması gereken ilk adım sensör verilerinin okunması ve okunan bilgilerin anlamlı verilere dönüştürülmesi işlemidir [9]. MPU9250 modülü “SPI” ve “I2C” haberleşme protokollerini kullanabilmektedir. Ayrıca her bileşeni üç eksende veri çıkışı sağlamaktadır. IMU sensörü üzerinde bulunan ivmeölçer, $\pm 1g$, $\pm 2g$, $\pm 4g$ (g: Bir kütleyle belirli bir durumda etki eden hızlanma. $1g$, $9.81m/s^2$ ’dir) ölçüm aralıklarında; jiroskop, ± 100 , ± 250 , ± 500 derece/saniye ölçüm aralıklarında; manyetometre ise $\pm 4800\mu T$ (mikrottesla) ölçüm aralıklarında veri ölçümü yapabilmektedir [10].

B. STM32F4DISCOVERY Geliştirme Kartı

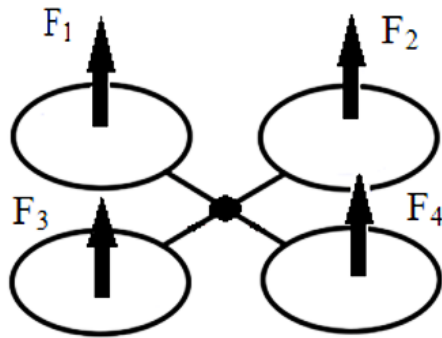
IMU sensöründen verileri okuyabilmek, bu verileri işlemek ve bluetooth üzerinden akıllı telefona aktarmak gibi işlemleri yönetmek ve denetlemek için bir mikrodenetleyiciye ihtiyaç vardır. Bu ihtiyacı karşılamak için STM32F4DISCOVERY geliştirme kartı kullanılmıştır. Discovery Kart, 32-bit ARM mimarisine sahip STM32F407VG işlemcisini kullanmaktadır. Bu işlemci 168MHz’lik maksimum saat frekansı ile yüksek hızlarda çalışma imkânı sunar. Bu işlemcinin desteklediği haberleşme sistemlerinden olan I2C ve UART protokolleri, IMU sensör ve bluetooth modül ile iletişim için yeterlidir.

C. Bluetooth Modülü

Bluetooth, veri aktarımı için geliştirilmiş kısa mesafeli bir iletişim teknolojisidir. Kablosuz iletişim için 2.4GHz frekansındaki radyo dalgalarını kullanır. Diğer kablosuz iletişim yöntemlerine göre daha az enerji tüketir ve daha ucuzdur. Bluetooth modülleri ile mikrodenetleyici arasında veri alışverişi yapabilmek için UART(Universal Asynchronous Receiver Transmitter) seri haberleşme protokolü kullanılır. Çalışma kapsamında “Bluetooth 2.0” teknolojisini destekleyen HC-05 bluetooth modülü kullanılmıştır. Protokol gereği aynı anda sadece bir cihaz ile bağlantı kurar ve onunla veri transferine izin verir.

D. Test Düzeneginin Tasarımı

Çok rotorlu İHA’lar, motorların ürettiği kuvvetlerin büyüklüklerine göre hareket ederler. Şekil 1’de gösterildiği gibi kuvvetlerin eşitliklerine göre yapılan hareket değişir. Test düzenegi tasarlanırken temel olan yunuslama, yalpalama ve dönme hareketleri göz önünde bulundurulmuştur. Test düzeneginden beklentiler rahatça gözlem yapılabilmesi için eksenlerde hareket kısıtlaması olmaması, İHA’nın test edilmesi esnasında düzenekten ayrılmaması, düzenegi bulunduğu zeminden hareket ettirmemesidir. Test düzenegi için jiroskop model alınmıştır. Jiroskopun herhangi bir eksenini bir kuvvetin etkisiyle hareket ederken başka bir eksene kuvvet uygulandığında, her iki eksen birbirini etkilemeden, kuvvetin etkisi kalkana kadar hareketlerine devam eder.



$$\begin{aligned} F_1 + F_2 < F_3 + F_4 & : \text{İleri yunuslama} \\ F_1 + F_2 > F_3 + F_4 & : \text{Geri yunuslama} \\ F_1 + F_3 < F_2 + F_4 & : \text{Sola dönme} \\ F_1 + F_3 > F_2 + F_4 & : \text{Sağa dönme} \\ F_1 + F_4 > F_2 + F_3 & : \text{Sağa yalpalama} \\ F_1 + F_4 < F_2 + F_3 & : \text{Sola yalpalama} \end{aligned}$$

Şekil 1. İHA hareket etme prensibi

Düzenegin yapı malzemesi olarak hafif olması nedeniyle “kayın-marin”, serbest hareketin sağlanması için ise rulmanlar kullanıldı. Kullanılan rulmanlar düzeneklerin orta kısımlarından diğer parça düzenekleri ile

birleştirildi. İHA'nın yerleştirilmesi için düzeneğin denge noktasına sabitleme parçası yerleştirildi. İHA düzeneğe kelepçeler ile tutturulmaktadır. Test düzeneğinin yapısı, üç eksen de İHA'nın etrafını muhafaza amaçlı saracak şekilde tasarlanmıştır. Test düzeneği tasarımı Şekil2'de gösterilmiştir. İHA, düzenek üzerinde kumanda edildiğinde test mekanizması ile harekete geçer. Test düzeneği üzerinde bulunan IMU sensörü hareket değişimlerini ve eksenlerini algılar. Algılanan değişimin verileri I2C protokolü ile mikrodenetleyici tarafından okunur. Okunan bu veriler mikrodenetleyicide işlenir ve anlamlı hale getirilir. Veri füzyonu uygulanarak verinin daha kararlı olması sağlanır. Veri okuma ve işleme işlemlerinden sonra, mikrodenetleyici UART protokolü ile HC-05 bluetooth modülü üzerinden elde edilmiş olan bu veriyi alıcı cihaza gönderir.



Şekil 2. İHA uçuş test düzeneği

E. Elektronik Devre Tasarımı

Bluetooth modülü, IMU sensörü ve mikrodenetleyicinin bağlantıları Şekil 3'teki gibi yapılmıştır. I2C ve UART haberleşme protokolleri iki kablo üzerinden iletişimi gerçekleştirir. MPU9250 modülü 3.3V, HC-05 modülü 5V besleme gerilimine ihtiyaç duyar. Ayrıca HC-05 modülünün Rx bacağındaki gerilim 5V seviyesindedir. STM32F4DISCOVERY geliştirme kartının bacakları 3.3V'a duyarlı olduğundan dirençler ile basit bir gerilim bölücü uygulanmıştır. STM32F407VG işlemcisinin giriş çıkış pinlerinin çoğu 5V'a toleranslı olmasına rağmen yine de gerilim bölücü kullanılmıştır. Devre üzerindeki bağlantılar;

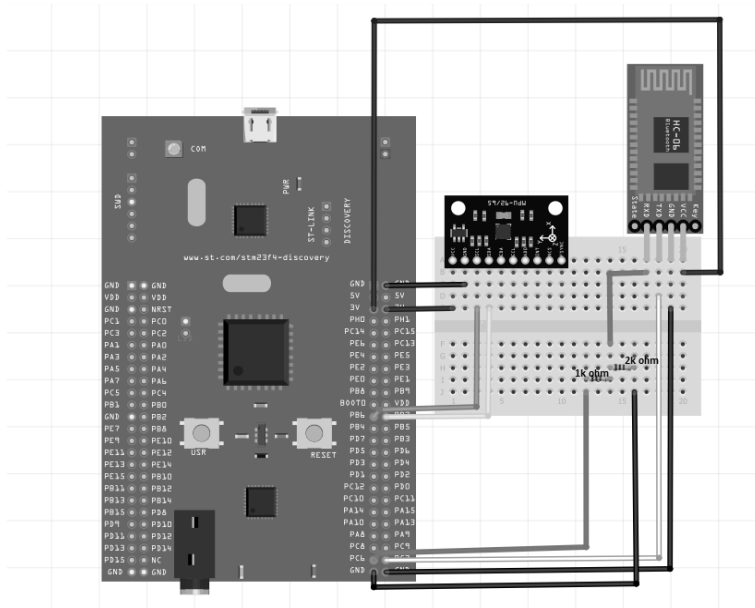
PC7→HC-05 TX

PB7→ MPU9250 SDA

PC6→ HC-05 RX

PB6→ MPU9250 SDL

şekindedir.



Şekil 3. Devre bağlantı şeması

F. Mobil Uygulama

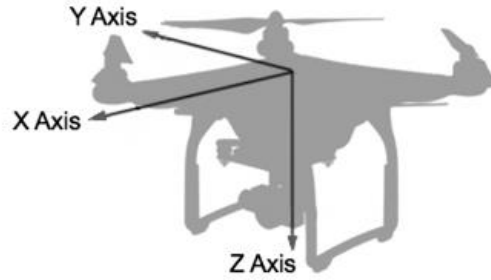
Test verilerinin anlık olarak izlenebilmesi için bluetooth terminal uygulaması gerçekleştirilmiştir. Akıllı telefonun ayarlarından bluetooth özelliği açıldıktan sonra test düzeneği üzerindeki HC-05 bluetooth modülü ile eşleştirilir. Eşleşme sağlandıktan sonra uygulama üzerinden bluetooth cihazları görüntülenir ve eşleştirilen HC-05 bluetooth modülü seçildikten sonra bağlantı sağlanır ve veri alış-verişi başlamış olur. Şekil4’te de görüleceği gibi İHA hareket bilgisi net bir şekilde uygulama üzerinden izlenebilmektedir.

| İHA UÇUŞ TEST DÜZENEGİ | | |
|------------------------|---------------|--------------|
| Bluetooth Cihazları | Bağlanıldı | |
| ROLL: | roll:0 | |
| PITCH: | pitch:-2 | |
| YAW: | yaw:-116 | |
| İvmeölçer | Jiroskop | Manyetometre |
| X:4383 | X:-6 | X:366 |
| Y:1530 | Y:17 | Y:134 |
| Z:13884 | Z:-7 | Z:164 |
| Önceki Sayfa | Sonraki Sayfa | |

Şekil 4. Mobil uygulama ekran görüntüsü

G. IMU Sensöründen Veri Okunması ve İşlenmesi

Kartezyen koordinat sisteminde, X eksenini etrafında saat yönünde dönüş, yalpalama (+); Y eksenini etrafında saat yönünde dönüş, yunuslama (+); Z eksenini etrafında saat yönünde dönüş, dönme (+) olarak tanımlanır [11]. Eksenler ile hareketlerin birbiri ile olan bağıntısı Şekil 5'te gösterilmektedir [12].



Şekil 5. İHA üzerinde eksenlerin gösterimi [12]

Bu dönüş hareketlerinin hesaplanması ivmeölçer ve jiroskoptan elde edilen veriler ile yapılmıştır. Manyetometre dönme hareketinin hesaplanması için gereken veriyi elde etmek için kullanılmıştır. İvmeölçerden bu dönüş hareketlerinin açıları elde etmek için küresel koordinat sisteminden yararlanılır. Küresel koordinat sisteminde Z eksenini ile XY düzlemi ve X-Y eksenleri arasında iki tane açı vardır. İvmeölçerden okunan kartezyen ivme verisi küresel-kartezyen koordinat sistemi dönüşüm formülleri ile işleme alındığında yunuslama ve yalpalama hareketlerinin dönüş açıları elde edilir. Küresel-Kartezyen Koordinat Sistemi Dönüşüm Formülleri, 2.1, 2.2 ve 2.3 formülleri ile verilmiştir.

Kartezyen koordinat sisteminde (0,0,0) noktasından herhangi bir (x,y,z) noktasına çizilen vektör; küresel koordinat sisteminde "Γ" sembolü ile gösterilir Denklem (1)' deki gibi hesaplanır.

$$\Gamma = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1)$$

Kartezyen koordinat sisteminde XY düzlemi ile Z eksenini arasında bulunan bir vektörün Z eksenini ile yaptığı açı "v'" sembolü ile gösterilir ve Denklem(2)' de verildiği gibi hesaplanır.

$$v' = \tan^{-1} \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} \quad (2)$$

Denklem(3)' te X ve Y eksenleri arasında kalan bir vektörün X eksenini ile yaptığı açının hesaplanması verilmiştir.

$$\Phi' = \tan^{-1} \frac{y}{x} \quad (3)$$

"Φ'" açısının hesaplanması ile yalpalama, "v'" açısının hesaplanması ile yunuslama hareketlerinin büyüklüğü elde edilir.

Jiroskoptan elde edilen açısal hız verisi, eksen etrafındaki dönüşün hızını ifade eder. Jiroskop verilerinden yunuslama, dönme ve yalpalama hareketlerinin açısı Şekil 6.'da gösterildiği gibi elde edilir. Şekil 6'daki algoritmada "dt" değişkeni eksen etrafındaki dönüş süresidir. Eksen etrafındaki dönüşün başladığı an ile ölçümün yapıldığı son anın farkı olarak hesaplanır. İlk veri okuması sonrası gelen her iki veri arasında geçen süre olarak tanımlanmaya devam eder. 1000 kat sayısına bölünerek milisaniye-saniye dönüşümü yapılması amaçlanmıştır. Jiroskoptan okunan açısal hız değerleri(algoritmadaki gyr_x, gyr_y, gyr_z değişkenleri) ile eksen etrafındaki dönüş süresinin skaler çarpımı yunuslama, yalpalama, dönme hareketlerinin açısının büyüklüğünü elde etmemizi sağlar. Açı değişimi bir değişkene kaydedilir ("get_last_x_angle(), .."). Bu değişken formüle toplam şeklinde yazılarak son konumdaki açıyı hesaplamamızı sağlar.

```
//Jiroskop  
  
dt =(t_now - get_last_time())/1000.0;  
  
float   G_roll=((gyr_x*dt)+get_last_x_angle());  
float   G_pitch=((gyr_y*dt)+get_last_y_angle());  
float   G_yaw=((gyr_z*dt)+get_last_z_angle());
```

Şekil 6. Jiroskop İle Hareket Açılarının Hesaplanmasını İçeren Kod Parçası

IMU sensörü içinde bulunan ivmeölçer yüksek frekanslarda, jiroskop düşük frekanslarda daha fazla gürültü barındırır. Daha az gürültü içeren kararlı veriyi elde etmek için veri füzyonu kullandık. Veri füzyonu, farklı kaynaklardan elde edilen bilginin bütünleştirilmesi için kullanılan yöntemlerin genel ismidir. İvmeölçer ve jiroskoptan okunan veriler ile hesaplanan yunuslama ve yalpalama (G_roll, A_roll, G_pitch, A_pitch) ile jiroskop ve manyetometreden okunan veriler ile hesaplanan dönme (G_yaw, M_yaw) hareketlerine veri füzyonu uygulanarak bütünleştirme işlemini gerçekleştirdik ve daha kararlı bir veri elde ettik.

Veri füzyonu için birçok metot vardır. Bu çalışma kapsamında “tamamlayıcı filtre” kullanılmıştır. Tamamlayıcı Filtre yapısı hem jiroskop için yüksek geçiş filtresi hem de ivmeölçer için düşük geçiş filtresi içerir [13]. Şekil 7’de tamamlayıcı filtre için yazılan kod parçası gösterilmiştir. Veri füzyonunun, bir veri bütünleştirilmesi olduğundan ve bu çalışma kapsamında veri füzyonu için tamamlayıcı filtre kullandığımızdan bahsetmiştik. Tamamlayıcı filtrede, jiroskop çıkışından açı değeri alabilmek için sensör çıkışının zamana göre integrali alınır [5]. “dt” değişkeni zaman bilgisini barındırır. Şekil 7’deki tamamlayıcı filtre algoritmasında “HP_Weight” olarak isimlendirilen değişken ile jiroskop çıkışına yüksek geçiren, ivmeölçer ve manyetometre çıkışına alçak geçiren filtre uygulanıp verilerin toplanması ile veri bütünleştirilmesi gerçekleştirilmiş olur.

“HP_Weight” 0 ile 1 arasında bir değeri vardır. İvme ölçerin yüksek frekanslarını, jiroskopun düşük frekanslarını filtreleyebilmek için gürültünün en az gözlemlendiği, 0.98 değeri yapılan denemeler sonucunda ampirik olarak belirlenmiştir.

```
//Tamamlayıcı Filtre  
  
Roll=(HP_Weight*(Roll+G_roll*dt))+((1-HP_Weight)*A_roll);  
Pitch=(HP_Weight*(Pitch+G_pitch*dt))+((1-HP_Weight)*A_pitch);  
Yaw=(HP_Weight*(Yaw+G_yaw*dt))+((1-HP_Weight)*M_yaw);
```

Şekil 7. Tamamlayıcı filtrenin kod parçası

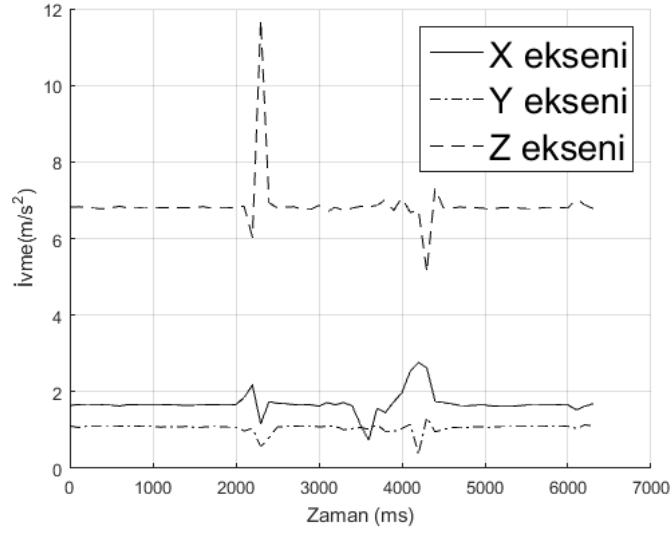
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yaptığımız çalışmada IMU sensöründen veri okunmuş ve okunan bu veriler havacılıktaki yalpalama, yunuslama ve dönme hareketleri cinsinden ifade edilmiştir

Şekil 8, IMU sensörünün X, Y ve Z eksenlerinden ölçülen ivmenin grafiğidir. Grafikteki eğriler ivme büyüklüğü, sapma ve gürültüleri barındırır. İvme, Denklem (4)’teki gibi birim kütle başına kuvvet olarak düşünülebilir [14].

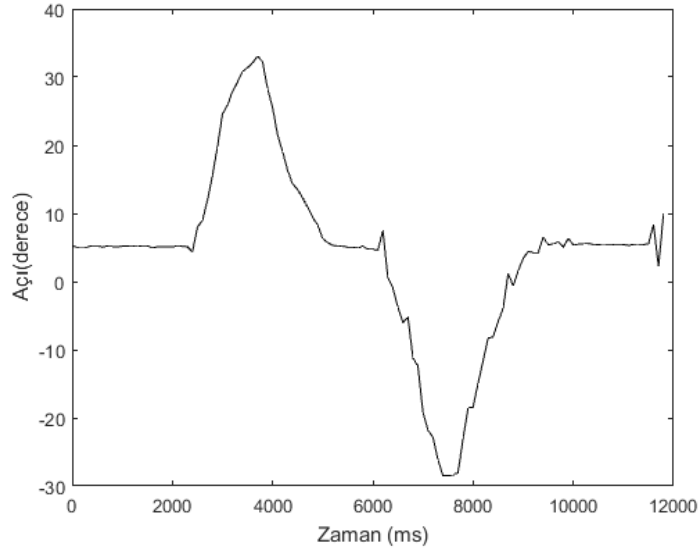
$$a = \frac{F}{m} \quad (4)$$

Dünyanın kütle çekim kuvvetinin etkisinden dolayı ivmeölçer durağan haldeyken yerçekimi ivmesini ölçer. İvmeölçer sürekli olarak yerçekimi kuvvetinin etkisi altında olduğundan; yerçekimi ivmesi X, Y ve çoğunlukla Z eksenine ait ivmenin eğrisine dâhildir [15]. X, Y ve Z eksenlerindeki yerçekimi ivmesi etkisinin büyüklüğü ölçümün yapıldığı referans noktasının eğimine bağlı olarak değişmektedir [14]. İvme verisinde olduğu gibi manyetometre ve jiroskop verileri de gürültü içermektedir.



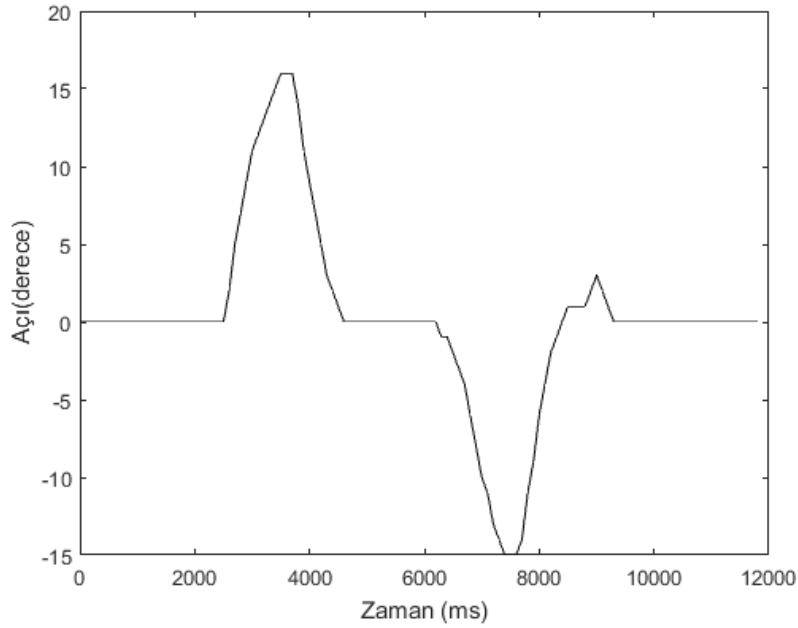
Şekil 8. X, Y ve Z eksenlerinde ivme

IMU sensöründen elde edilen işlenmemiş veriler ile yunuslama, yalpalama, dönme hareketleri hesaplanır. Elde edilen, hareketlerin büyüklüğüne ait değerler de gürültü içermektedir. Sırasıyla saat yönünde ve saat yönünün tersinde yalpalama hareketinin grafiği Şekil 9'daki gibidir. Eğrideki gürültünün giderilmesi için tamamlayıcı filtre uygulanmıştır.



Şekil 9. Filtre uygulanmamış yalpalama hareketi grafiği

Tamamlayıcı filtre uyguladıktan sonraki yalpalama hareketine ait grafik Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Filtre uygulanmış yalpalama hareketi grafiği

Şekil 9'da gösterilen yalpa hareketinin grafiğinde gözüktüğü gibi açı eksenindeki kayma ve eğrideki osilasyonlar, yunuslama ve dönme hareketlerinde de gözlemlenmiştir. Tamamlayıcı filtre sayesinde veriler daha kararlı hale getirilmiş ve sonuç olarak Şekil 10'daki yalpalama hareketine ait grafik elde edilmiş; açı eksenindeki kayma giderilmiş ve eğrideki osilasyonların azalması dönme ve yunuslama hareketlerinde de gözlemlenmiştir.

İHA uçuş test düzeneğinde kalman filtresi gibi farklı yazılımsal filtreler kullanılarak veri füzyonu geliştirilmesi yapılabilir. Hedef alınan bir hareket açısı olmadığından yani yazılım istenilen bir açıya gitme fonksiyonunu gerçekleştirmediğinden; bulunduğu konumdaki açı değerini okuduğundan hata oranı hesaplaması yapılmamıştır. Mobil uygulama ara yüzünde değişikliğe gidilerek verileri kaydetme özelliği eklenebilir. Daha büyük boyutlu İHA'lar için test düzeneğinde yeniden boyutlandırılmaya gidilmelidir, fakat elektronik kart donanımında herhangi bir değişikliğe ihtiyaç yoktur. Test düzeneğinde, malzeme ağırlığının hareket yönlerine bir etkisi yoktur. Malzeme ağırlığı hareket kabiliyeti ile değil itki kuvveti ile ilişkilidir. Gövde malzemesinin ağırlığı arttıkça istenilen açıya ulaşmak için motorların uyguladığı kuvvet artacağından daha fazla itki üreten İHA'lar test edilebilmektedir. Düşük itki üreten İHA'ların da test edilebilmesi için gövde malzemesinin ağırlığı minimum seviyeye çekilebilir.

IV. SONUÇ

Bu çalışma sonucunda insansız hava aracı üretimi sırasında, hava aracının çeşitli aşamalarda temel uçuş testlerinin ve simülasyonlarının yapılmasının sağlanacağı mikrodenetleyici kontrollü İHA uçuş test düzeneği geliştirilmiştir.

Bu alandaki yapılan diğer çalışmalar incelendiğinde İHA'nın farklı eksenlerdeki hareketlerini ölçmeye yarayan çeşitli test düzenekleri ile karşılaşmak mümkündür. Veri çıktısı sağlayan düzenekler, veri ölçme işlemi İHA üzerinde bulunan dâhili IMU sensöründen yapmaktadır. Bu yöntem izlendiğinde hareket açısının hatalı olması durumunda bu hatayı görüntüleyebilmek mümkün olmamaktadır. Bizim çalışmamız da İHA üreticisinin yazılımsal hatalar ile karşılaşabileceği göz önünde bulundurulduğundan insansız hava aracından harici olarak bir devre kurulup düzeneğin üzerine yerleştirilmiş ve devrenin ölçümlerinin gözlemlenebilmesinin sağlanacağı mobil uygulama tasarlanmıştır. Bu sayede hedeflenen veriler ile gerçekteki verilerin ne olduğu kıyaslanabilecek ve yazılımın güvenilirliği kontrol edilebilecektir. İHA tasarım ve yazılımcıları bu verileri kullanarak, kendi tasarımlarını ve programlarını, deneme ve düzeltme imkânına sahip olacaktır.

İnsansız hava aracını üretecek kişiler ya da gruplar için test aşamasının uçuş esnasında değil de test düzeneği üzerinde yapılması, yaşanacak olası olan kazaların önüne geçilmesini sağlayacaktır. Olası kazalar sonucu insansız hava aracının gövde, kol, pervane gibi parçaları hasar alabileceği için üretim maliyetleri artabilmektedir.

Mikrodenetleyicili İHA Uçuş Test düzeneği sayesinde, insansız hava aracı test aşamasında iken herhangi bir hasar almayacağı için tasarım ve ar-ge maliyetleri düşecektir. Aynı zamanda yazılım aşamasında, yazılımın sürekli olarak test edilmesi ve tepkilerin gözlemlenmesi gerektiğinden tasarım ve test aşamasını hızlandırmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Yüzgeç, U., Ökten, İ., Üçgün, H., Gün, A. R., Türkyılmaz, T., Kesler, M., ... & Uçar, G. (2016). Development of the Test Platform for Rotary Wing Unmanned Air Vehicle. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 18-24
- [2] Ökten, İ. (2016). *Dört rotorlu döner kanat insansız hava aracı test düzeneği geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- [3] Eureka Dynamic, 5 Reasons Your Company Needs a FFT GYRO. <https://eurekadyamics.com/2021.12.10.5-reasons-your-company-needs-a-fft-gyro/>, (Erişim tarihi: 08.12.2020)
- [4] Eureka Dynamic, *FFT GYRO 250*. <https://eurekadyamics.com/fft-gyro-250/>, (Erişim tarihi: 08.12.2020)
- [5] Özkan, O. (2019). Sensör Füzyonu Algoritmaları ile Açışal Konum Referans Sistemi Tasarımı. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 93-103.
- [6] Özkan, E. (2010). *Üç Boyutlu Uzayda Hareket Algılama, Tespit ve Kestirimi İçin Genişletilebilir Bir Donanım Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilişim Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Büroğul, S., Sönmez, Y., & Güvenç, U. (2007). Veri füzyonuna genel bir bakış. *Politeknik Dergisi*, 10(3), 235-240.
- [8] Okudan, M. E. (2019). *Navigasyon hassasiyetini arttırmak için ataletsel ölçüm birimine tamamlayıcı filtre uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Altın, C. (2013). *Dört rotorlu insansız hava aracının yükseklik ve konum kontrolü*. Yüksek Lisans Tezi. Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- [10] IMU Sensörüne ait *Veri Yaprağı*, 2016, MPU9250, Invensense
- [11] Tran, L. D. (2017). Data Fusion with 9 degrees of freedom Inertial Measurement Unit to determine object's orientation.
- [12] DJI, (2020). https://developer.dji.com/mobile-sdk/documentation/introduction/flightController_concepts.html. (Erişim tarihi: 08.12.2020)
- [13] Altın, C. & Er, O. (2015). Complementary Filter Application for Inertial Measurement Unit. *Electronic Letters on Science and Engineering*, 11(2), 20-25.
- [14] Colton, S. (2007). The balance filter: a simple solution for integrating accelerometer and gyroscope measurements for a balancing platform. *Chief Delphi white paper*, 1.
- [15] Pınar, D. (2017). *İvmeölçer sinyallerinin ileri yöntemlerle analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Araştırma Makalesi – Research Article

Yeni Ürün Geliştirme Sürecinde Bulanık AHP & ORESTE Bütünleşik Yöntemi ile Tedarikçi Seçimi: Savunma Sanayisinde Bir Uygulama

Supplier Selection with Integrated Fuzzy AHP & ORESTE Method at the New Product Development Stage: An Application in Defence Industry

Gülşen Akman^{1*}, Çağlar Pamuk², Çağın Karabıçak³

Geliş / Received: 19/06/2021

Revize / Revised: 07/10/2021

Kabul / Accepted: 14/10/2021

ÖZ

Global rekabetin büyük artış gösterdiği günümüzde, firmalar tedarik zinciri tasarımının daha ürün geliştirme süreci sırasında gerçekleştirilmesinin; yüksek karlılık, verimli üretim yapısı, maliyetlerin düşürülmesi, artan pazar payı gibi hedeflere doğrudan bağlı olduğunun bilincindedirler. Bu çalışmada; yeni ürün geliştirme sürecinde tedarik zinciri tasarımına değinilmiş, yeni ürün geliştirme aşamasında tedarikçi seçiminin nasıl yapılabileceği örneklenmiş, literatürde kullanımına çok az rastlanan ORESTE Yöntemi açıklanmış ve AHP Yöntemi ile bütünleşik olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. AHP & ORESTE Bütünleşik Yönteminin ürettiği sonuçların tutarlılığı, aynı örnek problem diğer çok kriterli karar verme yöntemlerinden PROMETHEE VE TOPSIS ile çözümlenerek karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. AHP & ORESTE Bütünleşik Yöntemi ile elde edilen sonuçların PROMETHEE ve TOPSIS sonuçları ile aynı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- *Tedarik Zinciri Tasarımı, Tedarikçi Seçimi, Ürün Geliştirme, Bütünleşik AHP & ORESTE*

ABSTRACT

In today's world where global competition is increasing greatly, companies are aware of that the supply chain design during the product development process is directly dependent on targets such as high profitability, efficient production structure, cost reduction, and increased market share. In this study; supply chain design during the new product development process was mentioned, how to choose a supplier during the new product development phase is exemplified, the ORESTE Method, which is rarely used in the literature, is explained and it is shown that it can be used in integration with the fuzzy AHP Method. The consistency of the results produced by the integrated AHP & ORESTE method was examined comparatively by solving the same problem with the other multi-criteria decision-making methods PROMETHEE and TOPSIS. Findings showed that the results obtained with the AHP & ORESTE Integrated Method were found the same as the PROMETHEE and TOPSIS results.

Keywords- *Supply Chain Design, Supplier Selection, Product Development, Integrated AHP-ORESTE method*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: akmang@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5696-2423>)

Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli

²İletişim: caglarpamuk@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-9346-3028>)

Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli

³İletişim: cagink@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6520-7374>)

Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli

I. GİRİŞ

Ülkemizde büyüme trendinde seyreden ekonomik göstergeler, hedef pazarlar için güçlü bir büyüme ihtiyacının yanı sıra yeni ürün geliştirme faaliyetlerini ve yeni yatırımları da beraberinde getirmekte ve rekabet koşullarını daha zorlu kılmaktadır. Bu nedenle; işletmelerin verecekleri stratejik kararlar sadece iş hacimlerini büyütme için önemli olmayıp, aynı zamanda piyasada mevcudiyetlerini devam ettirebilmeleri açısından da önem taşımaktadır. İşletmeler genellikle karlılığı sağlarken çevresel açıdan sürdürülebilir bir şekilde yeni ürünler geliştirmeyi de hedeflemektedirler. Yeni ürün geliştirme çalışmalarında tedarik zincirinin sorunsuz işlemesi ve tedarikçi katılımının da olması, işletmelerin sürdürülebilir tasarım uygulamalarından fayda sağlamaya yönelik dahili çabalarını tamamlamaktadır.

Tedarik zincirinin tasarlanması aşamasında değerlendirilecek tüm alternatiflerin sayısının çok olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada olduğu gibi birçok alt bileşenden oluşan ürünler için tedarik zinciri tasarım alternatifleri göz önünde bulundurulurken, değerlendirme kriterlerine de bağlı olarak tasarım alternatifi sayısının da oldukça fazla olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak, geçmiş deneyim ve öngörülerle en olası alternatiflerin belirlenerek, birbirilerine göre değerlendirilmesi doğru olacaktır.

Bu çalışmanın gerçekleştirildiği savunma sanayide ana yüklenici olarak faaliyet gösteren firmalar, ilgili kamu kurumları tarafından ihale edilmiş projeler kapsamında periyodik olarak gerçekleştirilen toplantılarla ziyaret edilmekte, üretim durumu ve üretim ortamı düzenli olarak izlenmektedir. Sadece ana yüklenicilerin üretimleri değil, ana yüklenicilerin alt yüklenicileri de (tedarikçiler), izlenmekte ve alt yüklenicilerde gözlemlenmiş olan herhangi bir probleme dair müzakereler, alt yükleniciyle değil, projenin ana yüklenicisiyle yapılmaktadır. Bu durum, ana yüklenicileri tedarik yönetimi konusunda uzmanlaşmaya zorlamaktadır. Tedarik yönetimini etkin bir biçimde sürdürebilmek, tedarikçi seçimlerine gereken hassasiyetin gösterilmesi ile doğrudan ilişkilidir.

Tedarikçi verimliliğinden bahsetmek için öncelikle ana yüklenicinin gereksinimlerini belirlemesi gerekir. Gereksinimlerinin ötesinde beklentilerle tedarikçilerini yönetme çabasına giren şirketler, ağır maliyetlerin altına girmek durumunda kalabilir. İşletmelerin gereksinimlerini minimum seviyede karşılayacak şekilde belirleyecekleri tedarikçi seçme kriterleri, maliyet verimliliğini ve uygulama kolaylığını doğrudan ve olumlu yönde etkileyecektir.

Seçim için çok fazla aday firmanın göz önüne alınması, gerekli olmayan seviyede kriterlerin yüksek tutulması ve seçim kriterlerinin birbiriyle çelişir şekilde tutarsız olması gibi sorunlar karar vericiye güçlük yaratmaktadır. Kullanılmakta olan sezgisel yöntemlerin yerine, seçim kararlarında, karar verme bilimsel yöntemlerini kullanmayı hedefleyen işletmeler bu güçlüklerin üstesinden gelebilmektedirler. Karar metodunda kullanılacak verilerin de modele uygun olarak kullanılacak objektif veriler olmasına dikkat edilmelidir. Birden fazla karar yöntemi kullanılarak doğrulama yapılması da karar vericiye yöntemleri karşılaştırarak seçim yapma şansı vermektedir.

Tedarikçi seçiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Tedarikçi seçimine yönelik olarak Chai ve ark. tarafından gerçekleştirilen sistematik bir literatür taramasında tedarikçi seçimi için sıklıkla kullanılan Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) yöntemleri AHP, TOPSIS, ANP, ELECTRE, VIKOR, DEMATEL, SMART, PROMETHEE olarak sıralanmıştır [1]. ORESTE yöntemi de ÇKKV yöntemlerinden birisidir ve tedarikçi seçiminde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Literatür incelediğinde ORESTE kullanılan tedarikçi seçimi ile ilgili az sayıda makaleye ulaşılmıştır [2,3]. Bu çalışmanın amaçlarından biri ORESTE yönteminin tedarikçi seçiminde kullanımını genişletmektir.

Yine literatür incelendiğinde AHP ve ORESTE yöntemlerinin birlikte kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [2,4,5], ancak bütünlük bir şekilde kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. ORESTE Yöntemi ile kriterler ve alternatifler ikili kıyaslamalarla değerlendirilip önem sırasına konmaktadır. Ancak, kriter sayısının çok fazla olduğu durumlarda karar vericinin bu kriterleri ORESTE yöntemi sıraya dizmesinin zor ve tutarsız olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın diğer bir amacı ORESTE yönteminin bu eksikliğini giderilmesi için, bu bölümünün AHP Yöntemi ile bütünleştirilebilmesini değerlendirmektir.

Yine literatüre bakıldığında ürün geliştirme süreci sırasında tedarik zinciri tasarımı için tedarikçi seçimi problemini ele alan az sayıda çalışma mevcuttur. Son on yıldaki literatüre bakıldığında savunma sektöründe ürün geliştirme sırasında tedarikçi seçimi problemini ele alan bir çalışmaya ulaşılabilmektedir. Bu çalışma Can ve Arıkan [6] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın diğer bir amacı ürün geliştirme sürecinde tedarikçi seçimini ele alan kapsamı genişletmektir.

Bu bağlamda bu çalışmada; savunma sanayisinde faaliyet gösteren bir firmada birçok alt bileşenden oluşan yeni geliştirilen bir ürün için tedarik zinciri tasarımı ve tedarikçi seçimine yönelik olarak AHP-ORESTE bütünlük yöntemi seçilen çok kriterli karar verme yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir.

Bu çalışmanın kapsamı şu şekildedir. II. bölümde yeni ürün geliştirme sürecinde tedarik zinciri tasarımı kapsamından ve savunma sektöründe tedarikçi seçimi konusunda gerçekleştirilen çalışmaları içeren literatür araştırmasına yer verilmektedir. III. bölümde bu çalışmada kullanılan yöntemler olan Bulanık AHP ve ORESTE yöntemleri ve bu yöntemlerin birlikte kullanımı anlatılmaktadır. IV. bölümde ise bütünlük Bulanık AHP ve ORESTE yönteminin kullanıldığı Savunma sektöründe yeni ürün geliştirme aşamasında tedarik zinciri tasarımı için tedarikçi seçimine yönelik uygulamaya yer verilmektedir. V. Bölümde ise tartışma ve sonuçlar yer almaktadır.

II. YENİ ÜRÜN GELİŞTİRME SÜRECİNDE TEDARİK ZİNCİRİ TASARIMI

Tedarik zinciri, nihai müşteriye teslim edilecek olan ürünler ya da servislerin şekillenmesine olanak sağlayan, aşağı ve yukarı yönlü bağlantılı, farklı süreç ve faaliyetleri içeren şebeke ağlarıdır [7]. Tedarikçinin tedarikçisinden müşterisine kadar olan süreçte nihai ürünün üretilmesi ve teslim dilmesini kapsayan her türlü çaba tedarik zinciri olarak ifade edilmektedir. Dört temel süreç ana hatlarıyla bahse konu çabaları tanımlar; plan, kaynak, üretim, teslimat. Bu dört temel proses; tedarik ve talep yönetimi, hammadde ve parça satın alma, üretim ve montaj, depolama ve stok takibi, sipariş yönetimi, dağıtım, müşteriye teslimat fonksiyonlarını içerir [8].

Ürün mimarisi ve tedarik zinciri yapılandırması, dış kaynak kullanımı, tedarikçi seçimi, tedarikçi tabanının konumu, üretim ve depolama operasyonları ile ilgili kararları etkilediğinden, ürün mimarisi ve tedarik zinciri yapılandırması birbiriyile yakından ilişkili iki kavramdır [9,10].

Yeni ürün kavramı, orijinal ürün, geliştirilmiş ürün, değiştirilmiş ürün kavramlarını içeren oldukça geniş kapsamlı bir terimdir. Yeni ürün geliştirme ise firmaların yeni ürün oluşturmak için giriştiği uzun ve riskli bir süreçtir [11]. Yeni ürün geliştirme süreci, bir pazar ihtiyacının fırsata dönüştürülmesi ve satışa hazır hale gelecek ürün için, ürün teknolojisi varsayımlarının bir kümesidir [12].

Firmaların başarısında en önemli etkenlerden olan yeni ürünlerin hızlı tasarlanıp geliştirilmesi ve verimli bir tedarik zinciri yapısıyla pazara sunulması oldukça önemlidir. Tedarik zincirinde, yeni ürünlerin piyasaya sunum sürelerini kısaltmak için ürün geliştirme sürecine müşterilerin ve tedarikçilerin de dahil edilmesi gerekmektedir [13]. Yeni ürün geliştirme aşamasında tedarik zinciri tasarımı yapılırken, yeni bir ürünün tedarik zincirinin nasıl konfigüre edileceği ve birçok alt parçadan oluşan ürünler için parça seçimi genel olarak çözüm bulunmaya çalışılan iki ana problemdir [14]. Yeni ürün geliştirmenin tedarik zincirinin konfigürasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ele alan bir çalışmada yeni ürün geliştirmeyi dikkate alan bir tedarik zinciri yapılandırması modeli önerilmiştir. Modelde, fiyatlar, ürün, taşıma ve stok maliyetleri, üretim çevrim zamanı, kapasite, ürün ağaçları gibi parametreler dikkate alınarak duyarlılık analizleri gerçekleştirilmiştir [15].

Pero ve diğerleri, tarafından gerçekleştirilen ve farklı endüstrileri kapsayan bir vaka çalışmasında; tedarik zinciri performansının, yeni ürün geliştirme ve tedarik zinciri tasarımı arasındaki uyuma bağlı olduğu ortaya konulmuştur. Gelişen tedarik zinciri ilişkilerinde birbirleriyle dinamik ilişki kurmayan aralarında temel düzey alıcı-satıcı ilişkisi bulunan partnerler geride kalmaktadır. Partnerler gittikçe artan bir şekilde risk yönetimi, pazar ve yeni ürün geliştirme gibi stratejik konular üzerinde iş birliği yapmaya başlamaktadırlar [16].

Chang, tedarikçi ile iş birliğinin ürün geliştirme üzerine etkilerini incelediği çalışmasında günümüz koşullarında yeni ürün geliştirme faaliyetlerinin, tedarikçiler ve müşterilerden sağlanan bilgi ve teknik becerilere bağlı olduğunu ifade etmektedir [17].

Sinha ve Anad yeni ürün geliştirme için sürdürülebilir tedarikçi seçimi (SSS) için kriterler ve alt kriterler belirleyerek yeni ürün geliştirme için sürdürülebilir tedarikçi seçim endeksi (SSS-I) geliştirmişlerdir [18]. ÇKKV yaklaşımı ile çizge teorisi kullanılarak karar verme çerçevesi önermişlerdir.

Yan ve ark. bir yeni ürün geliştirme projesi için tedarikçi seçiminde inovatif yenilik ve bilgi korumasının dengelenmesi için tedarikçi bağlarının etkisini konjoint analizi ile incelemişlerdir [19]. Tan ve ark., üretim süreci ve tedarikçi seçimini kişiselleştirilmiş ürün mimarisi tasarımına entegre etmek için eşzamanlı bir optimizasyon yaklaşımı önermişlerdir [20]. Ürün mimarisi, süreç ve tedarikçinin bir bağlantısı olarak bir maliyet modeli geliştirmişler ve müşteri tercihi, süreç kaynağı, tedarikçi ve üretim maliyetini içeren bir kar formülasyonuna dayalı

bir ürün ailesinin potansiyel karını maksimize etmek için kurdukları bir karma tamsayı optimizasyon modelini genetik algoritma ile çözmüşlerdir.

A. Savunma Sanayisinde Tedarikçi Seçimi

Firmalar, iç sürdürülebilir tasarım uygulamaları yoluyla karlılığı artırmayı hedeflerken, giderek yaygınlaşan oranda, bu tür çabalarda tedarikçilerin uzmanlığından da yararlanmak amaçlanmaktadır. Uzun dönem çalışılabilen doğru tedarikçinin seçimi, tedarik zinciri yapısının kurulması ve sürdürülebilirliğinde en önemli konulardan biridir [21].

Sürdürülebilir tedarikçi seçimi alanında Rashidi ve ark. tarafından gerçekleştirilen sistematik bir meta-literatür taraması çalışmasında, yayımlanan makalelerin içeriği nicel olarak Gephi ve Bibexcel yazılımları kullanılarak analiz edilmiştir. Toplam 4882 makale, Scopus ve Web of Science'ta 1990'dan 2018'e kadar aranan 336 kombinasyona dayalı olarak gözden geçirilmiştir. Analiz sonuçları özetle; sanayi ile akademi arasında kapatılması gereken bir boşluk olduğunu, küresel kaynak kullanımı alanında daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğunu, farklı tedarikçi değerlendirme yöntemlerinin sonuçlarının karşılaştırılması gerekliliğini, geleneksel tedarikçi seçim uygulamalarında büyük bir değişiklik olmadığını, uygulanan sosyal kriterlerin oranının toplam kriter sayısına göre nispeten düşük olduğunu, tedarikçilerin yenilik kabiliyetinin daha fazla dikkate alınması gerektiğini, analitik ve matematik tabanlı yöntemlerin en çok uygulanan tedarikçi seçim araçları olduğunu ortaya koymaktadır [22].

Tedarikçi seçimi, sürdürülebilir bir ilişkinin kurulması açısından aynı zamanda ekonomik, çevresel ve sosyal faktörlerinde dikkate alınması gereken bir süreçtir [23]. Tedarikçi seçim problemlerinde ÇKKV yöntemleri etkin ve tutarlı sonuçlar verdiği için literatürde sıklıkla tercih edilmektedir. Genellikle problemin tanımlanması, kriterlerin belirlenmesi, seçim yönteminin ve tedarikçinin belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır.

Seçilecek tedarikçinin işletmenin ihtiyaçlarına cevap verebilecek özelliklere sahip olup olmadığını analiz etmek amacıyla çok sayıda alt kriter de içeren tedarikçi seçim kriterleri kullanılır. Ak Oğuz ve Köksal, gerçekleştirdikleri bir kamusal alan çalışmasında, uzman görüşleri de alarak, AHP ve TOPSIS yöntemlerini bütünleşik kullanmışlardır. Çalışmada seçim kriterleri maliyet, teslim süresi, kalite, teknik yeterlilik, hizmet, esneklik ve iletişim yeteneği olarak belirlenmiştir [24].

Kapar, bir üretim işletmesinde, Özdemir, bir otomotiv firmasında, AHP yöntemi ile tedarikçi seçimi çalışması gerçekleştirmişlerdir [25,26]. Yılmaz, çalışmasında tedarikçi seçim ve değerlendirme probleminin çözümü için, Bulanık AHP – VIKOR bütünleşik yöntemini kullanmıştır [27]. Chen ve Chao, AHP kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarında, seçim kriterleri olarak tedarikçinin durumu, fiyat, teslimat, kalitenin yanı sıra tasarım kabiliyeti, teknik kapasite gibi profesyonel teknikler kriterlerini de kullanmışlardır [28].

Ülkeler, güvenlik açısından, ulusal egemenlik haklarıyla birlikte, vatandaşlarının can ve mal emniyetini sağlayabilmek adına savunma sanayisine önem vermek durumundadırlar. Kamu ve özel sektör kuruluşlarından meydana gelen Türk savunma sanayinde, firmaların uluslararası örnekleri inceleyerek faaliyet alanlarını, teknoloji hedeflerini net bir şekilde belirlemeleri ve yapılanmalarını bu hedeflere göre gerçekleştirmeleri gerekmektedir. Tüm sektörlerde olduğu gibi savunma sanayinde de güçlü tedarikçilerle çalışmak stratejik önem taşımaktadır. Bu bağlamda güvene dayalı bir ilişki kurularak uzun vadeli çalışılacak tedarikçinin seçimi için ÇKKV teknikleri literatürde ve uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır.

Aydın ve Eren, Savunma sanayinde faaliyet gösteren ve gövde parçası üreten bir firma için gerçekleştirdikleri tedarikçi seçimi çalışmasında, kalite, maliyet, makine parkuru, işçilik ve teknik yeterlilik kriterleri belirleyerek AHP-TOPSIS melez yöntemi kullanmışlardır [29]. Aydın ve Eren tarafından hava savunma sanayinde faaliyet gösteren bir firma için kalite, maliyet, teslim süresi, işçilik, teknoloji ana kriterleri belirlenerek gerçekleştirilen bir diğer tedarikçi seçimi çalışmasında Bulanık AHP ve Hedef Programlama yöntemleri kullanılmıştır [30].

Hava savunma sanayinde Demirtaş ve Akdoğan tarafından gerçekleştirilen bir tedarikçi seçimi çalışmasında Bulanık TOPSIS yöntemi, Demir tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise AHP, TOPSIS ve Markowitz yöntemleri bütünleşik olarak kullanılmıştır [31,32].

Dolu, Konya'da bulunan bir savunma sanayi firması için gerçekleştirdiği çalışmasında, 6 tedarikçi değerlendirmiş ve geleneksel kriterlerle birlikte sürdürülebilirlik, üretim kapasitesi gibi kriterler de belirleyip Bulanık TOPSIS yöntemi kullanmıştır [33]. Çelikkol, Savunma sanayi teknolojileri alanında çalışan bir firmada

gerçekleştirdiği çalışmasında, 4 adet tedarikçi arasından fiyat, kalite, destek, firma imajı ve hız kriterleri çerçevesinde TOPSIS yöntemini Sanna Excell eklentisi kullanarak uygulamıştır [34].

Can ve Arıkan, Türk Savunma Sanayisinde AR-GE çalışmaları gerçekleştirilen bir firmada robot kolu üretimi ve yazılımının geliştirilmesine yönelik tedarikçi seçimi için AHP ile PROMETHEE II yöntemlerini bütünleşik olarak kullanmışlardır [35]. Savunma sanayisi dahil olmak üzere pek çok sektöre bağlantı elemanları üreten bir firmada Saraçoğlu ve Dağistanlı tarafından yapılan bir çalışmada, 12 tedarikçi ve 4 ana kriter belirlenmiş, Bulanık AHP ve VIKOR yöntemleri bütünleşik kullanılarak tedarikçi seçimi gerçekleştirilmiştir [36].

Cohee ve ark. yeni ürün geliştirmede gelişmiş etkinliği sağlamak için savunma sanayisinin benimsemesi gereken kritik Erken tedarikçi entegrasyonu faaliyetlerini ve satın alma uygulamalarını tanımlamışlardır [37].

III. MATERYAL VE METOT

Uygulama çalışmasında literatürde kullanımına sıklıkla rastlanan tedarikçi seçim yöntemlerinden farklı olarak, daha nadir kullanımı olan bir yöntem olan ORESTE yönteminin kullanılmasına karar verilmiş ve bu yöntemin ürettiği sonuçların, diğer sık kullanılan yöntemlerden TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleri ile doğrulamasının yapılması hedeflenmiştir.

Çalışmada kullanılan yöntemlerden ORESTE'nin yanı sıra Bulanık AHP, PROMETHEE, TOPSIS yöntemlerine aşağıda sırasıyla değinilmiştir.

A. ORESTE Yöntemi

ORESTE (Organisation, rangement et synthèse de donnéesrelationnelles) M. Roubens tarafından 1979 yılında geliştirilen kıdemli olma / önemli olma / tercih edilme ilişkisini temel alan çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemlerinden biridir. ORESTE yöntemi literatürde aynı grupta yer aldığı sıralama yöntemlerinden ELECTRE ve PROMETHEE kadar yaygın kullanılmamış, az sayıda karar probleminin çözümünde kullanılmıştır [38]. Tablo 1'de ORESTE yöntemi ile Türkiye'de 2010 yılından bu yana gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar özetlenmektedir. Bu çalışmalar arasında ORESTE yönteminin tedarik seçiminde kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tablo 1. ORESTE Yöntemi ile ilgili literatür özeti

| Yazar | Yıl | Kullanılan Yöntemler | İncelenen Konu |
|----------------------------|------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Long ve Liao | 2021 | SPAN ORESTE | Sürdürülebilir gıda tedarik zincirlerinin seçiminde kullanılmıştır [3] |
| Zheng, Liu ve Wang | 2021 | FMEA ORESTE | Aralık tip-2 bulanık sayılara ve ORESTE yöntemine dayalı olarak FMEA için hibrit bir risk analizi çerçevesi önermektedir [39] |
| Wang, Gou ve Xu | 2020 | ORESTE | 5S trafik sıkışıklığı modelini değerlendirerek sıkışık şehir seçimini içeren pratik bir durumu çözmek için çift hiyerarşi tereddütlü bulanık dilsel ORESTE yöntemi kullanılmıştır [40]. |
| Luo, Liang and Zhao | 2020 | ORESTE | Yeraltı madenlerinde termal konforun değerlendirilmesi için olasılık tabanlı hibrit ORESTE yöntemi kullanılmıştır [41]. |
| Arslan | 2018 | ARAS ORESTE | En etkin güneş enerjisi su ısıtma sisteminin belirlenmesi probleminde kullanılmıştır. Problem iki yöntem ile ayrı ayrı analiz edilmiştir [42]. |
| Arslan | 2018 | AHP ORESTE | Bir kamu işletmesinde ısınma ihtiyacının karşılanması için yakıt türleri arasından en etkin olanın belirlenmesi için kullanılmıştır. Analiz iki yöntem ile ayrı ayrı gerçekleştirilip sonuçlar karşılaştırılmıştır [43]. |
| Adalı ve Tuş Işık | 2017 | ORESTE | Yöntem web tasarım firması seçiminde uygulanmıştır [44]. |
| Yerlikaya Arıkan ve Arıkan | 2016 | AHP-ORESTE AHP-PROMETHEE | KOBİ'lerin kendilerine en iyi faydayı sağlayacak desteği seçebilmeleri için desteklere ait performans değerlendirme problemi ele alınmıştır [45]. |
| Yerlikaya Arıkan ve Arıkan | 2016 | AHP-PROMETHEE AHP-ORESTE | Çevresel sürdürülebilirlik çerçevesinde tedarikçi seçim problemi ele alınmıştır [46]. |
| Tuş Işık | 2016 | QUALIFLEX (QUALItativeFLEXible) ORESTE | QUALIFLEX (QUALItativeFLEXible) ve ORESTE yöntemleri kullanılarak Sigorta şirketi alternatifleri sıralanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır [47]. |
| Jamali ve Hourali | 2014 | ORESTE | Yöntem, çalışan fiziksel makinelerin sayısını azaltabilen ve dinamik dağıtılmış ağların performansını iyileştirmek için enerji tüketimini entegre bir sanal makine yerleştirme algoritması tasarlamak için kullanılmıştır [48]. |
| Eroğlu ve diğ. | 2014 | ORESTE | Yöntem uygun personel seçimi için kullanılmıştır [38]. |
| Jafari ve diğ. | 2013 | Delfi Tekniği Entropi Yöntemi-ORESTE | Delfi tekniği ile limanların ülke rekabet gücünde etkili göstergeler belirlenmiş limanlar bu göstergelere Entropi-ORESTE yöntemi ile sıralanmıştır [49]. |
| Jafari | 2013 | ORESTE | Tahıl boşaltma operasyon risklerinin belirlenmesi ve önceliklendirilmesi [50]. |
| Dinçer | 2011 | ORESTE MAPPAC | Toplam Üretimdeki Pay, Ekonomik Katkı, Toplam İçindeki Pay İhracat, İhracat Yönelimi ve Toplam İstihdamdaki Payı olarak tanımlanan beş kriter altında Türk İmalat Sanayinin performansı değerlendirilmiştir [51]. |

ORESTE yönteminin adımları aşağıdaki gibidir.

ORESTE Yöntemi 2 ayrı aşamadan oluşur. Aşama-I'de A kümesi üzerinde global tam ön (zayıf) sıralama kurulur. Aşama-II'de Farklılık ve Çelişki Analizinden sonra, A kümesi üzerinde kısmi tercih yapısı kurulur. Bu çalışmada ORESTE Yöntemi'nin ilk aşaması kullanılacağından Aşama I'in adımları açıklanacaktır. ORESTE yöntemi Aşama I'in adımları aşağıdaki gibidir.

Adım1. Karar Probleminin Yapısının Belirlenmesi

$A = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ kümesini m adet elemanı bulunan alternatifler kümesi ve n adet kritere sahip $C = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ kümesi dikkate alınır.

Adım 2. Görelî önemlerin ön sıralama ile belirlenmesi

Kriterlerin görelî önemini belirlemek için zayıf sıralama (veya tam ön sıralama) olarak tanımlanan tercih yapısı kullanılır. Kriterler arasındaki ilişki $S_j = (P_i \text{ veya } I_i)$ şeklinde tanımlanır. P (Preference-tercih) bir kriterin diğerine tercih edildiğini yani üstün olduğunu, I (indifference-kayıtsız) ise karşılaştırılan kriterlerin karar verici için eşit öneme sahip olduğunu gösterir [52]. Kriterlerin görelî önemi $c_1, P, c_2, I, c_3, P, c_4, \dots, c_n$ şeklinde belirlenir. c_1 en önemli ve tercih edilen kriter iken, c_2 ve c_3 ara önemli kriter olarak bağlanır ve c_n , kriterlerin zayıf sıralamasında en az önemli kriterdir. Aynı zamanda her bir kriter için aşağıdaki gibi zayıf bir alternatif sıralamasına ihtiyaç vardır [53]. Kriterler arasındaki ilişki durumu belirlendikten sonra; her bir kriter $j=1, \dots, n$ için A alternatifler kümesi de zayıf sıralama (ön sıralama) olarak ifade edilen tercih yapısı ile değerlendirilir. İlişki $S_j = (I_j \text{ veya } P_j)$ olarak ifade edilir. P_j asimetrik, I_j simetriktir [52].

$$c_1 : a_1 P a_2 P a_3 \dots a_m$$

$$c_2 : a_1 P a_2 I a_3 \dots a_m$$

$$c_3 : a_1 P a_2 I a_3 \dots a_m$$

.....

$$c_n : a_1 I a_2 P a_3 \dots a_m$$

Amaç; global tercih yapısı G 'nin, A kümesindeki aksiyonlara dair yargıyı her bir kriter için ve kriterler arasındaki tercih yapısını yansıtmaktır.

Bu çalışma kapsamında bulunacak sonuçların doğruluğu diğer yöntemlerle de doğrulanacağından, tutarlılık analizi temeline dayanan ORESTE yönteminin ikinci aşaması kullanılmayacaktır. Aşama-1'in uygulama adımları aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Adım 3. Besson Rank değerlerinin belirlenmesi

Bu adımda her bir alternatifte, o kriterle ilgili n ön sıralamadan başlayarak her bir kriter için bir Besson sıralaması verilir. Ayrıca her bir kritere, kriterler arasında zayıf sıradaki konumuna göre bir Besson sıralaması verilir. İnci sıradaki p kriteri için Besson-rank değeri Denklem (1)'deki gibi gösterilir [52].

$$l+1/2(p-1) \quad (1)$$

$r(c_j)$, c_j kriterinin Besson sıralamasıdır ve $rc_j(a_i)$, c_j kriteri için alternatif a_i 'nin Besson sıralamasıdır.

Adım 4. Projeksiyon uzaklıklarının hesaplanması

Projeksiyon, bu pozisyonların ilk toplamıdır. Projeksiyon mesafesi $D_j(a_i)$, Denklem (2) ve Denklem (3)'de görüldüğü gibi kriter/alternatifin sıra değerine dayalı olarak isteğe bağlı başlangıç noktasına göre alternatiflerin göreceli konumlarının belirlenmesini sağlar.

$$a_1 P_j a_2 \text{ ise } D_j(a_1) < D_j(a_2) \quad (2)$$

$$rc_1(a_1) = rc_2(a_2) \text{ ve } c_1 P c_2 \text{ ise } D_1(a_1) < D_2(a_2) \quad (3)$$

Daha küçük projeksiyon mesafesi, alternatifin daha iyi konumunu gösterir [52]. Projeksiyon uzaklıkları farklı şekillerde hesaplanabilir. ORESTE yönteminde, Pastijn ve Leysen [55] tarafından önerilen genelleştirilmiş uzaklık formülü kullanılır. ORESTE yönteminde farklı R değerlerine göre değişkenlik gösteren projeksiyon uzaklıkları Denklem (4) ile hesaplanmaktadır.

$$DR_j(a_i) = [\alpha \cdot rc_j^R + (1 - \alpha) \cdot rc_j(a_i)^R]^{1/R} \quad R \in \mathbb{R}_0 \quad (4)$$

Genelleştirilmiş uzaklık formülündeki α ($0 < \alpha < 1$) uygun ikame oranını gösterirken, R sembolü ise karar vericiler tarafından seçilecek bir parametredir. Belirlenecek olan R parametresi için farklı değer ve anlamları aşağıdaki gibidir;

- $R = 1$: ortalama sıra (ağırlıklı aritmetik ortalama)
- $R = -1$: harmonik ortalama sıra;
- $R = 2$: kuadratik ortalama sıra;
- $R = -\infty$: $\min(rc_j, rc_j(a_i))$;
- $R = +\infty$: $\max(rc_j, rc_j(a_i))$;

Adım 5. Projeksiyonların Sıralanması

Değişiklik oranlarının nihai tercihleri ve R 'nin denk değerleri, sadece projeksiyonların göreceli pozisyonlarına yön vermek için kullanılır. Bu projeksiyonların göreceli pozisyonları olarak önemlidir ve DR_j 'nin kesin değerleri değildir, bu yüzden projeksiyonlar sıralanır. Böylece, projeksiyonlar sıralanarak, problemin sıralı yapısına dönülmüş olunur.

Metodu tamamen sıralı tutmak için mesafe puanları Besson derecelerine dönüştürülür. Projeksiyonların sıralanmasında $DR_j(a_j)$ mesafesine, ortalama bir $r_j(a)$ sıralaması atanır, eğer $DR_1(a_1) \leq DR_2(a_2)$ ise $r_1(a_1) \leq r_2(a_2)$ olur ve bu sıralamaya “global sıralar” denir. Global sıralar kapalı bir aralıktadır (l, m_n) .

Adım 6. Birleştirme (Ortalama Sıraların Belirlenmesi)

Kriter seti üzerinde global sıraların toplamı her bir alternatif için hesaplanır. Alternatif a_j için ortalama sıra Denklem (5) ile hesaplanır;

$$r(a_j) = \sum_{j=1}^n r_j(a_j) \quad (5)$$

Birleştirme prosedürü parametrik olmayan istatistikte iyi bilinen Mann-Whitney test prosedürüyle özdeşir [54]. Dolayısıyla, sonuçlar aynı çıkarıma sahiptir. Projekte edilmiş pozisyonların sayısı aksiyon “a” nınkilerden daha iyidir ve “a” pozisyonları ile aradaki fark Denklem (6)’daki gibidir.

$$n = (r_1(a) - 1) + (r_2(a) - 2) + \dots + (r_k(a) - k) = r(a) - (1/2)k(k + 1) \quad (6)$$

Sonuç olarak; $r(a)$, verilen k adet kriter sayısı için n de, tam olarak aynı sıralı çıkarıma sahiptir. $r(a)$ üzerindeki her hangi bir farklı operasyon tamamen aynı sıralı çıkarıma sahiptir. $r(a)$ ’ya dayanarak sıralı yapı oluşturulması doğaldır.

A kümesi üzerindeki global ön sıralama G , Denklem (7) de ifade edildiği şekilde tanımlanır:

$$\text{eğer } r(a_1) < r(a_2) \text{ ise } a_1 P a_2, \quad (7)$$

$$\text{eğer } r(a_1) = r(a_2) \text{ ise } a_1 I a_2$$

ORESTE Yöntemi’nin ilk aşaması bu noktada son bulur.

ORESTE I aşamasında bazı alternatifler arasında farksızlık veya karşılaştırılmazlık durumları olabilir. Bu yüzden ORESTE II aşamasında alternatiflerin birbirlerine farksızlık ya da karşılaştırılmazlık durumlarına bakılır. Öncelikle a_1, a_2 alternatifleri için $C(a_1, a_2) = \sum_{a_1 P_j a_2} [r_j(a_2) - r_j(a_1)]$ tercih yoğunlukları hesaplanarak farksızlık, tercih edilebilirlik veya karşılaştırılmazlık sonucu elde edilir. Bu sonucu belirlemek için aşağıdaki iki durum kontrol edilir [52]:

- $|C(a_1, a_2) - C(a_2, a_1)| \leq \beta$ durumu söz konusu olduğunda,

$$C(a_1, a_2) \text{ ve } C(a_2, a_1) \leq C^* \text{ ise } C(a, b) \text{ ise } aIb \text{ denir; değil ise } aRb \text{ denir.}$$

- $|C(a_1, a_2) - C(a_2, a_1)| \geq \beta$ durumu söz konusu ise, $\frac{C(a_2, a_1)}{|C(a_1, a_2) - C(a_2, a_1)|}$ incelenir.

$$\frac{C(a_2, a_1)}{|C(a_1, a_2) - C(a_2, a_1)|} \geq \gamma \text{ ise } a_1 R a_2 \text{ denir;}$$

aksi halde $C(a_1, a_2) > C(a_2, a_1)$ ise aPb veya $C(a_1, a_2) < C(a_2, a_1)$ $a_1 P a_2$ denir.

Burada β ve γ sembolleri farksızlık ve karşılaştırılmazlık eşik değerleridir. C^* sembolü ise farksızlık ve karşılaştırılmazlık durumlarını ayıran ayrı bir eşik değeridir. Bu eşik değerleri rassal değerler olmayıp Denklem (8) de ifade edilen sınırlamalara sahiptirler

$$\beta < \frac{1}{[(m-1)n]}, \quad \gamma > \frac{(n-2)}{4}, \quad C^* < \frac{1}{[2(m-1)]} \quad (8)$$

B. AHP ve Bulanık AHP

AHP (Analitik Hiyerarşi Prosesi); ikili karşılaştırmaların ölçümüne ve öncelik skalalarına göre uzman kanaatlerine dayanan bir teoridir [56]. Çok amaçlı karar verme yöntemlerinin en popüler olanlarından biri olup, birçok avantajının olmasının yanında dezavantajları da mevcuttur. Önemli avantajlarından bir tanesi kullanım kolaylığıdır. İkili karşılaştırmalı kullanımı karar vericilerin katsayı ağırlıklandırmasına izin verir ve alternatiflerin karşılaştırılması göreceli olarak kolaydır. Hiyerarşik yapısıyla ölçeklenebilir ve boyutu kolay ayarlanabilir olması sayesinde karar verme problemlerine uyarlanması kolaydır. Yöntem, kriter ve alternatiflerin karşılıklı olarak bağlılık gösterdiği problemlerde deneyimlenmiştir.

Bulanık AHP yöntemi, bulanık mantık yaklaşımını AHP yöntemi ile birleştiren ve kesin verilerle sayısallaştırılmayan, belirsizliğin ve göreceliğin yüksek olduğu karar verme süreçlerinde etkin olarak kullanılan

bir araçtır. Bu yaklaşımda kriterlerin ağırlıklarını belirlenirken karar verici kişisel değerlendirmesini sözel olarak ifade eder. Bu açıdan daha gerçekçi bir değerlendirme yapılması sağlanır [57]. Bulanık AHP, hiyerarşik bulanık problemleri çözmek için geliştirilmiştir. Bulanık AHP prosedüründe, karşılaştırma matrisindeki ikili karşılaştırmalar, tasarımcının vurgusuyla değiştirilen bulanık sayılardır. Bulanık AHP'de, yargı matrislerinde ölçekleme şemasını geliştirmek için üçgen bulanık sayılar kullanılır ve bulanık öz vektörü çözmek için aralık aritmetiği kullanılır [58].

Bulanık AHP için kullanılacak değerlendirme ölçeği Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2. AHP için bulanık ölçek [58]

| Dilsel Değişken | AHP ölçeği | | AHP Bulanık Ölçek | |
|------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------------|--|
| | | Üçgensel Bulanık Sayı | Karşılık Gelen Bulanık Sayı | |
| Eşit önemli | 1 | (1,1,1) | (1,1,1) | |
| Biraz daha fazla önemli | 3 | (2,3,4) | (1/4,1/3,1/2) | |
| Kuvvetli derecede önemli | 5 | (4,5,6) | (1/6,1/5,1/4) | |
| Çok kuvvetli derecede önemli | 7 | (6,7,8) | (1/8,1/7,1/6) | |
| Tamamıyla önemli | 9 | (8,9,10) | (1/10,1/9,1/8) | |

Bulanık AHP'nin adımları aşağıdaki gösterildiği gibidir [57];

Adım 1. Tablo 6'daki üçgensel bulanık sayılar kullanılarak kriterler arasında sözel ikili karşılaştırma matrisi oluşturulur (Denklem (9)).

$$\tilde{A}^k = \begin{bmatrix} \tilde{d}_{11}^k & \tilde{d}_{12}^k & \dots & \tilde{d}_{1n}^k \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tilde{d}_{n1}^k & \tilde{d}_{n2}^k & \dots & \tilde{d}_{nn}^k \end{bmatrix} \quad (9)$$

Adım 2. Eğer karar verici sayısı K ise bu değerlerin ortalaması alınır (Denklem (10)).

$$\tilde{d}_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K \tilde{d}_{ij}^k}{K} \quad (10)$$

Adım 3. Kriterlerin her biri için verilen üçgensel bulanık sayıların Buckley'e [60] göre geometrik ortalaması Denklem (11) ile hesaplanır.

$$\tilde{r}_i = \left(\prod_{j=1}^n \tilde{d}_{ij} \right)^{1/n}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

Adım 4. Kriterlere ait bulanık ağırlık değerleri Denklem (12) ile hesaplanır.

$$\begin{aligned} \tilde{w}_1 &= \tilde{r}_1 \otimes (\tilde{r}_1 \oplus \tilde{r}_2 \oplus \dots \oplus \tilde{r}_n)^{-1} \\ &= (lw_i + mw_i + uw_i) \end{aligned} \quad (12)$$

Adım 5. Bulanık ağırlık değerleri Chou ve Chang [61] tarafından önerilen metot ile durulaştırılır. Bunun için aşağıdaki Denklem (13) kullanılır.

$$M_i = \frac{lw_i + mw_i + uw_i}{3} \quad (13)$$

Adım 6. M_i bulanık olmayan bir sayıdır ve normalize edilmesi gerekir. M_i değeri Denklem (14) ile normalize edilir.

$$N_i = \frac{M_i}{\sum_{k=1}^K M_i} \quad (14)$$

Tablo 3'te Bulanık AHP yöntemi ile çok farklı sektörlerde 2010 yılından bu yana gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar özetlenmektedir.

Tablo 3. Bulanık AHP Yöntemi ile ilgili literatür özeti

| Yazar | Yıl | Kullanılan Yöntemler | İncelenen Konu |
|---------------------|------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ho ve diğ. | 2021 | Bulanık AHP | Bulanık AHP, atık su arıtma teknolojilerine dayalı atık su arıtma ekipmanının tedarikçi seçimi problemine uygulanmıştır [62]. |
| Mathew ve diğ. | 2020 | Bulanık AHP Bulanık TOPSIS | Bulanık AHP ve TOPSIS yöntemleri, altı değerlendirme kriteri ve dört alternatif ile gelişmiş bir üretim sistemi seçim problemine uygulanmıştır [63]. |
| Gupta ve diğ. | 2019 | Bulanık AHP TOPSIS MABAC WASPAS | Bulanık AHP, yeşil tedarikçi seçimi için TOPSIS, MABAC, WASPAS yöntemleri ile entegre bir şekilde kullanılmıştır [64]. |
| Awasthi ve diğ. | 2018 | Bulanık AHP VIKOR | Sürdürülebilir küresel tedarikçi seçimi için entegre bir Bulanık AHP-VIKOR yaklaşımına dayalı çerçeve sunulmuştur [65]. |
| Kumar ve diğ. | 2017 | Bulanık AHP Bulanık LP | Yöntemler bir otomotiv firmasında tedarikçi seçimi için uygulanmıştır. Bulanık AHP kalite, teslim süresi, maliyet, enerji kullanımı, atık minimizasyonu, emisyon ve sosyal katkı gibi çeşitli faktörlerin ağırlıklandırılması için kullanılmıştır [66]. |
| Jain ve diğ. | 2016 | Bulanık AHP ve TOPSIS | Hindistan'da bulunan bir otomotiv firmasında tedarikçi seçim problemi entegre bulanık yaklaşımlar kullanılarak ele alınmıştır [67]. |
| Yu ve diğ. | 2015 | Bulanık AHP Bulanık ANP | Bir ticari bankada tedarikçi seçimi için Bulanık AHP ve ANP bütünlük yaklaşımları kullanılmıştır [68]. |
| Yu ve diğ. | 2014 | Bulanık AHP | Yöntem Tayvan'da kablosuz ağ tedarikçi firmalarının seçiminde uygulanmıştır [69]. |
| Ayhan | 2013 | Bulanık AHP | Bir dişli motor şirketinde Bulanık AHP uygulaması gerçekleştirilerek tedarikçi seçim problemine uygulanmıştır [56]. |
| Shaw ve diğ. | 2012 | Bulanık AHP Bulanık LP | Çalışma, Bulanık-AHP ve Bulanık çok amaçlı doğrusal programlama kullanarak, karbon emisyonu sorununu ele alan, tedarik zincirinde uygun tedarikçiyi seçmek için entegre bir yaklaşım sunmaktadır [70]. |
| Zeydan ve diğ. | 2011 | Bulanık AHP Bulanık TOPSIS VZA | Bir otomotiv yan sanayi firmasında tedarikçi seçimi ve değerlendirilmesi problemi üç farklı yöntem kullanılarak ele alınmıştır [71]. |
| Chamodrakas ve diğ. | 2010 | Bulanık AHP | Elektronik pazarda tedarikçi seçimi problemi metal sektöründe yer alan bir imalat firmasında uygulanmıştır [72]. |

C. Önerilen Yöntem (Bütünlük AHP -ORESTE Yöntemi)

ORESTE ve AHP yöntemlerinin birlikte ve bütünlük olarak kullanılmasına yönelik yapılmış olan literatür çalışmalarında rastlanmamıştır. Önceki bölümlerde açıklandığı üzere ORESTE ve AHP yöntemleri üstünlük kıyaslaması temeline dayanan yöntemlerdir.

ORESTE Yöntemi karar alternatifleri açısından değerlendirildiğinde; kullanımı karar verici açısından AHP Yöntemine göre daha kolaydır. Çünkü AHP'deki gibi karar vericinin sayısal değerle üstünlük belirlemesinden, karar vericiden sadece "daha önemli mi? (P)", "eşit öneme mi sahip (I)" değerlendirmesini yapmasını beklemektedir.

Seçim kriterleri açısından değerlendirildiğinde; ORESTE Yöntemi ile kriterler ikili kıyaslamalarla değerlendirilip önem sırasına konmakta ve Besson-rank değerleri kullanılarak karar vericinin belirlediği önem sırası sayısallaştırılmaktadır. Eğer a, b, c ve d birer kriterse, birbirlerine göre üstünlük durumları karar verici tarafından; $a P b I c P d$ şeklinde belirlenir ve $l+1/2(p-l)$ formülü ile sayısallaştırılmaktadır.

Bu noktada; kriter sayısının çok fazla olduğu durumlarda karar vericinin bu kriterleri sıraya dizmesinin zor ve tutarsız olduğu görülmüştür. ORESTE yönteminin bu eksik yönünün giderilmesi için, yöntemin bu bölümünün AHP Yöntemi ile bütünlüştirebileceği değerlendirilmiştir. Başka bir ifade ile AHP yöntemi ORESTE yönteminin yukarıda açıklanan 2. adımına entegre edilecektir.

ORESTE yönteminin bu noktasında karar vericiye kolaylık sağlanması açısından, kriterlerin birbirine olan üstünlüklerinin belirlenmesi için AHP yöntemi kullanılacaktır. Öncelikle kriterler AHP yöntemiyle değerlendirilerek kriter ağırlıkları elde edilecektir. AHP yönteminden elde edilen ağırlık değerlerine göre ilişkideki $S=(P$ veya $I)$ üstünlük veya eşitlik tespit edilecektir.

AHP yönteminin ORESTE yöntemine entegre edilmesinin sağlayacağı avantaj; ikili karşılaştırma için matris yapısını kullanması ve Tablo 2'de gösterilen AHP Önem Skalası yardımı ile karar vericiden sayısal veriler olarak üstünlük sırasını belirlemesidir.

Karar alternatifine göre sayısı daha fazla olan karar kriterlerinin daha tutarlı sıralanması için AHP yöntemi; kriterlere göre karar alternatiflerinin değerlendirilmesi için karar vericiye kolaylık sağlayan ORESTE yöntemi bütünleştirilerek daha üstün bir yöntem elde edileceği düşünülmektedir.

D. PROMETHEE Yöntemi

PROMETHEE (Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluations) Brans ve ark. tarafından 1982 yılında geliştirilmiş ÇKKV tekniğidir. PROMETHEE Yönteminin uygulanabilmesi için iki tip bilgi gereklidir. Birincisi kriterlerin göreceli önem derecesi (ağırlıkları), ikincisi ise karar vericinin tercihinin göre alternatiflerin kriterlere ilişkin değerlendirme sonuçlarıdır. Karar vericinin tercihi için 6 farklı tercih fonksiyonu (1. Olağan, (2 U-tipi, 3. V-Tipi, 4. Basamaklı, 5. Farksızlık alanlı V-Tipi ve 6. Gaussian) kullanılır. Bu altı fonksiyondan uygun olanlar kullanılarak karar tercihi belirlenir [73]. PROMETHEE Yöntemi şu adımdan oluşmaktadır [45];

Adım 1. Her bir kriterin göreceli ağırlığı, alternatifler kümesi, seçeneklerin her bir kritere ilişkin değeri ve belirlenir.

Adım 2. Seçenek çiftleri için kriter temelinde uygun ortak tercih fonksiyonları belirlenir.

Adım 3. Her seçenek çifti için tercih indeksleri belirlenir.

Adım 3. PROMETHEE I ile kısmi sıralama belirlenir. Seçenekler için pozitif ve negatif üstünlükler belirlenir.

Adım 4. PROMETHEE II ile seçenekler için tam sıralama belirlenir. Her bir seçenek için hesaplanan net üstünlük değerleri ve bütün seçenekler için tam sıralama belirlenir.

E. TOPSIS Yöntemi

Hwang ve Yoon tarafından bir ÇKKV tekniği olarak geliştirilmiş bir yöntemdir ve çözüm alternatifinin pozitif-ideal çözüme en kısa mesafe ve negatif-ideal çözüme en uzak mesafe düşüncesine göre oluşturulmuştur [74]. Pozitif ideal çözüm, fayda kriterini maksimize eden, maliyet kriterini ise minimize eden bir çözümdür. Negatif ideal çözüm ise fayda kriterini minimize eden, maliyet kriterini maksimize eden bir çözümdür. En uygun seçenek ideal çözüme en yakın ve negatif ideal çözüme en uzak olan seçenektir [75]. TOPSIS yönteminin adımları aşağıdaki gibidir [76];

Adım 1. Karar matrisi oluşturulur.

Adım 2. Standart karar matrisi (normalize matris) oluşturulur, Karar matrisi normalize edilir.

Adım 3. Ağırlıklı standart karar matrisi oluşturulur.

Adım 4. Pozitif ideal ve negatif ideal çözüm değerleri belirlenir.

Adım 5. İdeal (A^*) ve Negatif İdeal (A^-) çözümler oluşturulur.

Adım 6: Pozitif ideal ve negatif ideal çözüm değerlerine olan uzaklık değerleri (S_i^* , S_i^-) elde edilir.

Adım 7: İdeal çözüme göreceli yakınlık katsayıları (C^*) hesaplanır. Alternatifler C^* katsayılarına göre sıralanırlar.

IV. SAVUNMA SANAYİSİNDE TEDARİK ZİNCİRİ TASARIMI İÇİN TEDARİKÇİ SEÇİMİ

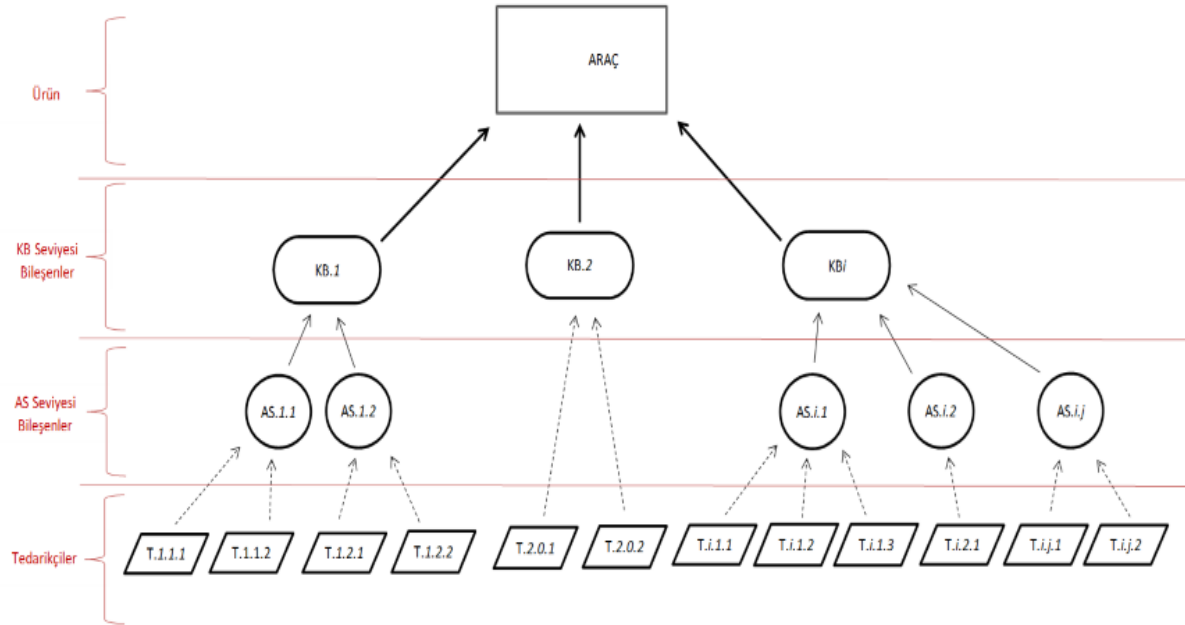
Uygulamanın yapıldığı şirket 1960'lı yıllardan bu yana kendi teknoloji, tasarım ve uygulamaları ile müşterilerinin ihtiyaçlarına uygun özel çözümler sunmaktadır. Yüzde yüz Türk sermayeli olan şirket, 2000'den fazla çalışanıyla faaliyet göstermekte ve otomotiv ve savunma sanayisinde fikri mülkiyet hakları kendisine ait ürünleri ile yer almaktadır. Uygulama çalışması, şirketin araç projelerinden birinde gerçekleştirilmiştir. Projenin ana yüklenicisi olan şirket, tasarım ve prototip geliştirme döneminin (Dönem-I) son evresindedir. Seri üretim dönemi (Dönem-II) için fizibilite çalışmaları tamamlanmak üzeredir. Bu çalışmalar dahilinde ilgili proje kapsamında söz konusu aracın seri üretimine başlayabilmek için gerekli yatırımlar yapılarak üretim tesisinin ve yeni personel organizasyon yapısının kurulmasının yanı sıra; seri üretim dönemi için AHP & ORESTE Bütünleşik Yöntemi ile tedarikçi seçimi yapılacaktır. Bu kapsamda araçta kullanılacak olan bileşenler için en iyi tedarik zinciri yapısının kurulması hedeflenmektedir.

Şirket sistem seviyesinde olan araç bileşenlerini “Konfigürasyon Birimi (KB)” olarak adlandırılmakta, Konfigürasyon Birimleri’ni oluşturan alt bileşenler ise “Alt Sistem (AS)” olarak adlandırılmaktadır. Problemin yapısı Tablo 4’te gösterilmektedir.

Tablo 4. Problemin yapısı

| Bileşen | Gösterim | İndis değerleri |
|-------------------------|-----------|-----------------------------------------------|
| Konfigürasyon Birimleri | KB_i | $i:1, \dots, I$ |
| Alt Sistemler | AS_{ij} | $i:1, \dots, I; j:1, \dots, J$ |
| Tedarikçiler | T_{ijk} | $i:1, \dots, I; j:1, \dots, J; k:1, \dots, K$ |

Bir tedarikçiden alınmış olan konfigürasyon birimi direk olarak araca monte edilebileceği gibi, farklı alt sistemlerin tedarik edilip birleştirilmesiyle de bir konfigürasyon birimi elde edilebilir. Bu kapsamda konfigürasyon birimleri direk olarak tedarik edilebileceği gibi, alt sistemlerinde satın alınabilmesinin mümkün olduğu bir tedarik zinciri yapısı kurulması planlanmıştır. Örnek bir tedarik modelinin yapısı Şekil 1.’de gösterilmiştir. Şekil 4’te düz oklarla belirtilmiş olan Konfigürasyon Birimleri ve bunlara bağlı olan Alt Sistemler gösterilmiştir. Kesikli oklarla belirtilmiş olan tedarikçilerin ise ilgili Konfigürasyon Birimi veya Alt Sistem için seçimi yapılması gerekmektedir.

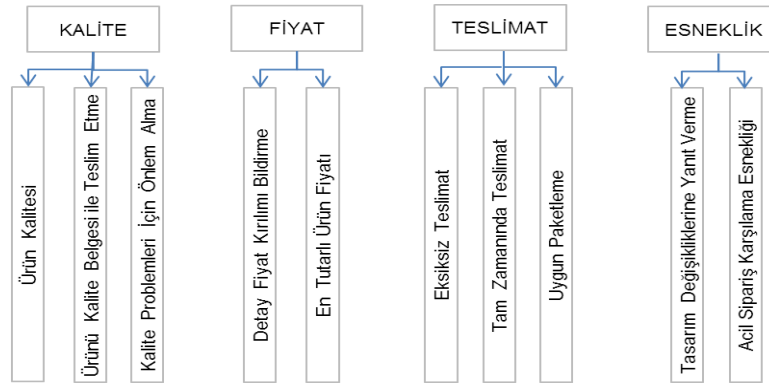


Şekil 1. Araç örnek tedarik modeli

A. Tedarikçi Seçim Kriterlerinin Belirlenmesi

Yapılmış olan literatür taraması neticesinde en çok kullanılmış olan kriterlerin Kalite [77-81], Maliyet/Fiyat [73, 77, 78, 80], Teslimat [54, 78-81], Esneklik [77-79, 81] olduğu tespit edilmiştir. Alt kriterlerin ise çalışmanın yapılmış olduğu şirkete, sektöre, uygulama amacına vb. göre özelleştiği görülmüştür.

Bu kapsamda; yapılacak uygulamada Kalite, Fiyat, Teslimat, Esneklik kriterlerinin ana kriter olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Bu ana kriterlere bağlı olarak alt kriterler, şirket üst yönetiminin de yönlendirmesiyle şirket hedeflerine paralel ve yapılacak çalışmanın yapısına uygun olarak belirlenmiş ve Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Uygulamada kullanılacak ana ve alt kriterler

B. Bütünleşik AHP & ORESTE Yöntemi

ORESTE yönteminin kriterler arasında önem sırasının belirlendiği bölümünde AHP yöntemi kullanılarak ağırlık ataması yapılmasına karar verilmiştir. Böylelikle hem ORESTE yönteminde sıralama ağırlık puanlarına göre yapılacak, hem de doğrulama için kullanılacak diğer yöntemlerde de (TOPSIS, PROMETHEE) bu ağırlık değerleri baz alınacaktır.

Kriter ağırlıklarının tespiti için ikili karşılaştırmalar Tablo 2'deki bulanık ölçek kullanılarak şirket yöneticileriyle beraber yapılmıştır. Bulanık ikili karşılaştırma matrisi Tablo 5'te görülmektedir.

Tablo 5. Bulanık ikili karşılaştırma matrisi

| Kriter | K1 | | | K2 | | | K3 | | | ... | E2 | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| | l | m | u | l | m | u | l | m | u | | l | m | u |
| K1 | 1 | 1 | 1 | 7 | 8 | 9 | 7 | 8 | 9 | ... | 5 | 6 | 7 |
| K2 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 1 | 1 | 1 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | ... | 0,11 | 0,13 | 0,14 |
| K3 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 8 | 9 | 10 | 1 | 1 | 1 | ... | 0,10 | 0,11 | 0,13 |
| T1 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 8 | 9 | 10 | 7 | 8 | 9 | ... | 6 | 7 | 8 |
| T2 | 0,13 | 0,14 | 0,17 | 8 | 9 | 10 | 7 | 8 | 9 | ... | 6 | 7 | 8 |
| T3 | 0,13 | 0,14 | 0,17 | 6 | 7 | 8 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | ... | 0,11 | 0,13 | 0,14 |
| F1 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | ... | 0,10 | 0,11 | 0,13 |
| F2 | 0,13 | 0,14 | 0,17 | 6 | 7 | 8 | 8 | 9 | 10 | ... | 6 | 7 | 8 |
| E1 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 7 | 8 | 9 | 6 | 7 | 8 | ... | 7 | 8 | 9 |
| E2 | 0,14 | 0,17 | 0,20 | 7 | 8 | 9 | 8 | 9 | 10 | ... | 1 | 1 | 1 |

Bulanık AHP sonucunda elde edilen kriter ağırlıkları Tablo 6'da görülmektedir.

Tablo 6. Kriter ağırlık sıralaması

| Kriter No | Kriter Kodu | Kriter Adı | Ağırlık |
|-----------|-------------|--------------------------------------|---------|
| k1 | K1 | Ürün Kalitesi | 0,334 |
| k2 | E1 | Tasarım Değişikliklerine Yanıt Verme | 0,227 |
| k3 | T1 | Eksiksiz Teslimat | 0,154 |
| k4 | T2 | Tam Zamanında Teslimat | 0,103 |
| k5 | F2 | En Tutarlı Ürün Fiyatı | 0,064 |
| k6 | E2 | Acil Sipariş Karşılama Esnekliği | 0,039 |
| k7 | K3 | Kalite Problemleri İçin Önlem Alma | 0,038 |
| k8 | T3 | Uygun Paketleme | 0,019 |
| k9 | K2 | Ürünü Kalite Belgesi ile Teslim Etme | 0,013 |
| k10 | F1 | Detay Fiyat Kırılımı Bildirme | 0,008 |

Tablo 10'da gösterilen bulanık AHP sonuçları dikkate alınarak kriterler arası ilişki ORESTE yöntemine göre Tablo 7'deki gibi belirlenir.

Tablo 7. Bütünleşik AHP-ORESTE'ye göre kriterler arası ilişki

| K1 | P | E1 | P | T1 | P | T2 | P | F2 | → |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| P | E2 | I | K3 | P | T3 | P | K2 | P | F1 |

Tablo 10'da görüldüğü gibi k6 ve k7 kriterlerine ait ağırlıklar birbirine önemli ölçüde yakın olduğu için (0,039 ve 0,038) bu kriterlerin birbirine göre üstün olmadığı ve eşit öneme sahip olduğu değerlendirilmiştir (I). Diğer kriterlerin ise birbirlerine göre üstünlük durumu bulunmaktadır (P).

ORESTE Yöntemi, ikinci Konfigürasyon Birimi'nin (KB.2), birinci Alt Sistemi (AS.2.1)'nin üç aday tedarikçisinin değerlendirilmesi için kullanılmıştır. ORESTE yönteminin uygulaması AS.2.1 için ayrıntılı olarak gösterilecek diğer KB ve AS'ler için sonuçlar listelenecektir.

AS.2.1 için belirlenmiş olan tedarikçi alternatifleri T.2.1.1, T.2.1.2, T.2.1.3'tür. Kriterlere göre tedarikçi alternatiflerinin ilişki durumu Tablo 8'de gösterilmiştir. Karşılaştırma şirket yönetimi kararlarına göre belirlenmiştir.

Tablo 8. Kriterlere göre tedarikçi alternatiflerin ilişkisi

| Kriter Kodu | Alternatiflerin Karşılaştırılması | | | | |
|-------------|-----------------------------------|---|---------|---|---------|
| K1 | T.2.1.1 | I | T.2.1.3 | P | T.2.1.2 |
| E1 | T.2.1.2 | P | T.2.1.1 | I | T.2.1.3 |
| T1 | T.2.1.3 | P | T.2.1.2 | P | T.2.1.1 |
| T2 | T.2.1.1 | I | T.2.1.2 | P | T.2.1.3 |
| F2 | T.2.1.2 | P | T.2.1.3 | P | T.2.1.1 |
| E2 | T.2.1.1 | I | T.2.1.3 | P | T.2.1.2 |
| K3 | T.2.1.3 | I | T.2.1.2 | P | T.2.1.1 |
| T3 | T.2.1.2 | P | T.2.1.1 | P | T.2.1.3 |
| K2 | T.2.1.2 | P | T.2.1.3 | P | T.2.1.1 |
| F1 | T.2.1.3 | P | T.2.1.2 | P | T.2.1.1 |

Kriterlere göre belirlenmiş tedarikçi alternatifleri ilişki matrisine göre hesaplanan Besson-rank değerleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Besson-Rank değerleri

| Tedarikçiler | Kriter No | | | | | | | | | |
|--------------|-----------|-----|----|-----|----|-----|-----|----|----|-----|
| | k1 | k1 | k3 | k4 | k5 | k6 | k7 | k8 | k9 | k10 |
| T.2.1.1 | 1,5 | 2,5 | 3 | 1,5 | 3 | 1,5 | 3 | 2 | 3 | 3 |
| T.2.1.2 | 3 | 1 | 2 | 1,5 | 1 | 3 | 1,5 | 1 | 1 | 2 |
| T.2.1.3 | 1,5 | 2,5 | 1 | 3 | 2 | 1,5 | 1,5 | 3 | 2 | 1 |

Besson-ranksıra değerleri hesaplandıktan sonra karar verivilerR=2, Alfa $\alpha=0.02$ değerlerini belirlemişlerdir. $m=3$, $n=10$ matris'in $m \times n$ değerlerinden $\beta < 1/[(3-1)10]$, $\gamma > (10-2)/4$ ve Beta $\beta=0.005$, Gama $\gamma=3$ değerleri için hesaplanan projeksiyon matrisi Tablo 10'da gösterilmiştir. Hesaplamalar için SANNA yazılımı kullanılmıştır.

Tablo 10. Projeksiyon matrisi

| Tedarikçiler | Kriter No | | | | | | | | | |
|--------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | k1 | k2 | k3 | k4 | k5 | k6 | k7 | k8 | k9 | k10 |
| T.2.1.1 | 1,30 | 2,28 | 3,00 | 3,23 | 4,24 | 4,79 | 5,70 | 6,38 | 7,23 | 8,01 |
| T.2.1.2 | 2,41 | 1,65 | 2,60 | 3,23 | 3,98 | 4,95 | 5,57 | 6,35 | 7,15 | 7,96 |
| T.2.1.3 | 1,30 | 2,28 | 2,41 | 3,57 | 4,05 | 4,79 | 5,57 | 6,46 | 7,17 | 7,94 |

Tablo 10'da görülen Projeksiyon Matrisi için Besson-rank değerlerinin hesaplanmasıyla elde edilen

Global sıra değerleri için oluşturulan matris Tablo 11’de görülmektedir.

Tablo 11. Global rank değerleri

| Tedarikçiler | Kriter No | | | | | | | | | |
|--------------|-----------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| | k1 | k2 | k3 | k4 | k5 | k6 | k7 | k8 | k9 | k10 |
| T.2.1.1 | 1,5 | 4,5 | 9,0 | 10,5 | 15,0 | 16,5 | 21,0 | 23,0 | 27,0 | 30,0 |
| T.2.1.2 | 6,5 | 3,0 | 8,0 | 10,5 | 13,0 | 18,0 | 19,5 | 22,0 | 25,0 | 29,0 |
| T.2.1.3 | 1,5 | 4,5 | 6,5 | 12,0 | 14,0 | 16,5 | 19,5 | 24,0 | 26,0 | 28,0 |

Global sıra değerlerinin birleştirilmesiyle elde edilen, alternatiflere ait sıra değerleri Tablo 12’de görülmektedir.

Tablo 12. Tedarikçi alternatiflerinin sıralanması

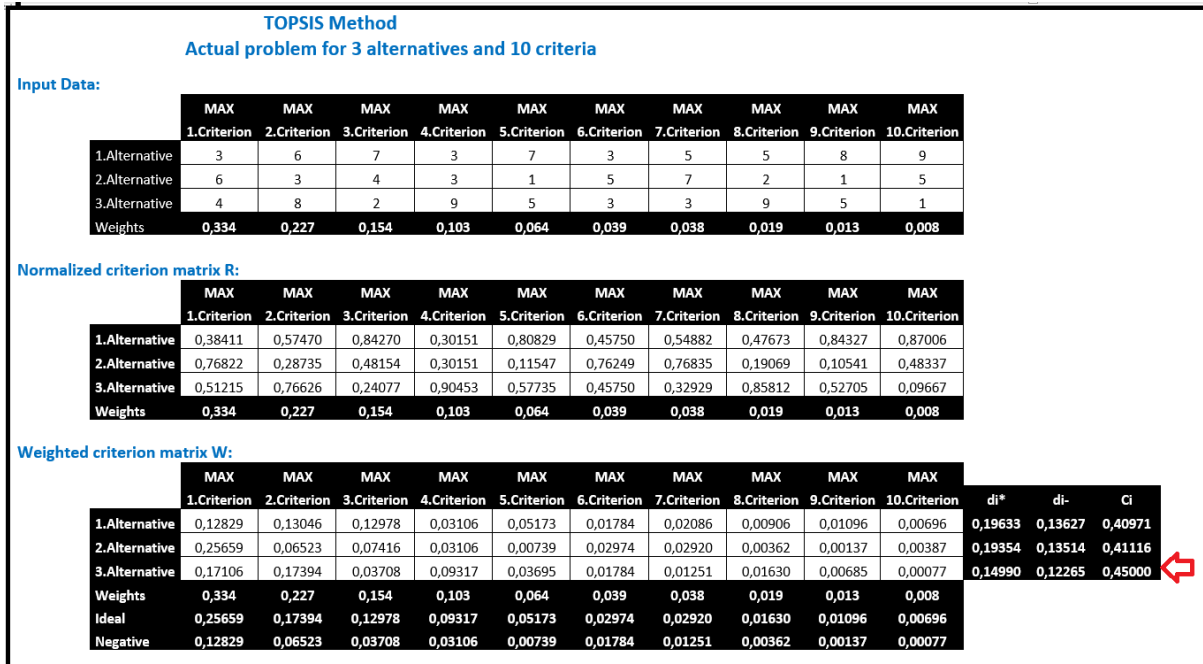
| Sıralama | Tedarikçiler | Toplam |
|----------|--------------|--------|
| 1. | T.2.1.3 | 152,5 |
| 2. | T.2.1.2 | 154,5 |
| 3. | T.2.1.1 | 158,0 |

AHP & ORESTE Bütünleşik Yönteminin uygulanmasının sonucu olarak; Tablo 12’de görüldüğü gibi AS.2.1 için 3’üncü tedarikçi alternatifinin (T.2.1.3) seçilmesi uygun bulunmuştur.

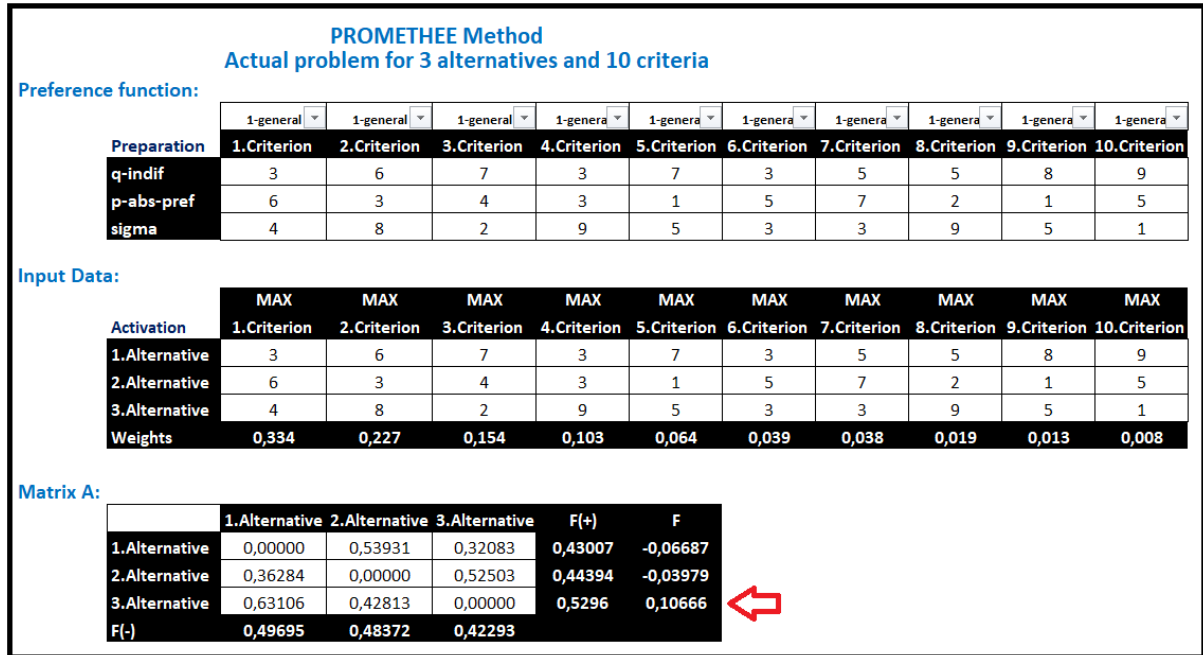
C. Bütünleşik Bulanık AHP & ORESTE Yönteminin Doğrulması

Bu çalışma kapsamında yapılmış olan literatür taramalarında AHP ve ORESTE Yönteminin beraber entegre kullanımına rastlanmamıştır. Ayrıca; ORESTE Yönteminin diğer çok amaçlı karar verme yöntemleri ile kıyasla kullanımı önemli ölçüde azdır.

Bu sebeple; uygulama kısmında AHP & ORESTE Yöntemi ile Tedarikçi Seçimi probleminin çözümünden elde edilen sonuçların diğer çok amaçlı karar verme yöntemleriyle doğrulamasının yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Doğrulama için aynı problem aynı değerler korunarak; Çai ve ark. tarafından gerçekleştirilen sistematik bir literatür taramasında tedarikçi seçimi için en çok kullanılan çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemlerinden olarak belirlenen TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleri [15] ile de çözülmüştür. Çözüm için ORESTE Yönteminde olduğu gibi yine SANNA yazılımı kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 3 ve Şekil 4’de gösterilmiştir.



Şekil 3. TOPSIS ile doğrulama



Şekil 4. PROMETHEE ile doğrulama

V. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Savunma Sanayisindeki bir askeri araç geliştirme projesinde, diğer çok amaçlı karar verme yöntemlerinden farklı olarak literatürde kullanımına çok az rastlanan ORESTE Yöntemi, AHP Yöntemi ile bütünleşik olarak kullanılmıştır. Literatürde bu bütünleşmeye rastlanmamış olduğundan, diğer sık kullanılan yöntemlerin bazılarıyla (TOPSIS, PROMETHEE) doğrulama amacıyla aynı problem aynı değerlerle tekrar çözülmüş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Model çözümleri için SANNA yazılımı kullanılmıştır. Tablo 13'te de görüldüğü gibi AHP&ORESTE

Yönteminden elde edilen tedarikçi seçim sonuçlarının TOPSIS ve PROMETHEE yöntemlerinden elde edilen sonuçlarla aynı olduğu görülmüştür.

Tablo 13. AHP&ORESTE Sonuçlarının TOPSIS ve PROMETHEE ile doğrulanması

| Tedarikçiler | AHP&ORESTE | TOPSIS (C*) | PROMETHEE (F+) | Sıralama |
|--------------|------------|-------------|----------------|----------|
| T.2.1.3 | 154,5 | 0,50427 | 0,45000 | 1 |
| T.2.1.2 | 152,5 | 0,48041 | 0,41116 | 2 |
| T.2.1.1 | 158,0 | 0,46481 | 0,40971 | 3 |

ORESTE Yönteminin ikili karşılaştırmada karar vericiden, ilgili kritere göre seçimi yapılacak alternatifler için sadece üstünlük (P) veya eşitlik (I) kararını vermesine gereksinim duyan bir yöntem olduğundan kullanımı; ikili karşılaştırmada sayısal üstünlük derecelendirmesi temelli yöntemlere göre daha kolaydır.

ORESTE Yöntemi karar vericinin üstünlük derecelendirmesini, ortalama sıra değerlerini kullanarak sayısallaştırır ve uzaklık ölçümüne dayanan iterasyonlarıyla alternatiflerin sıra değerlerini belirleyen kullanışlı bir yöntemdir.

Yönteme AHP'nin dahil edilmesinin hiçbir olumsuz ya da saptırıcı etkisinin olmadığı, bulanık AHP ile belirlenen ağırlıkların üstünlük derecelendirmesinde rahatlıkla kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Bulanık AHP & ORESTE bütünleşik yönteminin sık kullanılan diğer çok amaçlı karar verme yöntemlerine; kullanımı karar verici açısından daha kolay olan; bir alternatif olduğu yapılmış olan doğrulamalarla ispatlanmıştır.

Tablo 1'de görüldüğü gibi literatür incelendiğinde ORESTE ile yapılan çalışmaların sayısının oldukça az olduğu, literatürde yaygın kullanılan bir yöntem olmadığı görülmektedir. Tedarikçi seçiminde kullanılan yöntemler konusunda literatür araştırması çalışmalarında ORESTE yöntemine rastlanılmamıştır. ORESTE yönteminin tedarikçi seçiminde kullanıldığı Yerlikaya ve Arıkan [46] tarafından gerçekleştirilen bir çalışma bulunmaktadır. Savunma sanayisinde tedarikçi seçimi literatürü incelendiğinde ise az sayıda çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu çalışma, savunma sanayinde tedarikçi seçimi literatürüne de bu yönüyle katkıda bulunmaktadır.

Bu çalışmada, savunma sanayinde tedarikçi seçim problemi TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleri ile de çözülerek sonuçlar karşılaştırılmış ve ORESTE yönteminin diğer sık kullanılan ÇKKV yöntemleriyle aynı sonuçları verdiği tespit edilmiştir. Böylece ORESTE yönteminin tedarikçi seçim probleminde kullanımının uygunluğu ve bulanık AHP yöntemi ile bütünleştirilebildiği gösterilmiştir.

Bulanık AHP Yöntemi, ORESTE Yöntemi ile kriterlerin ağırlıklarının tespit edilerek üstünlük sıralaması yapılması aşamasına dahil edilmiştir. Sonraki çalışmalarda üstünlük sıralaması ağırlıkların sapma oranları da göz önünde bulundurularak yapılabilir. Örneğin; iki kriterin ağırlık değerleri arasındaki sapma miktarı önceden belirlenmiş bir değerle eşit öneme sahip olduğu, değilse üstün olduğu belirtilebilir. Sapma için yüzde fark değerleri de kullanılarak analiz yapılabilir.

Bu çalışmada; kullanımı çok az olan bir yöntemin, çok amaçlı karar problemlerinde kullanımının uygunluğu ve sık kullanılan bir yöntemle birleştirilebileceği ispatlanmıştır. Sonraki çalışmalarda literatürde yer alan tedarikçi seçim yöntemlerinden farklı olan yeni bir karar verme yönteminin geliştirilmesine çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Chai, J., Liu, J.N.K., & Ngai, E.W.T. (2013). Application of decision-making techniques in supplier selection: A systematic review of literature. *Expert Systems with Applications*, 40, 3872-3885.
- [2] Yerlikaya, M. A., & Arıkan, F. (2016). AHP-ORESTE-PROMETHEE bütünleşik yaklaşımı ile çevresel sürdürülebilirliği destekleyen tedarikçi seçimi. *17th International Symposium on Econometrics, Operations Research and Statistics*, Sivas, Turkey.
- [3] Long, Y., & Liao, H. (2021). A social participatory allocation network method with partial relations of alternatives and its application in sustainable food supply chain selection. *Applied Soft Computing*, 109 (107550), 1-14
- [4] Arslan, H. M. (2018). AHP ve ORESTE yöntemleri ile en etkin yakıt türünün belirlenmesi. *Dicle Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 10 (21), 160-170.
- [5] Yerlikaya, M. A., & Arıkan, F. (2016). KOBİ'lere sağlanan desteklerin performans etkinlik sıralarının Promethee ve Oreste yöntemleri ile belirlenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(4), 1007-1016.

- [6] Can, Ş., & Arıkan, F. (2014). Bir savunma sanayi firmasında çok kriterli alt yüklenici seçim problemi ve çözümü. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(4), 645-654.
- [7] Christopher, M. L. (2016). *Logistics and supply chain management*, 5th ed., London, UK: Pitman Publishing.
- [8] Blackstone, J. H. (2013). *APICS Dictionary*, 14th ed., Chicago, USA: American Production and Inventory Control Society Publishing.
- [9] Zhang, N., He, W., & Lee, E. W. (2008). Address supply chain visibility from knowledge management perspective. *6th IEEE International Conference on Industrial Informatics*, Daejeon, Korea, 865-870
- [10] Salvador, F., Forza, C., & Rungtusanatha, M. (2002). Modularity, product variety, production volume and component sourcing: theorizing beyond generic prescriptions. *Journal of Operations Management*, 20 (5), 549-575.
- [11] Cengiz, E., Ayyıldız, H., & Kırkibir, F. (2005). Yeni ürün geliştirme sürecinin başarısında etkili olan faktörler. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 24, 133-147.
- [12] Krishnan, V., & Ulrich, K. T. (2001). Product development decisions: A review of the literature. *Management Science*, 47 (1), 1-21.
- [13] Evcioglu, H. E. (2020). *Tedarik zinciri ağlarında ÇKKV yöntemleriyle tedarikçi seçimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [14] Willems, S. P. (1999). *Two papers in supply chain design: Supply chain configuration and part selection in multi-generation products*, Doktora Tezi, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.
- [15] Jafarian M., & Bashiri, M. (2014). Supply chain dynamic configuration as a result of new product development. *Applied Mathematical Modelling*, 38, 1133-1146.
- [16] Akyüz, Y., Bozdoğan, T., & Hantekin, E. (2011). TOPSIS yöntemiyle finansal performansın değerlendirilmesi ve bir uygulama. *Afyon Kocatepe Üniversitesi, İ.İ.B.F. Dergisi*, 12(1), 73-92.
- [17] Yıldız, B., & Sayın, B. (2020). Tedarik zinciri müşteri entegrasyonunun firma performansı üzerindeki etkisinde ürün inovasyon kapasitesinin aracı rolü. *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 10 (1), 319-348.
- [18] Sinha, A. K., & Anand, A. (2018). Development of sustainable supplier selection index for new product development using multi criteria decision making. *Journal of Cleaner Production*, 197(1), 1587-1596.
- [19] Yan, T., Yang Y., Dooley, K., & Chae, S. (2020). Trading-off innovation novelty and information protection in supplier selection for a new product development project: Suppliers as signals. *Journal of Operation Management*, 66 (7-8), 933-957
- [20] Tan, C., Barton, K., Hu, S. J., & Freiheit, T. (2021). Integrating optimal process and supplier selection in personalised product architecture design. *International Journal of Production Research*, Ahead-Of-Print, 1-20
- [21] Wang, Y., Modi S. B., & Schoenherr, T. (2021). Leveraging sustainable design practices through supplier involvement in new product development: The role of the suppliers' environmental management capability. *International Journal of Production Economics*, 232, 1-51, doi: 10.1016/j.ijpe.2020.107919.
- [22] Rashidi, K., Noorzadeh, A., Kannan D., & Cullinan, K. (2020). Applying the triple bottom line in sustainable supplier selection: A meta-review of the state-of-the-art. *Journal of Cleaner Production*, 269, 1-27
- [23] Schramm, V. B., Cabral, L. P. B., & Schramm, F. (2020). Approaches for supporting sustainable supplier selection- A literature review. *Journal of Cleaner Production*, 273, 1-8.
- [24] Akoğuz M., & Köksal, M. (2018). AHP ve TOPSIS yöntemi ile tedarikçi seçimi. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18 (34), 69-89.
- [25] Kapar, K. (2013). Bir üretim işletmesinde Analitik Hiyerarşi Süreci ile tedarikçi seçimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 28(1), 197-231.
- [26] Özdemir, A. (2010). Ürün grupları temelinde tedarikçi seçim probleminin ele alınması ve Analitik Hiyerarşi Süreci ile çözümlenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi, İ.İ.B.F. Dergisi*, 12(1).
- [27] Yılmaz, E. (2012). Bulanık AHP-Vikor Bütünleşik Yöntemi ile tedarikçi seçimi. *Marmara Üniversitesi İ.İ.B.F. Dergisi*, 33(2), 331-354.
- [28] Chen, Y., & Chao, R. (2012). Supplier selection using consistent of fuzzy preference relations. *Expert Systems with Applications*, 39(3), 3233-3240.
- [29] Aydın, Y., & Eren, T. (2018). Savunma sanayiinde stratejik ürün için çok kriterli karar verme yöntemleri ile tedarikçi seçimi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1), 129-148.
- [30] Aydın, Y., & Eren, T. (2018). Hava Savunma Sanayii alt yüklenici seçiminde bulanık mantık altında çok kriterli karar verme ve Hedef Programlama yöntemlerinin kullanılması. *Journal of Aviation*, 2(1), 10-30.

- [31] Demirtaş, Ö., & Akdoğan, A. A. (2014). Bulanık ortamda tedarikçi seçimi: Savunma Sanayii'ne yönelik bir uygulama. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 43, 203-222.
- [32] Demir, K. N. (2018). *Bir savunma sanayii firmasında tedarikçi seçimi çalışması*, Yüksek Lisans Tezi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [33] Dolu, T. A. (2020). *Savunma sanayi sistemlerine parça tedarikçisinde çok kriterli karar verme yöntemlerinin kullanılması: Konya sanayisinde uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [34] Çelikkol, M. (2017). Tedarikçi seçimi problemi: savunma sanayinde bir TOPSIS uygulaması. *Multi-criteria Decision Making*, 1, 1-12.
- [35] Can, Ş., & Arıkan, F. (2014). Bir savunma sanayi firmasında çok kriterli alt yüklenici seçim problemi ve çözümü. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(4), 645-654.
- [36] Saraçoğlu, İ., Dağıstanlı, H. A. (2017). Tedarikçi seçiminde Bulanık Mantık-AHP ve VIKOR yönteminin bağlantı elemanları firmasında uygulanması. *Yaşar Üniversitesi E-Dergisi*, 12, 40-54.
- [37] Cohee, G. L., Barrows, J., & Handfield, R. (2019). Early supplier integration in the US defense industry. *Journal of Defense Analytics and Logistics*, 3 (1), 2-28.
- [38] Eroğlu, E., Yıldırım, B. F., & Özdemir, M. (2014). Çok kriterli karar vermede ORESTE yöntemi ve personel seçiminde uygulanması. *Yönetim Dergisi*, 76, 81-95.
- [39] Zheng, Q., Liu, X. & Wang, W. (2021). An Extended Interval Type-2 Fuzzy ORESTE Method for Risk Analysis in FMEA. *International Journal of Fuzzy Systems*, 23, 1379-1395
- [40] Wang, X., Gou, X., & Xu, Z. (2020). Assessment of traffic congestion with ORESTE method under double hierarchy hesitant fuzzy linguistic environment. *Applied Soft Computing*, 86, 105864, 12-13.
- [41] Luo, S., Liang, W., & Zhao, G. (2020). Likelihood-based hybrid ORESTE method for evaluating the thermal comfort in underground mines. *Applied Soft Computing*, 87, 105983, 1-14
- [42] Arslan, H. M. (2018). ARAS ve ORESTE yöntemleri ile otel işletmeleri için en etkin güneş enerjisi su ısıtma sisteminin belirlenmesi. *Dicle Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 10(20), 58 – 69.
- [43] Arslan, H. M. (2018). AHP ve ORESTE yöntemleri ile en etkin yakıt türünün belirlenmesi. *Dicle Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 10 (21), 160-170.
- [44] Adalı, E. A., & Tuş Işık, A. (2017). Ranking web design firms with the ORESTE method. *Ege Akademik Bakış*, 17 (2), 243-253.
- [45] Yerlikaya, M. A., & Arıkan, F. (2016). KOBİ'lere sağlanan desteklerin performans etkinlik sıralarının Promethee ve Oreste yöntemleri ile belirlenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(4), 1007-1016.
- [46] Yerlikaya, M. A., & Arıkan, F. (2016). AHP-ORESTE-PROMETHEE bütünlük yaklaşımı ile çevresel sürdürülebilirliği destekleyen tedarikçi seçimi. *17th International Symposium on Econometrics, Operations Research and Statistics*, Sivas, Turkey.
- [47] Tuş Işık, A. (2016). QUALIFLEX and ORESTE methods for the insurance company selection problem. *The Journal of Operations Research, Statistics, Econometric and Management Information Systems*, 4(2), 55-68.
- [48] Jamali, S., & Hourali, K. (2014). A novel method to improve the performance of dynamic distributed networks. *International Journal of Research in Computer Applications and Robotics*, 2(8), 152-162.
- [49] Jafari, H., Noshadi, E., & Khosheghbal, B. (2013). Ranking ports based on competitive indicators by using ORESTE method. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 4(6), 1492-1498.
- [50] Jafari, H. (2013). Identification and prioritization of grain discharging operations risks by using ORESTE Method. *American Journal of Public Health Research*, 1 (8), 214-220.
- [51] Dinçer, S. E. (2011). The structural analysis of key indicators of Turkish manufacturing industry: ORESTE and MAPPAC applications. *European Journal of Scientific Research*, 60 (1), 6-18.
- [52] Delhaye, C., Teghem, J., & Kunsch, P. (1991). Application of the ORESTE method to a nuclear waste management problem. *International Journal of Production Economics*, 24(1), 29-39.
- [53] Chatterjee, P., & Chakraborty, S. (2014). Flexible manufacturing system selection using preference ranking methods: A comparative study. *International Journal of Industrial Engineering Computations*, 5, 315-338.
- [54] Mann, H. B., & Whitney, D. R. (1947). On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *The Annals of Mathematical Statistics*, 18, 50-60.
- [55] Pastijn, H., & Leysen, J. (1989). Constructing an outranking relation with ORESTE. *Mathematical and Computer Modelling*, 12(10-11), 1255-1268.
- [56] Saaty, T. (2008). Decision making with the analytic hierarchy process. *International Journal of Services Sciences*, 1(1), 83-98.

- [57] Ayhan, M. B. (2013). A Fuzzy AHP Approach for supplier selection problem: A case study in a Gear motor Company. *International Journal of Managing Value and Supply Chains*, 4(3), 11-23.
- [58] Ertuğrul, İ., & Karakaşoğlu, N. (2009). Performance evaluation of Turkish cement firms with fuzzy analytic hierarchy process and TOPSIS methods. *Expert System swith Applications*, 36(1), 702-715.
- [59] Chowdhury, M. H., & Quaddus, M. A. (2016). A Multi-phased QFD based optimization approach to sustainable service design. *International Journal of Production Economics*, 171(2), 165-178.
- [60] Buckley, J. J. (1985). Fuzzy Hierarchical Analysis. *Fuzzy Sets and Systems*, 17, 233-247
- [61] Chou, S. W., & Chang, Y. C. (2008). The implementation factors that influence the ERP (Enterprise Resource Planning) Benefits. *Decision Support Systems*, 46(1), 149-157.
- [62] Ho, J. Y., Ooi, J., Wan, Y. K., & Andiappan, V. (2021). Synthesis of waste water treatment process (WWTP) and supplier selection via Fuzzy Analytic Hierarchy Process (FAHP). *Journal of Cleaner Production*, 314, 128104.
- [63] Mathew, M., Chakraborty, R. K., & Ryan, M. J. (2020). A novel approach integrating AHP and TOPSIS under spherical fuzzy sets for advanced manufacturing system selection. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 96, 1-13.
- [64] Gupta, S., Soni, U., & Kumar, G. (2019). Green supplier selection using multi-criterion decision making under fuzzy environment: A case study in automotive industry. *Computers & Industrial Engineering*, 136, 663-680.
- [65] Awasthi, A., Govindan K., & Gold, S. (2018). Multi-tier sustainable global supplier selection using a fuzzy AHP-VIKOR based approach. *International Journal of Production Economics*, 195, 106-117.
- [66] Kumar, D., Rahman, Z., & Chan, F. T. S. (2017). A fuzzy AHP and fuzzy multi-objective linear programming model for ordinal location in a sustainable supply chain: A case study. *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, 30 (6), 535-551.
- [67] Jain, V., Sangaiah, A.K., Sakhuja, S., Thoduka, N. & Aggarwal, R. (2016). Supplier selection using fuzzy AHP and TOPSIS: a case study in the Indian automotive industry. *Neural Computing and Applications*, 29, 555-564.
- [68] Yu, M-C, Keng, I., & Chen, H., (2015). Measuring Service Quality via a Fuzzy Analytical Approach. *International Journal of Fuzzy Systems*, 17, 292-302.
- [69] Yu, V. F., Kuo, C.W., & Dat, L. Q. (2014). Selection of Key Component Vendor from the Aspects of Capability, Productivity, and Reliability. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014 (124652), 1-7.
- [70] Shaw, K., Shankar, R., Yadav, S. S., & Thakur, L. S. (2012). Supplier selection using fuzzy AHP and fuzzy multi-objective linear programming for developing low carbon supply chain. *Expert Systems with Applications*, 39 (9), 8182-8192.
- [71] Zeydan, M., Çolpan, C., & Çobanoğlu, C. (2011). A combined methodology for supplier selection and performance evaluation. *Expert System with Applications*, 38, 2741-2751.
- [72] Chamodrakas, I., Batis, D., & Martakos, D. (2010). Supplier selection in electronic market places using satisfying and fuzzy-AHP. *Expert Systems with Applications*, 37, 490-498.
- [73] Dağdeviren, M., & Eraslan, E. (2008). Supplier selection using PROMETHEE sequencing method. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 23 (1), 69-75.
- [74] Monjezi, M., Dehghani, H., & Singh, T.N. (2012). Application of TOPSIS method for selecting the most appropriate blast design. *Arab Journal of Geoscience*, 5, 95-101.
- [75] Akyüz, Y., Bozdoğan, T., & Hantekin, E. (2011). TOPSIS yöntemiyle finansal performansın değerlendirilmesi ve bir uygulama. *Afyon Kocatepe Üniversitesi, İ.İ.B.F. Dergisi*, 12(1), 73-92.
- [76] Supçiller, A. A., & Çapraz, O. (2011). AHP-TOPSIS yöntemine dayalı tedarikçi seçimi uygulaması. *Ekonometri ve İstatistik*, 13, 1-22.
- [77] Büyüközkan, G., & Ersoy, M. Ş. (2009). Applying fuzzy decision making approach to IT outsourcing supplier selection. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 55, 411-415.
- [78] Bhattacharya, A., Geraghty, J. & Young, P. (2010). Supplier selection paradigm: An integrated hierarchical QFD methodology under multiple-criteria environment. *Applied Soft Computing*, 10(4), 1013-1027.
- [79] Choy, K. L., Lee, W. B., & Lo, V. (2002). An intelligent supplier management tool for benchmarking suppliers in outsource manufacturing. *Expert Systems with Applications*, 22(3), 213-234.
- [80] Chen, L. Y., & Wang, T. C. (2009). Optimizing partners' choice in IS/IT outsourcing projects: The strategic decision of fuzzy VIKOR. *International Journal of Production Economics*, 120(1), 233-242.
- [81] Akarte, M. M, Sureandra N. V., Ravi B. & Rangaraj, N. (2001). Web based casting supplier evaluation using analytical hierarchy process. *Journal of the Operational Research Society*, 52(5), 511-522.

Araştırma Makalesi - Research Article

Maya Hücrelerini Biyoşablon Olarak Kullanarak Poroz SnO₂ Sentezi ve Karakterizasyonu

Porous SnO₂ Synthesis and Characterization Using Yeast Cell as a Biotemplate

Miraç Alaf^{1*}, Gözde Çağlar², Sema Leblebici³

Geliş / Received: 07/07/2021

Revize / Revised: 01/11/2021

Kabul / Accepted: 01/11/2021

ÖZ

Bu çalışmada, poroz ve nano yapıları SnO₂, hidrotermal sentez yöntemiyle biyoşablon kullanılarak sentezlenmiştir. Biyoşablon olarak ekonomik ve kolay bulunan maya hücreleri seçilmiştir. Maya hücrelerinin 3-5 µm çapındaki küreler şeklinde olması üretilen SnO₂ yapısının porlu ve yüksek yüzey alanlı olmasını sağlamıştır. Maya hücrelerinin üzerine SnCl₂.2H₂O başlangıç malzemesi kullanılarak SnO₂ yapısının biriktirilmesi işleminden sonra kalsinasyon ile maya hücreleri uzaklaştırılmıştır. Üretilen SnO₂'nin kristal yapısı, kristal boyutu, morfoloji ve yüzey alanı çalışmaları yapılmıştır. Böylelikle 20-25 nm kristal boyutuna sahip SnO₂tozlar üretilmiştir. 110 m²/gBET yüzey alanına sahip ve yüksek poroziteli yapıları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Poroz SnO₂, Biyoşablon, Maya Hücresi

ABSTRACT

In this study, porous and nanostructured SnO₂ were synthesized by hydrothermal synthesis method using a biotemplate. Low-cost yeast cells were chosen as the biotemplate. The yeast cells were in the form of spheres with a diameter of 3-5 µm ensured that the produced SnO₂ structure was porous and high surface area. SnO₂ was deposited on the surface of yeast cell with using SnCl₂.2H₂O as a precursor and then particles were calcined to remove yeast cells. The crystal structure, crystallites size, morphology, and surface area of the produced SnO₂ were studied. Hereby, SnO₂ powders with a crystal size of 20-25 nm were produced. High porosity structures with 110 m²/g BET surface area were obtained.

Keywords- Porous SnO₂, Bio-template, Yeast Cell

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: mirac.alaf@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4807-3909>)

²İletişim: gozdebeyce@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-2939-095X>)

³İletişim: sema.leblebici@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3762-6408>)

Moleküler Biyoloji ve Genetik, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü Bilecik

I. GİRİŞ

SnO₂ farklı üstün özelliklerinden dolayı şarj edilebilir piller, gaz sensörleri, yakıt hücreleri ve güneş hücreleri gibi kritik uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur [1–4]. Yüksek teorik spesifik kapasitesi (1494 mAhg⁻¹) sebebiyle enerji depolama alanında Li-iyon piller, Na-iyon piller, Li-S pilleri gibi farklı uygulamalarda elektrot aktif malzemesi olarak kullanılır [5–9]. Ayrıca SnO₂ geniş bant aralığına sahip önemli bir n-tipi yarı iletkenidir. 300K'de 3,6 eV bant aralığı, yüksek sensitivitesi, kimyasal kararlılığı ve toksik olmamasından dolayı gaz sensörlerinde kullanılan bir metal oksittir [10]. SnO₂ esaslı gaz sensörleri ile metan, karbon monoksit, etanol, formaldehit, SO₂, H₂ gibi çok farklı yanıcı ve yakıcı gazların tespiti yapılabilir [11–16]. SnO₂'nin diğer bir kullanım alanı yakıt hücreleridir. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, mikrobiyal yakıt hücreleri ve proton değişimli yakıt hücreleri gibi farklı tip yakıt hücrelerinde yüksek elektriksel iletkenliği ve katalitik kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı tercih edilir [17–19]. Bunların yanında SnO₂'nin iyi optik geçirgenliği ve yüksek elektron mobilitesinden dolayı güneş hücrelerinde de kullanımı yaygındır [20].

Özellikle nano yapıda olmak üzere SnO₂'nin nanoteller, nanopartiküller, içi boş (hollow) yapılar, nanoküpler ve ince film formunda üretildiğine dair literatürde pek çok örnek vardır [21–25]. Nano yapıları olarak üretim ile SnO₂'nin yüzey alanının artması yukarıda belirtilen kullanım alanlarında kritik öneme sahiptir. Yüksek yüzey alanı, Li-iyon pillerde elektrolit ile elektrot malzemesinin temasını artırarak iyonların geçişini hızlandırdığı için pil performansında etkilidir [26]. Gaz sensör uygulamalarında ise yüksek yüzey alanı ve porlu yapıya sahip SnO₂, gazı algılama ve gazın difüzyonunu arttırdığı için nano yapıda üretimi gerçekleştirilmektedir [27]. Bu uygulamalar için bulk malzeme kullanımı nerdeyse imkânsızken asıl gerekli olan yüksek yüzey/hacim oranına sahip malzemelerdir [28].

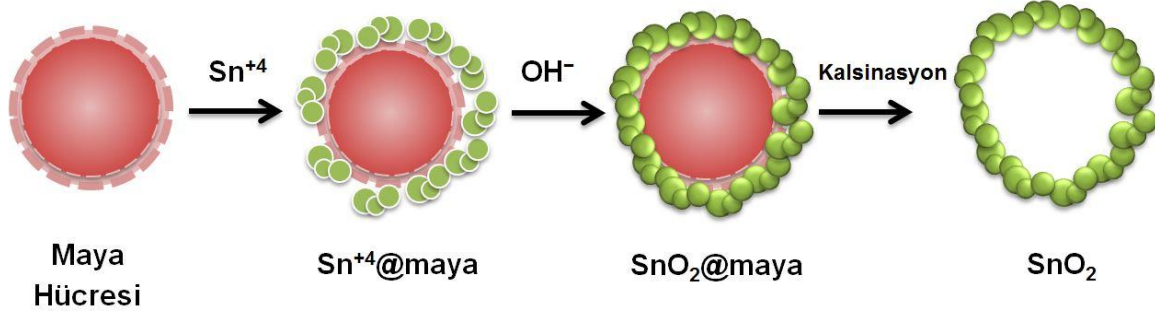
Biyolojik malzemelerin yapısal şablon olarak kullanımı ile malzeme sentezi son yıllarda araştırmacıların ilgisini çeken bir konu olmuştur [29]. Biyolojik malzemelerin nano yapıları basit bir 0-D yapısından kompleks bir 3-D yapısına kadar farklı şekillerde olabilir [30]. Literatürde malzeme sentezi için kullanılan biyoşablonlar virüs, polen, mantar, bakteri, bitki (odun ve yaprak gibi), hayvan (kelebek kanadı gibi), protein, peptit ve maya hücresi gibi çok çeşitlilik göstermektedir [30–32]. Xu ve çalışma arkadaşları biyo aktif maya hücresini kullanarak SnO₂ mikro küreler ve nano teller üretmiş ve gaz sensörü özelliklerini incelemiştir[31,32]. Pomerantseva ve çalışma arkadaşları tütün mozaik virüsünü kullanarak sentezledikleri V₂O₅'in lityum iyon pillerdeki performansını incelemiş ve fiber şeklinde büyüyen V₂O₅'in geleneksel olana kıyasla çok iyi özellikler gösterdiğini ortaya koymuşlardır [33]. Wang ve çalışma arkadaşları yeşil alglerden spirogyranın içi boş tüp yapısı sayesinde yüksek yüzey alanına sahip MnO/C mikrotüpleri sentezlemişlerdir [34]. Bir diğer biyoşablon olabilen polenler de Xia ve çalışma arkadaşları tarafından kullanılmıştır. Poroz NiO/C mikro küre kompozitini üretmek için nilüfer çiçeğinin polenlerini hem şablon hem de karbon kaynağı olarak kullanmışlardır [35]. Bitkilerin de biyoşablon olarak kullanıldığı bir çalışmayı da Zang ve çalışma arkadaşları SnO₂ sentezleyerek yapmıştır. Greylfurt kabuğunu kullanarak birbirine bağlı bal peteği şeklinde mikroporları ve nanoboyuttaporları olan SnO₂ yapısını sentezlemişler ve gaz sensörü özelliklerini incelemişlerdir [36]. Pan ve çalışma arkadaşları maya hücresini kullanarak içi boş mikroküreler şeklinde In₂O₃ üretmiş ve yüksek fotoelektrokatalitik performans sergilediğini rapor etmiştir [37].

Bu çalışmada, yaygın olarak bulunabilen ve ekonomik maya hücreleri biyoşablon olarak kullanılmıştır. Maya hücreleri ile hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak SnO₂ yapısı poroz olarak üretilmiştir. Üretilen poroz ve nano yapıları SnO₂'nin mikro yapı, kristal yapı ve yüzey alanı çalışmaları yapılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Biyolojik malzeme olarak tercih edilen maya hücreleri Pakmaya markalı instant mayadır. 2,0 g kuru maya, 100 mL saf su ve 2,0 g glikoz karışımı önce manyetik karıştırıcıda homojen bir dağılım sağlayana kadar tutulmuş sonra üzeri hava almayacak şekilde kapatılarak 36°C'de 30 dk tutulmuş maya hücrelerinin sayılarının artması sağlanmıştır. Ardından bu karışıma 2 mm molariteye sahip olacak şekilde SnCl₂.2H₂O eklenmiş ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılarak ardından NaOH ilavesi yapılmıştır. Bu karışım 12 saat bekletilmiş ve tüm reaksiyonların tamamlanması beklenmiştir. Sonra santrifüj yardımıyla çözelti süzülüş pH değeri 7 ye gelene kadar saf su ile 4-5 kez yıkanmıştır. Üzerine SnO₂ biriktirilmiş maya hücreleri numuneleri (SnO₂@maya) etüvde 80°C de kurutulmuştur. Son adım olarak da yüzeyine SnO₂ biriktirilen bu maya hücreleri kalsine edilerek uzaklaştırılmıştır. Geriye sadece poroz SnO₂ yapısı kalması için yapılan kalsinasyon işleminin sıcaklığı yapılan TG analizi ile belirlenmiştir. Karşılaştırma yapılması için 450°C, 550°C ve 650°C olarak seçilen kalsinasyon sıcaklığının da yapıya ve poroziteye etkisi incelenmiştir. SnO₂ yapısını üretmek için kullanılan üretim aşamaları şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Maya hücresi kullanılmadan SnO₂ 'nin üretimi de aynı şekilde yapılmıştır. 2mM molariteye sahip SnCl₂.2H₂O çözeltisi hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda 2 saat tutulduktan

sonra NaOH ilavesi yapılmıştır. Reaksiyonların gerçekleşmesi için bekletilmiş ve dibe çöken SnO₂ tozları yine santrifüj yardımıyla yıkanarak ayrılmıştır.

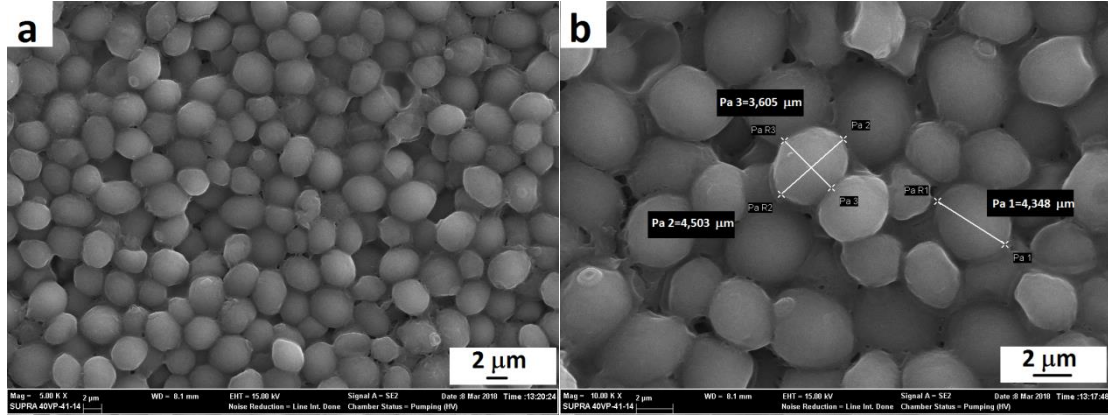


Şekil 1. Maya hücrelerinin biyo-şablon olarak kullanımı ile poroz SnO₂ sentezi

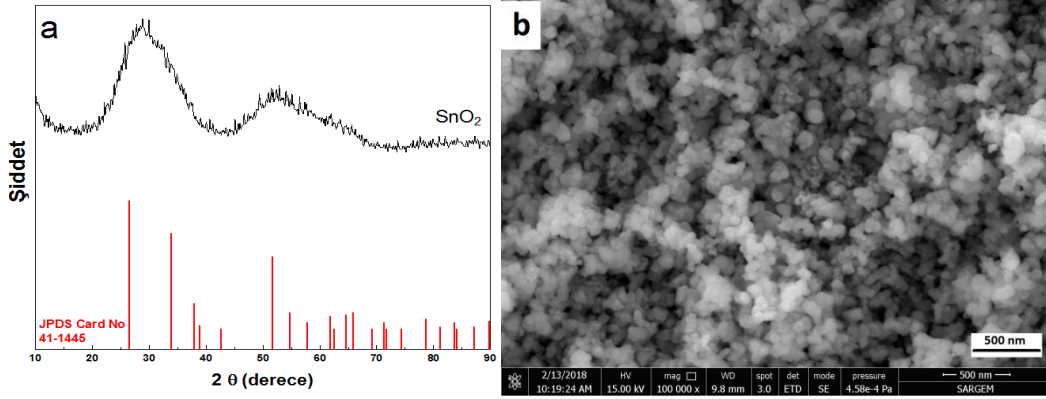
Üretilen numunelerin X ışınları difraksiyon testleri Rigaku D-Max 2000 markalı cihaz ile CuK α radyasyonu ile yapılmıştır. Taramalar 10°<2 θ <90° aralığında 5° geniş açısı ile ve 2°/dakika hızında yapılmıştır. Taramalar elektron mikroskobu olarak da ZEISS Supra 40 VP ve FEI Quanta FEG 450 marka cihazlar kullanılmıştır. Maya hücrelerinin SEM görüntüleri için yüzey Au-Pt alaşımı ile kaplanmıştır. TG analizi SETARAM LABSYS evo model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Testler 5 °C/dk ısıtma hızında açık atmosferde yapılmıştır. Azot adsorpsiyon deneyleri Micromeritics ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ve por boyut dağılımı için Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrete-Joyner-Halender (BJH) metodu ile hesaplanmıştır.

III. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada kullanılan maya 3-5 μ m aralığında homojen boyutlara sahip oval şekilli hücrelerdir. Şekil 2'de farklı büyütme oranlarında (5000 ve 10.000) SEM fotoğrafları çekilen maya hücreleri görülmektedir. Şekil 2 (b)'de hücrelerin boyutları ölçülmüş ve 3,5-4,5 μ m ölçülerinde oval oldukları görülmektedir.



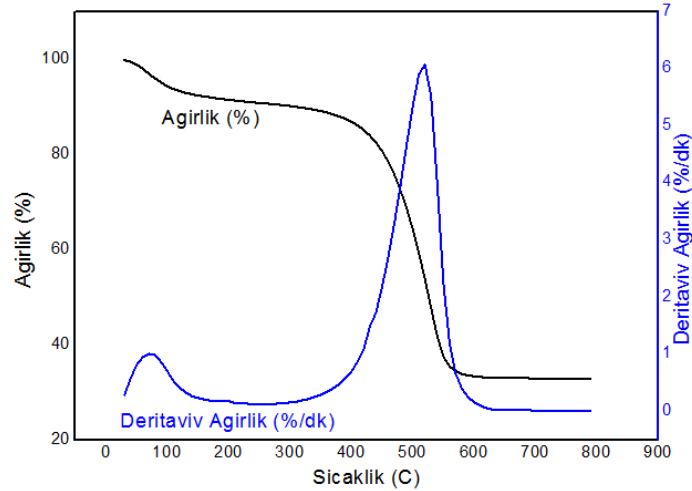
Hidrotermal yöntemi ile üretilen SnO₂ nano tozlara ait XRD paterni Şekil 3 (a)'da verilmiştir. Bu nano SnO₂'nin üretiminde biyoşablon kullanılmamıştır. XRD paternindeki pikler kristalin rutiltetragonal yapıdaki SnO₂ (JCPDS No. 00-041-1445) fazına aittir. Piklerin şiddetleri nispeten düşük ve geniş olmalarının sebebi Kim ve çalışma arkadaşlarının da belirttiği üzere düşük kristalinite ve çok düşük tane boyutu ile ilgilidir [38]. Saf SnO₂ tozlarına ait SEM fotoğrafı Şekil 3 (b)'de sunulmuştur. SnO₂ yapısının homojen, küresel ve çok ince boyutlu olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Biyoşablon kullanılmadan üretilen nano SnO₂ tozların (a) XRD paterni (b) SEM fotoğrafı

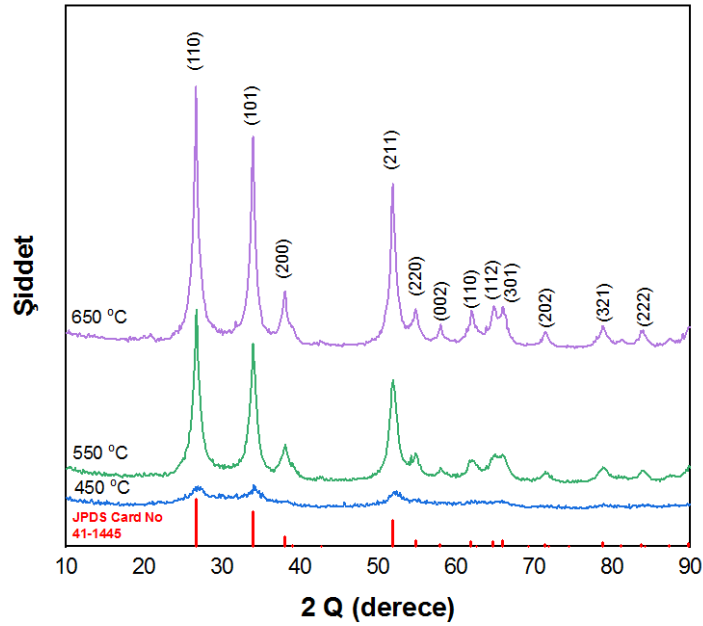
Bu çalışmada öncelikle maya hücrelerinin yüzeyini SnO₂ kaplayarak ardından maya hücrelerinin kalsinasyonla uzaklaştırılması ile poroz SnO₂ yapısı elde edilmiştir. Maya hücrelerinin uzaklaştığı sıcaklığı belirlemek için en etkili ve basit yöntem termogravimetrik analizdir. Hidrotermal sentez yöntemi ile yüzeyi SnO₂ kaplanmış maya hücreleri yani SnO₂@maya numunesine ait TG grafiği Şekil 4'te sunulmuştur. Analiz sonucuna göre 100-150°C aralığında %3-5 ağırlık kaybı olmuştur. Bu numunenin fiziksel suyunun uzaklaştığını göstermektedir. Daha sonra 400°C'de başlayan ağırlık kaybı maya hücrelerinin uzaklaştığını göstermektedir. Maya hücreleri 600°C'de tamamen yapıdan uzaklaşmış ve bu sıcaklıktan sonra sadece poroz SnO₂ tozları kalmıştır.

Yapılan TG analizine göre mayanın tamamen uzaklaşması için en fazla 600°C yeterli bir sıcaklıktır. Ancak kalsinasyon sıcaklığı arttıkça difüzyon kaynaklı tane yapısında büyüme de gerçekleşeceği için daha düşük sıcaklıklarda da kalsinasyon yapılmıştır. Maya hücrelerinin uzaklaşmaya başladığı sıcaklık 400-420°C aralığındadır. 450°C, 550°C ve 650°C sıcaklıklarda 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Sürenin uzun seçilmesi mayanın tamamen uzaklaştığından emin olmak içindir.



Şekil 4. Yüzeyi SnO₂ kaplanmış maya hücrelerine (SnO₂@maya) ait TG grafiği

Şekil 5 kalsinasyon sonrası poroz SnO₂ tozlarına ait XRD paternlerini göstermektedir. 450°C, 550°C ve 650°C sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra üç farklı patern şekilde sunulmuştur. Tüm pikler kristalin rutiltetragonal yapıdaki SnO₂(JCPDS No. 00-041-1445) fazına aittir ve standart kristalografik datalar ile uyumludur. Herhangi bir empürite pikine rastlanmamıştır. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça piklerin şiddetinde artma gözlenmiştir. Bu da artan kristalinite ve tane boyutuna bağlıdır.



Şekil 5. Poroz 450°C, 550°C ve 650°C sıcaklıklarda kalsine edildikten sonraki XRD paternleri

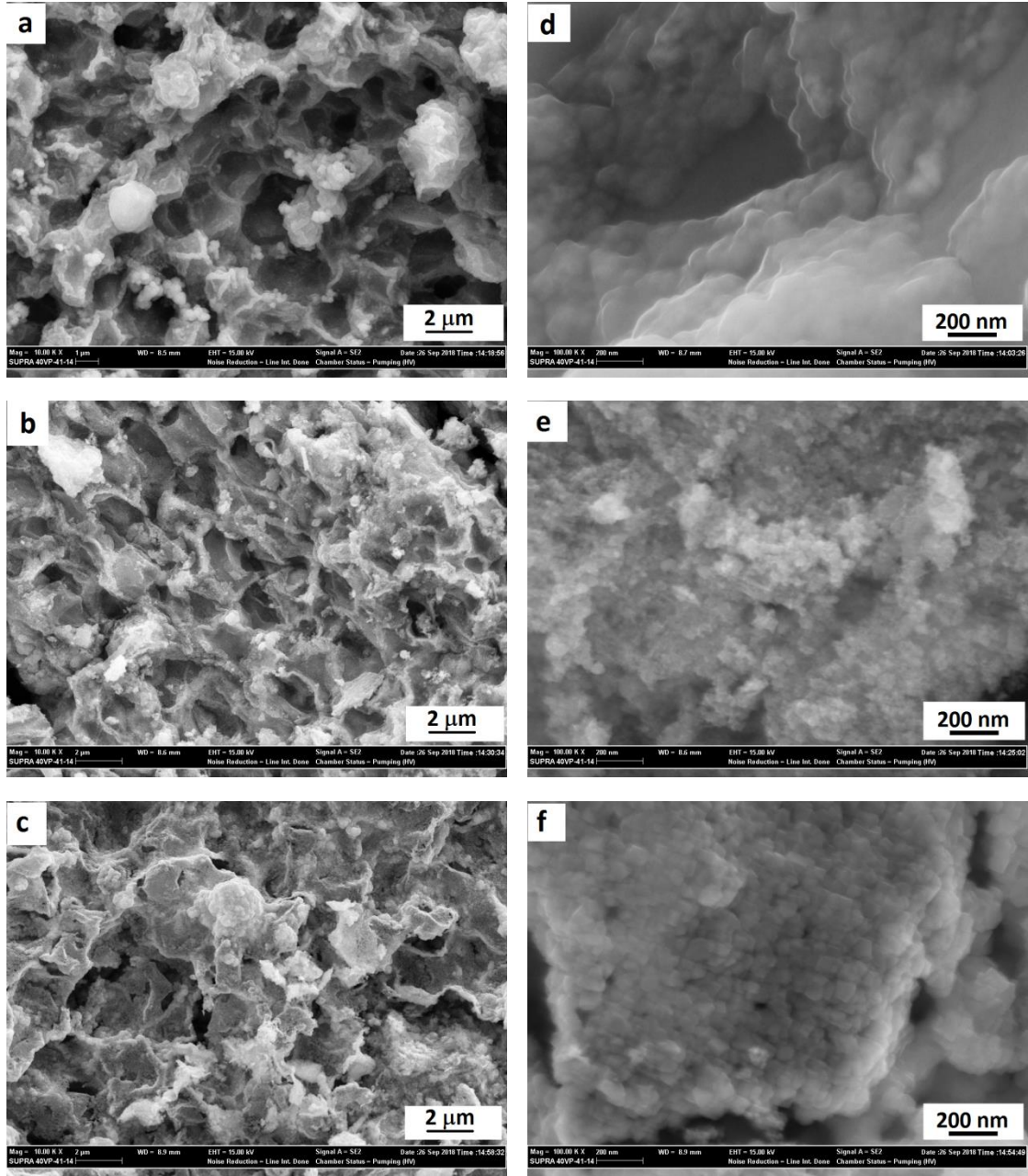
X-ışınları analizlerine göre Denklem (1) de verilen Scherrer formülü ile kristal boyutu tayini yapılmıştır [39]. (1) nolu denklemde verilen D; kristal boyutu, λ ; X-ışını dalga boyu, B; pik genişliği, θ ; kırınım açısıdır. Her bir numune için en şiddetli ana pikler seçilmiştir. Denklem (1)'deki Scherer formülü kullanılarak hesaplanan kristal boyutu ile ilgili θ (kırınım açısı), FWHM değeri ve hesaplanan kristal boyutu Tablo 1'de yer almaktadır.

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Tablo 1. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak hesaplanan kristal boyutları

| Numune | 2 θ (derece) | θ (radyan) | FWHM | Kristal Boyutu (nm) |
|--------|---------------------|-------------------|-------|---------------------|
| 450 | 26,503 | 0,231.. | 0,688 | 20,15 |
| 550 | 26,699 | 0,232.. | 0,620 | 22,36 |
| 650 | 26,580 | 0,231.. | 0,538 | 25,77 |

Şekil 6 Maya@SnO₂ numunelerinin 450°C, 550°C ve 650°C sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra hücrelerinin yapıdan tamamen uzaklaşması sonrası elde edilen poroz ve nano yapı SnO₂'lerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. 10.000 ve 100.000 büyütme alınarak SEM fotoğrafları sırasıyla 450°C (Şekil 6 a-d), 550°C (Şekil 6 b-e) ve 650°C (Şekil 6 c-f) sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ nano tozlarını göstermektedir. Üretilen SnO₂ tozları Şekil 1'de şematik olarak gösterilen toz üretim şekline benzemektedir. Homojen dağılıma sahip numunelerde içleri boşaltılmış kürelere benzeyen yapı vardır. Bu yapı ile yüzey alanı yüksek ve poroziteli yapı elde edilmiştir. Yüksek büyütme alınarak SEM görüntüleri ise yapının ne kadar ince taneli ve eş eksenli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

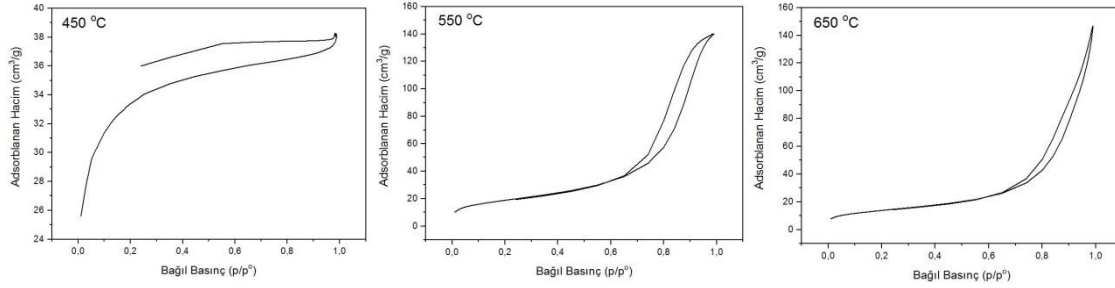


Şekil 6. (a) ve (d) 450°C, (b) ve (e) 550°C ve (c) ve (f) 650°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş SnO₂ nano tozlarının farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları

Üretilen SnO₂ nanotozların yüzey alanlarına kalsinasyon sıcaklığının etkisinin anlaşılması için numunelerin BET analizleri yapılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, toplam por hacmi, por genişliği değerleri Tablo 2’de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yüzey alanı 450°C’de kalsine edilen numunede elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile difüzyon hızı arttığından tane boyutunun büyümesi ile de ilişkili olarak yüzey alanının azalması gözlenmiştir. Şekil 7’de ise BET analizi sonucunda elde edilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir.

Tablo 2. BET analizinden elde edilen veriler

| Numune | BET yüzey alanı (m ² /g) | Langmuir yüzey alanı (m ² /g) | Toplam por hacmi (cm ³ /g) | Por genişliği (nm) |
|--------|----------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|
| 450 | 110,98 | 153,19 | 0,058 | 2,10 |
| 550 | 50,00 | 69,63 | 0,215 | 12,66 |
| 650 | 67,98 | 94,73 | 0,212 | 16,98 |



Şekil 7. Poroz SnO₂ numunelerinin 450°C, 550°C ve 650°C sıcaklıklarda kalsine edildikten sonraki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

IV. SONUÇLAR

Ekonomik ve yaygın olarak bulunabilen maya hücreleri biyoşablon olarak kullanılarak poroz ve nano yapı SnO₂ sentezi hidrotermal yöntem ile yapılmıştır. 3-5 µm çapında oval maya hücrelerinin yüzeyini SnO₂ kaplayarak ardından maya hücrelerinin kalsinasyonla uzaklaştırılması ile poroz SnO₂ yapısı elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için TG analizi yapılmış ve 400 °C'nin üzerinde maya hücrelerinin uzaklaştığı görülmüştür. Kalsinasyon sonrası elde edilen SnO₂'lerin XRD analizlerine göre yapı tamamen kristal ve tetragonal rutil SnO₂ ile birebir eşleşmektedir. XRD analizlerine göre yapılan kristal boyut hesaplarına göre SnO₂ nanotozların kristal boyutu 20-25 nm aralığındadır. SEM analizlerine göre porlu yapıya sahip SnO₂'lerin yapısı net bir şekilde görülmüş ve yüksek büyütmelede alınan görüntüleri de kristal boyutunun ne kadar küçük olduğunu da göstermektedir. BET yüzey alanı analizlerine göre tüm numunelerin yüzey alanı değerleri yüksektir ancak en yüksek yüzey alanına sahip tozlar 450°C'de kalsine edilen numuneye aittir.

Bu çalışma sonrası üretilen poroz SnO₂ nanotozlar yüksek yüzey alanına sahip oldukları için Li-iyon pilleri gibi çeşitli bataryalar için anot malzemesi, güneş pilleri için elektrot malzemesi ve gaz sensörleri için potansiyel malzemedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışma için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne 2018-01.BŞEÜ.03-05 nolu proje desteği için teşekkür eder. Ayrıca bu çalışmada TÜBİTAK 116M997 no'lu projesi kapsamında alınan cihazlar kullanıldığı için yazarlar TÜBİTAK'a da teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Alaf, M., Gultekin, D., & Akbulut, H. (2014). Microelectronic Engineering Double phase tin oxide / tin / MWCNT nanocomposite negative electrodes for lithium microbatteries, *Microelectron. Eng.* 126, 143–147.
- [2] Naghadeh, S. B., Vahdatifar, S., Mortazavi, Y., Khodadadi, A. A., & Abbasi, A. (2016). Functionalized MWCNTs effects on dramatic enhancement of MWCNTs/SnO₂ nanocomposite gas sensing properties at low temperatures, *Sensors Actuators, B Chem.* 223, 252–260.
- [3] Kashyap, D., Teller, H., & Schechter, A. (2018). Highly active Pt_xPd_y/SnO₂/C catalyst for dimethyl ether oxidation in fuel cells, *J. Power Sources.* 396, 335–344.
- [4] Wali, Q., Fakhruddin, A., & Jose R. (2015). Tin oxide as a photoanode for dye-sensitised solar cells: Current progress and future challenges, *J. Power Sources.* 293, 1039–1052.
- [5] Alaf, M. & Akbulut, H. (2014). Electrochemical energy storage behavior of Sn/SnO₂ double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 247, 692–702.
- [6] Alaf, M., Gultekin, & D., Akbulut, H. (2013). Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO₂/multi-

- walled carbon nano tube anode papers for Li-ion batteries, in: *Appl. Surf. Sci.* 244–251.
- [7] Alaf, M., Tocoglu, U., Kayis, F., & Akbulut H. (2016). Sn/SnO₂/Mwcnt composite anode and electrochemical impedance spectroscopy studies for Li-ion batteries, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* 24.
- [8] Aydin, M., Demir, E., Unal, B., Dursun, B., Ahsen, A. S., & Demir-Cakan R. (2019). Chitosan derived N-doped carbon coated SnO₂ nanocomposite anodes for Na-ion batteries, *Solid State Ionics.* 341, 115035.
- [9] Xiang, Y., Wang, Z., Qiu, W., Guo, Z., Liu, D., Qu, D., Xie, Z., Tang H., & Li, J. (2018). Interfacing soluble polysulfides with a SnO₂ functionalized separator: An efficient approach for improving performance of Li-S battery, *J. Memb. Sci.* 563, 380–387.
- [10] Sun, J., Guo, J., Qi, B., & Liu, T. (2020) Comparisons of SnO₂ gas sensor degradation under elevated storage and working conditions, *Microelectron. Reliab.* 114, 113808.
- [11] Bunpang, K., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Singkammo, S., Phanichphant, S., & Liewhiran C. (2019). Highly selective and sensitive CH₄ gas sensors based on flame-spray-made Cr-doped SnO₂ particulate films, *Sensors Actuators, B Chem.* 291, 177–191.
- [12] Bahrami, B., Khodadadi, A., Kazemeini, M., & Mortazavi Y. (2008). Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane, *Sensors Actuators, B Chem.* 133, 352–356.
- [13] Wang, B. J., & Ma S. Y. (2020). High response ethanol gas sensor based on orthorhombic and tetragonal SnO₂, *Vacuum.* 177, 109428.
- [14] Myadam, N. L., Nadargi, D. Y., Gurav Nadargi, J. D., Shaikh, F. I., Suryavanshi, S. S., & Chaskar M. G. (2020). A facile approach of developing Al/SnO₂ xerogels via epoxide assisted gelation: A highly versatile route for formaldehyde gas sensors, *Inorg. Chem. Commun.* 116, 107901.
- [15] Ma, X., Qin, Q., Zhang, N., Chen, C., Liu, X., Chen, Y., Li, C., & Ruan S. (2017). Synthesis of SnO₂ nanododecahedrons with high-energy facets and their sensing properties to SO₂ at low temperature, *J. Alloys Compd.* 723, 595–601.
- [16] Zhang, M., Zhen, Y., Sun, F., & Xu C. (2016). Hydrothermally synthesized SnO₂-graphene composites for H₂ sensing at low operating temperature, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 209, 37–44.
- [17] Mehdiinia, A., Ziaei, E., & Jabbari A. (2014). Facile microwave-assisted synthesized reduced graphene oxide/tin oxide nanocomposite and using as anode material of microbial fuel cell to improve power generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39, 10724–10730.
- [18] Kheradmandinia, S., Khandan, N., & Eikani, M. H. (2016). Synthesis and evaluation of CO electro-oxidation activity of carbon supported SnO₂, CoO and Ni nano catalysts for a PEM fuel cell anode, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41, 19070–19080.
- [19] Kesava, M., & Dinakaran K. (2021). SnO₂ nanoparticles dispersed carboxylated Poly(arylene ether sulfones) nanocomposites for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46, 1121–1132.
- [20] Qureshi, A. A., Javed, S., Javed, H. M. A., Akram, A., Mustafa, M. S., Ali, U., & Nisar, M.Z. (2021). Facile formation of SnO₂-TiO₂ based photoanode and Fe₃O₄@rGO based counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 123, 105545.
- [21] Gultekin, D., Alaf, M., Guler, M. O., & Akbulut H. (2012). Synthesis of ZnO, SnO₂ Nanoparticles and Preparation of ZnOSnO₂ Nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 9175–9182.
- [22] Kumar, R., Umar, A., Kumar, R., Chauhan, M. S., & Al-Hadeethi, Y. (2020). ZnO-SnO₂ nanocubes for fluorescence sensing and dye degradation applications, *Ceram. Int.* 47, 6201–6210.
- [23] Yuan, Z., Zuo, K., Meng, F., Ma Z., Xu, W., & Dong H. (2020). Microscale analysis and gas sensing characteristics based on SnO₂ hollow spheres, *Microelectron. Eng.* 231, 111372.
- [24] Dai, W., Chen, Y., Tian Q., Xiang, Y., & Sui Z. (2020). Chamber-confined effect of SnO₂ nanorods encapsulated within a porous capsule-like carbon enables high lithium storage, *J. Electroanal. Chem.* 873, 114408.
- [25] Alaf, M., Guler, M. O., Gultekin, D., Uysal, M., Alp, A., & Akbulut H. (2008). Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets, *Vacuum.* 83, 292–301.
- [26] Gultekin, D., Alaf, M., & Akbulut H. (2013). Synthesis and characterization of zno nanopowders and zno-cnt nanocomposites prepared by chemical precipitation route, *Acta Phys. Pol. A.* 123
- [27] Li, G., Zhang, X., & Kawi, S., (1999). Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 64–70
- [28] Kang, K., & Kim S.W. (2011). Bio-Inspired Synthesis of Electrode Materials for Lithium Rechargeable Batteries, *Energy Storage Emerg. Era Smart Grids.*

- [29] Wang, C., Jiao, K., Yan, J., Wan, M., Wan, Q., Breschi, L., Chen, J., Tay, F. R., & Niu, L. (2021). Biological and synthetic template-directed syntheses of mineralized hybrid and inorganic materials, *Prog. Mater. Sci.* 116, 100712.
- [30] Krajina, B. A., Proctor, A. C., Schoen, A. P., Spakowitz, A. J., & Heilshorn S. C. (2018). Biotemplated synthesis of inorganic materials: An emerging paradigm for nanomaterial synthesis inspired by nature, *Prog. Mater. Sci.* 91, 1–23.
- [31] Xu, G., Zhang, X., Cui, H., Zhang, Z., Ding, J., & Wu, J. (2016). Facile synthesis of mesoporous SnO₂ microspheres using bioactive yeast cell, *Powder Technol.* 301, 96–101.
- [32] Xu, G., Zhang, X., Cui, H., Cheng, W., Zhang, Z., Ding, J., Zhan, X., & Wu, J. (2016). Facile fabrication of hierarchical structure SnO₂ coatings using bioactive yeast cell, *Mater. Lett.* 172, 137–141.
- [33] Pomerantseva, E., Gerasopoulos, K., Chen, X., Rubloff, G., & Ghodssi R., (2012). Electrochemical performance of the nanostructured biotemplated V₂O₅ cathode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 206, 282–287.
- [34] Wang, J., Liu, W., Chen, J., Wang, H., Liu, S. & Chen, S. (2016). Biotemplated MnO/C microtubes from spirogyra with improved electrochemical performance for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 188, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.128>.
- [35] Xia, Y., Zhang, W., Xiao, Z., Huang, H., Zeng, H., Chen, X., Chen, F., Gan, Y., & Tao, X. (2012). Biotemplated fabrication of hierarchically porous NiO/C composite from lotus pollen grains for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 22, 9209. <https://doi.org/10.1039/c2jm16935e>.
- [36] Zhang, X., Xu, G., Chen, Z., Cui, H., Zhang, Z., & Zhan, X. (2017). Solvothermal preparation and gas sensing properties of hierarchical pore structure SnO₂ produced using grapefruit peel as a bio-template, *Ceram. Int.* 43, 4112–4118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.015>.
- [37] Pan, D., Ge, S., Zhang, X., Mai, X., Li, S., & Guo Z., (2018). Synthesis and photoelectrocatalytic activity of In₂O₃ hollow microspheres via a bio-template route using yeast templates, *Dalt. Trans.* 47, 708–715.
- [38] Kim, S. P., Choi, M. Y., & Choi H. C., (2016). Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation, *Mater. Res. Bull.* 74, 85–89.
- [39] Alaf, M. (2014). *Lityum iyon piller için Sn/SnO₂/KNT kompozit anotlarının geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

Araştırma Makalesi - Research Article

Kütahya Merkez İlçesinde Sıvılaşma Potansiyelinin Coğrafi Bilgi Sistemi ile İncelenmesi

Investigation of Liquefaction Potential in Kütahya Central District with Geographical Information System

Tayfun Şengül^{1*}, Bahadır Karabaş²

Geliş / Received: 04/07/2021

Kabul / Accepted: 10/08/2021

ÖZ

Yeraltı su seviyesi yüksek, gevşek granüler veya alüvyon zeminlerin çevrimsel yüklenme koşulları altında sıvılaşması, üst yapılarda onarılması mümkün olmayan hasarlara neden olmaktadır. Bu nedenle belirli bir bölgede yapılaşma öncesinde, sıvılaşma risk haritalarının oluşturulması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada Kütahya ili Merkez ilçesinde yaklaşık 27 km²'lik bir alanda 61 farklı noktada ve her sondaj kuyusunun farklı derinliklerinde yapılmış Standart Penetrasyon Deney (SPT) sonuçları kullanılarak, Kütahya ve Simav fay zonlarında oluşabilecek deprem büyüklüğü M=6.5, en büyük yerçekim ivmesinin 0.3 g olduğu kabul edilerek, farklı derinliklerde sıvılaşma risk haritaları oluşturulmuştur. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, yeraltı su seviyesi yüzeye yakın, SPT-N değerlerinin düşük olduğu gevşek alüvyon zeminlerde sıvılaşma potansiyelinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada belirli bir bölgede için hazırlanan sıvılaşma risk haritalarının genişletilerek her türlü planlama faaliyetlerinde dikkate alınmasının faydalı olacağı değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler- Sıvılaşma, Sıvılaşma Potansiyel Haritaları, Standart Penetrasyon Deneyi

ABSTRACT

The liquefaction of loose granular or alluvial soils with high groundwater levels under cyclic loading conditions causes irreparable damage to the superstructures. For this reason, it is crucial to create liquefaction risk maps before construction in a particular region. In this study, using the results of the Standard Penetration Tests (SPT) made at 61 different points and different depths of each borehole in an area of approximately 27 km² in the central district of Kütahya, liquefaction risk maps were created at different depths. In the analyses, it was assumed that the earthquake magnitude which may occur in the Kütahya and Simav fault zones is M=6.5 and the greatest gravitational acceleration is 0.3 g. According to the analyses results, it was determined that the liquefaction potential is high in loose alluvial soils where the groundwater level is close to the surface and the SPT-N values are low. In this study, it is considered that it would be beneficial to expand the liquefaction risk maps prepared for a particular region and take them into account in all kinds of planning activities.

Keywords- Liquefaction, Liquefaction Potential Maps, Standard Penetration Test

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: tayfun.sengul@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3473-7724>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, 43100 Kütahya, Türkiye

²İletişim: karabashaha@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-0416-9121>)

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Doktora Öğrencisi, 44280 Malatya, Türkiye

I. GİRİŞ

Deprem büyüklüğü ve zamana bağlı olarak meydana gelen çevrimsel yükleme koşullarında, suya doymuş gevşek kumlu ve siltli zeminlerin taşıma gücünü kısmen veya tamamen yitirmesi olarak adlandırılan sıvılaşma, son yıllarda geoteknik ve deprem mühendisleri için ilgi çekici ve karmaşık bir problem olmuştur. Sıvılaşma sonucu üst yapılar (binalar, köprüler v.b.), yollar ve hatta zemine gömülü boru hatları zarar görerek işlevlerini yapamaz hale gelebilirler. Bu nedenle herhangi bir sahada yapılaşma öncesi, o bölgenin yerel zemin koşulları ve deprem geçmişi göz önünde bulundurularak sıvılaşma potansiyeli belirlenmelidir. Zeminlerin sıvılaşma potansiyelinin belirlenmesinde birçok araştırmacı tarafından farklı yöntemler önerilmektedir [1-4].

Genel olarak zeminlerin sıvılaşma potansiyeli, araziden alınan örselenmemiş numuneler üzerinde laboratuvarda dinamik basit kesme ve dinamik üç eksenli basınç deneyleri yapılarak ya da arazide yapılan Standart Penetrasyon Deneyi (SPT), Koni Penetrasyon Deneyi, Kayma dalga hızı (V_s) deneylerinden elde edilen verilerle belirlenebilmektedir. Arazide farklı derinliklerde örselenmemiş zemin numunesinin alınmasındaki zorluk, yüksek maliyet ve laboratuvarda sağlıklı dinamik deney sonuçlarının elde edilmesi gibi zorluklar, birçok araştırmacıyı arazi deneyleriyle ve özellikle SPT verileri ile sismik sıvılaşma analizi arasındaki ilişkiyi araştırmaya yöneltmiştir.

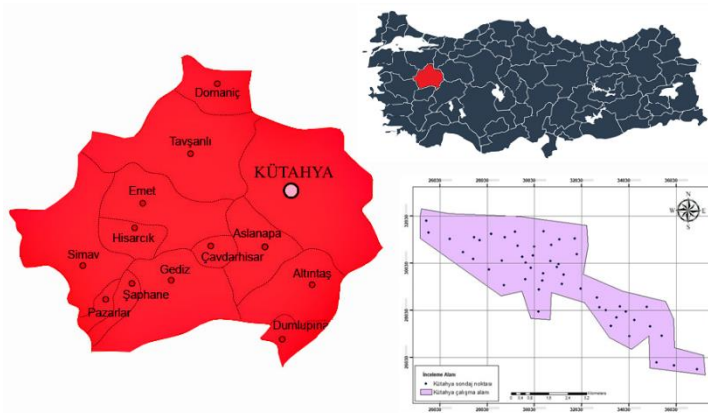
Günümüzde birçok araştırmacı farklı bölgeler için, sismik tehlike analizi üzerinde çalışarak en büyük yer ivmesi ve spektral ivme haritaları, Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) tabanlı programlar vasıtasıyla sıvılaşma riski yüksek bölgelerin haritalarını üretmişlerdir. Ayrıca SPT verileri ile sismik sıvılaşma analizi arasındaki ilişki araştırılmıştır [4-5].

Bu çalışmada, arazide yaygın olarak veri elde etmek için kullanılan SPT verileri ve laboratuvar deney sonuçları dikkate alınarak Youd ve diğ. [6] yöntemine göre, Kütahya şehir merkezinde belirli bir bölgede zeminlerin sıvılaşma potansiyeline yönelik analizler yapılmıştır. Bu analizler sonucunda, bölgede oluşabilecek deprem büyüklüğü $M=6.5$, en büyük yerçekim ivmesinin $0.3g$ olduğu kabul edilerek, farklı derinliklerde (0-3, 3-6, 6-9, 9-12 m) sıvılaşma potansiyeli haritaları CBS tabanlı bir bilgisayar yazılımı kullanılarak oluşturulmuştur.

II. İNCELEME ALANININ COĞRAFİ KONUMU VE JEOLJİSİ

İnceleme alanı, Kütahya İli Merkez ilçesindeki yaklaşık 27 km^2 'lik sahayı temsil etmektedir. Ege Bölgesi'nin kuzeydoğusunda yer alan Kütahya ili, kuzeybatı ve kuzeyde Bursa, Kuzeyde Bilecik, kuzeydoğu ve doğuda Eskişehir, doğu ve güneydoğuda Afyon, güneyde Uşak, güneybatı ve batıda Manisa, batıda ise Balıkesir ile çevrilir.

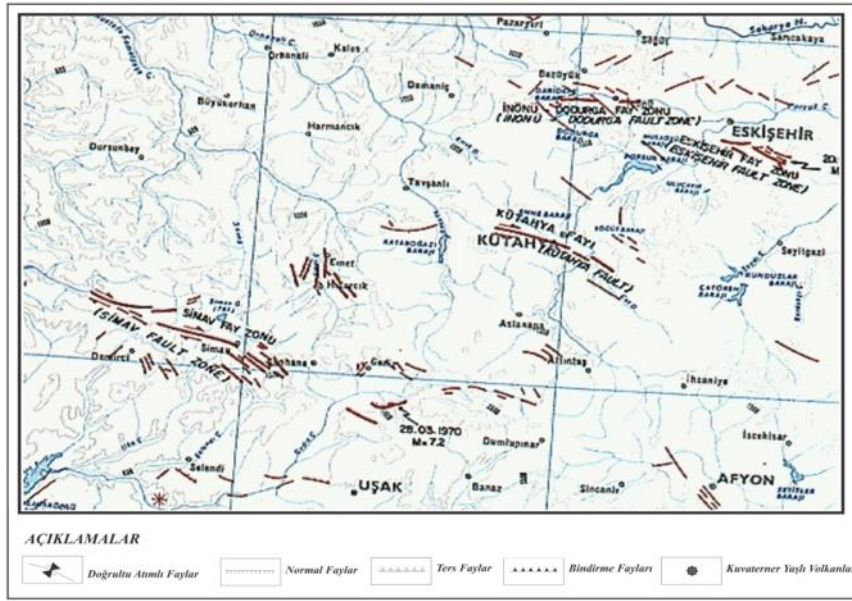
Denizden yüksekliği 970 m olan Kütahya ili Ege bölgesinin kuzey doğusunda yer almaktadır. Kütahya ili Merkez ilçesinin yerleşimi kuzeybatı-güneydoğu doğrultusunda olup Kütahya ovasına paraleldir. Neojen ve yaşlı alüvyon olan Kuvaterner çökelleri üzerinde bulunan inceleme sahası, güneyde çamurtaşı, silttaşı, kumtaşı ve çakıltaşından oluşan Kıyır Formasyonu ve kuzeyde ise çamurtaşı, kiltası, kumtaşı ve çakıltaşından oluşan Çöğürler Formasyonu tarafından çevrelenmektedir. İnceleme sahasının yer bulduru haritası Şekil 1'de gösterilmektedir.



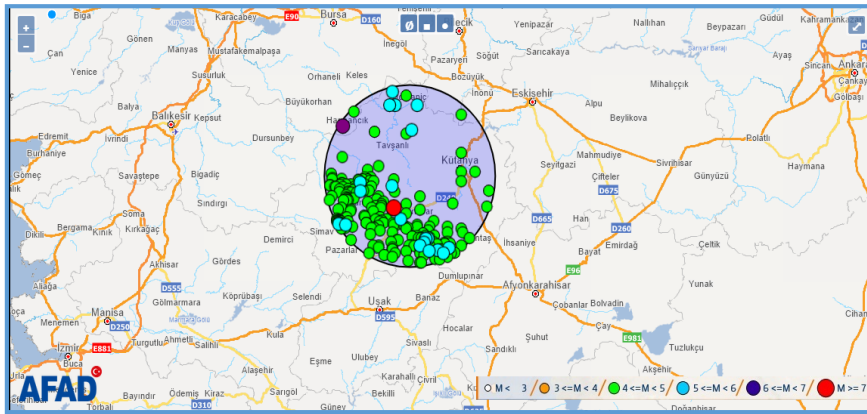
Şekil 1. Yer bulduru haritası

III. İNCELEME ALANININ DEPREMSELLİĞİ

Ege bölgesinde yer alan Kütahya ili ve inceleme alanı Şekil 2.'de sunulan Kütahya ve Simav fay zonlarının etkisi altındadır. Kütahya merkez ilçesi ve çevresinde yakın geçmişteki deprem etkinlikleri, dünyada deprem istasyonlarının yaygınlaştığı 1900 yılı sınır kabul edilmek suretiyle 1900 yılı sonrası depremler için incelenmiştir. AFAD veri tabanının incelenmesi neticesinde 1900-2020 yılları arasında büyüklüğü 4.0'den büyük olmak üzere, 325 deprem meydana geldiği görülmüştür. Bu depremlerden ikisi büyüklüğü 6 ve üzeri güçlü ve şiddetli, 25'i büyüklüğü 5 ve üzeri orta büyüklüklü olan deprem grubundadır. Söz konusu depremlerin yaklaşık alan dağılımı Şekil 3.'de ve bu tarih diliminde büyüklük olarak ilk 10 sırada yer alan depremler Tablo 1.'de sunulmuştur. İnceleme sahasına en yakın ve büyüklük olarak en önemli deprem, 28.03.1970 tarihinde meydana gelen 7.2 M büyüklüğünde gerçekleşen ve 1086 kişinin hayatının kaybetmesi ile sonuçlanan Gediz depremidir [7]. Söz konusu fayların etkisinde olan inceleme alanında en büyük yerçekim ivmesinin ortalama 0.3g olduğu AFAD veri tabanının incelenmesi neticesinde tespit edilmiş ve sivilaşma analizlerinde bu değer kullanılmıştır.



Şekil 2. İnceleme alanı ve yakın çevresindeki yer alan fayları gösterir harita [8]



Şekil 3. Kütahya merkez ilçesi ve çevresinde 1900-2020 yılları arasında $M \geq 4.0$ depremlerin dağılımı [9]

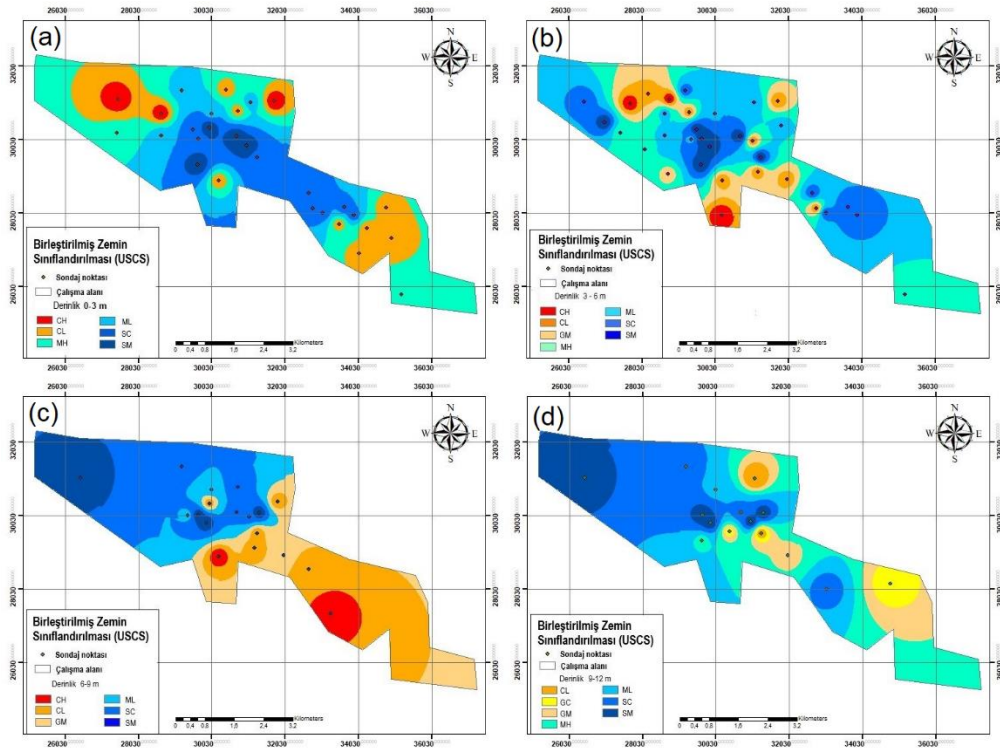
Tablo 1. Kütahya merkez ilçesi ve çevresinde ve 1900-2020 yılları arasında meydana gelen önemli depremler

| Numara | Tarih | Enlem | Boylam | Derinlik (km) | Büyüklik |
|--------|------------|---------|---------|---------------|----------|
| 1 | 28.03.1970 | 39.2100 | 29.5100 | 18.00 | 7.2 |
| 2 | 02.05.1928 | 39.6400 | 29.1400 | 10.00 | 6.1 |
| 3 | 19.05.2011 | 39.1328 | 29.0820 | 24.46 | 5.9 |
| 4 | 19.04.1970 | 38.9820 | 29.7670 | 14.80 | 5.6 |
| 5 | 14.03.1972 | 39.3250 | 29.4970 | 41.40 | 5.5 |
| 6 | 25.05.1971 | 39.0260 | 29.7300 | 11.80 | 5.5 |
| 7 | 19.04.1970 | 38.9860 | 29.8290 | 17.60 | 5.5 |
| 8 | 25.06.1944 | 38.9700 | 29.8700 | 40.00 | 5.5 |
| 9 | 24.04.1970 | 39.0100 | 29.7000 | 44.00 | 5.3 |
| 10 | 28.03.1970 | 39.5000 | 30.3000 | 33.00 | 5.3 |

IV. ARAZİ VERİLERİ VE YÖNTEM

A. Arazi Verileri

Çalışma alanında derinliği 3.0-20.0 m arasında değişen 61 adet sondaj kuyusu açılmış olup bu sondajların toplam uzunluğu 763.6 m'dir. Sondaj kuyularında farklı derinliklerde gerçekleştirilen 455 adet SPT deneyleriyle arazi incelenmiş aynı zamanda örselenmiş ve örselenmemiş numuneler alınarak laboratuvarında zeminin fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Sondaj kuyularının her birinde yeraltı su seviyesinin konumu tespit edilmiştir. İnceleme sahasındaki zemin türlerinin derinlikle değişimi Şekil 4'te gösterilmektedir.



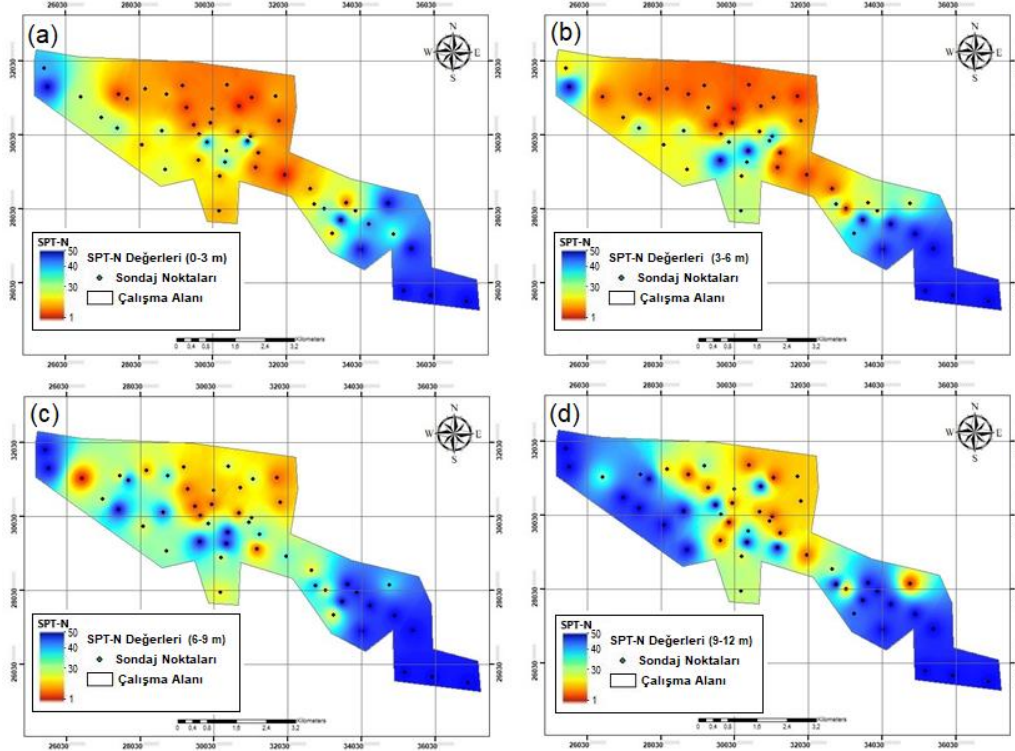
Şekil 4. (a) İnceleme sahasındaki zemin türlerinin 0-3 m derinlikteki dağılımı, (b) 3-6 m derinlikteki dağılımı, (c) 6-9 m derinlikteki dağılımı, (d) 9-12 m derinlikteki dağılımı

İnceleme sahasındaki zemin örnekleri Neojen örtü ve alüvyon zeminlerden oluşmaktadır. Elek analizi deney sonuçları çalışma alanındaki tüm zemin örneklerinin %43'ünün iri daneli %57'sinin ise ince daneli zemin olduğunu göstermektedir. Düşük plastisiteli Kil ve Silt zemin türleri daha yaygın olup, yüksek plastisiteli kil zeminler daha bölgesel olarak görülmektedir. İri daneli zeminlerde ise killi ve siltli kum zeminler hakim zemin tipi olup çakıl zeminler iri daneli zemin grubunun sadece %16'sını oluşturmaktadır.

Zeminlerin plastisite özellikleri incelendiğinde, likit limit (LL) değerinin 21-93, plastisite indeksi (PI) değerinin 2-54 aralığında değiştiği zeminlerin büyük bir çoğunluğunun düşük plastisiteli olduğu görülmektedir.

B. SPT-N Değerleri

Standart Penetrasyon Deneyi (SPT) geoteknik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan arazi deneyidir. Çalışma alanında, yüzeyden itibaren 12 m derinliğe kadar SPT-N değerlerinin dağılımını ve derinlik artışı ile birlikte değişimini görebilmek amacıyla 0-3 m, 3-6 m, 6-9 m, 9-12 m derinlikleri için haritalar oluşturulmuştur. Haritalar oluşturulurken SPT-N değerleri tahmini haritaları 10 m kareli boyutlu olarak üretilmiş, 1 ile 50 arası değerler tespit edilmiştir. İnceleme sahasındaki SPT-N değerlerinin, derinlikle değişimi haritaları Şekil 5'te gösterilmektedir.



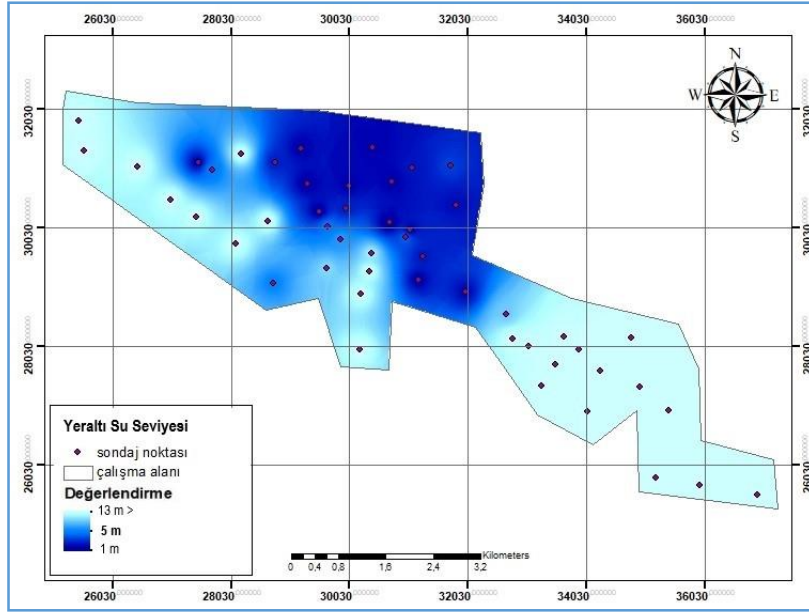
Şekil 5. (a) İnceleme sahasındaki SPT-N değerlerinin 0-3 m aralığında derinlikle değişimi, (b) 3-6 m aralığında derinlikle değişimi, (c) 6-9 m aralığında derinlikle değişimi, (d) 9-12 m aralığında derinlikle değişimi

Farklı zemin türlerinin bulunduğu çalışma alanında, en düşük SPT darbe sayıları inceleme sahasının kuzeyi ile kuzey batı doğrultusu arasındaki bölgede görülmektedir. Bu bölgede 0-3 m derinlikte yapılan sondajlarda elde edilen SPT darbe sayıları 0-10 arasında olmakla birlikte, bölgenin büyük bir kısmında 5'den küçüktür. Bölgedeki zemin türleri, çok yumuşak ve orta katı kıvamda olan düşük plastisiteli kil (CL) ve düşük plastisiteli silt (ML) ve çok gevşek ve gevşek siltli kum (SM) ve killi kumdan (SC) oluşmaktadır. Bölgenin genel jeolojisi Neojen ve Kuvaterner yaşlı birimler olup, arazide dikkate değer miktarda alüvyon malzeme stokunun varlığı sıvılaşma potansiyelini beraberinde getirmektedir.

3-6 m derinlikte yapılan sondajlarda elde edilen SPT darbe sayıları genel olarak aynı bölge için 6-15 arasında değişmekte iken, 6 m'den daha derinde bu değer giderek artmaktadır.

C. Yeraltı Su Seviyesi

Çalışma alanı genelinde 61 sondaj noktasından elde edilen verilere göre yeraltı suyuna 1 ve 10 m arasında 25 sondaj noktasında rastlanmıştır. Çalışma alanının %34'ünde 1-5 m, %16'sında 6-12 m, %50'sinde 13 m'den daha büyük derinlikte yeraltı su seviyesinin olduğu değerlendirilmektedir. Bu kapsamda hazırlanan araştırma alanında yeraltı su seviyesinin derinlikle değişimini gösteren harita Şekil 6'da sunulmaktadır.



Şekil 6. Yeraltı su seviyesi

İnceleme sahasının kuzeyi ile kuzey batı doğrultusu arasındaki bölgede genel olarak SPT-N değerlerinin düşük olması bu bölgedeki yer altı su seviyesinin yüzeye yakın bir bölgede olduğunu bir göstergesidir. Bölgede yeraltı su seviyesi 1.0-3.0 m arasında değişen seviyelerde bulunmaktadır. Hakim zeminin silt, siltli kum, killi kum gibi zeminlerden oluşması, suya doygun olması ve aynı zamanda bu bölgede zeminlerin gevşek olması sıvılaşmanın gerçekleşebilmesi için uygun ortamı sağlamaktadır.

İnceleme sahasının kuzey batı doğrultusunun dışındaki yakın bölgelerde yeraltı suyu seviyesi kademeli olarak derinleşerek 5.0-10.0 m aralığında görülmektedir. Çok sıkı, katı-sert zeminlerden oluşan daha uzak bölgelerde ise 12.0 m derinliğe kadar yeraltı su seviyesinin varlığı gözlenmemiştir.

D. Yöntem

Sıvılaşma fenomeni, dinamik yüklemeye maruz kalan kohezyonsuz zeminlerde kayma mukavemetinin kısmen veya tamamen, hızlı bir şekilde kaybına ve dolayısıyla üst yapılarda telafisi mümkün olmayan hasarlara neden olmaktadır.

Zeminlerin sıvılaşma potansiyelini belirlemek için saha ve laboratuvar deneylerini temel alan birçok analiz yöntemi bulunmaktadır. Laboratuvar deneylerinin tatbik güçlükleri, zaman alıcı ve maliyetli olması nedeniyle, saha deneylerini sıvılaşma potansiyeli araştırmalarında daha etkin kılmaktadır. Bu kapsamda SPT deney sonuçları kullanılarak amprik hesaplama yöntemleri ile sıvılaşma potansiyeli tespitleri yapılmaktadır. Amprik analizlerin çoğu, deprem yükünü döngüsel gerilim oranı cinsinden tanımlayan döngüsel gerilim yaklaşımını kullanır. Bu çalışmada, inceleme sahasında farklı derinliklerde zeminlerin sıvılaşma potansiyelleri Youd ve diğ., 2001 tarafından önerilen zeminin sıvılaşmaya karşı döngüsel direnç oranının (CRR), depremin oluşturduğu döngüsel gerilim oranıyla (CSR) kıyaslanarak belirlenmeye çalışılmıştır. Depremin oluşturduğu döngüsel gerilim oranı (CSR) Denklem (1) ile hesaplanmaktadır.

$$CSR = (\tau_{av} / \sigma'_{vo}) = 0.65 * (a_{maks} / g) * (\sigma_{vo} / \sigma'_{vo}) * r_d \quad (1)$$

CSR: depremin oluşturduğu döngüsel gerilim oranı, a_{maks} : en büyük yer ivmesi ($cm\ sec^{-2}$), g : yerçekim ivmesi ($cm\ sec^{-2}$), σ_{vo} : düşey toplam gerilme (kPa), σ'_{vo} : düşey efektif gerilme (kPa), r_d : gerilim azaltma faktörü'dür.

Gerilim azaltma faktörü (r_d) derinlikle değişen bir faktördür Denklem (2) ve Denklem (3) ile hesaplanır [10].

$$z \leq 9.15\ m\ için\ r_d = 1.0 - 0.00765z \quad (2)$$

$$9.15 < z \leq 23\ m\ için\ r_d = 1.174 - 0.00267z \quad (3)$$

Zeminin sıvılaşmaya karşı döngüsel direnç oranı olarak ifade edilen CRR, düzeltilmiş SPT darbe sayısı $N_{1(60)}$ ile granüler zeminlerde ince dane oranının %5 ya da daha az, %15 ve %35 olması durumları için döngüsel gerilim oranı arasındaki korelasyonla belirlenir.

SPT deneyinin yapıldığı derinlikler için düzeltilmiş darbe sayıları $N_{1(60)}$ Denklem (4) kullanılarak belirlenmiştir [6].

$$(N_{1(60)}) = N \cdot C_N \cdot C_E \cdot C_B \cdot C_R \cdot C_S \quad (4)$$

Bu eşitlikte; N : düzeltilmemiş SPT darbe sayısı, C_N : jeolojik yük düzeltmesi, C_E : enerji düzeltmesi, C_B : sondaj çapı düzeltmesi, C_R : tij uzunluğu düzeltmesi ve C_S : numune alıcı kılıf (tüp) düzeltmesidir. Jeolojik yük düzeltmesi (C_N) Denklem (5) ile, Donut tipi şahmerdanın enerji oranı (E_r) %45 için enerji düzeltmesi (C_E) Denklem (6) ile belirlenmiştir.

$$C_N = 2.2 / (1.2 + (\sigma'_{vo} / Pa)) \quad (5)$$

Bu eşitlikte, P_a : atmosferik basınç (100 kPa), σ'_{vo} : Efektif örtü gerilimi (kPa)'dir.

$$C_E = E_r / 60 \quad (6)$$

Zemindeki ince dane oranının artması sıvılaşmaya karşı döngüsel direnç oranını (CRR) arttırdığından, düzeltilmiş darbe sayıları $N_{1(60)}$ değerinin zeminin ince dane oranına göre Denklem (7) ile tekrar düzeltilmesi önerilmektedir [6].

$$(N_{1(60)cs}) = \alpha + \beta \cdot (N_{1(60)}) \quad (7)$$

Bu eşitlikte ince dane yüzdesine (İDO) bağlı olarak α ve β Denklem (8), Denklem (9) ve Denklem (10)'a göre belirlenir.

$$\dot{I}DO \leq \%5 \quad \alpha = 0, \beta = 1.0 \quad (8)$$

$$\%5 < \dot{I}DO < \%35 \quad \alpha = \exp(1.76 - (190 / \dot{I}DO^2)), \beta = (0.99 + (\dot{I}DO^{1.5} / 1000)) \quad (9)$$

$$\dot{I}DO \geq \%35 \quad \alpha = 5.0, \beta = 1.2 \quad (10)$$

$N_{1(60)}$ değerinin 30'dan küçük olması durumu için, sıvılaşmaya karşı döngüsel direnç oranı (CRR) Denklem (11) ile hesaplanırken, 30'dan büyük olması durumunda zeminde sıvılaşma olmayacağı kabul edilir [6].

$$CRR = \frac{1}{34 - (N_{1(60)})} + \frac{(N_{1(60)})}{135} + \frac{50}{[10 \cdot (N_{1(60)}) + 45]^2} - \frac{1}{200} \quad (11)$$

Deprem sırasında oluşan kayma gerilmelerinin, sıvılaşma direncini aştığı derinlikte $FS \leq 1$ olup sıvılaşma gerçekleşir. Aksi durumda sıvılaşma riski yoktur [1].

$$FS = \frac{CRR}{CSR} \quad (12)$$

İnceleme alanında beklenen moment magnitudü cinsinden (M_w) deprem büyüklüğüne göre güvenlik katsayısı (FS) Denklem (13) ve Denklem (14)'den hesaplanmaktadır [6].

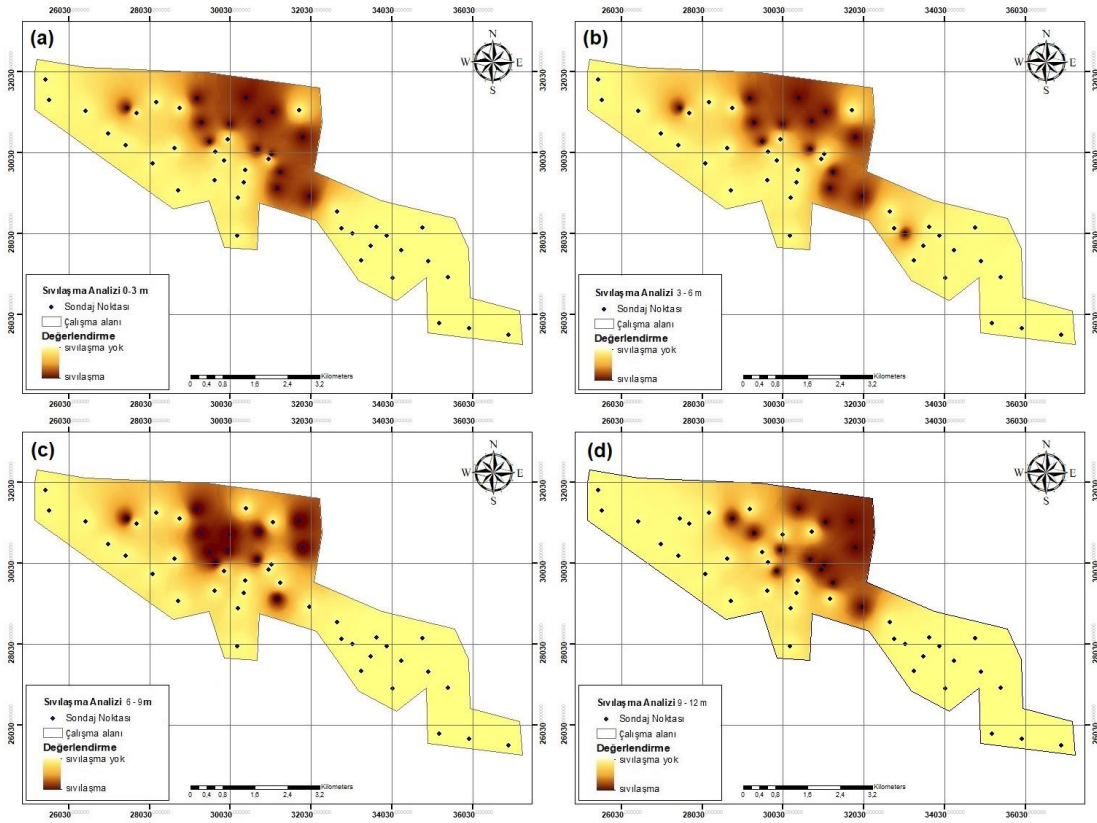
$$MSF = \frac{10^{2.24}}{M_w^{2.56}} \quad (13)$$

$$FS = \frac{CRR}{CSR} \cdot MSF \quad (14)$$

V. SIVILAŞMA ANALİZİ

Yeraltı su seviyesi yüzeye yakın, suya doymun, gevşek silt, siltli kum, kum, kumlu silt ve killi kum gibi zeminlerde sıvılaşma potansiyeli bulunmaktadır. Bununla birlikte kötü derecelenmiş veya üniform, efektif çap (D_{10}) değerinin 0.005 – 0.15 mm arasında olduğu zeminlerde, SPT-N değerlerinin yüzeye yakın kısımlarda 10'dan ve 20 m derinliğe kadar 20'den küçük olması durumunda, ince dane oranı %15'ten daha az, Likit Limit değeri %35'ten daha küçük düşük plastisiteli ve suya doymunluk derecesi yüksek olan zeminlerde sıvılaşma potansiyeli oldukça yüksektir. Bu faktörlerin yanında 20 m derinliğe kadar bir bölgede jeolojik efektif gerilmenin düşük olması sıvılaşma riskini arttırmaktadır.

Sıvılaşma duyarlılığının belirlenmesinde çalışma alanında 61 sondaj noktasından elde edilen SPT darbe sayıları kullanılmıştır. Çalışma alanında, yüzeyden itibaren 12 m derinliğe kadar sıvılaşma olasılığının dağılımını ve derinlikle değişimini görebilmek amacıyla 0-3 m, 3-6m, 6-9, 9-12 m derinlikleri için sıvılaşma analizleri yapılmış ve haritalar oluşturulmuştur. Bu analizlerde $N_{1(60)}$ değerlerinin 30'dan büyük olması veya yeraltı su seviyesinin üstündeki bölgeler sıvılaşmaz olarak sınıflandırılmıştır. Mesafenin tersinir (MT) yöntemi ile SPT değerleri tahmini haritaları 10 m kareli boyutlu olarak üretilmiş, hesaplamalara göre sıvılaşma riski bulunan bölgeler tespit edilmiştir. İnceleme alanında farklı derinlikler için sıvılaşma potansiyelini gösterir haritalar Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 7. (a) İnceleme alanında sıvılaşma potansiyelinin 0-3 m derinlikte değişimi, (b) 3-6 m derinlikte değişimi, (c) 6-9 m derinlikte değişimi, (d) 9-12 m derinlikte değişimi

Elde edilen sonuçlara göre 0-3 ve 3-6 m derinlikte çalışma alanı genelinde %28'lik bir bölümün, 6-9 m derinlikte %24'lük bir bölümün, 9-12 m derinlikte ise %38'lik bir bölümün sıvılaşma riskinin bulunduğu tespit edilmiştir. Tüm inceleme derinliklerinde sıvılaşma potansiyelinin bulunduğu bölge yaklaşık olarak aynı olmakla birlikte bu bölge inceleme alanının kuzeybatı ucundan güneydoğu doğrultusunda birleşiren hattın kuzeyinde kalan kesimdir. Bu bölgede hakim zemin tipi derinlik boyunca benzer olup, siltli veya killi kum ve düşük veya orta plastisiteli silt zeminden oluşan gevşek alüvyonlardır. Yeraltı su seviyesi genellikle yüzeye yakın olup 1-5 m derinlikte yer almaktadır. SPT N değerleri 0-6 m aralığında 3-15 arasında değişirken çoğunlukla 10 değerinin altındadır. 6-9 ve 9-12 m derinlik aralığında sırasıyla 15-25 ve 7-40 arasında değerler almaktadır. Sıvılaşma

bölgesinin güneyinde kalan alüvyon zeminin çok sıkı, katı sert zeminlerden oluştuğu veya yeraltı su seviyesinin çok derinde olmasından dolayı sıvılaşma potansiyelinin bulunmadığı belirlenmiştir.

VI. SONUÇLAR

Türkiye'nin batısında Ege bölgesinde bulunan Kütahya ilindeki araştırma alanı, insan yoğunluğu olarak en fazla nüfusu barındıran ve yapı stoğu oldukça yüksek olan şehir merkezinde yer almaktadır. Kütahya ve Simav fay zonlarının etkisi altında olan inceleme alanı olası moment magnitudü 6.5 değerinde ve 0.3 g yatay yer ivmesinde deprem senaryosu durumu için zemin türü, birim hacim ağırlık, ince dane yüzdesi, zeminin plastisite özellikleri, SPT-N değerleri ve yeraltı suyunun derinlikle değişimi gibi faktörler göz önünde tutularak sıvılaşma riski bakımından incelenmiştir. Sıvılaşma potansiyelinin belirlenmesi için T. L. Youd ve I. M. Idriss [6] metodunu kullanmıştır. Bu yöntem H.B. Seed ve I. M. Idriss [1] metoduna dayanır ve sıvılaşma potansiyelinin belirlenmesinde, zeminin sıvılaşmaya karşı güvenlik katsayısının tespit edilmesine dayanmaktadır [6]. Değerlendirmelerde söz konusu metod kullanılarak sıvılaşma riskine sahip alanlar tespit edilmiş ve 0-3 m, 3-6 m, 6-9 m, 9-12 m derinlikler için Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) yazılımları kullanılarak haritalar oluşturulmuştur. Üretilen haritalardan yapılan inceleme sonucunda, yaklaşık olarak inceleme alanında kuzeybatı ucundan güneydoğu doğrultusunda birleştiren hattın, kuzeyinde kalan kesimin SPT-N değerlerinin düşük ve aynı zamanda bu bölgede yeraltı su seviyesinin yüzeye yakın olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizlere göre, sismik olarak aktif faylara yakın olan çalışma alanının Kuzeydoğusunda bulunan alüvyonlu bölgelerin Kütahya ovasına açıldığı kesimlerin sıvılaşma potansiyeli taşıdığı tespit edilmiştir. Bunun yanında sıvılaşma potansiyeline sahip olmayan alüvyon kesimlerin çok sıkı, katı-sert zeminlerden oluştuğu ve yapılan sondajlarda yeraltı suyunun çok derinde olduğu belirlenmiştir. Sıvılaşma analizleri kapsamında; Kütahya ilinde yapılan bu çalışmanın mevcut yerleşim alanlarının depremselliğinin değerlendirilmesinde, kentsel dönüşüm ve her türlü planlama faaliyetlerinde faydalı olacağı değerlendirilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, 2003 yılında hazırlanmış Afet İşleri Genel Müdürlüğü tarafından onaylanmış plana esas jeolojik-jeoteknik etüd raporu ve verilerinin kullanılmasına izin veren Kütahya Belediye Başkanı Prof.Dr. Alim Işık'a, İmar ve Şehircilik Müdürü Bahadır Halil Bahşi'ye, Mühendis Ahmet Haşımoğlu'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Seed, H. B., & Idriss, I. M. (1971). Simplified procedure for evaluating soil liquefaction potential. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 97 (9), 1249-1273.
- [2] Seed, H. B., & Idriss, I. M. (1982). Ground motion and soil liquefaction during earthquakes. Earthquake Engineering Research Institute Monograph Series, Oakland, CA, USA, 134.
- [3] Seed, H. B., Tokimatsu, K., Harder, L. F., & Chung, R. M. (1985). The influence of SPT procedures in soil liquefaction resistance evaluations. *J. Geotech. Eng.-ASCE*, 111 (12), 1425-1445.
- [4] Cetin, K. O., Seed, R. B., Der Kiureghian, A., Tokimatsu, K., Harder, L. F., Kayen, R. E., et al. (2004). SPT-Based probabilistic and deterministic assessment of seismic soil liquefaction potential. *J.Geotech. Geoenviron. Eng.-ASCE*, 130 (12), 1314-1340.
- [5] Tosun, H., Seyrek, E., Orhan, A., Savaş, H., & Türköz, M. (2011). Soil liquefaction potential in Eskisehir, NW Turkey. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 11 (4), 1071-1082.
- [6] Youd, T. L., Idriss, I. M., Andrus, R. D., Arango, I., Castro, G., Christian, J. T., et al. (2001). Liquefaction resistance of soils, Summary report from the 1996 NCEER and 1998, NCEER/NSF workshop on evaluation of liquefaction resistance of soils, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, -ASCE. 127 (10), 817-833.
- [7] Ayhan, E. (1988). Türkiye'de 1881-1988 yılları arasında oluşmuş şiddetli depremler. *Deprem Araştırma Bülteni*, 61.
- [8] Afet İşleri Genel Müdürlüğü tarafından onaylanmış, Kütahya Belediyesinin plana esas jeolojik-jeoteknik etüd raporu. 2003.
- [9] Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı Deprem Dairesi Başkanlığı. (2020). *Deprem Kataloğu*, <https://deprem.afad.gov.tr/depremkatalogu>.
- [10] Liao, S., & Whitman, R. V. (1986). Overburden correction factors for SPT in sand. *J. Geotech. Eng.-ASCE*, 112 (3), 373-377.

Araştırma Makalesi - Research Article

Synthesis and Characterization of Bio-Derived Monoliths

Biyolojik Kaynaklı Monolitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Burcu Kekevi^{1*}

Geliş / Received: 06/07/2021

Revize / Revised: 09/12/2021

Kabul / Accepted: 10/12/2021

ABSTRACT

Colloidal templating is a versatile and practical method to prepare macroporous polymer monoliths with a well-defined two-stage porosity and tuneable morphology. Due to their advantageous morphology colloidal templated monoliths can find application in many areas. In this study, a renewable monomer was used for the development of sustainable macroporous polymer monoliths. Copolymerization of a renewable monomer mixture in a colloidal system was achieved by using a flexible diacrylate crosslinker. For this purpose, *d*-limonene was copolymerized with ethylene glycol dimetacrylate (EGDMA) in equivalent ratios to investigate the effect of monomer structure on the final material properties. In the end, thermal and morphological properties of the resulting sustainable macroporous polymer monoliths were investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. Additionally, the specific surface area of the obtained monolithic materials was measured through N₂ adsorption/desorption analyses by applying Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation to the N₂ isotherms of the samples. It was determined that the presence of *d*-limonene led to an extraordinary one-hollowed ring morphology due to the porogen effect of this renewable monomer.

Keywords- *Colloidal Templating, Terpene, D-Limonene, One-Hollowed Ring Morphology*

ÖZ

Kolloidal şablonlama, iyi tanımlanmış iki aşamalı gözenekliliğe ve değişen morfolojiye sahip makro gözenekli polimer monolitleri hazırlamak için kullanılan çok yönlü ve pratik bir yöntemdir. Bu yöntemle sentezlenen monolitler, avantajlı morfolojileri nedeniyle birçok alanda uygulama bulabilirler. Bu çalışmada, sürdürülebilir makro gözenekli polimer monolitlerin geliştirilmesi için yenilenebilir bir monomer kullanılmıştır. Bu amaçla, yenilenebilir monomer karışımının kopolimerizasyonu kolloidal sistemde esnek bir diakrilat çapraz bağlayıcı kullanılarak sağlandı. Monomer yapısının nihai malzeme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için *d*-limonen eşdeğer oranlarda etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ile kopolimerize edildi. Son olarak, elde edilen sürdürülebilir makro gözenekli polimer monolitlerin termal ve morfolojik özellikleri sırasıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile araştırıldı. Ek olarak, elde edilen monolitik malzemelerin spesifik yüzey alanı, numunelerin N₂ izotermine Brunauer–Emmet–Teller (BET) denklemi uygulanarak N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile ölçülmüştür. Bu yenilenebilir monomerin porojen etkisinden dolayı *d*-limonen varlığının olağanüstü tek delikli halka morfolojisine yol açtığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler- *Kolloidal Şablonlama, Terpen, D-Limonen, Tek Delikli Halka Morfoloji*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: bkekevi@yalo.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2364-1957>)

Material and Material Processing Technologies Department, Yalova Vocational School, 77200, Yalova, Türkiye

I. INTRODUCTION

Depletion of fossil sources, uncontrollable population growth, greenhouse effect and destructions in the ecosystem leads to growing attention on the environmental awareness and led scientific studies to direct towards renewable resources [1]. As renewable organic compounds, carbohydrates, and proteins are frequently preferred in so many different applications. However, terpenes and terpenoids, which are composed of a vast range of molecules, generally find application in fragrances, cosmetics, food, and pharmacy, due to the pleasant smell of these compounds [2].

Terpenes are inexpensive, abundant, and easily synthesized renewable structures that they do not compete with natural sources and isoprene like chain structure of these molecules has made them ideal for different applications. Depending on the number of isoprene units, terpenes are classified as monoterpenes (C₁₀), sesquiterpenes (C₁₅), diterpenes (C₂₀), sesterterpenes (C₂₅), triterpenes (C₃₀), and rubber (C₅)_n. Among all terpenes, monoterpenes, especially, myrcene, ocimene, and alloocimene are unsaturated compounds showing similar structure to classical petrochemicals [3]. A monocyclic terpene, limonene is an optically active renewable compound which is a by-product of citrus industry [4] Limonene, which is an effective and non-toxic terpene, is generally preferred as a solvent instead of the solvents, such as toluene, acetone, and chlorinated solvents [5,6]. However, the main advantage of this molecule is the presence of two double bonds; an internal and an external vinyl groups which made this compound suitable as a monomer to synthesize bio-derived polymers. The polymerization reaction of *d*-limonene succeeded in the presence of a Lewis acid as a catalyst and yielded with thermoplastics resins with relatively low molecular weight [7].

The kinetics and mechanisms on the homo-polymerization of *d*-limonene was performed by Singh and Kamal [8] in the presence of benzoyl peroxide as a catalyst. Poly (*d*-limonene) was synthesized by photo-induced free radical polymerization at low temperature and soft, gum-like polymer, which could be used as an additive in coatings and adhesives, obtained [9]. Mathers et al. [10] investigated the effect of *d*-limonene as a solvent and a chain transfer agent in ring opening metathesis polymerizations of alkene monomers. The resulting polymer had alkene at one terminal of polymer chain whereas a monoterpene at the other end. Thiol-ene polymerization of *d*-limonene is attracting much more attention in order to synthesize multi-functional polymers for post-functionalization [11]. Among the studies performed on the polymerization of *d*-limonene, emulsion polymerization of *d*-limonene is so limited. Nanoemulsion of *d*-limonene in water was performed by ultrasonic emulsification for investigating the efficiency of resulting structure in drug-delivery [12]. In another study, process optimization and the stability of *d*-limonene-in-water nanoemulsions which were synthesized by ultrasonic emulsification method, were determined by response surface methodology [13].

Emulsion templating can be defined as a method in which the internal phase ratio of the emulsion is over 74 vol%. By varying the experimental parameters such as surfactant ratio, stirring rate, monomer and cross-linker ratio, etc., internal phase volumes of the high internal phase emulsions (HIPE) can be reached up to 99%. By polymerization of the external monomer phase and removal of the internal phase by extraction process, highly cross-linked, open porous, and low density monoliths which termed as polyHIPE, can be synthesized for specific applications such as catalysis, energy storage and tissue engineering [14-16]. The first time in the literature, Mert and Kekevi [17] achieved to synthesize porous terpene based monoliths by free radical polymerization of β-myrcene with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) by using emulsion templating process and showed that in the presence of β-myrcene, monoliths has gained elasticity.

In this study, a monocyclic terpene, *d*-limonene copolymerized with EGDMA via free radical copolymerization by emulsion templating method, for the first time in literature. The aim of the study is determining the effect of the cyclic structure of terpene on the polymerization of this monomer. The resulting poly (*d*-Lim-co-EGDMA) monoliths can find application in chromatography columns due to the high Mercury adsorption capacity of *d*-limonene [18].

II. MATERIAL AND METHODS

D-Limonene (98%, AlfaSol, Spain), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA; 98%, Sigma-Aldrich), Pluronic® L121 (poly(ethyleneglycol)-block-poly(propyleneglycol)-block-Poly(ethyleneglycol), $M_n \sim 4400$, non-ionic surfactant, Aldrich), sorbitane monooleate (Span®80, non-ionic surfactant, Sigma-Aldrich), potassium persulfate (KPS; ≥ 99%, ACS reagent), and calcium chloride hexahydrate (CaCl₂·6H₂O; 98%, Sigma-Aldrich) were used as received. In all experiments, ultrapure double distilled deionized water was used.

Chemical structure of PLE was confirmed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. For this purpose, spectrums of the *d*-limonene, EGDMA and PLE were all recorded on a Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier transform infrared spectrometer in 400–4000 cm^{-1} .

Thermal properties of PLE was investigated by DSC and TGA analysis. To determine glass transition temperatures of the samples, DSC analysis was conducted by using a Mettler Toledo TGA/DSC 3+ STAR system under N_2 flow. For each sample, heating-cooling-heating cycles were performed between -30 and 200°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA analysis of PLE and PME was carried out by a Mettler Toledo TGA/DSC 3+ STAR system thermogravimeter between 30 and 650°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. All analysis were carried out under the nitrogen purge to inhibit sample oxidation [19].

Morphology of the PLE polyHIPEs was determined by SEM analysis with a Zeiss Supra 40 VP model scanning electron microscope. To take the SEM images of the samples, the samples were cutted into small pieces which were firstly coated with gold [16]. BET surface area (δ_{BET}) of the resulting monoliths was determined by using Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity Analyzer (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Prior to analysis, degassing of each sample, which was performed with a Micromeritics FlowPrep060 Sample Degas Unit (Micromeritics Instrument Corporation, USA), continued at 25°C for 48 h. In order to calculate the BET surface areas, three measurements were taken for each monolith sample by using three different specimens and the resulting BET surface area value was calculated by taking the arithmetic average of three measurements [20].

A. Synthesis of *d*-Limonene Based Monoliths

The synthesis of PLE polyHIPEs was performed by using a classical HIPE preparation method with a nominal porosity of 80% and monomer: comonomer ratio of 50:50. Monomer phase comprised of *d*-limonene, EGDMA and surfactants were weighed in a three-necked round bottom reactor equipped with a mechanical stirrer. For increasing the stability of the emulsions, mixture of the surfactants, hydrophobic emulsifier Span 80 and hydrophilic emulsifier Pluronic L121 was used depending on the amounts of hydrophilic and hydrophobic moieties in the monomer phase. The internal phase, comprising of degassed water, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the initiator, KPS added to the monomer phase dropwise at a certain rate of 50 rpm and the mixing process was continued for 15 min. after the addition of the internal phase. Synthesized HIPEs were transferred into glass jars and the HIPEs were kept in an air-circulated oven at 60°C for 24 h. Subsequent to polymerization, the resulting monoliths were extracted with ethanol in a Soxhlet apparatus for 24 h to achieve typical polyHIPE morphology. The samples were air-dried at 40°C until the weight kept constant [17].

III. RESULTS AND DISCUSSION

Terpenes are widely occurring organic compounds in nature. Due to the presence of unsaturations in the chemical structure of terpenes and terpenoids, they show high reactivity towards the chemical reactions but also towards polymerization reactions. Additionally, by integrating terpenes in a polymer network, elasticity of the resulting material increases due to the isoprene like structure of these compounds. The studies performed on different types of terpenes has shown that due to high reactivity and regioselectivity of terpenes, polymerization of this compounds generally results with polymers with different chemical structures due to the tendency of terpene molecules to react with its monomers, itself [21]. Among previous studies, emulsion polymerization is widely preferred as a polymerization method in free radical polymerization of linear terpenes [22-25]. On the other hand, the polymerization of cyclic terpenes widely succeeded by cationic polymerization [9,10,26,27]. In this study, different than other studies, emulsion templating was preferred in the copolymerization of an acrylate with *d*-limonene, a monocyclic terpene to synthesize porous polymers.

A. Structural Characterization of *d*-Limonene Based PolyHIPE

In the copolymerization of *d*-limonene with EGDMA by emulsion templating method, the main aim is performing cross-linking structure between the $-\text{ene}$ structures of *d*-limonene and $-\text{ene}$ structures of EGDMA. The indicative peak, which is verifying the reaction between *d*-limonene and EGDMA, is appeared at 1645 cm^{-1} due to the stretching of the double bonds ($\text{C}=\text{C}$) found in the endocyclic and exocyclic positions of the limonene structure. As it can be seen from Figure 1, the peak at 1641 cm^{-1} disappeared in the FTIR spectrum of PLE as a result of the reaction of *d*-limonene with EGDMA, successfully. The disappearance of this peak indicates that $-\text{ene}$ structures of *d*-limonene wholly consumed during copolymerization reaction [8]. Additionally, the peaks at 1715 cm^{-1} and 1146 cm^{-1} corresponds to $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{O}$ stretching vibrations of acrylate unit of EGDMA,

respectively. In the FTIR spectrum of PLE, these peaks appeared at same region with low intensity due to the formation of poly (*d*-lim-co-EGDMA) chains at the end of copolymerization.

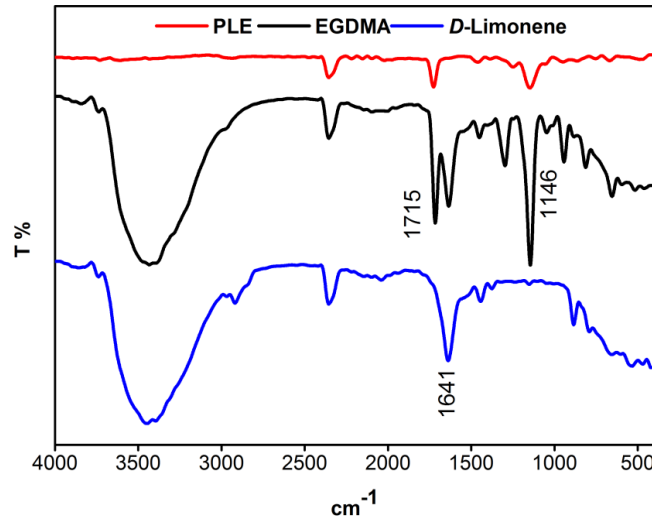


Figure 1. FTIR spectrum of PLE in comparison with the monomers, *D*-Limonene and EGDMA

B. Surface properties of *d*-Limonene Based PolyHIPE

Surface properties of PLE monoliths were investigated in terms of SEM and BET analysis. SEM images of PLE monoliths which were given in Figure 2, has shown an arbitrary morphology with one-holed ring pore network [28]. Furthermore, the morphology of PLE has shown similarity with morphology of macro porous resin [29]. This morphology is generally formed in the presence of a porogen. In the presence of a highly compatible porogen with the network, polymers with high conversion rate can be obtained. However, in the presence of *d*-limonene, a separate porogen phase is formed, usually with monomer and cross-linker. This leads to the formation of two polymer networks with different cross-linking rate, contrarily. By using *d*-limonene as a monomer in the synthesis of polyHIPE, some of the *d*-limonene was polymerized and a highly cross-linked polymer was obtained [30]. However, some of *d*-limonene acted as a porogen and has been formed another porogen phase, which was resulted in homopolymerization of *d*-limonene.

The effect of *d*-limonene on the change of BET specific surface area (δ_{BET}) value of PLE was also determined. The BET specific surface area of the PLE monolith was determined as 20.47 m² g⁻¹ as given in Table 1. This result indicated that by incorporating *d*-limonene into polyHIPE network, the specific BET area value of the obtained monoliths slightly increased due to the increment in cross-linking ratio of monoliths when compared with monoliths synthesized by using 100% EGDMA [17].

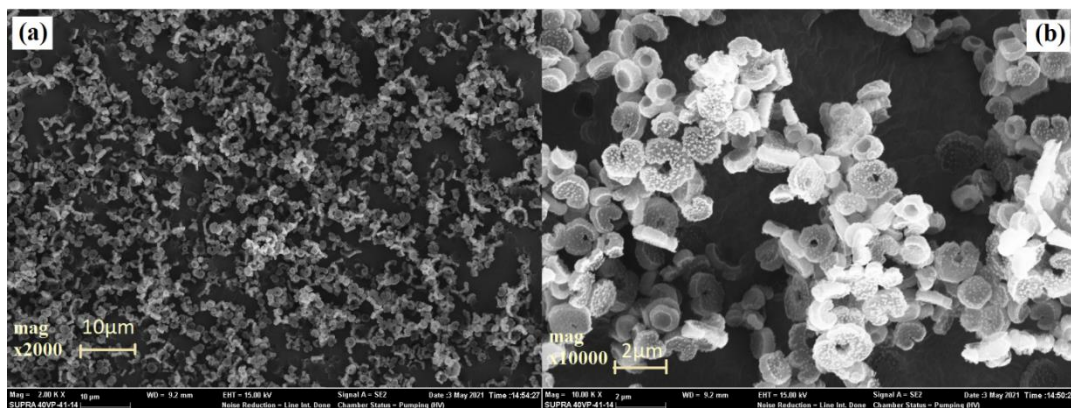


Figure 2. SEM micrograph of PLE monolith a) at x2000 magnification rate b) at x10000 magnification rate

Table 1. Thermal and Surface Properties of PLE monolith

| | Glass Transition Temperature (T _g , °C) | Thermal Degradation Temperature (°C) | Specific BET Surface Area (δ _{BET} : m ² .g ⁻¹) |
|-----|----------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| PLE | 105.7; 153.6 | 310.75; 429.18 | 20.47 |

C. Thermal Properties of *d*-Limonene Based PolyHIPE

Thermal properties of PLE monoliths were investigated in terms of DSC and TGA analysis. Glass transition temperature, thermal degradation temperature and specific BET surface area values of the monolith were given in Table 1, where DSC and TGA thermogram was given in Figure 3. As seen from the DSC curve, three thermal transitions were detected for PLE monolith. The first transition referred to the removal of water entrapped in the monolithic polymer network. The melting peak observed at 105.7°C corresponded to the polymer chains which were formed by the reaction of *d*-limonene monomers in itself [8]. The third transition detected at 156.13°C was an indication of the cross-linking of *d*-limonene with EGDMA.

TGA thermogram of PLE in Figure 3 was shown similarity with the DSC results of PLE. In the thermogram, two-step degradation was observed. The first degradation step at 310.75°C corresponded to the thermal degradation of poly (*d*-limonene) whereas the second degradation, which was observed at 429.18°C, referred to the thermal degradation of poly (*d*-lim-co-EGDMA) [9,31].

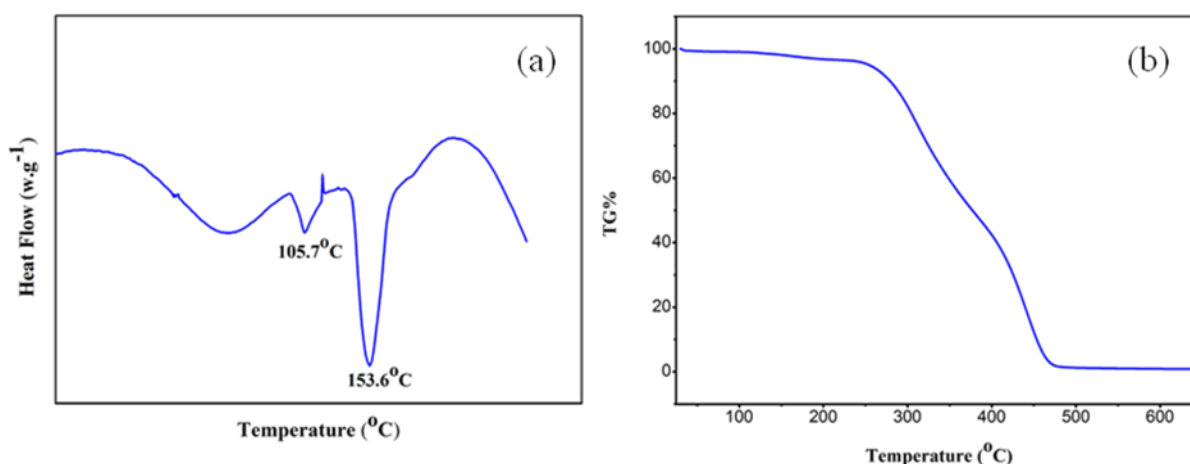


Figure 3. (a) DSC thermogram of PLE monolith (b) TGA thermogram of PLE monolith

IV. CONCLUSION

As a conclusion, *d*-limonene was copolymerized with ethylene glycol dimethacrylate, an acrylate monomer with a spacer group of ethylene glycol by free radical polymerization via emulsion templating method, successfully. In the presence of *d*-limonene, the morphology of polyHIPE was extraordinary but thermal properties of PLE monoliths were not changed dramatically. As a future perspective, effect of experimental parameters on the morphology of PLE monoliths will be investigated and the application of this bio-derived polymer network as an adsorbent will be evaluated.

REFERENCES

- [1] Llevot, A., Dannecker, P. K., Czapiewski, M., Over, L. C., Söyler, Z., & Meier, M. A. R. (2016). Renewability is not enough: recent advances in the sustainable synthesis of biomass-derived monomers and polymers. *Chemical European Journal*, 22, 11510 – 11521.

- [2] Yang, X., Li, S., Xia, J., Song, J., Huang, K., & Li, M. (2015). Renewable myrcene-based-UV-curable monomer and its copolymers with acrylated epoxidized soybean oil: design, preparation, and characterization. *Bioresources*, 10, 2130–2142.
- [3] Behr, A., & Johnen, L. (2009). Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 2, 1072– 1095.
- [4] Sibaja, B., Sargent, J., & Auad, M. L. (2014). Renewable thermoset copolymers from tung oil and natural terpenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 41155.
- [5] Ciriminna, R., Lomeli-Rodriguez, M., & Demma Carà, P. (2014). Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications*, 50, 15288–15296.
- [6] Aissou, M., Chemat-Djenni, Z., & Yara-Varón, E. (2017). Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. *Comptes Rendus Chimie*, 20, 346–358.
- [7] Matsuda, M., Satoh, K., & Kamigaito, M. (2013). 1:2-sequence-regulated radical copolymerization of naturally occurring terpenes with maleimide derivatives in fluorinated alcohol. *Journal of Polymer Chemistry*, 51, 1774 -1785.
- [8] Singh, A., & Kamal, M. (2012). Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1456 -1459.
- [9] Oliveira, E. R. M., & Vieira, R. P. (2020). Synthesis and Characterization of Poly (limonene) by Photoinduced Controlled Radical Polymerization. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2931–2938.
- [10] Mathers, R. T., McMahon, K. C., Damodaran, K., Retarides, C. J., & Kelley, D. J. (2006). Ring-Opening Metathesis Polymerizations in *D*-Limonene: Renewable Polymerization Solvent and Chain Transfer Agent for the Synthesis of Alkene Macromonomers. *Macromolecules*, 39, 8982-8986.
- [11] Claudino, M., Jonsson, M., & Johansson, M. (2013). Thiol–ene coupling kinetics of *D*-limonene: a versatile ‘non-click’ free-radical reaction involving a natural terpene. *RSC Advances*, 3, 11021.
- [12] Lu, W. C., Zhang, T. J., Huang, D. W., & Li, P. H. (2014). Nanoemulsion of *D*-limonene in water system prepared by ultrasonic emulsification. *Journal of Cosmetic Science*, 65(4), 245-252.
- [13] Li, P. H., & Chiang, B. H. (2012). Process optimization and stability of *d*-limonene-in-water nanoemulsions prepared by ultrasonic emulsification using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1), 192-197.
- [14] Silverstein, M. S. (2014). Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective. *Polymer*, 55, 304-320.
- [15] Zhang, T., Sanguramath, R. A., Israel, S., & Silverstein, M. S. (2019). Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond. *Macromolecules*, 52, 5445-5479.
- [16] Cameron, N. R. (2005). High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer*, 46, 1439-1449.
- [17] Mert, E. H., & Kekevi, B. (2020). Synthesis of polyHIPEs through high internal phase emulsions of β -myrcene. *Colloid and Polymer Science*, 298, 1423-1432.
- [18] Crockett, M. P., Evans, A. M., Worthington, M. J. H., Albuquerque, I. S., Slattery, A. D., Gibson, C. T., Campbell, J. A., Lewis, D. A., Bernardes, G. J. L., & Chalker, J. M. (2016). Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil. *Angewandte Chemie*, 128, 1746-1750.
- [19] Kekevi, B., & Mert, E. H. (2021). Synthesis of β -myrcene-based macroporous nanocomposite foams: Altering the morphological and mechanical properties by using organo-modified nanoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, e50074.
- [20] Barbetta, A., & Cameron, N. R. (2004). Morphology and surface area of emulsion-derived (polyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: span 80 as surfactant. *Macromolecules*, 37, 3188–3201.

- [21] Ojika, M., Satoh, K., & Kamigaito, M. (2017). BAB- random-C Monomer Sequence via Radical Terpolymerization of Limonene (A), Maleimide (B), and Methacrylate (C): Terpene Polymers with Randomly Distributed Periodic Sequences. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 1789–1793.
- [22] Johanson, A. J., Mckennon, F. L., & Goldblatt, L. A. (1948). Emulsion polymerization of Myrcene. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40, 500–502.
- [23] Trumbo, D. L. (1993). Free radical copolymerization behavior of myrcene I. Copolymers with styrene, methyl methacrylate or p-florostyrene. *Polymer Bulletin*, 31, 629–636.
- [24] Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2014). Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: Polymyrcene. *RSC Advances*, 4, 61343–61354.
- [25] Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2016). A Green approach towards sustainable polymer: synthesis and characterization of poly (myrcene-co-dibutyl itaconate). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 2129–2141.
- [26] Modena, M., Bates, R. B., & Marvel, C. S. (1965). Some Low Molecular Weight Polymers of *d*-Limonene and Related Terpenes Obtained by Ziegler-Type Catalysts. *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, 949-960.
- [27] Park, H. J., Ryu, C. Y., & Crivello, J. V. (2013). Photoinitiated cationic polymerization of limonene 1,2-oxide and α -pinene oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51, 109–117.
- [28] Ye, G., Sun, Y., Zhou, X., Zhu, K., Zhou, J., Coppens, M. O. (2017). Method for generating pore networks in porous particles of arbitrary shape, and its application to catalytic hydrogenation of benzene. *Chemical Engineering Journal*, 329, 56–65.
- [29] Sherrington, D. C. (1998). Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chemical Communications*, 2275–2286.
- [30] Shaipulizan, N. S., Jamil, S. N. A. M., Kamaruzaman, S., Subri, N. N. S., Adeyi, A. A., Abdullah, A. H., & Abdullah, L.C. (2020). Preparation of Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA)-Based Terpolymer as Potential Sorbents for Pharmaceuticals Adsorption. *Polymers*, 12, 423.
- [31] Dobrzynska-Mizera, M., Knitter, M., Mallardo, S., Del Barone, M.C., Santagata, G., & Di Lorenzo, M. L. (2021). Thermal and Thermo-Mechanical Properties of Poly (L-lactic Acid) Biocomposites Containing β -Cyclodextrin/ *D*-Limonene Inclusion Complex. *Materials*, 14, 2569.

Araştırma Makalesi– Research Article

Tetraconazole-induced Programmed Cell Death in *Schizosaccharomyces pombe*

Schizosaccharomyces pombe'de Tetrakonazol Kaynaklı Programlı Hücre Ölümü

Hızlan Hıncal Ağuş^{1*}, Ahsen Çetin², İrem Naz Yalçın³

Geliş / Received: 08/07/2021

Revize / Revised: 10/09/2021

Kabul / Accepted: 14/09/2021

ABSTRACT

Tetraconazole, a systemic triazole fungicide, shows potential toxic effects in agriculture and human health. Therefore, its cytotoxic effects and accompanying mechanisms should be unraveled. *S. pombe* (ED666) was used in this study, as a unicellular biology and toxicology model. Cells were grown on standard media and all treatments were done at 30 °C and shaking at 180 rpm 1-10 mg/L tetraconazole induced a dose-dependent cell death. Apoptosis was monitored by DAPI ve AO/EB staining. Excessive ROS production and mitochondrial impairment were shown by DCFDA/NBT assays and Rhodamine 123 staining, which were supported by increased expressions of superoxide dismutases and glutathione peroxidase. Involvement of one of the potential apoptotic genes, *Cnx1*, in apoptosis was shown by increased transcription whereas two other potential genes, *Pca1* and *Aif1*, were not affected by tetraconazole treatment. In conclusion, tetraconazole-induced cytotoxicity and underlying mechanisms which were mediated via ROS damage and mitochondrial dysregulation (*Cnx1*-driven) were clarified in *S. pombe*.

Keywords- *Schizosaccharomyces Pombe*, Tetraconazole, Apoptosis, *Cnx1*, Oxidative Damage

ÖZ

Sistemik triazol bir fungusit olan tetrakonazol tarımda ve insan sağlığında potansiyel toksik etkiler göstermektedir. Bu yüzden, sitotoksik etkileri ve eşlik eden mekanizmaları açığa çıkarılmalıdır. Bu çalışmada, tek hücreli biyoloji ve toksikoloji modeli olarak *S. pombe* (ED666) kullanılmıştır. Hücreler standart medyumda büyütülmüş, muameleler 30 °C'de ve 180 rpm hızda çalkalamalı olarak yapılmıştır. 1-10 mg/L tetrakonazol doz-bağımlı hücre ölümüne sebep olmuştur. Apoptoz DAPI ve AO/EB boyamasıyla görüntülenmiştir. Aşırı ROS üretimi ve mitokondriyel bozulma DCFDA/NBT deneyleri ve Rhodamin 123 boyamasıyla gösterilmiş, bu sonuçlar da süperoksitdismutazlar ve glutatyonperoksidaz ifadelerindeki artışlarla desteklenmiştir. Potansiyel apoptotik genlerden biri olan *Cnx1*'in apoptozla ilişkisi transkripsiyonundaki artışla gösterilirken, diğer iki potansiyel gen, *Pca1* ve *Aif1* tetrakonazolden etkilenmemiştir. Sonuç olarak, tetrakonazol kaynaklı apoptoz ile, ROS hasarı ve mitokondriyel düzensizliğin (*Cnx1*-yoluyla) aracılık etmiş olduğu mekanizmalar *S. pombe*'de açıklığa kavuşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler- *Schizosaccharomyces Pombe*, Tetrakonazol, Apoptoz, *Cnx1*, Oksidatif Hasar

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: hizlanhincal.agus@yeniyuzuyil.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0252-9501>)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, İstanbul Yeni Yüzyıl, Üniversitesi, İstanbul

²İletişim: ahsen.cetin@yeniyuzuyil.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5341-3456>)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, İstanbul Yeni Yüzyıl, Üniversitesi, İstanbul

³İletişim: iremyalcin11298@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-4483-1610>)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, İstanbul Yeni Yüzyıl, Üniversitesi, İstanbul

I. INTRODUCTION

Azoles are antifungal agents showing variation in activity, toxicity, and interaction potential [1]. While some azoles can potentially inhibit oxidative drug-metabolizing enzyme systems [2–4], others were shown to interact with transporter proteins [5]. Among azole antifungal agents, tetraconazole is a systemic triazole fungicide, which is formed by a chiral carbon atom and two enantiomers and is widely used as an eradicator and protectant against fungal infections [6, 7]. Although little is known on the potentially toxic effects of tetraconazole in human health, researchers have identified its inhibitory effects related to its high affinity for fungal demethylases, particularly for fungal P450 enzymes [8–10] having roles in ergosterol biosynthesis in cell membranes [11].

The median lethal dose (LD₅₀) for tetraconazole was calculated as 1,030 mg/kg in rats [12], whereas 7-pentoxoresorufin O-depenthylase values were dramatically elevated [13]. Hepatocyte necrosis and inflammation along with benign and malignant liver cell tumors, bodyweight loss, a decrease of plasma glucose, and increased levels of blood nitrogen and alkaline phosphatase were found in rats received 640-2500 ppm tetraconazole [14]. In addition, moderate-to-severe inhibition of cell viability and proliferation in Chinese hamster ovary cell line (CHO) was reported when the cells were treated with tetraconazole for 72 h (the calculated %C1/2-50% decrease in cell density- was 39.2 µM) and/or with other azoles such as tebuconazole (%C1/2: 98.1 µM) and propiconazole (%C1/2: 44.0 µM) [15]. Besides, tetraconazole was considered highly toxic to fish and other aquatic organisms in which 96 h the lethal concentration 50 (LC₅₀) values were calculated between 2.5-4.3 mg/L in fish. Given the significance of azoles in the pharma industry, chemical industry, and medicine, possible cytotoxic, genotoxic, inhibitor, carcinogenic, and/or anti-cancer potentials are to be investigated. The study for anti-cancer potentials mainly focused on azole and triazole derivatives, such as 1, 2, 4-triazoles [16], ribavirin [17], and DAN94 [18]. On the other hand, there are a lot of research focused on azoles-fungi interactions. *Candida* species, which are well-known pathogenic fungi class, showed a range of minimum inhibitory concentration (MIC: 0.03-128 µg/mL) when a variety of azoles (fluconazole, itraconazole, voriconazole, amphotericin B, tetraconazole and tebuconazole) were administered [19]. As genetic tools and its manipulation is limited in pathogenic fungi, *Saccharomyces cerevisiae*, which was known to have ScErg5 gene (the target of azoles), was used to monitor cellular metabolism of antifungal drugs, particularly azoles and derivatives [20]. 19-104 µM MICs were reported when general antifungal azoles, fluconazole and miconazole, were administered to *S. cerevisiae* [21]. However, a complete understanding of azoles, in particular, tetraconazole toxicity, and regulation of cell death in the fission yeast (*Schizosaccharomyces pombe*), which has many advantages and is more similar to higher eukaryotes in some issues, are currently unknown and waiting to be explained.

Analogous cell cycle control [22], mitochondrial biogenesis [23], and programmed cell death subroutines [24–26], in addition, a small genome that can be easily manipulated [27] present *Schizosaccharomyces pombe* as a well-established model cell for molecular toxicology, cell biology and biochemistry studies [28,29]. Besides, the Warburg effect, which refers to the reprogrammed energy metabolism in cancer cells, resembling the energy metabolism of highly proliferative yeast cells, constitutes a valuable opportunity in cancer research [30–32]. Consequently, the underlying mechanisms for cancer therapeutic candidates can be understood by using fission yeast as a eukaryotic unicellular cell death model [33–35].

There are several programmed cell death subroutines were found in the fission yeast: Apoptosis, necroptosis, and autophagy. Numerous research focused on fission yeast apoptosis and necrosis. However, cellular physiology of yeast apoptosis is not fully understood and waiting to be unraveled [36]. Whereas oxidative stress [25], mitochondrial impairment and lipotoxicity are well-known stimulations for the positive regulation of apoptosis in yeast, we do not know much about the dark side of the genetic regulation[37]. Indeed, many genes (caspases and endonucleases) having potential roles in apoptosis of Baker's yeast (*S. cerevisiae*) were investigated [38], however, the orthologous genes (at least several of them) in the fission yeast (*S. pombe*) are waiting to be enlightened.

This study aims to evaluate the cytotoxicity of tetraconazole and its mechanism and to show the potential of *S. pombe* for cell biology, toxicology, and cancer research. Mortality, proliferation, and apoptosis along with candidate genes for apoptosis were assessed. Besides, oxidative stress, DNA damage, and mitochondrial damage were evaluated as accounting mechanisms. This study contributes to literature for tetraconazole toxicity and evaluation of its medicinal potential.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Reagents

Media components, methylene blue, arsenic(III) oxide, hydrogen peroxide, DCFDA, Rhodamine 123, NBT, and DAPI were purchased from Sigma (Istanbul, Turkey). Tetraconazole (dichlorophenyl)-tetrafluoroethoxypropyl]-1,2,4-triazole) was a kind gift from E. Yoruk (Istanbul Yeni Yuzyil University) (Sigma, U.S.A.).

B. Yeast, Media, and Growth Conditions

S. pombe wild-type strain ED666 was a kind gift from B. Palabiyik (Istanbul University). Yeast was grown in YEL media containing yeast extract and glucose on a shaker at 150 rpm. at 30 °C in all experiments. 1×10^6 cells/ml cultures were used for experiments.

C. Tetraconazole Exposure and Cytotoxicity

Yeast culture ($OD_{600} \approx 1$, in YEL media) from overnight incubation (16 h) were counted using Carl-Zeiss, Axio Observer 3 microscope followed by adjusting to 1×10^6 cells/ml in conical flasks. Tetraconazole (TCN) solution was prepared in ethanol. Cells were exposed to different concentrations of tetraconazole (0-10 mg/L in ethanol) and solvent control for 24 h. Arsenic(III) oxide was positive control of apoptosis [39]. Hemocytometer was used for the evaluation of relative cell proliferation. Cells were prepared in PBS and were stained with methylene blue. Cells were observed under a light microscope from 200-250 cells in each biological replicate ($n=5$).

D. Detection of Apoptosis by AO/EB and DAPI staining

1 µg/ml DAPI was used to monitor the cell nucleus as previously reported [40]. Carl-Zeiss, Axio Observer 3 fluorescent microscope (63x objectives) was used to observe cells at 358 nm and 461 nm. Besides, yeast was stained using AO/EB as previously described [38,39] and examined under Carl-Zeiss, Axio Observer 3 using 63x objectives at 500 nm and 530 nm for AO (acridine orange), and 510 nm and 595 nm for EB (ethidium bromide).

E. ROS detection by DCFDA staining and NBT assay

ROS levels were measured using DCFDA as declared previously [25,43] and examined under Carl-Zeiss, Axio Observer 3 fluorescent microscope (63x objectives) at 495 nm and 529 nm. NBT reduction experiment was done as described previously [43]. NBT was used at a concentration of 0.1 % and cells were incubated for 1 hour at 1×10^6 cells/ml concentration. Cells were washed and fixed using absolute methanol and diluted methanol (70%). 2 M KOH and DMSO were used to solubilize the dry pellet. The optical density of the final solution was calculated by microplate spectrophotometer (Thermo Scientific, Multiskan Go) at 620 nm.

F. Detection of MTP by Rhodamine 123 assay

Rhodamine 123 was used to stain mitochondria as indicated previously [44]. The reaction was performed in sodium citrate buffer containing glucose and rhodamine. Incubation was 15 min at room temperature. Cells were visualized by Carl-Zeiss, Axio Observer 3 fluorescent microscope (63x objectives) at 505 nm and 534 nm.

G. RNA Extraction and RT-PCR

Alteration in mRNA levels for *Sod1*, *Sod2*, *GPx1*, and pro-apoptotic genes was given in ESI. † Oligonucleotides were designed using Primer3Plus and given in Table S1 †.

H. Statistical analysis

Experimental data were shown as mean \pm standard error of the mean (SEM). One-way ANOVA and Tukey's tests (Graphpad, USA) were used to understand the statistical difference.

III. RESULTS

A. Tetraconazole-Induced Cytotoxicity is Dose-dependent

Tetraconazole was previously shown to induce cell death in fungi [45]. We hypothesized that tetraconazole-induced cell death in our model fungi *S. pombe* was related to the apoptotic activity of this triazole. To test this hypothesis, we first analyzed cell growth using a hemocytometer, which was significantly inhibited ($p < 0.01$) after tetraconazole exposure between 2-20 mg/L (Figure 1A), whereas mortality notably and gradually increased ($p < 0.01$), which was evaluated using methylene blue assay. Methylene blue permeates dead cell membranes and stains cytoplasm and nucleus, in contrast, live cells having intact cell membranes are capable of blocking permeation. The calculated the half-maximum inhibitory concentration (IC_{50}) value was 7.03 mg/L.

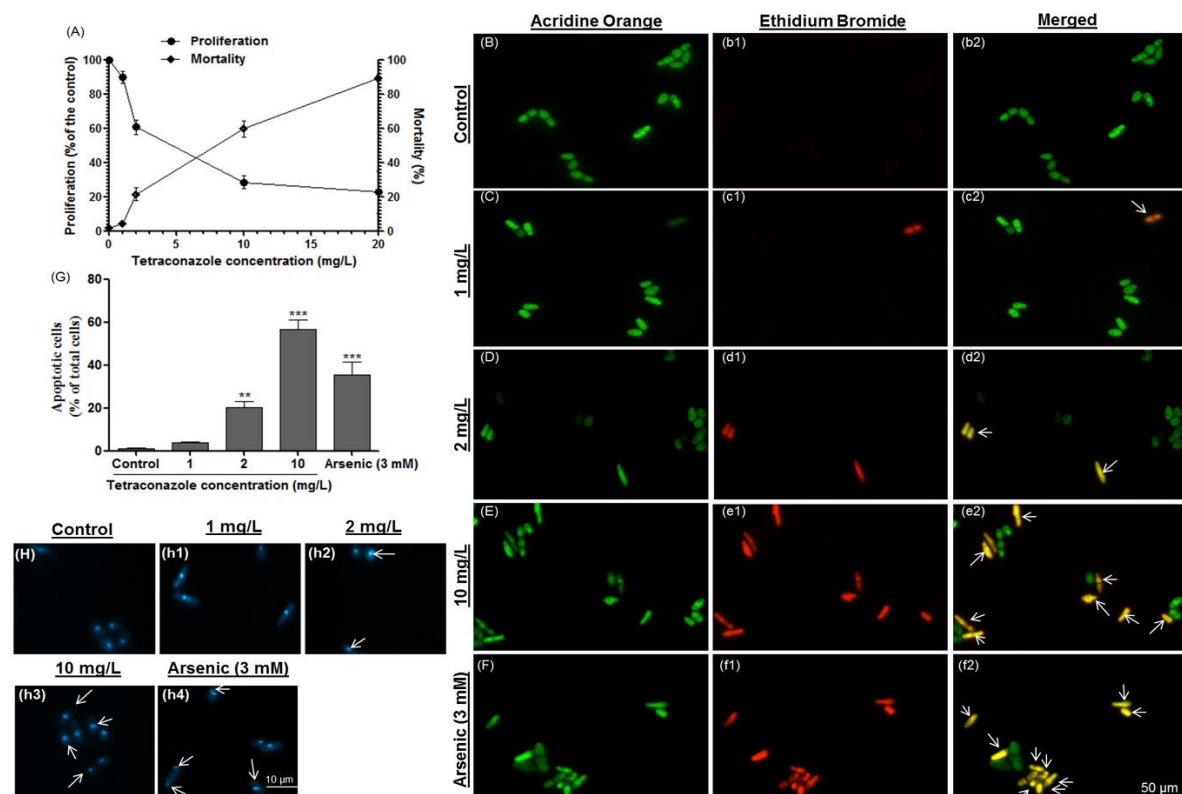


Figure 1. Cell proliferation, viability, apoptosis, and nuclear morphology after exposure to tetraconazole solutions for 24 h: A. Cell proliferation and mortality were assessed by hemocytometer and by methylene blue assay in comparison to ethanol (solvent) control (0 mg/L refers to solvent control). Solvent control includes 0.05% ethanol. B-F. Viable and dead cells were shown via fluorescent microscope after treatment with 1-10 mg/L tetraconazole and arsenic. Arsenic(III) was apoptosis-positive control. Arrows indicate apoptotic yeast. G. The graph shows the percentage of apoptosis in yeast treated with 0-10 mg/L tetraconazole and arsenic (n=5). Asterisks were used to show significantly different values (** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$). H. DAPI assay was performed after treatment with 1-10 mg/L tetraconazole and arsenic. Arrows: Anucleation or fragmentation.

B. Cell Death is Dependent on Apoptosis

We observed apoptotic cells (Figure 1B-F) by using AO/EB assay showing both dead and live cell membranes along with cell nuclei. Ethidium bromide stains only the dead cell nucleus, whereas acridine orange penetrates both live and dead cells and stains the nucleus. While regular green nucleus is showing live cell, fragmented orange-bright or red nucleus is indicating apoptotic cell. Cells were exposed to tetraconazole at 1, 2, and 10 mg/L doses for 24h. Apoptotic cells were marked by arrows in Figure 1B-F. Number of apoptotic cells was significantly different in 2 mg/L and 10 mg/L tetraconazole groups ($p < 0.01$ and $p < 0.001$) as illustrated in Figure 1G. Apoptosis dramatically increased at 2 and 10 mg/L doses (%20.21 and %56.79) compared to the control group

(%1.16). The percentages of apoptotic cells were comparable with mortality rates (%21.57 and %59.60) at 2 and 10 mg/L doses.

In addition, apoptosis was confirmed by DAPI staining. After the exposure period, cells were fixed with formaldehyde. When cells were stained with DAPI, we observed nuclear fragmentation, condensed, crescent- and dot-shaped cell nuclei, which were known as typical apoptotic markers [46, 47], at 2-10 mg/L doses and in arsenic control (apoptosis control) cells (Figure 1H, h1: 1 mg/L; h2: 2 mg/L; h3: 10 mg/L; h4: 3 mM arsenic trioxide).

C. Tetraconazole-Induced ROS Production Potentially Activated Apoptosis

DCFDA immediately reacts with ROS, mostly superoxide anions, and transforms to its oxidized fluorescent form (DCF) after permeation to the membrane and localization to the cytoplasm. As demonstrated in Figure 2, green fluorescence gradually increased in the experimental group at all concentrations of tetraconazole and in hydrogen peroxide control. In addition, using NBT reduction assay, levels of reactive oxygen species were measured and calculated as percentages of the control group. NBT reduction reflects ROS generation [48]. As shown in Figure 2F, NBT reduction significantly increased (2-5-fold) at all dose groups ($p < 0.05$ for 1 mg/L, $p < 0.01$ for 2 mg/L and 10 mg/L tetraconazole concentrations, which was consistent with increase in mortality (%21.57 and %59.60; see Figure 1A) and apoptosis (%20.21 and %56.79; see Figure 1G). As illustrated in Figure 2G-I, *Sod1* and *Gpx1* mRNA levels increased 1.5-2-fold at all concentrations of tetraconazole, whereas *Sod2* mRNA levels remained unchanged except at 2 mg/L tetraconazole concentration. Positive regulation of the antioxidant enzyme system generally indicates excessive reactive oxygen species production [49], which means that organism is to recover antioxidant enzymes exhausted by superoxide and other oxidizing molecules [50].

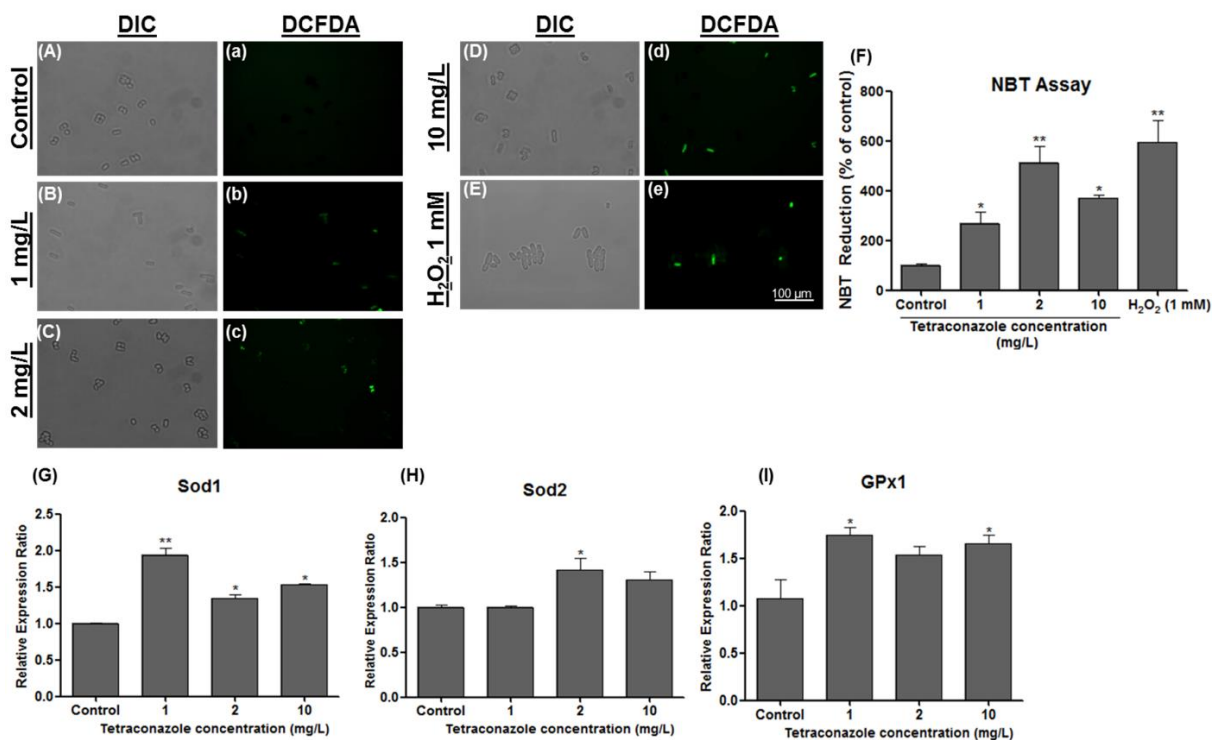


Figure 2. ROS levels and antioxidant gene expression: A-E. ROS generation in yeast treated with 1-10 mg/L tetraconazole and 1 mM hydrogen peroxide were visualized and calculated using a fluorescence microscope. F. ROS production in yeast treated with 0-10 mg/L tetraconazole and 1 mM hydrogen peroxide was also measured by NBT assay. ROS production was determined at 620 nm and given as a percentage of a control group. G-I. *Sod1* (G), *Sod2* (H), and *Gpx1* (I) expressions were analyzed using RT-PCR. Significance is marked by asterisks (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; n=3).

D. Loss of MTP Elucidate the Effect of Tetraconazole on Mitochondria

Disruption of mitochondria is an early apoptotic marker, which can be measured as transmembrane potential ($\Delta\Psi_m$) [51]. Loss of MTP was monitored using mitochondrial fluorescence stain Rhodamine 123. Active mitochondrion sequesters fluorescence stain via the activity of intact membrane pumps and emits green fluorescence, whereas apoptotic mitochondrion cannot pump the dye to the matrix, therefore the dye cannot fluoresce. The difference in fluorescence intensity of experimental and control groups was demonstrated in Figure 3. A dramatic decrease in fluorescence intensity was calculated at all dose groups. Intensities were dramatically lowered 2-3-fold at 1-10 mg/L tetraconazole concentrations ($p < 0.001$) as well as in arsenic control (see Figure 7F).

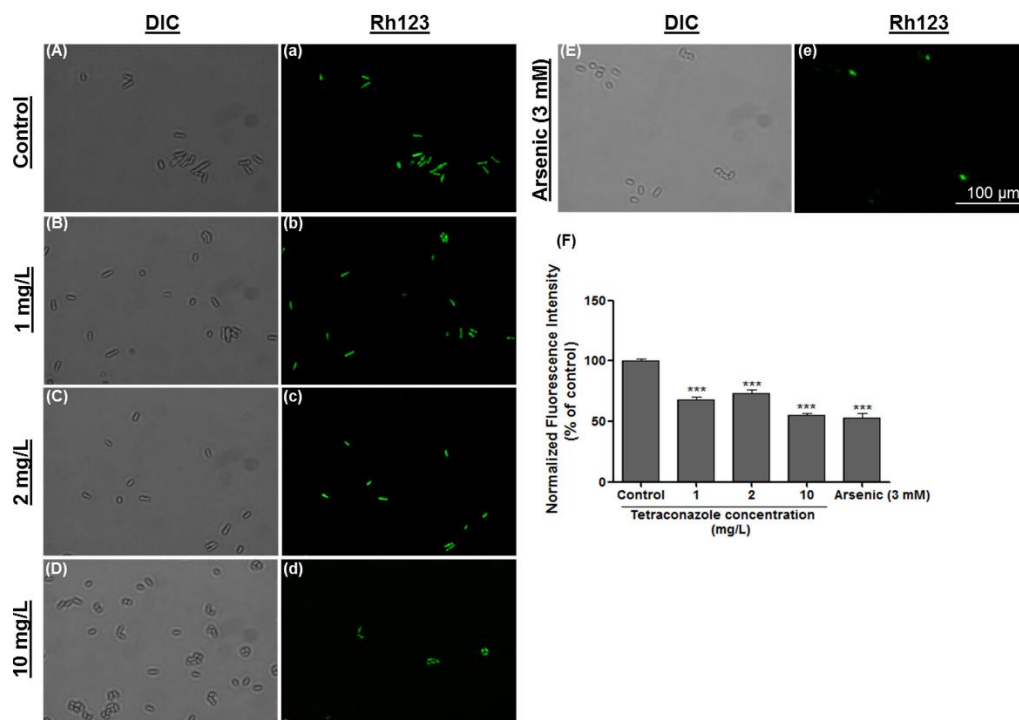


Figure 3. Mitochondrial transmembrane potential (MTP) was demonstrated by Rhodamine 123 staining: A-E. MTPs treated with 1-10 mg/L tetraconazole and arsenic were visualized and measured. **F.** Decrease of fluorescent intensity in the cells treated with tetraconazole (0-10 mg/L) was measured and expressed as a percentage of a control group. Significance was indicated by asterisks (***) $p < 0.001$; $n=3$).

E. Candidate apoptosis-related genes showed different expressions

Pcal, *Cnx1*, and *Aif1* were reported to regulate and progress the apoptotic process in *S. pombe* [53–55]. Although the function of *Pcal* is currently not clear, we showed 2-fold decrease ($p < 0.05$) in *Pcal* expression at 10 mg/L tetraconazole group ($p < 0.05$, Figure 4). Another pro-apoptotic gene, *Cnx1* (Calnexin-1), which was previously reported to regulate ER-stress-induced cell death [53], was found transcriptionally activated (1.5-2-fold, $p < 0.05$) in response to tetraconazole exposure in this study. However, *Aif1*, a FAD-dependent flavoenzyme homologous to mammalian *Aif1*, which is known to activate chromatin condensation and other apoptosis-related processes after its release from mitochondria [56], remained unchanged ($p > 0.05$) after tetraconazole exposure.

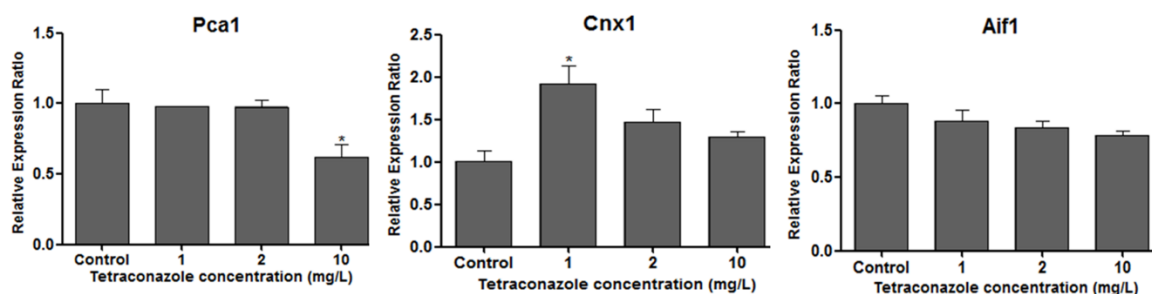


Figure 4. Gene expressions of pro-apoptotic genes in *S. pombe* treated with 0-10 mg/L tetraconazole: Pca1, Cnx1, and Aif1 mRNA levels were shown using RT-PCR. Significance is shown by asterisks (* $p < 0.05$; $n = 3$).

IV. DISCUSSION

In *S. pombe*, programmed cell death subroutines occur in several ways including apoptosis, autophagy, and necrosis, which are highly responsive to chemical and physical stressors, such as drugs, plant-originated chemicals, heat, and starvation [57]. In our research, fission yeast responded to tetraconazole, an azole derivative that is used as an antifungal agent, and cell proliferation and viability gradually decreased in a dose-dependent manner. Although limited data is known on tetraconazole toxicity, generally azoles are defined as N-demethylase inhibitors that can subsequently inhibit cell membrane biosynthesis [11]. However, cell death, induced by tetraconazole in this study, was found mainly dependent on apoptosis, which was demonstrated with mitochondrial impairment, ROS accumulation, DNA fragmentation, and condensed cell nuclei, while many other azoles were found to induce cell death via blocking glycolysis, calcium influx and membrane biosynthesis [58].

Mitochondrial impairment and oxidative stress following the elevation of ROS production are known to be deleterious, which are having the potential to start cell death signaling [59]. An increase in oxidative molecules, such as hydrogen peroxide, hydroxyl radical, and superoxide anion was detected by NBT and DCFDA assays in our study. Besides, our results demonstrated a dose-dependent increase in oxidation of cellular compartments which was supported by elevations in expressions of cytosolic (*Sod1*) and mitochondrial superoxide dismutases (*Sod2*), and also in glutathione peroxidase. Similarly, a recent study reported that tetraconazole-induced oxidative stress, which was shown by MDA levels, superoxide dismutase, and catalase activities, led to chromosomal aberrations accompanying cell death in *Allium cepa* [60]. However, we found a negative correlation between ROS levels (oxidative stress) and mitochondrial inner membrane potential indicating oxidative damage on a mitochondrial membrane (see Fig. 2 and Fig. 3F). Previous studies elucidated the disruptive effects of oxidative stress on mitochondrial membrane permeability and mitochondrial DNA damage [61–63].

There are several candidate genes, which are suggested to be responsible for apoptosis in *S. pombe*. The fission yeast genome encodes only one caspase, which is known as *Pca1*. It is believed that *Pca1* plays a dual role in cell death decisions [64]. Although in our previous study, we showed elevated *Pca1* mRNA levels after chemical stress [42], however, in this study, tetraconazole treatment did not cause alteration in *Pca1* levels except 10 mg/L, which can be accepted as an overdose for tetraconazole treatment. The precise roles of *Pca1* and its ortholog *Yca1* (in *S. cerevisiae*), which were suggested to be metacaspases, in regulated cell death, are still waiting to be enlightened [65]. Similarly, *Aif1* mRNA levels were not altered in any tetraconazole dose group in this study. In baker's and fission yeasts, involvement of *Aif1* in apoptosis activated by chemical stress and acidic pH was shown by a few articles [66–68]. But, in contrast, tetraconazole did not show a similar effect on *Aif1* transcription in this study. Finally, *Cnx1*, which was suggested to regulate ER stress-related proteotoxicity and apoptosis in *S. pombe* [53], was demonstrated to have a potential role in tetraconazole-induced cell death in our study. Transcriptional activation of *Cnx1* after tetraconazole treatment supports our hypothesis of its involvement in the fission yeast cell death signaling. However, some reports are suggesting that *Cnx1* is involved in both autophagy and apoptosis or manage crosstalk between them [69].

V. CONCLUSION

In conclusion, tetraconazole caused dose-dependent apoptotic cell death. Cytotoxicity was related to oxidative damage and disruption of mitochondria. This study, also, examined three *S. pombe* genes that were believed to positively regulate apoptosis, and, consequently, induce cell death. Moreover, this study warrants further study aiming at programmed (or regulated) cell death pathways, lipotoxicity, and autophagy, or, cellular aging using molecular genetics insights.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Istanbul Yeni Yuzyil University. We specially thanks to Aysegul Topal-Sarikaya, Bedia Palabiyik for providing *S. pombe* cells, Sinem Tunçer Gurbanov and Emre Yoruk for consumables and chemicals.

REFERENCES

- [1] Gavarkar, P. S., Adnaik, R. S., & Mohite, S. K. (2013). An Overview of Azole Antifungals. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 4, 4083–4089.
- [2] Templeton, I. E., Thummel, K. E., Kharasch, E. D., Kunze, K. L., Hoffer, C., Nelson, W. L., & Isoherranen, N. (2008). Contribution of Itraconazole Metabolites to Inhibition of CYP3A4 In Vivo. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 83, 77–85.
- [3] Vermeer, L. M. M., Isringhausen, C. D., Ogilvie, B. W., & Buckley, D. B. (2016). Evaluation of Ketoconazole & Its Alternative Clinical CYP3A4/5 Inhibitors as Inhibitors of Drug Transporters: The In Vitro Effects of Ketoconazole, Ritonavir, Clarithromycin, and Itraconazole on 13 Clinically-Relevant Drug Transporters. *Drug Metabolism and Disposition*, 44, 453–459.
- [4] Shirasaka, Y., Sager, J. E., Lutz, J. D., Davis, C., & Isoherranen, N. (2013). Inhibition of CYP2C19 and CYP3A4 by Omeprazole Metabolites and Their Contribution to Drug-Drug Interactions. *Drug Metabolism and Disposition*, 41, 1414–1424.
- [5] Mishra, A., Malakar, A., Biswal, H. T., Barman, M. K., & Krishnamoorthy, G. (2015). Interactions of a few azole derivatives with a transport protein: role of heteroatoms. *Journal of Molecular Recognition*, 28, 299–305.
- [6] Banerjee, K., Oulkar, D. P., Patil, S. H., Dasgupta, S., & Adsule, P. G. (2008). Degradation kinetics and safety evaluation of tetraconazole and difenoconazole residues in grape. *Pest Management Science*, 64, 283–289.
- [7] Tong, Z., Dong, X., Yang, S., Sun, M., Gao, T., Duan, J., & Cao, H. (2019). Enantioselective effects of the chiral fungicide tetraconazole in wheat: Fungicidal activity and degradation behavior. *Environmental Pollution*, 247, 1–8.
- [8] Carelli, A., Farina, G., Gozzo, F., Merlini, L., & Kelly, S. L. (1992). Interaction of tetraconazole and its enantiomers with cytochrome P450 from *Ustilago maydis*. *Pesticide Science*, 35, 167–170.
- [9] Emami, S., Tavangar, P., & Keighobadi, M. (2017). An overview of azoles targeting sterol 14 α -demethylase for antileishmanial therapy. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 135, 241–259.
- [10] Warrilow, A. G. S., Price, C. L., Parker, J. E., Rolley, N. J., Smyrniotis, C. J., Hughes, D. D., Thoss, V., Nes, W. D., Kelly, D. E., Holman, T. R., & Kelly, S. L. (2016). Azole Antifungal Sensitivity of Sterol 14 α -Demethylase (CYP51) and CYP5218 from *Malassezia globosa*. *Scientific Reports*, 6, 27690.
- [11] Lv, Q., Yan, L., & Jiang, Y. (2016). The synthesis, regulation, and functions of sterols in *Candida albicans*: Well-known but still lots to learn. *Virulence*, 7, 649–659.
- [12] Office of Pesticide Programs, U. (2006). Pesticide fact sheet for tetraconazole. U.S. EPA [online], <https://www.epa.gov/pesticides> (Accessed April 4, 2019).
- [13] Office of Pesticide Programs, U. (2007). Tetraconazole: Human-Health Risk Assessment for Proposed Uses on Soybean, Sugar Beet, Peanut, Pecan, and Turf. U.S. EPA [online], <https://www.epa.gov/pesticides> (Accessed April 4, 2019).
- [14] Authority, A. P. and V. M. (2005). Evaluation of the new active Tetraconazole in the product Domark 40ME Fungicide, [online] <http://fluoridealert.org/wp-content/pesticides/tetraconazole.2005.report.australia.pdf> (Accessed April 5, 2019).
- [15] Daniel, S. L., Hartman, G. L., Wagner, E. D., & Plewa, M. J. (2007). Mammalian Cell Cytotoxicity Analysis of Soybean Rust Fungicides. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78, 474–478.

- [16] El-Sherief, H. A. M., Youssif, B. G. M., Bukhari, S. N. A., Abdel-Aziz, M., & Abdel-Rahman, H. M. (2018). Novel 1,2,4-triazole derivatives as potential anticancer agents: Design, synthesis, molecular docking and mechanistic studies. *Bioorganic Chemistry*, 76, 314–325.
- [17] Ahmad, K., Khan, M. K. A., Baig, M. H., Imran, M., & Gupta, G. K. (2018). Role of Azoles in Cancer Prevention and Treatment: Present and Future Perspectives. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 18, 46–56.
- [18] Filho, R. I., Gonzaga, D. T. G., Demaria, T. M., Leandro, J. G. B., Costa, D. C. S., Ferreira, V. F., Sola-Penna, M., de C. da Silva, F., & Zancan, P. (2018). A Novel Triazole Derivative Drug Presenting In Vitro and In Vivo Anticancer Properties. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 18, 1483–1493.
- [19] Sidrim, J. J. C., de Maria, G. L. & Paiva, M. D. et al. (2021). Azole-Resilient Biofilms and Non-wild Type *C. Albicans* Among Candida Species Isolated from Agricultural Soils Cultivated with Azole Fungicides: an Environmental Issue?. *Microbial Ecology*. <https://doi.org/10.1007/s00248-021-01694-y>
- [20] Demuyser L & Van Dijck P. (2019) Can *Saccharomyces cerevisiae* keep up as a model system in fungal azole susceptibility research? *Drug Resistance Updates*. 42, 22-34.
- [21] Martins, D., Nguyen, D. & English, A.M. (2019) Ctt1 catalase activity potentiates anti fungal azoles in the emerging opportunistic pathogen *Saccharomyces cerevisiae*. *Scientific Reports*, 9, 9185.
- [22] Hagan, I. M., Grallert, A., & Simanis, V. (2016). Analysis of the *Schizosaccharomyces pombe* Cell Cycle. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2016, pdb.top082800.
- [23] Koyama, M., Nagakura, W., Tanaka, H., Kujirai, T., Chikashige, Y., Haraguchi, T., Hiraoka, Y., & Kurumizaka, H. (2017). In vitro reconstitution and biochemical analyses of the *Schizosaccharomyces pombe* nucleosome. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 482, 896–901.
- [24] Lin, S. J., & Austriaco, N. (2014). Aging and cell death in the other yeasts, *Schizosaccharomyces pombe* and *Candida albicans*. *FEMS Yeast Research*, 14, 119–135.
- [25] Agus, H. H., Sengoz, C. O., & Yilmaz, S. (2019). Oxidative stress-mediated apoptotic cell death induced by camphor in sod1-deficient *Schizosaccharomyces pombe*. *Toxicology Research*, 8, 216–226.
- [26] Madeo, F., Herker, E., Wissing, S., Jungwirth, H., Eisenberg, T., & Fröhlich, K.-U. (2004). Apoptosis in yeast. *Current Opinion in Microbiology*, 7, 655–660.
- [27] Sajiki, K., Hatanaka, M., Nakamura, T., Takeda, K., Shimanuki, M., Yoshida, T., Hanyu, Y., Hayashi, T., Nakaseko, Y., & Yanagida, M. (2009). Genetic control of cellular quiescence in *S. pombe*. *Journal of Cell Science*, 122, 1418–29.
- [28] Lock, A., Rutherford, K., Harris, M. A., & Wood, V. (2018). PomBase: The Scientific Resource for Fission Yeast. *Methods in Molecular Biology*, 1757, 49–68.
- [29] Liu, M., Huang, Y., Wen, H., & Qiu, G. (2015). Comparing Cell Toxicity of *Schizosaccharomyces pombe* Exposure to Airborne PM2.5 from Beijing and Inert Particle SiO2. *Huan Jing Ke Xue= Huanjing Kexue*, 36, 3943–51.
- [30] Olayanju, B., Hampsey, J. J., & Hampsey, M. (2015). Genetic analysis of the Warburg effect in yeast. *Advances in Biological Regulation*, 57, 185–192.
- [31] Carmona-Gutierrez, D., Reisenbichler, A., Heimbucher, P., Bauer, M. A., Braun, R. J., Ruckenstuhl, C., Büttner, S., Eisenberg, T., Rockenfeller, P., Fröhlich, K.-U., Kroemer, G., & Madeo, F. (2011). Ceramide triggers metacaspase-independent mitochondrial cell death in yeast. *Cell Cycle*, 10, 3973–3978.
- [32] Natter, K., & Kohlwein, S. D. (2013). Yeast and cancer cells - common principles in lipid metabolism. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1831, 314–326.
- [33] Villahermosa, D., Knapp, K., & Fleck, O. (2017). A mutated *dph3* gene causes sensitivity of *Schizosaccharomyces pombe* cells to cytotoxic agents. *Current Genetics*, 63, 1081–1091.
- [34] Castro, C., Flores, D.-L., Cervantes-Vásquez, D., Vargas-Viveros, E., Gutiérrez-López, E., & Muñoz-Muñoz, F. (2019). An agent-based model of the fission yeast cell cycle. *Current Genetics*, 65, 193–200.
- [35] Vishwanatha, A., & D'Souza, C. J. M. (2017). Multifaceted effects of antimetabolite and anticancer drug, 2-deoxyglucose on eukaryotic cancer models budding and fission yeast. *IUBMB Life*, 69, 137–147.
- [36] Carmona-Gutierrez, D., Bauer, M. A., Zimmermann, A., Aguilera, A., Austriaco, N. et al. (2018). Guidelines and recommendations on yeast cell death nomenclature. *Microbial Cell*, 5, 4-31.
- [37] Emami, P & Ueno, M. (2021). 3,3'-Diindolylmethane induces apoptosis and autophagy in fission yeast. *BioRxiv*. (preprint). DOI: <https://doi.org/10.1101/2021.08.05.455326>
- [38] Falcone, C. & Mazzoni, C. (2016). External and internal triggers of cell death in yeast. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 73, 2237–2250.

- [39] Du, L., Yu, Y., Chen, J., Liu, Y., Xia, Y., Chen, Q., & Liu, X. (2007). Arsenic induces caspase-and mitochondria-mediated apoptosis in *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Yeast Research*, 7, 860–865.
- [40] Chazotte, B. (2011). Labeling nuclear DNA using DAPI. Cold Spring Harbor Protocols, 2011, pdb.prot5556.
- [41] Pajaniradje, S., Mohankumar, K., Pamidimukkala, R., Subramanian, S., & Rajagopalan, R. (2014). Antiproliferative and apoptotic effects of sesbania grandiflora leaves in human cancer cells. *BioMed Research International*, 2014, 474953.
- [42] Agus, H. H., Kok, G., Derinoz, E., Oncel, D., & Yilmaz, S. (2020). Involvement of Pca1 in ROS-mediated apoptotic cell death induced by alpha-thujone in the fission yeast (*Schizosaccharomyces pombe*). *FEMS Yeast Research*, 20, foaa022.
- [43] Azad, G. K., Singh, V., Mandal, P., Singh, P., Golla, U., Baranwal, S., Chauhan, S., & Tomar, R. S. (2014). Ebselen induces reactive oxygen species (ROS)-mediated cytotoxicity in *Saccharomyces cerevisiae* with inhibition of glutamate dehydrogenase being a target. *FEBS Open Bio.*, 4, 77–89.
- [44] Kwolek-Mirek, M., & Zadrag-Tecza, R. (2014). Comparison of methods used for assessing the viability and vitality of yeast cells. *FEMS Yeast Research*, 14, 1068–1079.
- [45] Yörük, E. (2018). Tetraconazole Leads To Alterations In Fusarium Graminearum At Different Molecular Levels. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16, 6155–6167.
- [46] Salucci, S., Burattini, S., Falcieri, E., & Gobbi, P. (2015). Three-dimensional apoptotic nuclear behavior analyzed by means of Field Emission in Lens Scanning Electron Microscope. *European Journal of Histochemistry: EJH*, 59, 2539.
- [47] Mutoh, N., Kitajima, S., & Ichihara, S. (2011). Apoptotic Cell Death in the Fission Yeast *Schizosaccharomyces pombe* Induced by Valproic Acid and Its Extreme Susceptibility to pH Change. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 75, 1113–1118.
- [48] Muñoz, M., Cedeño, R., Rodríguez, J., Van Der Knaap, W. P. W., Mialhe, E., & Bachère, E. (2000). Measurement of reactive oxygen intermediate production in haemocytes of the penaeid shrimp, *Penaeus vannamei*. *Aquaculture*, 191, 89–107.
- [49] Zhu, S., Luo, F., Zhu, B., & Wang, G.-X. (2017). Toxicological effects of graphene oxide on *Saccharomyces cerevisiae*. *Toxicology Research*, 6, 535–543.
- [50] Schnabel, D., Salas-Vidal, E., Narváez, V., del Rayo Sánchez-Carbente, M., Hernández-García, D., Cuervo, R., & Covarrubias, L. (2006). Expression and regulation of antioxidant enzymes in the developing limb support a function of ROS in interdigital cell death. *Developmental Biology*, 291, 291–299.
- [51] Barroso, G., Taylor, S., Morshedi, M., Manzur, F., Gaviño, F., & Oehninger, S. (2006). Mitochondrial membrane potential integrity and plasma membrane translocation of phosphatidylserine as early apoptotic markers: a comparison of two different sperm subpopulations. *Fertility and Sterility*, 85, 149–154.
- [52] Baracca, A., Sgarbi, G., Solaini, G., & Lenaz, G. (2003). Rhodamine 123 as a probe of mitochondrial membrane potential: evaluation of proton flux through F(0) during ATP synthesis. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1606, 137–146.
- [53] Guérin, R., Arseneault, G., Dumont, S., & Rokeach, L. A. (2008). Calnexin is involved in apoptosis induced by endoplasmic reticulum stress in the fission yeast. *Molecular Biology of the Cell*, 19, 4404–20.
- [54] Low, C. P., & Yang, H. (2008). Programmed cell death in fission yeast *Schizosaccharomyces pombe*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research*, 1783, 1335–1349.
- [55] Lin, S. J., & Austriaco, N. (2014). Aging and cell death in the other yeasts, *Schizosaccharomyces pombe* and *Candida albicans*. *FEMS Yeast Research*, 14, 119–135.
- [56] Sevrioukova, I. F. (2011). Apoptosis-inducing factor: structure, function, and redox regulation. *Antioxidants & Redox Signaling*, 14, 2545–2579.
- [57] Azzopardi, M., Farrugia, G., & Balzan, R. (2017). Cell-cycle involvement in autophagy and apoptosis in yeast. *Mechanisms of Ageing and Development*, 161, 211–224.
- [58] Yardımcı, B. K. (2020). Imidazole Antifungals: A Review of Their Action Mechanisms on Cancerous Cells. *International Journal of Secondary Metabolite*, 2020, 139–159.
- [59] Zhang, C., Lai, S. H., Yang, H. H., Xing, D. G., Zeng, C. C., Tang, B., Wan, D., & Liu, Y. J. (2017). Photoinduced ROS regulation of apoptosis and mechanism studies of iridium(III) complex against SGC-7901 cells. *RSC Advances*, 7, 17752–17762.
- [60] Macar, O. (2021). Multiple toxic effects of tetraconazole in *Allium cepa* L. meristematic cells. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 10092–10099.

- [61] Wang, J., Luo, B., Li, X., Lu, W., Yang, J., Hu, Y., Huang, P., & Wen, S. (2017). Inhibition of cancer growth in vitro and in vivo by a novel ROS-modulating agent with ability to eliminate stem-like cancer cells. *Cell Death & Disease*, 8, e2887.
- [62] Bhat, A. H., Dar, K. B., Anees, S., Zargar, M. A., Masood, A., Sofi, M. A., & Ganie, S. A. (2015). Oxidative stress, mitochondrial dysfunction and neurodegenerative diseases; a mechanistic insight. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 74, 101–110.
- [63] Li, J., Liu, X., Zhang, Y., Tian, F., Zhao, G., Yu, Q., Jiang, F., & Liu, Y. (2012). Toxicity of nano zinc oxide to mitochondria. *Toxicology Research*, 1, 137.
- [64] Lim, H. W., Kim, S. J., Park, E. H., & Lim, C. J. (2007). Overexpression of a metacaspase gene stimulates cell growth and stress response in *Schizosaccharomyces pombe*. *Canadian Journal of Microbiology*, 53, 1016–1023.
- [65] Chaves, S. R., Rego, A., Martins, V. M., Santos-Pereira, C., Sousa, M. J., & Côrte-Real, M. (2021). Regulation of Cell Death Induced by Acetic Acid in Yeasts. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 9, 642375.
- [66] Amigoni, L., Frigerio, G., Martegani, E., & Colombo, S. (2016). Involvement of Aif1 in apoptosis triggered by lack of Hxk2 in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Yeast Research*, 16, fow016.
- [67] Muzaffar, S., & Chattoo, B. B. (2017). Apoptosis-inducing factor (Aif1) mediates anacardic acid-induced apoptosis in *Saccharomyces cerevisiae*. *Apoptosis*, 22, 463–474.
- [68] Ağuş, H. H., Yılmaz, S., & Şengöz, C. O. (2019). Crosstalk between autophagy and apoptosis induced by camphor in *Schizosaccharomyces pombe*. *Turkish Journal of Biology*, 10.3906/biy-1908-11.
- [69] Núñez, A., Dulude, D., Jbel, M., & Rokeach, L. A. (2015). Calnexin is essential for survival under nitrogen starvation and stationary phase in *Schizosaccharomyces pombe*. *PLoS One*, 10, e0121059.

Araştırma Makalesi - Research Article

Spiral Isı Eşanjöründe Farklı Su- Al_2O_3 Nanoakışkan Karışımlarının Termal Davranışlarının Karşılaştırılması

Comparison of Thermal Behaviors of Different Water/ Al_2O_3 Nanofluid Mixtures in a Spiral Heat Exchanger

Mehmet Kan^{1*}

Geliş / Received: 08/07/2021

Revize / Revised: 05/12/2021

Kabul / Accepted: 09/12/2021

ÖZ

Son zamanlarda nanoteknolojinin gelişmesi, baz akışkanların ısı transfer özelliklerini geliştirmek için kullanılması fikrinin kullanılmasında artış olmuştur. Özellikle ısı eşanjörlerinde nanoakışkanların kullanılması yaygınlaşmıştır. Bu çalışmada, spiral bir ısı eşanjöründe farklı Al_2O_3 su nanoakışkan karışımlarının termal davranışlarının karşılaştırılması nümerik olarak incelenmiştir. Spiral ısı eşanjöründeki ısı transferinin bilgisayar destekli analizi su ve su bazlı nanoakışkanlar üzerinde yapılmıştır. Nanoakışkanlar içerisindeki Al_2O_3 nanoparçacığının farklı hacim konsantrasyonları (%1, %2 ve %3) ve su özellikleri belirlenerek, spiral bir ısı eşanjöründe analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanoakışkanların termo fiziksel özelliklerinin nanopartiküllerin hacim konsantrasyonlarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi gözlemlenmiştir. Isı transferi ve ortalama ısı transfer katsayısı, nanopartiküllerin farklı hacim konsantrasyonları için sayısal olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmadaki farklı hacim konsantrasyonları arasında en iyi sonuçlar %3 hacim konsantrasyonuna sahip nanoakışkanda elde edilmiştir. Ayrıca %3 hacim konsantrasyonuna sahip nanoakışkanda suya göre ısı transferinin %47 ve toplam ısı transfer katsayısının %24 daha iyi olduğu hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Spiral Isı Eşanjörü, Nanoakışkan, Su/ Al_2O_3 , CFD*

ABSTRACT

Recently, with the development of nanotechnology, there has been an increase in the use of the idea of using base fluids to improve heat transfer properties. The use of nanofluids, especially in heat exchangers, has become widespread. In this study, the comparison of the thermal behavior of different Al_2O_3 water nanofluid mixtures in a spiral heat exchanger was investigated numerically. Computer aided analysis of the heat transfer in the spiral heat exchanger was carried out on water and water-based nanofluids. Different volume concentrations (1%, 2% and 3%) and water properties of Al_2O_3 nanoparticles in nanofluids were determined and analyzed in a spiral heat exchanger. It was observed that the thermophysical properties of nanofluids change depending on the volume concentration of the nanoparticles and the temperature. Heat transfer and average heat transfer coefficient were calculated numerically for different volume concentrations of nanoparticles, and the obtained results were compared. Among the different volume concentrations in the study, the best results were obtained in the nanofluid with 3% volume concentration. In addition, it has been calculated that the heat transfer is 47% better, and the total heat transfer coefficient is 24% better than water in the nanofluid with 3% volume concentration.

Keywords- *Spiral Heat Exchangers, Nanofluids, Water/ Al_2O_3 , CFD*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mehmetkan@sdu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7336-1489>)
Makine Mühendisliği Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, 32260, Isparta, Türkiye

I. GİRİŞ

Nanoakışkan teknolojideki gelişmeler doğrultusunda, çalışma sıvılarının ısı transfer özelliklerini iyileştirmek için nanopartiküllerin kullanılması yönelik çalışmalar artmıştır. Nanoakışkanların içerisine; farklı boyut, şekil ve konsantrasyon açısından nanopartiküllerin eklenmesiyle daha iyi soğutma sağlanabilmektedir. Endüstrilerde yaygın olarak kullanılan çalışma sıvıları (su, etilen glikol, yağ vb.), daha düşük termal iletkenlik değerleri nedeniyle genellikle ısı transfer özellikleri daha az olmaktadır. Bununla birlikte, nanopartiküllerin oldukça büyük olması; mikrometre boyutundaki nanopartiküllerden kaynaklanan sorunlar, hızlı yerleşme, aşınma, bileşenlerin kirlenmesi ve akış kanallarının tıkanmasına neden olmaktadır. Chon vd. [1], çalışmalarında Al_2O_3 nanoakışkanlarının termal iletkenliğinde nanoparçacık boyutunun önemini araştırmışlardır. Chopkar vd. [2], yaptıkları çalışmada Al_2Cu ve Ag_2Al nanoparçacık boyutu ve hacim fraksiyonunun, uygun Al-Cu ve Al-Ag elemental toz karışımı elde ederek bu nanoparçacıkları su ve etilen glikol içinde farklı parçacık boyutlarında incelemişlerdir. Bu karışımlarla nanoakışkanın termal iletkenlik oranında yüzde 100'e yakın bir artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, ara yüzey tabakasının, nanoakışkanın içerisine nanoparçacık ilave edilmesinin termal iletkenlik oranını önemli ölçüde etkilediğini söylemişlerdir. Das vd. [3], bu çalışmada termal iletkenlik, nanoakışkanın konsantrasyonu ve sıcaklığı ile arttığını söylemişlerdir. Sıcaklıkla birlikte ısıl iletkenlikteki artış olduğunu, %0,3 konsantrasyonlu bir TiO_2 nanoakışkan kullanıldığında verimliliğin 0,73 iken sudan daha yüksek olduğunu hesaplamışlardır. Teng vd. [4], yaptıkları çalışmada, alümina (Al_2O_3)/su nanoakışkanlarının termal iletkenlik oranı üzerinde partikül boyutu, sıcaklık ve ağırlık fraksiyonunun etkisini incelemişlerdir. Yüksek termal iletkenlik oranları ve gelişmiş hassasiyet ile küçük nanoparçacık boyutu ve daha yüksek sıcaklık arasında bir korelasyon elde etmişlerdir. Gallego vd. [5], bu çalışmada, Al_2O_3 nanoparçacıklarının etilen glikol içinde dağıtılmasıyla elde edilen nanoakışkanların dağılımı ve stabilitesi, kütle fraksiyonunda %25'e kadar çeşitli konsantrasyonlarda analiz ettiklerini söylemişlerdir. Chandrasekar vd. [6], yaptıkları bu çalışmada, Al_2O_3/H_2O nanoakışkanın etkin termal iletkenliği ve viskozitesinin teorik olarak belirleyip deneysel olarak irdelemişlerdir. Khanafer vd. [7], yaptıkları bu çalışmada, nanoakışkanların termo fiziksel özellikleri içindeki varyantların inceleyerek kritik değerler için farklı korelasyonlar türetmişlerdir. Temel olarak daha küçük nanopartikül boyutlarına ihtiyaç duyulmuştur. Daha küçük nanopartikül boyutları sayesinde; nanoakışkanlar, üstün termal iletkenlik, geniş yüzey/hacim oranı, uzun süreli ısıl dengede kalma, homojenlik ve akış geçitlerinin tıkanma olasılığının azalması gibi normal çalışma sıvılarına göre birçok üstünlüklere sahip olmuşlardır [8]. Palm vd. [9], yaptıkları bu çalışmada, tipik radyal akışlı soğutma sistemleri içinde asılı metalik nanoparçacıklara sahip soğutucuların ısı transferini artırma yetenekleri sayısal olarak incelenmiştir. Nanoakışkanlarda kullanılan nanopartiküller, oksit seramikler (Al_2O_3 , CuO), metaller (Cu) ve yarı iletkenler (TiO_2) gibi çeşitli malzemelerden yapılmıştır. Al_2O_3 /su nanoakışkanlar ve su karşılaştırılarak ısı transferine etkisini incelemişlerdir. Nanopartikül hacim fraksiyonunun ısı transfer katsayısının arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Reynolds sayısı ve nanopartikül hacmi fraksiyonu arttıkça kayma geriliminin arttığını söylemişlerdir [10].

Nanoakışkanlar tarafından ısı transferinin iyileştirilmesi, genel çalışma akışkanı olarak su kullanılan ısı eşanjörlerinde verimliliğinin artırılmasına katkı sağlamaktadır. Isı eşanjörleri gibi ısı transferi sağlayan cihazlarında nanoakışkanlar kullanılarak yapılan çalışmaların incelendiğinde, ısı transfer akışkanlarında nanopartiküllerin varlığının ısı transfer akışkanlarının ısıl iletkenlik etkinliğinin arttığını, böylece ısı eşanjörlerinin ısı transfer özelliklerinin geliştiğini ve nanopartiküllerin varlığının termal sınır tabakası kalınlığının azaldığını gözlemlenmişlerdir [11,12]. Farajollahi vd. [13], bu çalışmada, $\gamma-Al_2O_3$ /su ve TiO_2 /su nanoakışkanlarının ısı transfer özellikleri, türbülanslı akış koşulu altında bir kabuk ve borulu ısı eşanjöründe ölçtüklerini söylemişlerdir. Peclet sayısı, asılı nanopartiküllerin hacim konsantrasyonu ve partikül tipinin ısı karakteristikleri üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Baz akışkana nanopartiküllerin eklenmesi, ısı transfer özelliklerinin önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Saiduravd. [14], bu çalışmada, spiral ısı eşanjörlerinde nanoakışkan kullanılması ısı transferine etkisini araştırmışlardır. Suya ilave edilen CuO ve TiO_2 nanopartiküllerinin sayı ve nanopartikül konsantrasyon seviyesine göre ısı transferine önemli ölçüde artırabileceğini gözlemlemişlerdir. Kakaç ve Pramuanjaroenkij [15] yaptıkları bu çalışmada, nanopartikül hacim fraksiyonundaki artışla hız bileşenlerinin arttığı ve bu da nanoakışkanlar içinde enerji taşınmasını arttırdığını söylemişlerdir. [16]. Dravidvd. [17], yaptıkları çalışmada, spiral ve düz boruların gelişen ve tam gelişmiş bölgelerinde sürtünme faktörü ve ısı transferi üzerindeki etkisini karşılaştırmışlardır. Sabit duvar sıcaklığında dikey bir spiral boru içerisinden gliserin akışının ısı transfer hızı ve basınç düşüşünü gözlemlemişlerdir. Spiral borularda ısı transfer katsayısının arttırdığı ve akışkanın sıcaklık artışının spiral geometrisine ve akış hızına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Patankar vd. [18], bu çalışmada, helisel olarak sarılmış borularda hız ve sıcaklık alanlarını üç boyutlu parabolik akışlar için hesaplamışlardır. Eğrilik ikincil bir akış olduğunu ve Poiseuille akışının simetrik hız profilinden sapmalara neden olduğunu söylemişlerdir. Gelişmekte olan ve tam gelişmiş bölgelerdeki akış ve ısı transferi için korelasyonlar türetmişlerdir.

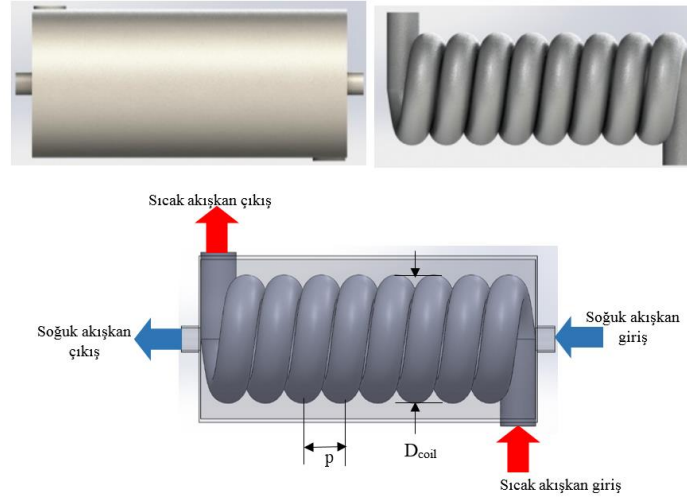
Kubair ve Kuloor [19], yaptıkları çalışmada, farklı spiral boru tiplerinde akan sulu gliserol çözeltilerine basınç düşüşü ve ısı transferini irdelemişlerdir. Literatürde \pm yüzde 10 sapma dahilindeki verileri analiz etmek için geleneksel momentum ve ısı transferi denklemleri türetmişlerdir. Prabhanjan vd. [20], yaptıkları çalışmada, sıvıları ısıtmak için düz borulu bir ısı eşanjörüne karşı helisel olarak sarılmış bir ısı eşanjörü kullanarak arasındaki farkları incelemişlerdir. Naphon ve Wongwises [21], yaptıkları bu çalışmada, kavisli borularda tek fazlı ve iki fazlı akışın ısı transferi ve akış özelliklerini incelemişlerdir. Kavisli boruları; helisel olarak sarılmış borular, spiral olarak sarılmış borular ve diğer sarmal borular olarak karşılaştırmışlardır. Tek fazlı ısı transfer katsayıları ile tek fazlı, iki fazlı sürtünme faktörleri hakkında korelasyonlar türetmişlerdir. Kumar vd. [22], bu çalışmada, boru içinde boru helisel olarak sarılmış (TTHC) bir ısı eşanjörü, hem iç hem de dış borudaki farklı akışkan akış hızları için akışkan akışı ve ısı transfer özellikleri için sayısal olarak incelemişlerdir. Kütle, momentum ve ısı transferi için üç boyutlu temel denklemler, bir kontrol hacmi sonlu farklar yöntemi (CVFDM) kullanılarak korelasyonlar türetmişlerdir.

Bu çalışmadaki temel amaç, spiral ısı eşanjörlerinde farklı su bazlı nanoakışkanlar tarafından ısı transferine etkisi araştırılmıştır. Spiral ısı eşanjöründe çalışma sıvısı olarak su ve Al_2O_3 nanopartiküllerine ait nanoakışkanlar seçilmiştir. Farklı hacim konsantrasyonlarındaki (%1, %2 ve %3) su- Al_2O_3 nanopartikülleri kullanılarak spiral ısı eşanjörünün termal özellikleri incelenmiştir. Isıl iletkenlik ve ısı transferleri için hesaplamalar yapılmış olup simülasyon programıyla analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları ve hesaplanan spiral ısı eşanjörünün verimi de dikkate alınarak elde edilen veriler karşılaştırılmıştır.

II. METERYAL VE METOT

A. Spiral Isı Eşanjörü Özellikleri ve Sınır Şartları

Spiral ısı eşanjöründe kütle akış hızı, spiral çapı ve helis aralığı önemli tasarım parametrelerindedir. Ayrıca nanopartiküller eklenerek, nanopartikül hacim konsantrasyonları olan çalışma sıvısı da başka bir tasarım parametresidir. Spiral ısı eşanjörü ve su tankının geometrisi Şekil 1 'de gösterilmektedir. Ayrıca spiral ısı eşanjöründeki su tankı ve helisel boruların özellikleri Tablo 1 'de verilmiştir.



Şekil 1. Spiral ısı eşanjörü ve su tankının geometrisi

Tablo 1. Spiral ısı eşanjörünün geometrik özellikleri

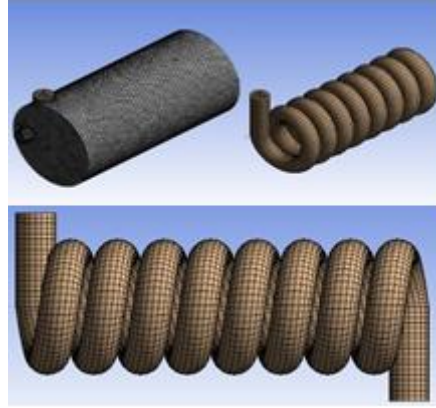
| | |
|----------------------------------------------------------|----------|
| Sıcak akışkan boru giriş ve çıkış çapları (D_{hot}) | 18 mm |
| Soğuk akışkan boru giriş ve çıkış çapları (D_{cold}) | 13 mm |
| Helis aralığı (p) | 21.25 mm |
| Halka çapı (D_{coil}) | 54 mm |

Helisel boruların giriş ve çıkış çapları 18 mm ve su tankının giriş ve çıkış çapları 13 mm'dir. Analizlerde sıcak ve soğuk suyun giriş sıcaklıkları ve kütle akış oranları sırasıyla $T_{hot}=60$ °C, $T_{cold}=15$ °C ve $\dot{m}_{hot}=0.2$ kg/s, $\dot{m}_{cold}=0.11$ kg/s. Ayrıca farklı hacim konsantrasyonlarındaki (%1, %2 ve %3) su- Al_2O_3 nanopartikülleri kullanılmıştır. nanoakışkanlar sıkıştırılmaz ve akış laminerdir. Baz sıvıdaki katı nanopartiküller çok küçüktür, bu nedenle nanoakışkanların iki fazlı karışımlar olmasına rağmen, tek fazlı sıvı olarak kabul etmişlerdir [20]. Bu

nedenle, yapılan çalışmada da düşük hacimli parçacık fraksiyonlarına sahip nanoakışkanlar tek fazlı akış olarak kabul edilmiştir.

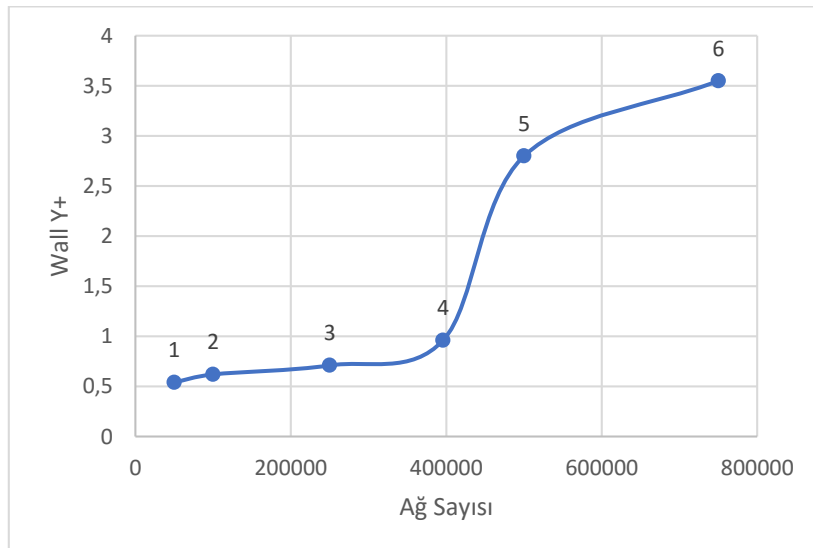
B. Sistemin Sayısal Analizi

Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) analizlerinde sayısal ağ yapısı oluşturulmuştur. Spiral ısı eşanjörü akış hacmi için Tetra Hedral sayısal ağ yapısı geometrisi kullanılmıştır. Şekil 2’de görüldüğü gibi spiral ısı eşanjörü ve su tankı dolmuş analizi için oluşturulan ağ yapısı verilmiştir. Bu modelde 395758 eleman, 128498 adet düğüm noktası bulunmaktadır.



Şekil 2. Spiral ısı eşanjörü ve su tankının ağ yapısı

Sonlu hacimler ile ilgili yapılan sayısal çalışmalarda düzgün ve kaliteli bir ağ oluşturmak sonuçların doğruluğu açısından çok önemlidir. Bu yüzden sayısal çalışmalarda ağ kalitesi aranmaktadır. Ancak analizi yapılan geometrilerin karmaşıklığı arttıkça bu ağ kalitesini elde etmek zorlaşmaktadır. Sayısal çalışmaların doğrulanmasında başvurulan yöntemlerden birisi de ağdan bağımsızlık testleridir. Sayısal çözümlemede ağ sayısı artmasına rağmen sonuç belli bir değerden sonra değişmiyorsa, çözümlemede ağdan bağımsızlık elde edilmektedir. Şekil 3’te ağ bağımsızlık test grafiği verilmiştir.



Şekil 3. Ağ bağımsızlık test grafiği

Ağdan bağımsızlık testleri sırası 6 farklı ağ sayılarında yapılmıştır. Şekil 3’te görüleceği üzere 395758 düğüm noktasında yapılan çözümlemelerden sonra Wall Y+ değerinde çok fazla değişim gözlemlenmemiştir. Tablo 2’de nümerik hesaplamalarda kullanılan yaklaşımlar verilmiştir.

Tablo 2. Nümerik hesaplamalarda kullanılan yaklaşımlar ve parametreler

| Simülasyon koşulu | Zamandan bağımsız |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Çözücü tipi | Basınca dayalı çözücü |
| Viskoz model | Standard $k - \epsilon$ türbülans modeli |
| Hız-basınç etkileşimi | SIMPLE algoritması |
| Ayrıklaştırma yöntemi | İkinci dereceden merkezi farklar metodu |
| Basınç, momentum ve enerji denklemleri | İkinci dereceden merkezi farklar metodu |
| Türbülans kinetik enerji ve türbülans dağılım oranı | İkinci dereceden merkezi farklar metodu |

C. Ansys-Fluent Yazılımında Kullanılan Temel Denklemler ve Analiz Çözümlemesindeki Metotlar

Ansys-Fluent sonlu hacim yöntemine göre diğer modelleme programları kullanılabilir. Örgü dosyası, program sınır koşulları ile sınırlandırılır ve parametreler, sistem için bir çözüm uygulanarak seçilir. Arka planda çalışan Ansys-Fluent programı, aşağıdaki denklemleri kullanarak bir sistem çözümü sunar. Sayısal analiz üç boyutlu çalışır, kütle korunumunu kullanır ve momentum ve enerji denklemlerini çözmek için zamandan bağımsız olduğu varsayılır [25]. Aşağıdaki formülasyon, sarmal borularda üç boyutlu laminer akışı ve tek fazlı modeli yöneten diferansiyel denklemleri temsil eder:

Süreklilik Denklemi Denklem (1)'de gösterilmiştir.

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

Momentum Denklemi Denklem (2)'de gösterilmiştir.

$$\frac{\partial}{\partial x_j} = \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \rho u_j u_i - \delta_{ij} p \right] + \rho g_i = 0 \quad (2)$$

Enerji Denklemi Denklem (3)'te gösterilmiştir.

$$\frac{\partial}{\partial x_j} = \left[k \left(\frac{\partial T}{\partial x_j} - \rho u_j C_p T \right) + \mu \Phi_v \right] = 0 \quad (3)$$

Burada $\mu \Phi_v$ viskoz ısıtma terimini gösterir. Denklem (4)'te Φ_v verilmiştir.

$$\Phi_v = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu_i \frac{\partial u_i}{\partial u_j} \delta_{ij} \right] \quad (4)$$

Bu çalışmada, tek fazlı modele sahip su bazlı nanakışkanlar içerisinde asılı nanopartiküllerin farklı konsantrasyonu nedeniyle, nanopartiküllerin baz sıvı ile aynı hızda hareket ettiği varsayılmıştır. Spiral ısı eşanjörü tankının duvarı yalıtılmıştır ve bu nedenle duvar koşullarının adyabatik bir sınır durumunda olduğu düşünülmüştür. Termal denge göz önüne alındığında, nanopartikül sıvı karışımının, bileşenlerin işlevleri olarak değerlendirilecek özelliklere sahip klasik tek fazlı homojen bir sıvı gibi davrandığı düşünülmüştür.

D. Isı Eşanjörünün Termodinamik Analizi

Sadece akışkanlar arasında olan ve çevreye ısı kaybının olmadığı adyabatik ortam kabul edilen bir ısı eşanjöründe ısı transferi Denklem (5) ile hesaplanabilir.

$$\dot{Q} = k A \Delta T_m \quad (5)$$

E. Nano sıvıların termofiziksel özellikleri

Nanopartiküllerin temel sıvıya eklenmesi sıvının termo fiziksel özelliklerini değiştirir. Yoğunluk, ısı iletkenlik, özgül ısı kapasitesi ve viskozitesi değişiklik göstermektedir. Literatür araştırmalarına göre, birkaç bilim adamı termo fiziksel özellikleri tahmin etmek için çeşitli bağıntılar önermişlerdir [21-26]. Ancak önerilen bu korelasyonların parçacık malzemesi, boyutu, hacim oranı ve sıcaklık gibi pek çok parametrenin nanoakışkanların özelliklerini etkilediği bildirmişlerdir. Yoğunluk denklemi Denklem 6'da verilmiştir [21]:

Yoğunluk:

$$\rho_{nf} = \phi \rho_p + (1 - \phi) \rho_w \quad (6)$$

Su ve Al_2O_3 'ün yoğunlukları sırasıyla 998.2 ve 3880 kg/m^3 'tür.[22]. Isı kapasitesi Denklem 7'de verilmiştir [23]:

$$C_{pnf} = \phi(\rho_p C_{ps}) + (1 - \phi)(\rho_s C_{ps}) / \rho_{nf} \quad (7)$$

Su ve Al_2O_3 'ün ısı kapasiteleri sırasıyla 4182 ve 729 W/kg. K'dir [22]. Isıl iletkenlik denklemi Denklem 8-11'de gösterilmektedir.

Sabit durumda [24]

$$k_{nf} = \left[\frac{k_p + 2k_w + 2(k_p - k_w)(1 + \beta)^3 \phi}{k_p + 2k_w - (k_p - k_w)(1 + \beta)^3 \phi} \right] k_w \quad (8)$$

Sıcaklığa bağlı olması halinde [25]

$$k_{nf}(1\%) = -7.294 \times 10^{-6} T^2 + 5.851 \times 10^{-3} T - 0.468 \quad (9)$$

$$k_{nf}(2\%) = -7.495 \times 10^{-6} T^2 + 6.011 \times 10^{-3} T - 0.481 \quad (10)$$

$$k_{nf}(3\%) = -7.699 \times 10^{-6} T^2 + 6.175 \times 10^{-3} T - 0.492 \quad (11)$$

Viskozite denklemi Denklem (12-15)'te verilmiştir

Sabit durumda [26]

$$\mu_{nf} = (1 + 2.5\phi) \mu_w \quad (12)$$

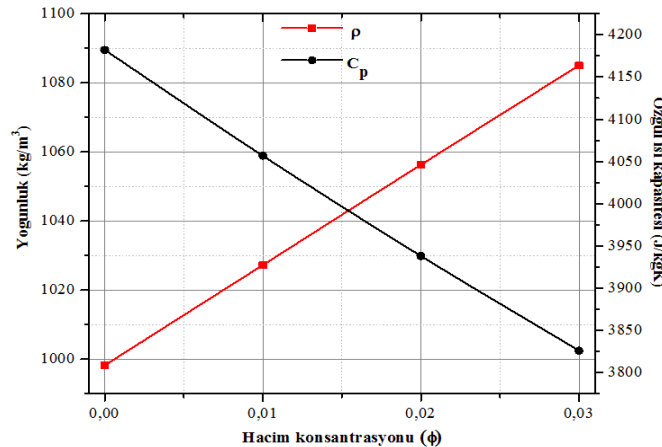
Sıcaklığa bağlı olması halinde [25]

$$\mu_{nf}(1\%) = 3.657 \times 10^{-11} T^4 - 4.882 \times 10^{-8} T^3 + 2.454 \times 10^{-5} T^2 - 5.511 \times 10^{-3} T + 0.467 \quad (13)$$

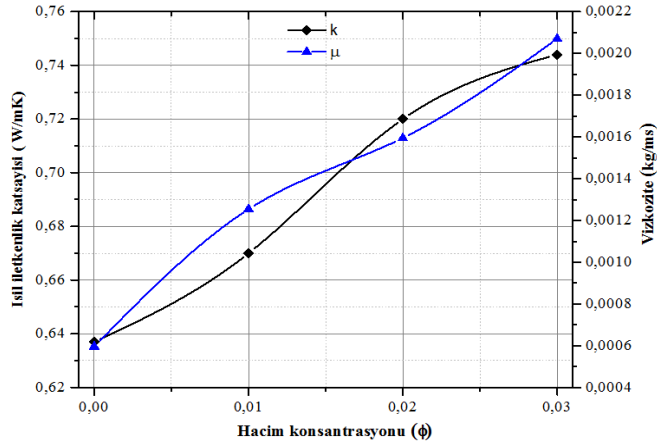
$$\mu_{nf}(2\%) = 3.977 \times 10^{-11} T^4 - 5.309 \times 10^{-8} T^3 + 2.668 \times 10^{-5} T^2 - 5.99 \times 10^{-3} T + 0.508 \quad (14)$$

$$\mu_{nf}(3\%) = 4.514 \times 10^{-11} T^4 - 6.026 \times 10^{-8} T^3 + 3.028 \times 10^{-5} T^2 - 6.801 \times 10^{-3} T + 0.577 \quad (15)$$

Şekil 4 ve 5'te, su- Al_2O_3 'ün farklı hacim konsantrasyonundaki yoğunlukları, özgül ısı kapasiteleri, ısıl iletkenlik katsayıları, dinamik viskoziteleri karşılaştırılmıştır. Su bazlı akışkana Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesi, ısı transfer akışkanının yoğunluğunun, dinamik viskozitesinin, termal iletkenliğinin, ısı transfer hızının ve toplam ısı transfer katsayısının artmasına neden olur. Ancak, Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesiyle su bazlı akışkanın özgül ısı kapasitesi azalmıştır.



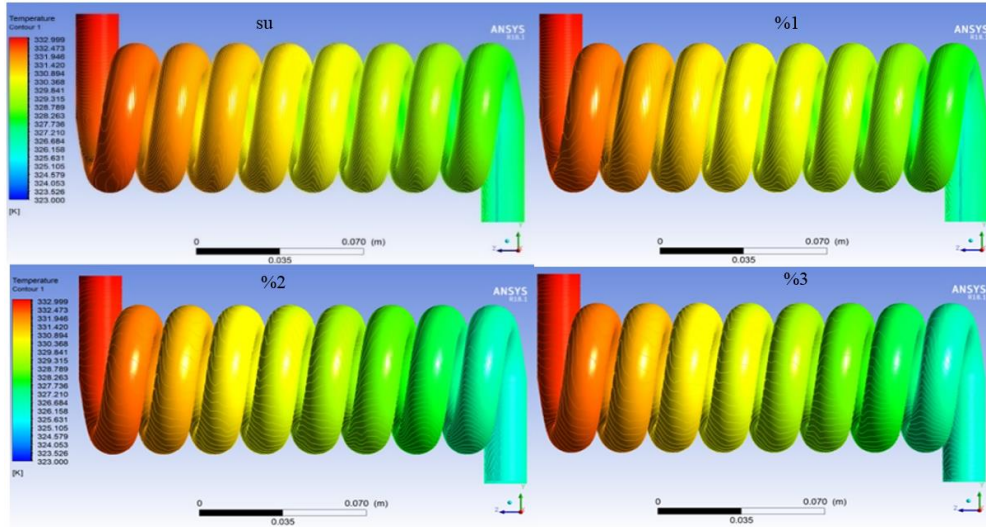
Şekil 4. Farklı hacim konsantrasyonlu nanoakışkanların yoğunluğu ve özgül ısı kapasitesi



Şekil 5. Farklı hacim konsantrasyonlu nanoakışkanların termal iletkenliği ve dinamik viskozitesi

III. ARAŞTIRMA BULGULAR

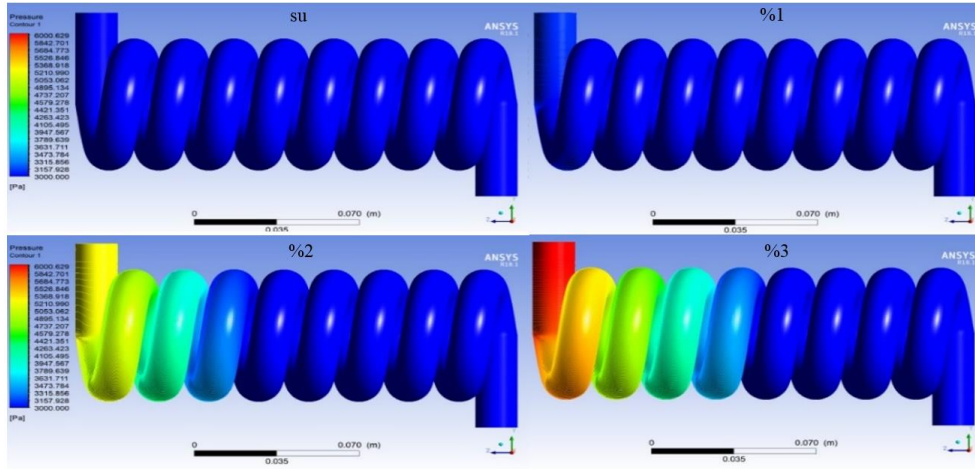
Spiral bir ısı eşanjöründe su ve farklı Al_2O_3 nanoakışkan karışımlarının termal davranışlarına ait CFD simülasyon sonuçları Şekil 6-8'de gösterilmektedir. Al_2O_3 'ün sudaki farklı partikül hacim konsantrasyonları (%1, %2, %3) kullanılmıştır. Şekil 6'da spiral ısı eşanjöründeki farklı hacim konsantrasyonlarının sıcaklık dağılımlarının karşılaştırması gösterilmektedir.



Şekil 6. Spiral ısı eşanjöründe farklı hacim konsantrasyonlarının sıcaklık dağılımlarının karşılaştırılması

Şekil 6'da görüldüğü gibi sıcaklık dağılımları %3 hacim konsantrasyonuna sahip ısı eşanjöründe daha homojen ve daha iyi sıcaklık sonuçları elde edilmiştir. Sıcaklık dağılımının daha homojen olması daha iyi ısı transferi gerçekleştiğini göstermektedir.

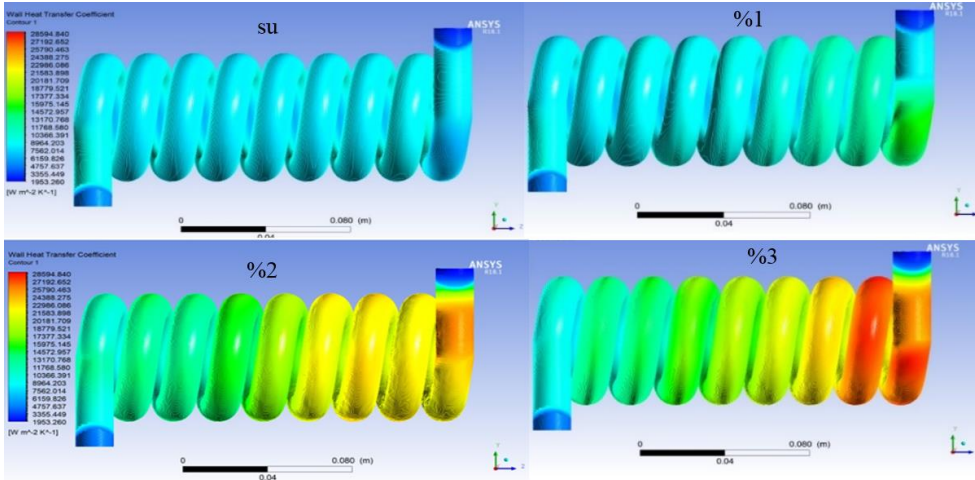
Şekil 7'de spiral ısı eşanjöründeki farklı hacim konsantrasyonlarının basınç dağılımlarının karşılaştırması gösterilmektedir.



Şekil 7. Spiral ısı eşanjöründe farklı hacim konsantrasyonlarının basınç dağılımlarının karşılaştırılması

Şekil 7'de spiral ısı eşanjöründe basınç düşüşü açısından %3 hacim konsantrasyonunda daha fazla olduğu görülmektedir. Basınç düşüşünün daha fazla olmasına rağmen, ısı transferi ve sıcaklık dağılımı yönünden avantajları olduğundan basınç kayıpları göz ardı edilebilmektedir.

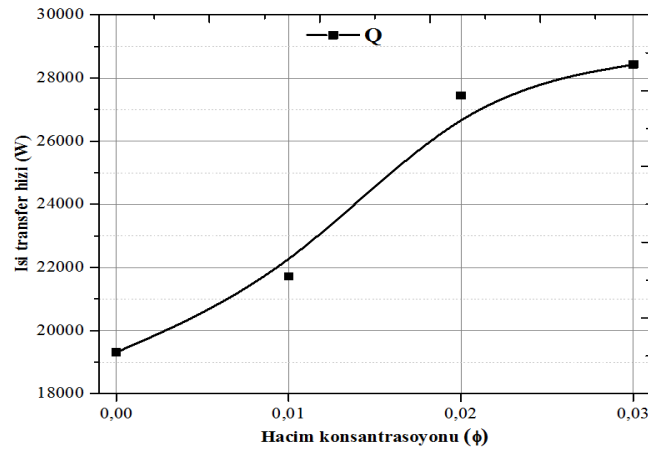
Şekil 8'de spiral ısı eşanjöründeki farklı hacim konsantrasyonlarının duvar ısı transfer katsayısı dağılımlarının karşılaştırılması gösterilmektedir.



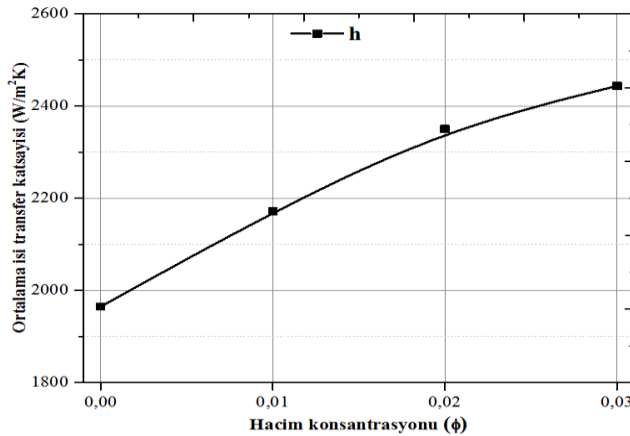
Şekil 8. Spiral ısı eşanjöründe farklı hacim konsantrasyonlarının duvar ısı transfer katsayısı dağılımlarının karşılaştırılması

Şekil 8'de görüldüğü gibi, spiral ısı eşanjöründe en iyi ısı transfer katsayısı %3 hacim konsantrasyonuna sahip ısı eşanjöründe olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar, partikül hacim konsantrasyonu arttıkça ısı akışının ve ısı transferinin arttığını göstermektedir.

Şekil 9-10'da su- Al_2O_3 'ün farklı hacim konsantrasyonundaki ısı transfer hızları ve toplam ısı transfer katsayıları karşılaştırılmıştır. Su bazlı akışkana Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesi, ısı transfer akışkanının yoğunluğunun, dinamik viskozitesinin, termal iletkenliğinin, ısı transfer hızının ve toplam ısı transfer katsayısının artmasına neden olur. Ancak, Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesiyle su bazlı akışkanın özgül ısı kapasitesi azalmıştır.



Şekil 9. Farklı hacim konsantrasyonlu nanoakışkanların ısı transfer hızı



Şekil 10. Farklı hacim konsantrasyonlu nanoakışkanların toplam ısı transfer katsayısı

Sonuçlar, partikül hacim konsantrasyonu arttıkça ısı akışının ve ısı transferinin arttığını göstermektedir. Isı transferindeki artış, birçok uygulamalı mühendislik konularında oldukça önemli yere sahiptir. Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, nano partiküllerin nanoakışkan ile ısı transferini artıran en iyi koşulu bulmaktır. Helisel borulardan akan nanoakışkanlar için elde edilen sonuçların karşılaştırılması, nanoakışkanların farklı hacim konsantrasyonuna bağlı özelliklerinin ısı transferini etkilediği gözlemlenmiştir. %3 hacim konsantrasyonuna sahip nanoakışkanın sudan %47 daha iyi ısı transferi gerçekleştirdiği ve toplam ısı transfer katsayısı %24 daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Su ve nanoakışkanlar tarafından elde edilen sonuçların karşılaştırılması, nanoakışkanların kullanılmasının her durumda ısı akışını ve ısı transferini geliştirdiğini ortaya koymaktadır.

IV. SONUÇLAR

Farklı hacim konsantrasyonlu nanoakışkanlara sahip spiral ısı eşanjörünün ısı transferi çalışması sayısal olarak değerlendirilmiştir. Çalışma, Al₂O₃ bazlı nanoakışkanların ısı transfer hızı ve toplam ısı transfer katsayısı üzerinde yoğunlaşmıştır. Sonuçlar, bu çalışmada şunlara işaret etmektedir:

- Nanoakışkanların viskozitesi ve termal iletkenliği de nanopartikül sayısı önemli bir faktördür. Bunun için helisel borulardaki sıvı akışının termal performansı gözönünde bulundurulur. Su ve nanoakışkan için elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile nanoparçacıkların eklenmesinin termal performansı iyileştirdiği ortaya çıkmıştır.
- Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, %3 hacimsel konsantrasyonlardaki Al₂O₃-su nanoakışkanına sahip ısı eşanjörünün verimliliğinin en iyi olduğunu göstermektedir. Sonuçlar ayrıca su bazlı ısı transfer akışkanına Al₂O₃ nanoparçacıklarının eklenmesinin sıcak akışkan sıcaklığını arttırdığını göstermektedir.
- Nanoakışkanlı spiral ısı eşanjörünün ısı transfer katsayısı suya göre daha yüksek olduğu hesaplanmıştır.
- Su bazlı akışkanlara nanopartiküllerin eklenmesiyle de termal iletkenlik artışı gözlemlenmiştir.

• Nanoakışkanlar, ısı transfer uygulamasında yeni ısı transfer akışkanları olarak düşünülebileceği ve gelecek çalışmalarda daha da geliştirilebileceği farklı alanlar olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Chon, C. H., Kihm K. D., Lee S. P., & Choi S. U. S. (2005). Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al_2O_3) thermal conductivity enhancement. *Physics Letter*, 87, 1–3.
- [2] Chopkar, M., Sudarshan S., Das P. K. & Manna I. (2008). Effect of particle size on thermal conductivity of nanofluid. *Metals & Materials Society*, 39, 1535–1542.
- [3] Das, S. K., Choi S. U. S., Yu W. & Pradeep K. (2007). *Nanofluids Science and Technology*. John Wiley & Sons Inc., New York, 389.
- [4] Teng, T. P., Hung Y. H., Teng T. C., Moa H. E. & Hsu H. G. (2010). The effect of alumina water nanofluid particle size on thermal conductivity. *Thermal Engineering*, 30, 2213–2218.
- [5] Gallego, M. J. P., Lugo L., Legido J. L. & Pineiro M. M. (2011). Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol based Al_2O_3 nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6, 1–11.
- [6] Chandrasekar, M., Suresh S. & Bose A. C. (2010). Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al_2O_3 water nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34, 210–216.
- [7] Khanafer, K., & Vafai K. (2011). A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids. *Heat and Mass Transfer*, 54, 4410–4428.
- [8] Mishra, A., Kundan L., & Mallick S. S. (2014). Modeling thermal conductivity for alumina-water nanofluids. *Particulate Science and Technology*, 32, 319–326.
- [9] Palm S.J., Roy G. & Nguyen C.T. (2006). Heat transfer enhancement with the use of nano-fluids in radial flow cooling systems considering temperature dependent proper-ties. *Applied Thermal Engineering*, 26, 2209–2218.
- [10] Roy G., Nguyen C. T. & Comeau M. (2006). Electronic component cooling enhancement using nanofluids in a radial flow cooling system. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 13, 101–115.
- [11] Pawel K., Jeffrey A. E. & David G. C. (2005). Nanofluids for thermal transport. *Materials today*, 8(6), 36–44.
- [12] Mohammed H. A., Bhaskaran G., Shuaib N. H. & Saidur R. (2011). Numerical study of heat transfer enhancement of counter nanofluids flow in rectangular microchannel heat exchanger. *Superlattices and Microstructures*, 50, 215–233.
- [13] Farajollahi B., Etemad S.G. & Hojjat M. (2010). Heat transfer of nanofluids in a shell and tube heat exchanger. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53, 12–17.
- [14] Saidura R., Leong K. Y. & Mohammad H. A. (2011). A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 15, 1646–1668.
- [15] Kakaç S. & Pramuanjareonkij A. (2009). Review of convective heat transfer enhancement with nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 3187–3196.
- [16] Soleimani S., Sheikholeslami M., Ganji D.D. & Gorji B. M. (2012). Natural convection heat transfer in a nanofluid filled semi annulus enclosure. *International Communications in Heat and Mass transfer*, 39, 565–574.
- [17] Dravid A. N., Smith K. A., Merrill E. W. & Brain P. L. T. (1971). Effect of secondary fluid on laminar flow heat transfer in helically coiled tubes. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 17, 1114–1122.
- [18] Patankar S. V., Pratap V. S. & Spalding D. B. (1974). Prediction of laminar flow and heat transfer in helically coiled pipes. *Journal of Fluid Mechanics*, 62, 53–551.
- [19] Kubair V. & Kuloor N. R. (1996). Heat transfer to Newtonian fluids in coiled pipes in laminar flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9, 63–75.
- [20] Prabhanjan D. G., Ragbavan G. S. V. & Kenni T. J. (2002). Comparison of heat transfer rates between a straight tube heat exchanger and helically coiled heat exchanger. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 29, 185–191.
- [21] Naphon P. & Wongwises S. (2006). A review of flow and heat transfer characteristics in curved tubes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 463–490.
- [22] Kumar, V., Faizee, B., Mridha, M. & Nigam, K. D. P. (2008). Numerical studies of a tube in tube helically coiled heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing*, 47, 2287–2295.

- [23] Lee, Y. K. (2014). The use of nanofluids in domestic water heat exchanger. *J. Adv. Res. Appl. Mech*, 3 (1), 9-24.
- [24] Khedkar R. S., Sonawane S. S. & Kailas L. W. (2013). Water to Nanofluids heat transfer in concentric tube heat exchanger: Experimental study. *Procedia Engineering*, 51, 318-323.
- [25] FLUENT Manual, Chapter 14: Modeling Heat Exchangers; ANSYS, Inc.: Canonsburg, PA, USA, 2001. <https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/ug/node489.htm>
- [26] Jamshidi N., Farhadi M., Sedighi K. & Ganji D. D. (2012). Optimization of design parameters for nanofluids flowing inside helical coils. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39, 311-317.

Araştırma Makalesi–Research Article

Selüloz Nanofibril İçeren Emülsiyon Şablonlu Gözenekli Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Gizli Isıl Enerji Depolama Uygulamaları

Preparation of Emulsion Templated Porous Polymer Composites Containing Cellulose Nanofibril and Latent Thermal Energy Storage Applications

Zehra Türkoğlu¹, Hatice Hande Mert^{2*}, Emine Hilal Mert³, Mehmet Selçuk Mert⁴

Geliş / Received: 15/07/2021

Revize / Revised: 24/08/2021

Kabul / Accepted: 26/08/2021

ÖZ

Bu çalışmada, düşük sıcaklık gizli ısıl enerji depolama uygulamalarında destek malzeme olarak kullanılacak gözenekli polimer kompozitler emülsiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiş ve elde edilen malzemelerin morfolojik, ısıl ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla fibril formundaki nanoselüloz modifiye edilerek emülsiyon sistemiyle uyumlu hale getirilmiş ve yüksek iç fazlı emülsiyonların polimerizasyonu ile elde edilen gözenekli polimerik köpüklerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla dolgu olarak kullanılmıştır. Elde edilen gözenekli malzemelerin Taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve basma modülü ölçümleriyle sırasıyla morfolojik, ısıl ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca üretilen destek malzemelerinin spesifik yüzey alanı değerleri Brunauer–Emmet–Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı ile belirlenmiştir. Gözenekli malzemelerdeki selüloz nanofibril dolgu katkısının kompozit malzemelerin gözenek morfolojisine ve ısıl kararlılıklarına olumlu katkı sağladığı, yüzey alanı değerlerini ise artırdığı görülmüştür. Elde edilen kompozit malzemeler n-pentadekan içeren yapıcı kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin (FDM'lerin) üretiminde destek materyali olarak kullanılmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen ısıl analizler sonucunda ağırlıkça %0,75 selüloz nanofibril dolgu içeren matrise sahip kompozit FDM'nin en yüksek n-pentadekan kapsülasyon oranına (%61,12) ve en yüksek ısıl enerji depolama kapasitesine (122,0 J/g) sahip olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler- Emülsiyon, Selüloz, Kompozit Malzeme, Faz Değiştiren Maddeler, Isıl Enerji Depolama

ABSTRACT

In this study, porous polymer composites that can be used as support materials in low temperature latent thermal energy storage applications were produced by emulsion templating method and the morphological, thermal and mechanical properties of the obtained materials were investigated. For this purpose, nanocellulose in the form of fibril was modified in order to make compatible with the emulsion system and used as a filler to improve the

¹İletişim: zkanli3@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3731-7883>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 77200, Yalova, Türkiye

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: hndmert@yalova.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0743-1981>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 77200, Yalova, Türkiye

³İletişim: hmert@yalova.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4267-7469>)

Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 77200, Yalova, Türkiye

⁴İletişim: msmert@yalova.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8646-0133>)

Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 77200, Yalova, Türkiye

properties of porous polymeric foams obtained by polymerization of high internal phase emulsions. The morphological, thermal and mechanical properties of the obtained porous materials were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and compression modulus measurements, respectively. In addition, the specific surface area values of the produced support materials were determined with the Brunauer–Emmet–Teller (BET) surface area and pore size analyzer. It has been observed that the addition of cellulose nanofibril filler in porous materials contributes positively to the pore morphology and thermal stability of the composite materials, while increasing the surface area values. The obtained composite materials were used as support materials in the production of shape-stabilized composite phase change materials (PCMs) containing n-pentadecane. As a result of thermal analyzes performed with Differential Scanning Calorimetry (DSC); it was found that composite PCM with a support matrix containing 0.75 wt(%) cellulose nanofibril filler has the highest n-pentadecane encapsulation ratio (61.12%) and the highest thermal energy storage capacity (122.0 J/g).

Keywords- *Emulsion, Cellulose, Composite Material, Phase Change Materials, Thermal Energy Storage*

I. GİRİŞ

Sanayileşme ve hızlı nüfus artışına paralel olarak enerji kullanımındaki artış, fosil yakıt kullanımının yarattığı çevresel sorunlar, sera gazı seviyesinde görülen ciddi yükselişler bilim insanlarını alternatif yeni ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının bulunmasına yöneltmiştir. Yeni enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanarak kaynakların etkin kullanımı ve çevresel zararların en aza indirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu bağlamda ısı enerji depolama yöntemlerinden biri olan ve faz değiştiren maddeler (FDM'ler) yoluyla büyük miktarda gizli ısının depolanmasına imkan veren gizli ısı depolama yöntemi son yıllarda ilgi çekmektedir [1,2]. FDM'ler yoluyla ısı enerjinin depolanması neredeyse sabit bir sıcaklıkta gizli ısının absorplanması ve salınması yoluyla gerçekleşir [3-5]. FDM'ler binaların ısı konforun sağlanmasında, ısı ayarlamalı tekstil ürünlerinde, gıda ürünlerinin/organların taşınmasında, elektronik cihazlarda, güneş enerjisi sistemlerinde, iç mekan ısıtma/soğutma sistemlerinde tercih edilmektedir [6]. Organik FDM sınıfından olan parafinler, uygun ısı ve kimyasal özellikleri, yüksek enerji depolama kapasiteleri, düşük maliyetleri gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır [7]. Ancak ısı yönetiminin gerçekleştiği birçok uygulamada, faz değişimi esnasında eriyen FDM'nin sızmasını önlemek amacıyla kapsülasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Yapıca kararlı FDM'ler, belirli bir yapı içerisinde FDM'nin hapsedilmesi suretiyle erime sıcaklığının üzerinde sızıntının önlenmesi ilkesine dayanmaktadır [8]. Yapıca kararlılığın sağlanmasında uygun destek malzemesinin ve hazırlama yönteminin seçimi uygulamadaki başarı açısından büyük rol oynamaktadır. Mikrokapsülasyon, nano malzemeler, polimer matrisler, gözenekli malzemeler (gözenekli karbon, grafit, silika, killer vb.) yoluyla FDM'lerin yapıca kararlılığı sağlanabilmektedir [9]. Gözenekli malzemeler kapiler, yüzey gerilimi, hidrojen bağı, Van der Waals kuvveti vb. gibi kuvvetlere sahiptir ve FDM sızıntısını önlemek için etkili kılcal ve adsorpsiyon özellikleri sağlamaktadır.

Yüksek iç fazlı emülsiyonların polimerizasyonu yoluyla sentezlenen ve poliHIPE olarak adlandırılan emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler doku mühendisliği, kromatografi, katalizör uygulamaları, adsorpsiyon/filtrasyon prosesleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [10]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu malzemelerin ısı enerji depolama uygulamalarında destek materyali olarak da tercih edildiği görülmektedir [11-14]. Bu malzemeler, düşük yoğunlukları, kontrol edilebilir yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları sayesinde üstün absorplama özellikleri gösteren mükemmel destek matrisleridir. Emülsiyon sistemine çeşitli dolgularla yapılan katkılandırma sonucu elde edilen poliHIPE kompozitlerin ısı, morfolojik, mekanik özellikleri iyileştirilebilmektedir [15,16].

Selüloz nanofibril, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, çevre dostu, yüksek mukavemetli ve süper emicilik özelliklerine sahip bir malzemedir [17,18]. Selüloz hamurunun fibril haline getirilmesiyle elde edilen ve amfifilik karakter sergileyen bu malzemeler, kompozit malzemelerin geliştirilmesi amacıyla dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Ayrıca yapısında yoğun olarak hidroksil grupları içermesi nedeniyle uygulama alanına bağlı olarak uyumlaştırma amacıyla farklı modifikasyonları gerçekleştirilebilmektedir [19,20].

Literatürde FDM mikrokapsüllerin elde edilmesine yönelik çalışmalarda, selüloz esaslı malzemelerin, Pickering emülsiyon sistemlerinde stabilizatör olarak kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır. Li vd. [21], RT25HC parafinini içeren bir çekirdek ve selüloz nanofibril kabuktan oluşan FDM kompoziti Pickering emülsiyon yöntemiyle üretmişler ve elde ettikleri kapsüllerin ısı özelliklerini incelemişlerdir. Zhang vd. [22], FDM olarak seçtikleri parafin ve n-oktadekanı, melamin formaldehit bir kabukla kapsüle etmişler, selüloz nanokristalleri ise sentez esnasında Pickering emülsiyon stabilizatörü olarak kullanmışlardır. Bir başka çalışmada Shen vd. [23],

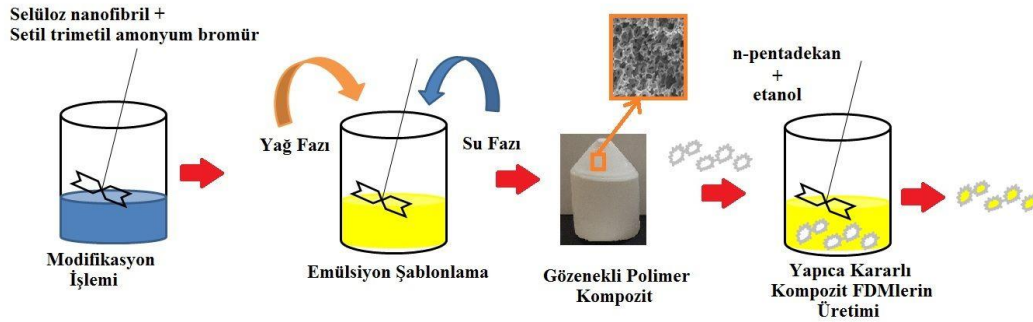
selüloz nanofibril/gümüş nanopartikül kompozitleri hazırlamış ve FDM olarak seçtikleri sodyum asetat trihidratın performansını iyileştirmek için destek olarak kullanmışlardır. Kanlı vd. [24], dondurarak kurutma yöntemiyle elde ettikleri gözenekli yapıdaki selüloz nanofibril köpüğü, FDM olarak n-hekzadekan içeren yapıcı kararlı FDM üretiminde destek materyali olarak kullanmışlardır.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak ilk defa selüloz nanofibriller modifiye edilerek, gözenekli poliHIPE kompozitlerin hazırlanmasında dolgu olarak kullanılmıştır. Farklı oranlarda dolgular içeren kompozitlerin morfolojik, ısıl ve mekanik özellikleri belirlenmiş ve bu kompozit malzemeler 15 karbonlu parafin türünde bir FDM olan n-pentadekanın (PD) yapıcı kararlı hale getirilmesinde destek materyali olarak kullanılmıştır. Soğutma uygulamalarında kullanım amacıyla üretilen yapıcı kararlı kompozit FDMlerin ısıl özellikleri belirlenmiş ve kapsülasyon oranları hesaplanmıştır.

II. MALZEMELER VE METOTLAR

A. Kullanılan Malzemeler

Stiren, n-pentadekan, potasyum persülfat kimyasalları Merck (Almanya) firmasından, divinil benzen, setil trimetil amonyum bromür, Span 80, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından, selüloz nanofibril Nanografi (Türkiye) firmasından satın alınmıştır. Deneysel çalışmanın bütün aşamalarında ultra saf su kullanılmıştır. Üretim aşamaları Şekil 1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. N-pentadekan içeren yapıcı kararlı kompozit FDMlerin üretim adımları

B. Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibrillerin Eldesi ve Karakterizasyonu

Selüloz nanofibrilin modifikasyon işlemi önceki çalışmamızdaki [24] prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Selüloz nanofibrillerin yüksek iç fazlı emülsiyon sistemiyle uyumlu hale getirilmesi amacıyla setil trimetil amonyum bromür kimyasalı ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla selüloz nanofibriller 100 ml su içinde $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmış ve bir ultrasonikatör yardımıyla homojenize edilmiştir. Elde edilen çözelti üzerine ağırlıkça %2 oranında setil trimetil amonyum bromür içeren çözelti eklenerek $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözelti derin dondurucuda dondurulmasının ardından liyofilizatörde kurutulmuştur. Kurutma sonucunda elde edilen beyaz renkteki monolit toz haline getirilmiş ve gözenekli polimer kompozitlerin hazırlanmasında takviye edici olarak kullanılmıştır. Elde edilen modifiye dolguların kimyasal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kıızıl ötesi spektrofotometresi (FT-IR Perkin Elmer, Spectrum 100) ile, morfolojik analizleri ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazı (FEI, Ouanta FEG 250 model) ile gerçekleştirilmiştir.

C. Emülsiyon Şablonlama Yöntemiyle Gözenekli Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Gözenekli polimer kompozitler, modifiye edilmiş selüloz nanofibril dolgular varlığında yüksek iç fazlı emülsiyonların şablonlanması yöntemiyle hazırlanmıştır. Yağ fazını oluşturan stiren (hacimce %90), divinil benzen (hacimce %10), Span 80 ve ağırlıkça değişen yüzdelerdeki dolgular (%0,25 - %1,00) bir cam reaktöre konulmuş ve yarım saat süreyle oda sıcaklığında mekanik olarak karıştırılmıştır. Ardından bir ultrasonikatör yardımıyla karışım homojenize edilmiştir. KPS (0,1 g), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%1) ve ultra saf sudan oluşan su fazı, yağ fazına damlalar halinde ilave edilmiş ve yarım saat süreyle karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen

yüksek iç fazlı emülsiyon 60°C'ye ayarlanmış bir etüvde 24 saat süreyle polimerleştirilmiştir. Elde edilen monolit formundaki numuneler 24 saat süreyle etanolle ekstrakte edilmiş ve süre sonunda vakum etüvünde kurutulmuştur. Polimer matrise katılan modifiye dolguların ısı, morfolojik ve mekanik etkilerinin belirlenmesi amacıyla aynı prosedür selüloz nanofibril dolgular yokluğunda tekrar edilmiştir. Elde edilen destek malzemeleri içerdikleri dolgu miktarına göre PHPF 0, PHPF 0.25, PHPF 0.50, PHPF 0.75 ve PHPF 1.00 olarak adlandırılmıştır.

Elde edilen gözenekli polimerlerin morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI, Ouanta FEG 250 model), termal analiz cihazı (Seiko TG/DTA 6300) ve çekme/basma deneyi cihazı (Zwick/Roell, 1.000 ve 20.000 N, Almanya) ile belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı ölçümleri ise Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

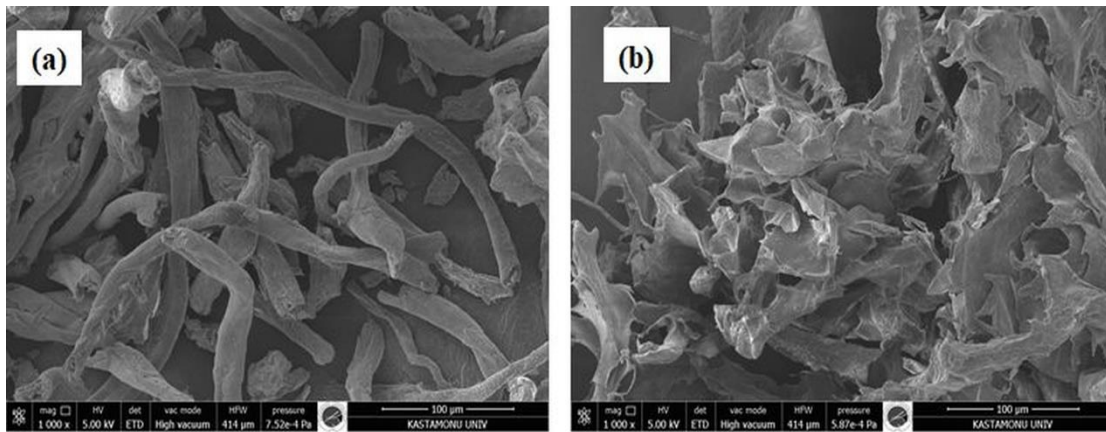
D. n-Pentadekan İçeren Yapıca Kararlı Kompozit FDMlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Üretilen gözenekli polimer kompozitler iskelet olarak kullanılarak, n-pentadekan (C₁₅H₃₂) içeren yapıca kararlı kompozit FDMlerin impregnasyon işlemiyle üretilmiştir. Bu amaçla, belirli miktardaki n-pentadekan etanol ile oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve toz haline getirilen polimer kompozitlerin üzerine dökülmüştür. Karışım mekaniksel olarak oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Vakum etüvünde gerçekleşen kurutma işlemi sonrasında toz halinde yapıca kararlı kompozit FDMler elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (Seiko, DSC 7020) cihazı ile azot atmosferi altında belirlenmiştir. Kompozit FDMlerin n-pentadekan içerikleri Denklem (1)'e göre hesaplanmıştır [13]. Burada $\Delta H_{\text{Kompozit FDM}}$ ve $\Delta H_{\text{n-pentadekan}}$ sırasıyla üretilen kompozit FDMlerin ve n-pentadekanın erime entalpi değerlerini J/g cinsinden göstermektedir.

$$\text{n-pentadekan içeriği (\% ağır.)} = [\Delta H_{\text{Kompozit FDM}} / \Delta H_{\text{n-pentadekan}}] \times 100 \quad (1)$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

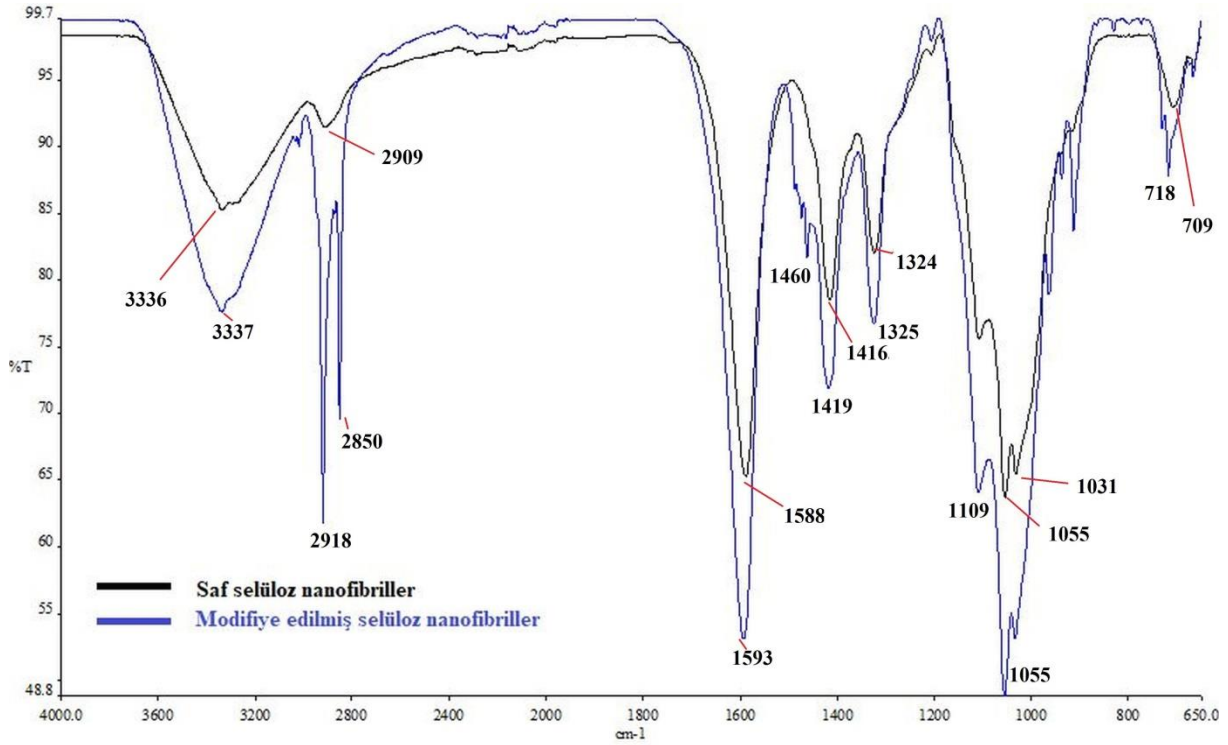
Yüksek iç fazlı emülsiyonlardan gözenekli polimer kompozitlerin elde edilmesinde emülsiyon kararlılığı önemli bir faktördür. Yüksek iç fazlı emülsiyonların hazırlanması esnasında organik esaslı yağ fazına katılan ve yüksek oranda hidroksil grupları içeren selüloz nanofibrillerin diğer kimyasallarla uyumlu hale getirmek için setil trimetil amonyum bromür ile modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Selüloz nanofibrillerin modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 2a ve 2b'de sunulmuştur. Ticari olarak satın alınan selüloz nanofibrillerin ipliksi yapısı gerçekleştirilen modifikasyon işleminden sonra birbirleriyle bağlantılı tabakalardan oluşan üç boyutlu bir yapıya dönüşmüştür.



Şekil 2. Selüloz nanofibrillerin modifikasyon öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri (100 µm)

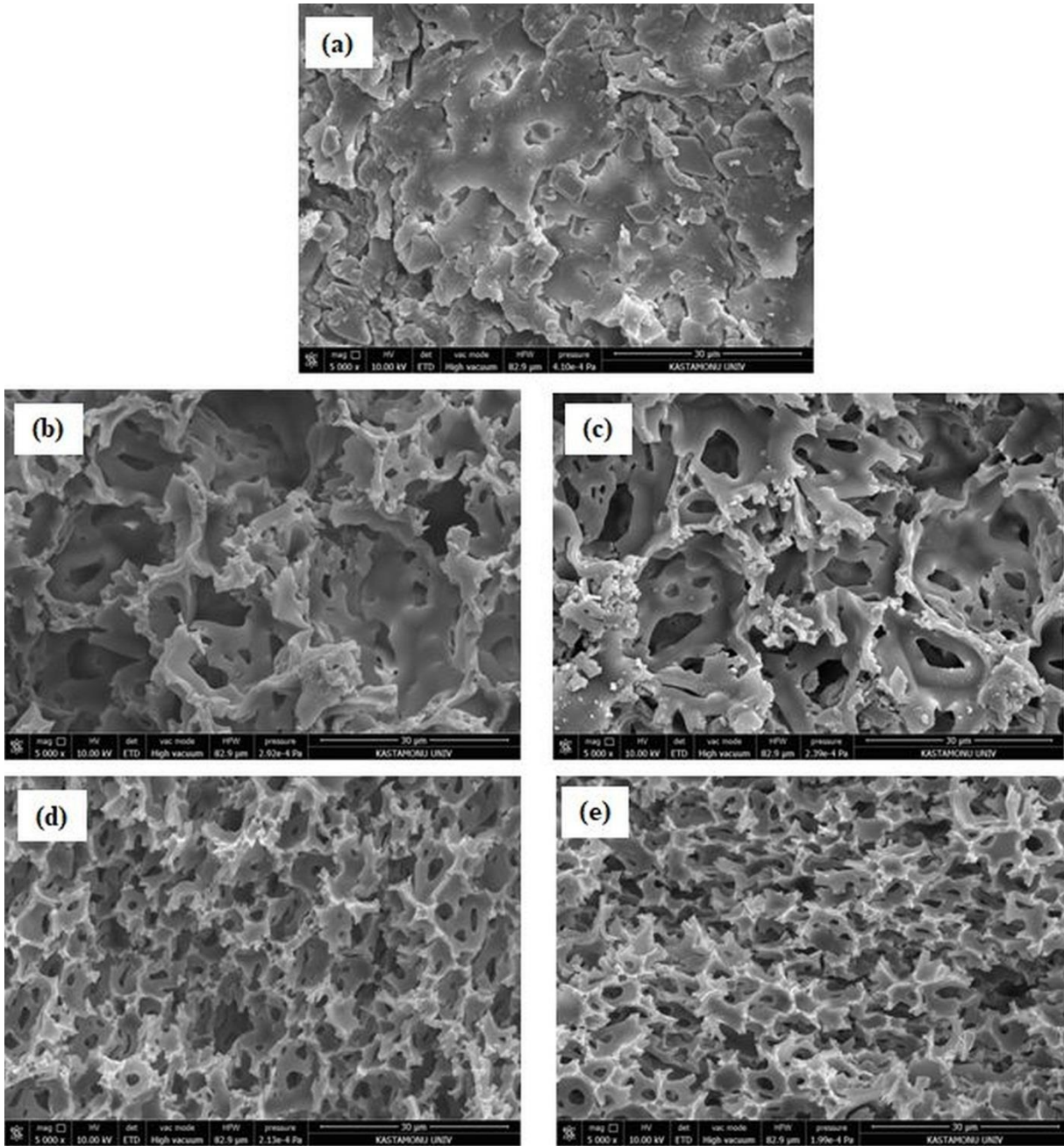
Modifiye edilen selüloz nanofibrillerin kimyasal yapısı FT-IR analiziyle aydınlatılmıştır. Şekil 3'te modifikasyon öncesi ve sonrasında elde edilen selüloz nanofibrillere ait spektrumlar görülmektedir. Saf selüloz nanofibrile ait spektrum incelendiğinde 1324 cm⁻¹'de görülen pik O-H grubuna ait gerilme titreşimine atken, 1055 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan pikler C-O bağlarına ait gerilme titreşimlerini göstermektedir [24]. 3336 cm⁻¹'de görülen geniş pik selüloz moleküllerindeki hidroksil gruplarına ait O-H gerilme titreşimini göstermektedir. 2909 cm⁻¹ görülen band ise selülozun alifatik bağlarındaki alkil gruplarının C-H gerilme titreşimine karşılık gelir [25].

1600–1500 cm^{-1} aralığında bulunan absorpsiyon bandı ise ligninin C=C aromatik iskelet titreşimlerine karşılık gelmektedir. Modifiye edilmiş selüloz nanofibrillere ait pik incelendiğinde 2920-2850 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler setil trimetil amonyum bromürdeki metil grupları kaynaklı C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Ayrıca bu moleküle ait C-H bükülme titreşimleri ise 1460 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır. Bu molekülün amonyum grubu ile selüloz nanofibrillerin hidroksil gruplarının etkileşimi 3338 cm^{-1} bandında görülmektedir. Bu analiz sonuçlarına göre selüloz nanofibrillerin modifikasyon işleminin gerçekleştiği teyit edilmiştir.



Şekil 3. Selüloz nanofibrillerin modifikasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

Değişen oranlarda modifiye edilmiş selüloz nanofibrilleri içeren gözenekli polimer kompozitlerin morfolojik, ısıl ve mekanik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te elde edilen polimerik destek malzemelerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4'ten görüldüğü üzere %0,25 ila %1,00 oranında katılanan tüm polimer kompozitlerde açık gözeneklerin ve bu gözenekleri birbirine bağlayan geçitlerinin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, artan dolgu miktarının açık hücreli poliHIPE morfolojisine olumlu katkı sağladığı, buna karşın selüloz nanofibril içermeyen, katkısız poliHIPE malzemede gözenekli iskelet yapının oluşmadığı ve birbiri üzerine çökmüş tabakalı bir morfolojinin meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuç, literatürle uyumlu olarak [17,21] selüloz nanofibril partiküllerin emülsiyon sisteminde yağ/su ara yüzeyinde yağ damlacıklarının birleşmesini ve de stabilizasyonu engelleyen stabilizatör benzeri bir görev üstlenmesinden kaynaklanmıştır.



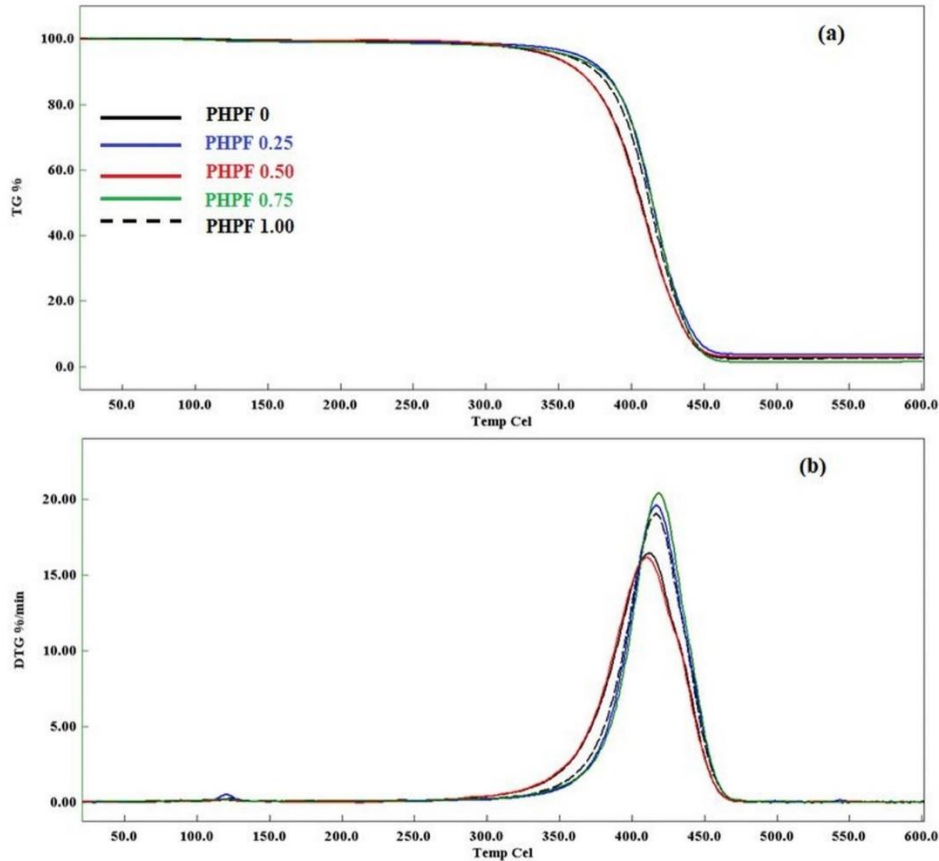
Şekil 4. Gözenekli destek malzemelerinin SEM görüntüleri (30µm): (a) PHPF 0, (b) PHPF 0.25, (c) PHPF 0.50, (d) PHPF 0.75, (e) PHPF 1.00

Üretilen gözenekli polimer malzemelerin spesifik yüzey alanı ölçümleri BET analizi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 1’de sunulmuştur. Tablo 1’den görüldüğü üzere artan dolgu miktarına paralel olarak malzemelerin spesifik yüzey alanı değerlerinde de artış görülmüştür. Tüm malzemeler aynı emülsiyon formülasyonu kullanılarak üretildiğinden ve referans numune ile kompozit yapılı numuneler arasındaki tek fark farklı oranlardaki nanofibril katkılanması olduğundan bu durum kompozit elde etmek amacıyla artan oranlarda kullanılan selüloz nanofibrillerin yüzey alanının toplam yüzey alanına olan katkısı ile açıklanabilir. Yüzey alanında görülen bu artış FDM olarak seçilen ve bu destek malzemelerine entegre edilecek n-pentadekanın polimerik matrisdeki gözeneklere penetrasyonunu kolaylaştırması açısından istenen bir durumdur.

Tablo 1. Gözenekli polimer malzemelerin spesifik yüzey alanı değerleri

| Malzemeler | Spesifik yüzey alanı değeri δ_{BET} (m ² /g) |
|------------|-------------------------------------------------------------------|
| PHPF 0 | 1,8851 |
| PHPF 0.25 | 2,0991 |
| PHPF 0.50 | 2,4687 |
| PHPF 0.75 | 2,9197 |
| PHPF 1.00 | 3,7617 |

Farklı katkı oranlarında selüloz nanofibril partiküller içeren polimerik destek malzemelerinin ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiş, elde edilen termogramlar Şekil 5'te sunulmuştur. Ayrıca, TGA termogramlarından elde edilen ve gözenekli polimerlerin ağırlığının %5'ini, %10'unu, %50'sini kaybettiği sıcaklık değerleri (sırasıyla Td₅, Td₁₀ ve Td₅₀) bozunma hızları ile birlikte Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 5 ve Tablo 2'den görüldüğü üzere selüloz nanofibril dolguları içeren tüm polimer kompozitlerin Td₅, Td₁₀ ve Td₅₀ değerleri dolgu içermeyen PHPF0 malzemesinden daha yüksektir. Buna göre, tüm kompozitlerde dolgulama sonucunda ağırlıklarının %5'ini, %10'unu ve %50'sini kaybettiği sıcaklık değerlerinde sırasıyla 1,2 ila 20,3°C, 1,0 ila 17,1 °C ve 0,4 ila 7,9 °C arasında değişen artışlar olmuştur. Buna göre, selüloz nanofibril dolguların polimer matris ile yaptığı kuvvetli etkileşimlerin bir sonucu olarak, polimer zincirlerinin hareketliliği kısıtlanmış [26] ve bozunma ürünlerinin ayrılmasının engellenmesiyle degradasyon sıcaklığı artmıştır [27,28]. Ağırlık kaybının en fazla olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerinde ve bozunma hızlarında çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen en yüksek sıcaklık değerine (418,4 °C) ve bozunma hızına (20,39 % .dk⁻¹) PHPF 0.75 kompozitinin sahip olduğu görülmüştür. Isıl analiz sonuçlarına göre, selüloz nanofibril dolgu katkısının malzeme morfolojisinin düzelmesinin yanında daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarının elde edilmesini ve ısıl kararlılığın artmasını sağladığı saptanmıştır.



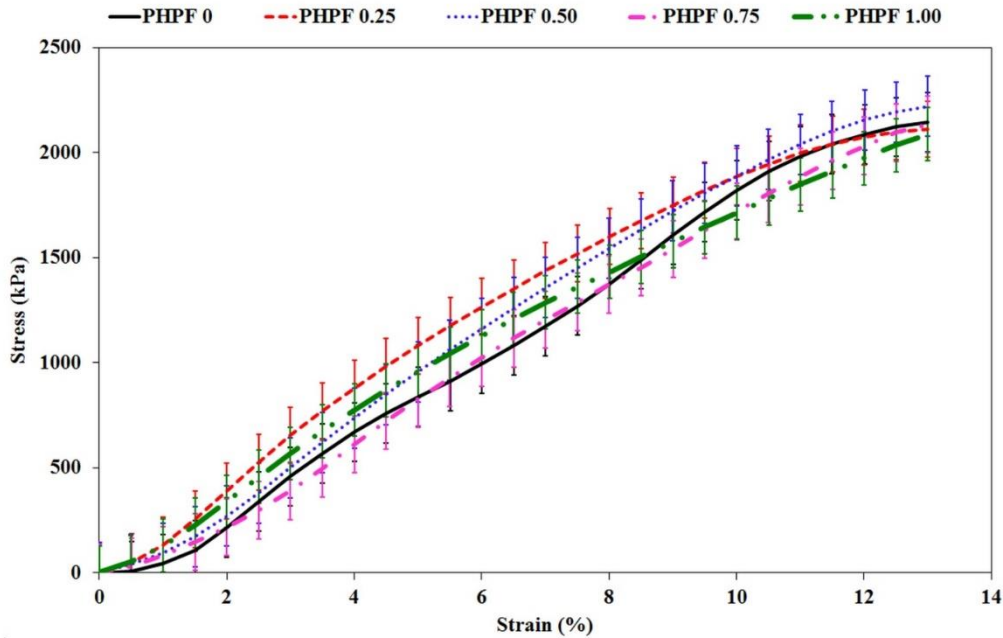
Şekil 5. Gözenekli destek malzemelerinin (a)TGA termogramları, (b) türevsel TGA termogramları

Tablo 2. Gözenekli destek malzemelerine ait termogravimetrik analiz yoluyla elde edilen ısıl veriler

| Malzeme | Td ₅ (°C) | Td ₁₀ (°C) | Td ₅₀ (°C) | Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı (% .dk ⁻¹ , °C) |
|-----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| PHPF 0 | 343,1 | 364,4 | 407,1 | 16,42 (412,2°C) |
| PHPF 0.25 | 363,4 | 381,5 | 414,5 | 19,57 (416,9°C) |
| PHPF 0.50 | 344,3 | 365,4 | 407,5 | 16,14 (410,1°C) |
| PHPF 0.75 | 356,4 | 379,7 | 415,0 | 20,39 (418,4°C) |
| PHPF 1.00 | 354,9 | 376,0 | 412,9 | 19,02 (416,2 °C) |

Üretilen gözenekli destek malzemelerinin mekanik özellikleri tek eksenli basma testleri ile 10 kN'luk yük altında ASTM D 1621-2004 standartlarına uygun olarak test edilmiştir. Universal test cihazının orijinal yazılımından elde edilen veriler ile çizilen gerilim/gerinim grafikleri ile yine cihazın orijinal yazılımından elde edilen veriler ise sırasıyla Şekil 6 ve Tablo 3'te sunulmuştur. Tablo 3'te sunulan ve kompozit yapı malzemelerin basma testlerinden elde edilen mekanik test verilerinin selüloz nanofibril dolgu içermeyen polimer numunesinin verileri ile karşılaştırılması sonucunda polimer matrisin dolgu ile desteklenmesinin malzemelerin mekanik özelliklerinde nanofibril miktarı ile ilişkili olarak bir değişime neden olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, Şekil 6'da sunulan gerilim/gerinim grafiğinin de Tablo 3'te sunulan verilerle uyum içinde olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6'da sunulan gerilim/gerinim grafikleri elde edilen malzemelerin tamamının yük altında aynı mekanik davranışı sergilediği de saptanmıştır. Tablo 3'te verilen bulgulara göre en düşük yükleme oranı (% 0,25) ile hazırlanan kompozitin (PHPF 0.25) basma modülünün (E_c) saf poliHIPE numunesi (PHPF 0) ile aynı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, artan yükleme miktarları ile hazırlanan kompozit malzemelerin basma modülü değerlerinde bir azalma olduğu saptanmıştır. Bu durum, elde edilen kompozit yapı malzemeler ile dolgu içermeyen referans polimer numunesi arasındaki temel farkın farklı oranlarda selüloz nanofibrillerin yapıyla birleştirilmesi olduğu göz önünde bulundurularak açıklanabilir. Nanofibril katkılama dışında kullanılan öncü emülsiyonların formülasyonları (iç faz oranı, çapraz bağlayıcı oranı ve emülgatör konsantrasyonu) tamamen aynıdır. Dolayısıyla, emülsiyon şablonlama ile hazırlanan poliHIPE'lerde gözenek miktarı kullanılan iç faz hacim oranı ile ilişkili olduğundan elde edilen kompozitlerin nominal gözeneklilik değerleri, yani oluşan gözenek miktarı da aynıdır [29]. Elde edilen basma sonuçlarındaki varyasyon nanofibril katkılama oranının bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Farklı oranlardaki nanofibril kullanımı, nanofibrillerin emülsiyon içindeki homojen dağılımını etkileyebilir. Özellikle bu çalışmada olduğu gibi yüzey aktif bir madde ile modifiye edilmiş nano katkılar varlığında, emülsiyon fazları arasındaki yüzey geriliminin değişiminin bir sonucu olarak emülsiyon stabilitesinde de değişim olabilir ve bu durum elde edilen malzemelerin gözenek morfolojisini etkileyebilir [30]. Şekil 4(a)'dan da açıkça görülebildiği gibi nanofibril dolgu içermeyen polimer numunesinde makro gözenekler gözlemlenmemektedir. Boşluk hacminin az olması sebebiyle bu numunenin en yüksek basma dayanımına sahip olması beklenen bir sonuçtur. Şekil 4 (b-d) incelendiğinde ise kompozit yapı poliHIPE'lerden nanofibril katkısı arttıkça gözenek morfolojisinin düzeldiği görülmektedir. Bu sonuç ise nanofibril miktarı arttıkça, modifiye edilmiş nanofibrillerden gelen yüzey aktif madde katkısının da artması ile açıklanabilir. Sonuç olarak, %0.25 oranında nanofibril ilavesi gözenek morfolojisinde, mekanik dayanımı önemli düzeyde etkileyecek bir değişime sebep olmamıştır. Ancak, nanofibril miktarı %0,50'ye çıkarıldığında oluşan makro gözeneklerin miktarı, boyutu ve boyut dağılımı artmıştır. Bu durum basma dayanımında %26,36'lık bir azalmaya sebep olmuştur. Şekil 4 ve Tablo 3 birlikte değerlendirildiğinde ise katkılama oranı %0,75 ve %1,0 olduğunda hem gözenek boyutları ve boyut dağılımı azalmış hem de basma dayanımı değerleri tekrar artmıştır. Elbette ki bu artışta kullanılan yüksek orandaki nanofibril miktarının gözenek duvarlarında oluşturduğu desteğin etkisi de mevcuttur. Tüm bunlara ek olarak, artan yüzey aktif madde miktarının elde edilen kompozit malzemelerde plastikleştirici etki gösterme olasılığı da göz önünde bulundurulmalıdır [31]. Nanofibrillerin yüksek oranda mekanik destekleyici görevi görmesine rağmen %1,0 oranında nanofibril içeren kompozit malzemenin referans numuneye kıyasla daha düşük basma dayanımı göstermesi bu duruma da atfedilebilir.

Basma gerilimi bir malzemenin belirli bir rölatif deformasyon değerine ulaşmadan ne kadar yüke dayanabileceğinin bir göstergesidir. Tablo 3’de sunulan %10 bağıl deformasyonda basınç gerilimi değerleri (σ_{10}) ise malzemelerin rölatif deformasyon %10’a ulaştığı anda kaydedilen yük miktarını vermektedir. Eğer test edilen malzeme %10 deformasyona ulaştığında kırılır ve tersinmez deformasyona uğrar ise kaydedilen σ_{10} değerleri aynı zamanda malzemenin basma dayanımına (σ_c) eşit olur. Buna göre, Tablo 3’te verilen σ_{10} değerleri %10 deformasyona ulaşıldığı anda poliHIPE’lerin karşı koyabileceği yük miktarını göstermektedir. Bununla birlikte, Şekil 6’dan hazırlanan poliHIPE’lerin tamamında deformasyon %10’a eşit olduğu anda (%10 gerilim değerinde) kırılma olayının gerçekleşmediği görülebilir. Dahası, ASTM D 1621-2004 standardına göre gerçekleştirilen basma testleri %13 deformasyon değerine ulaşıldığında sonlandırıldığından, uygulanan test şartlarında hiçbir poliHIPE malzemesinin kırılmaya uğramadığı da açıkça görülmektedir. Tüm bunlara ek olarak, düşük yükleme miktarları ile hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin σ_{10} değerlerinin selüloz nanofibril içermeyen saf poliHIPE numunesi ile benzer olduğu gözlemlenmiştir ve yüksek yükleme miktarlarında σ_{10} değerlerinin saf poliHIPE numunesine kıyasla ihmal edilebilecek düzeyde azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3).



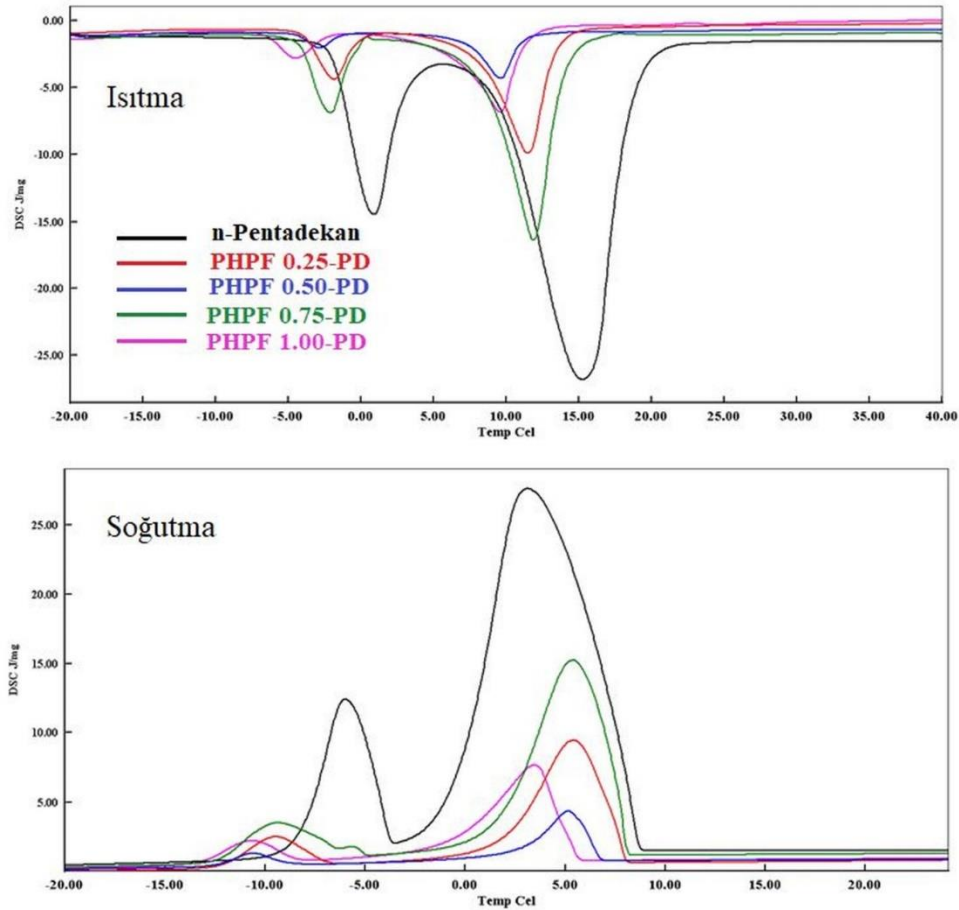
Şekil 6. Gözenekli destek malzemelerinin basma modülü grafikleri

Tablo 3. Gözenekli destek malzemelerine ait basma modülü ölçüm değerleri

| Malzeme | E_c (MPa) | σ_{10} (MPa) |
|-----------|-------------|---------------------|
| PHPF 0 | 25,40 | 1,95 |
| PHPF 0.25 | 25,40 | 1,98 |
| PHPF 0.50 | 20,10 | 1,98 |
| PHPF 0.75 | 21,90 | 1,82 |
| PHPF 1.00 | 22,70 | 1,79 |

E_c : Basma Modülü
 σ_{10} : %10 bağıl deformasyonda basınç gerilimi

Selüloz nanofibril katkılı gözenekli kompozit materyaller, soğutma uygulamalarında kullanılacak düşük faz geçiş sıcaklığına sahip bir parafin olan n-pentadekanı içeren yapıca kararlı FDM üretimi için destek materyali olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen impregnasyon işlemi sonucunda elde edilen kompozit FDM'lerin gizli ısı depolama kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla DSC analizi yapılmış ve elde edilen ısı eğriler Şekil 7'de, bunlara ait veriler ise Tablo 4'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Isıtma ve soğutma periyodları sonucu elde edilen veriler incelendiğinde n-pentadekanın erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 15,21 °C ve 3,11 °C bulunurken, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 199,60 J/g ve -209,1 J/g olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan FDM kompozitlerin saf n-pentadekana kıyasla erime sıcaklıkları ve kristallenme pik sıcaklıklarında anlamlı bir değişim olmamıştır. Üretilen kompozitlerin Denklem (1)'e göre hesaplanan n-pentadekan içeriği %12,09 ila %61,12 arasında değişiklik göstermiş, en yüksek ısı enerji depolama kapasitesine PHPF 0.75-PD kompozitinin sahip olduğu görülmüştür. Bu malzemenin pik erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 11,87 °C ve 5,36 °C olarak tespit edilmiş, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 122,0 J/g ve -125,8 J/g olarak ölçülmüştür. Morfolojisi ve ısı kararlılığı selüloz nanofibril dolguların katkılanmasıyla iyileştirilmiş bir destek matrisine sahip PHPF 0.75-PD kompozit FDMnin, sahip olduğu yüksek ısı enerji depolama kapasitesi ve düşük sıcaklıklı uygulamalar için uygun faz geçiş sıcaklık değerleriyle soğutma sistemlerinde kullanılma potansiyeli mevcuttur.



Şekil 7. N-pentadekan ve kompozit FDM'lerin DSC analizinden elde edilen ısı eğriler

Tablo 4. N-pentadekan ve kompozit FDM'lerin DSC analizinden elde edilen ısıl veriler

| Malzeme | Isıtma periyodu | | | Soğuma periyodu | | | N-pentadekan içeriği (% ağırlıkça) |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| | Katı-katı geçişi pik sıcaklığı (°C) | Katı-sıvı erime pik sıcaklığı (°C) | Toplam gizli ısı ΔH (J/g) | Sıvı-katı kristallenme pik sıcaklığı (°C) | Katı-katı geçişi pik sıcaklığı (°C) | Toplam gizli ısı ΔH (J/g) | |
| N-pentadekan | 0,90 | 15,21 | 199,60 | 3,11 | -5,99 | -209,1 | 100 |
| PHPF 0.25-PD | -1,86 | 11,48 | 85,40 | 5,43 | -9,46 | -89,0 | 42,79 |
| PHPF 0.50-PD | -2,87 | 9,59 | 24,14 | 5,14 | -10,62 | -28,57 | 12,09 |
| PHPF 0.75-PD | -2,10 | 11,87 | 122,00 | 5,36 | -9,36 | -125,8 | 61,12 |
| PHPF 1.00-PD | -4,45 | 9,64 | 53,30 | 3,46 | -10,66 | -61,7 | 26,70 |

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, biyokütle kökenli ve sürdürülebilir bir hammadde olan selüloz nanofibriller içeren gözenekli polimer kompozitler, yüksek iç fazlı emülsiyonların kalıplanması yoluyla hazırlanmıştır. Üretilen emülsiyon şablonlu gözenekli yapılar, organik FDM sınıfında yer alan ve C₁₅H₃₂ kimyasal formülüne sahip bir hidrokarbon olan n-pentadekanın kapsüllemesinde destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin morfolojisinde dolgu artışıyla iyileşme görülmüş, en yüksek spesifik yüzey alanı değerine en yüksek dolgulama oranında ulaşılmıştır. Diğer yandan polimer matrisin dolgu ile desteklenmesinin malzemelerin mekanik özelliklerinde önemli bir değişime neden olmadığı saptanmıştır. Malzemelerin gerçekleştirilen ısıl karakterizasyonları sonucunda selüloz nanofibril dolguların malzemelerin ısıl kararlılıklarına olumlu katkı sağladığı ve bozunma başlangıç sıcaklıklarını daha yüksek sıcaklık değerlerine ötelediği tespit edilmiştir. Hazırlanan polimer kompozitlerin, yapıcı kararlı ısıl enerji depolama malzemelerinin hazırlanmasında yapısal iskelet olarak kullanılmasıyla üretilen n-pentadekan içerikli enerji malzemelerinin erime gizli ısı değerlerinin 24,14-122,0 J/g arasında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek n-pentadekan içeriğine %61,12 değeriyle PHPF 0.75-PD kompozit faz değiştiren maddesinin sahip olduğu, uygun erime ve kristallenme pik sıcaklıkları ve yüksek enerji depolama kapasitesiyle (122,0 J/g) düşük sıcaklıklı ısıl enerji depolama uygulamalarında kullanılabilecek bir referans malzeme olabileceği öngörülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde proje desteği sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje Numarası: 2020/YL/0005) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Mert, M. S., Sert, M., & Mert, H. H. (2018). Isıl Enerji Depolama Sistemleri İçin Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(1)161-174.
- [2] Teggari, M., Arıcı, M., Mert, M. S., Ajarostaghi, S. S. M., Niyas, H., Tunçbilek, E., İsmail, K. A. R., Younsi, Z., Benhouia, A. T., & Mezaache, E. H. (2021). A comprehensive review of micro / nano enhanced phase change materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10808-0>.
- [3] Zhang, Y., Tang, B., Wang, L., Lu, R., Zhao, D., & Zhang, S. (2017). Novel hybrid form-stable polyether phase change materials with good fire resistance. *Energy Storage Materials*, 6, 46-52.
- [4] Mert, M. S., Mert, H. H., & Sert, M. (2019). Microencapsulated oleic-capric acid/hexadecane mixture as phase change material for thermal energy storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136, 1551-1561.
- [5] Mert, H. H., & Mert, M. S. (2021). Design of n-Octadecane-Based Form-Stable Composite Phase Change Materials Embedded In Porous Nano Alumina For Thermal Energy Storage Applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10886-0>.
- [6] Huang, X., Chen, X., Li, A., Atinafu, D., Gao, H., Dong, W., & Wang, G. (2019). Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Porous Supports for Thermal Energy Storage Applications. *Chemical Engineering Journal*, 356, 641-661.
- [7] Fang, G., Li, H., Chen, Z., & Liu, X. (2010). Preparation and Characterization of Flame Retardent n-Hexadecane / Silicon dioxide Composites as Thermal Energy Storage Materials. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1004-1009.

- [8] Jeon, J., Jeong S. G., Lee, J. H., Seo, J., & Kim, S. (2012). High Thermal Performance Composite PCMs loading xGnP for Application to Building Using Radiant Floor Heating System. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 51-56.
- [9] Umair, M. M., Zhang, Y., Iqbal, K., Zhang, S., & Tang, B. (2019). Novel Strategies and Supporting Materials Applied to Shape-stabilize Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage-A Review. *Applied Energy*, 235, 846-873.
- [10] Mert, E. H., & Mert, H. H. (2021). Preparation of polyHIPE nano composites: Revealing the influence of experimental parameters with the help of experimental design approach. *Polymer Composites*, 42, 724-738.
- [11] Puupponen, S., Mikkola, V., Ala-Nissila, T., & Seppala, A. (2016). Novel Microstructured Polyol-Polystyrene Composites for Seasonal Heat Storage. *Applied Energy*, 172, 96-106.
- [12] Balderrama, J. A. M., Dourgesa, M-A., Magueresseb, A., Maheob, L., Deleuzea, H., & Glouannecc, P. (2018). Emulsion-Templated Pullulan Monoliths as Phase Change Materials Encapsulating Matrices. *Materials Today Communications*, 17, 466-473.
- [13] Mert, H. H. (2020). PolyHIPE Composite Based-Form Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *International Journal of Energy Research*, 44, 6583-6594.
- [14] Döğüşcü, D. K., Hekimoğlu, G., & Sari, A. (2021). High Internal Phase Emulsion Templated-Polystyrene / Carbon Nano Fiber / Hexadecanol Composites Phase Change Materials for Thermal Management Applications. *Journal of Energy Storage*, 39, 102674.
- [15] Yüce E., Krajnc P., Mert, H. H., & Mert, E. H. (2019). Influence of Nanoparticles and Antioxidants on Mechanical Properties of Titania / Polydicyclopentadiene PolyHIPEs: A Statistical Approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (7) 46913.
- [16] Abbasian, Z., & Moghbeli, M. R. (2011). Preparation of Highly Open Porous Styrene/Acrylonitrile and Styrene / Acrylonitrile / Organoclay Polymerized High Internal Phase Emulsion (PolyHIPE) Foams via Emulsion Templating. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 3728.
- [17] Lavoine, N., & Bergström, L. L. (2017). Nanocellulose based Foams and Aerogels: Processing, Properties, and Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 16105-16117.
- [18] Antonini, C., Wu, T., Zimmermann, T., Kherbeche, A., Thoraval, M., Nyström, G., & Geiger, T. (2019). Ultra-Porous Nanocellulose Foams A Facile and Scalable Fabrication Approach. *Nanomaterials*, 9, 1142.
- [19] Abitbol, T, Marway, H., & Cranston, E. D. (2014). Surface Modification of Cellulose Nanocrystals with Cetyltrimethylammonium Bromide. *Nanocellulose Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29 (1), 46-57.
- [20] Salajkova, M., Berglund L. A., & Zhou, Q., (2012). Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium Salts. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 19798-19805.
- [21] Li, Y., Yu, S., Chen, P., Rojas, R., Hajian, A., & Berglund, L. (2017). Cellulose Nanofibers Enable Paraffin Encapsulation and the Formation of Stable Thermal Regulation Nanocomposites. *Nano Energy*, 34, 541-548.
- [22] Zhang, Z., Zhang, Z., Chang, T., Wang, J., Wang, X., & Zhou, G. (2021). Phase Change Material Microcapsules with Melamine Resin Shell via Cellulose Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsion In-Situ Polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 131164, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131164>.
- [23] Shen, Z., Oh, k., Kwon, S., Toivakka, M., & Hak L. L. (2021). Use of cellulose nanofibril (CNF)/silver nanoparticles (AgNPs) composite in salt hydrate phase change material for efficient thermal energy storage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 402-412.
- [24] Kanlı, Z., Mert, M. S., & Mert, H. H. (2021). Isıl Enerji Depolama Uygulamaları İçin Selüloz Nanofibril Temelli Parafin İçeren Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 273-281.
- [25] Reddy, K. O., Maheswari, C. U., Dhlamini, M. S., & Kommula V. P. (2016). Exploration on the Characteristics of Cellulose Microfibers from Palmyra Palm Fruits. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 21(4), 286-295.
- [26] Mert, H. H., & Şen, S. (2016). Synthesis and Characterization of PolyHIPE Composites Containing Halloysite Nanotubes. *E-Polymers*, 16(6), 419-428.
- [27] Aydınöğlu, D., Akgül, Ö., Bayram, V., & Şen, S. (2014). Polymer Nanocomposites Hydrogels with Improved Metal Adsorption Capacity and Swelling Behaviour: Influence of Spirulina Immobilization onto Montmorillonite Clay. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53, 1706-1722.
- [28] Mert, H. H., & Mert, M. S. (2019). Preparation and Characterization of Encapsulated Phase Change Materials in Presence of Gamma Alumina for Thermal Energy Storage Applications. *Thermochimica Acta*, 681, 178382.

- [29] Mert, H. H., Mert, M. S., & Mert, E. H. (2019). A Statistical Approach for Tailoring the Morphological and Mechanical Properties of Polystyrene PolyHIPEs: Looking Through Experimental Design. *Materials Research Express*, 6, 115306.
- [30] Berber, E., Çıra, F., & Mert, E. H. (2016). Preparation of Porous Polyester Composites via Emulsion Templating: Investigation of the Morphological, Mechanical, and Thermal Properties. *Polymer Composites* 37(5) 1531-1538.
- [31] Wu, R., Menner, A., & Bismarck, A. (2013). Macroporous Polymers Made From Medium Internal Phase Emulsion Templates: Effect of Emulsion Formulation on the Pore Structure of PolyMIPEs. *Polymer* 54(21) 5511-5517.

Araştırma Makalesi - Research Article

Güç Kalitesi Olay İşaretlerinin LabVIEW ile Üretilmesi ve Doğrulanması*

Generation and Verification of Signals of Power Quality Events by LabVIEW

Mustafa Ercire^{1*}, Abdurrahman Ünsal²

Geliş / Received: 15/07/2021

Revize / Revised: 30/09/2021

Kabul / Accepted: 01/10/2021

ÖZ

Elektrik güç kalitesini bozan etkenler ekonomik açıdan büyük öneme sahiptir. Güç kalitesinde meydana gelen bozulmaların tespit edilmesi ve çözüm yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine son yıllarda yoğun olarak çalışmalar yapılmaktadır. Akademik çalışmaların önemli bir kısmı simülasyon verileriyle gerçekleştirilmektedir. Simülasyon verilerinin nasıl elde edildiğine ilişkin sınırlı sayıda çalışma olmakla birlikte bu çalışmalarda elde edilen verilerin standartlara uygun olup olmadığına hemen hemen hiç denetlenmediği dikkati çekmektedir. Bu çalışmada güç kalitesi problemlerine ait işaretler LabVIEW ortamında üretilmektedir. Üretilen işaretlerin ilgili standartlara uygun olup olmadığını tespit etmek için bir veri doğrulama uygulaması tasarlanarak test edilmiştir. Veri doğrulama uygulaması ilgili standartlarda verilen tanımlara dayalı olarak geliştirilen algoritmaları kullanarak doğrulama yapmaktadır. Elde edilen sonuçlar ile tasarlanan uygulamanın simülasyon yoluyla üretilen işaretlerin doğrulanmasında etkin olarak kullanılabileceği ve güç kalitesi alanındaki akademik çalışmalara katkı sunabileceği değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler- Simülasyon, Güç Kalitesi, Güç Kalitesi Bozulmaları, LabVIEW

ABSTRACT

Factors that deteriorates the quality of electrical power are of great economic importance. In recent years, intensive studies have been carried out on the detection and solutions of power quality problems. An important part of academic studies is carried out with the simulated data. Although there are a limited number of studies on production of simulation data, it is noteworthy that the data used in these studies are almost never checked whether they comply with the standards. In this study, signals of power quality problems are produced in LabVIEW environment. A data validation application was designed and tested to determine whether the produced signals comply with the relevant standards. The data validation application performs validation using algorithms developed based on the definitions of power quality events given in the relevant standards. The obtained results shows that the designed application can be used in the verification of the simulated power quality signals and will contribute to the academic studies on power quality.

Keywords- Simulation, Power Quality, Power Quality Disturbances, LabVIEW

*Bu çalışma Prof. Dr. Abdurrahman ÜNSAL danışmanlığında Mustafa ERCİRE tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim dalında tamamlanan 563865 referans numaralı yüksek lisans tezinin bir bölümünden üretilmiştir.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mustafa.ercire@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4157-4951>)

Bilgisayar Programcılığı, Gediz Meslek Yüksekokulu, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Gediz, Kütahya, Türkiye

²İletişim: abdurrahman.unsal@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7053-517>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye

I. GİRİŞ

Elektrik enerjisi üç temel kavram üzerinden ifade edilmektedir. Bunlar frekans, gerilim ve akım bileşenleridir. Elektrik enerjisi sırasıyla üretim, iletim, dağıtım ve tüketim zinciri boyunca frekans, gerilim ve akım bileşenlerinin tümünü içine alacak şekilde güç sistemi olarak adlandırılmaktadır. Teorik olarak güç sisteminden beklenen, frekans ve gerilimin sabit olduğu, gerilim ve akım dalga şekillerinin sinüs işareti biçiminde olduğu durumdur. Elektrik güç sistemi üretimden tüketime uzanan süreç boyunca hem sistem içi hem de sistem dışı çeşitli etkilere maruz kalmaktadır. Elektrik enerjisinin kullanımı yaygınlaştıkça, özellikle yarı iletken temelli aktif elektronik bileşenler içeren aygıtların kullanımının artması ile kullanıcı taraflı bozucu etkiler artış göstermektedir [1]. Güç sistemi bileşenleri için belirli standartların tanımlanmasıyla “Güç Kalitesi” (*Power Quality*) kavramı ortaya çıkmıştır. Elektrik enerjisi için temel kalite beklentisi kesintisiz, frekans ve gerilim değeri değişmeyen ve uygulandığı aygıtlarda zarara yol açmayan bir biçimde olmasıdır. Elektrik enerjisinin kalitesi üreten, ileten, dağıtan ve kullananlar açısından farklı bakış açılarıyla tanımlanabilmektedir.

Üreticiler açısından güç kalitesi sistem güvenilirliğini ifade etmektedir. Donanım üreticileri için güç kalitesi donanımların düzgün çalışmasına elverişli bir seviyede enerji olmaktadır. Diğer taraftan kullanıcılar açısından süreçlerin, işlemlerin ve işletmelerin süreklilik içinde çalışmalarını sağlayacak enerji “kaliteli enerji” olarak düşünülmektedir [2]. Güç sistemi bileşenleri için belirlenen standartların dışında ortaya çıkan ve elektrikle çalışan aygıtların arızalanmasına ve/veya bozulmasına sebep olan durumlar “Güç Kalitesi Bozulması” (*Power Quality Disturbance*) olarak tanımlanabilir[3]. Bozulmaların doğru tespit edilebilmesi iki açıdan son derece önemlidir. Bunlar bozulmaya yol açan etkenlerin ortadan kaldırılması ve önleyici tedbirlerin alınmasıdır. Her iki açıdan da bozulmaların göz ardı edilemeyecek ekonomik etkilerinin azaltılması mümkündür. Bozulmaların ekonomik etkileri gerek üreticilerin gerekse elektrik üretim ve dağıtım şirketlerinin maliyetlerine doğrudan ve dolaylı olarak yansımaktadır.

Güç kalitesi bozulmalarından kaynaklanan ekonomik maliyetlerden başlıcaları olarak üretim kayıpları, kaynak ve zaman kaybı, yarı-mamul firelerinin oluşması, üretim sürecinin yeniden başlatılması, donanım hasarları, insan sağlığı ve güvenliği ile ilgili sorunlar, çevresel ve finansal yaptırımlar ve diğer ek maliyetler sayılabilir. Dolaylı ekonomik maliyetler olarak ise üretimde yaşanan gecikmeler ve pazar payı kaybından kaynaklanan maliyetler bulunmaktadır [4].

Uluslararası *IEEE 1159-2009 IEEE Recommended Practice for Monitoring Electric Power Quality* standardında bir güç sisteminin frekans, gerilim ve akımında meydana gelen güç kalitesi bozulmaları 7 ana başlık altında Tablo 1’deki gibi sınıflandırılmıştır. Bu sınıflar süresiz olaylar (*transients*), kısa süreli RMS değişimleri (*Short Duration RMS Variations*), uzun süreli RMS değişimleri (*Long Duration RMS Variations*), dengesizlik (*imbalance*), dalga formu bozulması (*waveform distortion*), gerilim dalgalanmaları (*voltage fluctuations*) ve güç frekansı değişimleri (*power frequency variations*) olarak belirlenmiştir [5]. Sınıflandırma yaklaşımı incelendiğinde süresiz olaylar ve kısa süreli RMS değişimlerinin 1 dakikadan daha kısa süre içinde gerçekleştiği görülmektedir. Uzun süreli RMS değişimleri 1 dakikadan uzun süren bozulmalar için ayrı bir sınıf şeklinde belirlenmiştir. Diğer sınıflarda için birkaç periyottan dakikalar mertebesine kadar tipik bir süre ölçütü belirlenmemiştir. Tipik süre ölçütü belirlenmeyen bu bozulma türleri için daha geniş zaman aralıklarında yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar zaman aralığında oransal olarak değerlendirilmektedir. Özetle, bozulmaların bazılarının tespit edilmesi anlık olarak yapılması gerekirken anlık olarak tespit edilmesi gerekmeyen bozulma türleri de bulunmaktadır.

Bu çalışma kapsamında şebeke geriliminde meydana gelen süresiz olaylar ve kısa süreli RMS değişimleri incelenmektedir. Süresiz olaylar dürtüsel (*impulsive*) ve salınımlı (*oscillatory*) olmak üzere iki alt sınıfa ayrılmaktadır. Kısa süreli RMS değişimleri ise genel olarak gerilim çökmesi (*sag*), gerilim şişmesi (*swell*) ve gerilim kesintisi (*interruption*) olmak üzere üç alt sınıfa ayrılmaktadır. Güç kalitesi bozulmalarının tespiti ve sınıflandırılması üzerine yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak veri setlerinin simülasyon yoluyla elde edilmesi, bozulma olaylarının analiz süreçleri ve güç kalitesi izleme araçlarının geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu işlemler yapılırken donanımsal bileşenlerin yanında LabVIEW, MATLAB/Simulink, Powersim ve ATP-EMTP vb. gibi çeşitli bilgisayar yazılımları da kullanılmaktadır. Geçmişte yapılan çalışmalar gözden geçirildiğinde simülasyon yöntemiyle üretilen sinyallerin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Ancak üretilen sinyallerin standartlarda belirtilen nitelikleri taşıyıp taşımadığı ile ilgili sınamanın çoğunlukla göz ardı edildiği ve doğrudan veri işleme teknikleri ile analiz sürecine geçildiği dikkat çekmektedir. Çalışmanın amacı süresiz olaylar ile kısa süreli RMS değişimlerine ait güç kalitesi sinyallerinin LabVIEW yazılımı kullanılarak üretilmesi ve üretilen sinyallerin *IEEE güç kalitesi standartlarına* uygun olup olmadığının değerlendirilmesidir.

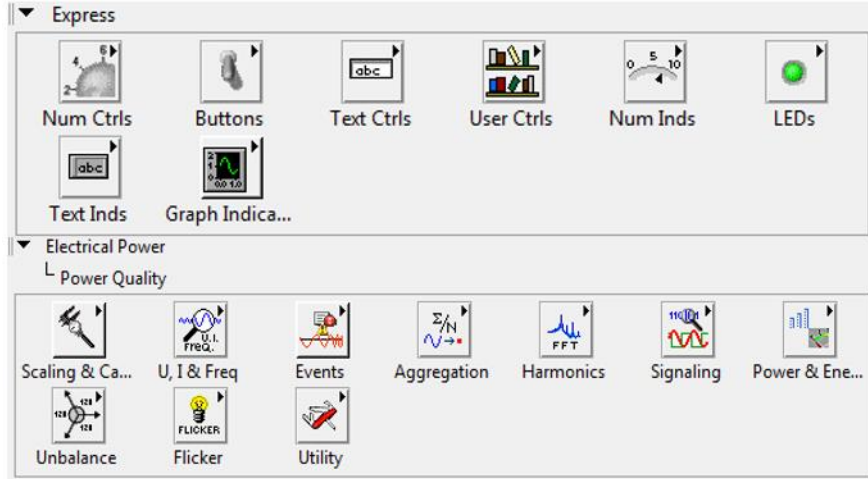
Tablo 1. IEEE 1159-2009 Standardına göre güç kalitesi bozulmaları [5]

| Kategori | Tipik Spektral Çerçik | Tipik Süre | Tipik Gerilim Genliği |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------------------------------|
| 1. Süreksiz Olaylar | | | |
| 1.1. Dürtüsel | | | |
| 1.1.1. Nano Saniye | 5 ns yükselme | < 50 ns | |
| 1.1.2. Mikro Saniye | 1 µs yükselme | 50 ns – 1 ms | |
| 1.1.3. Mili Saniye | 0,1 ms yükselme | > 1 ms | |
| 1.2. Salınımlı | | | |
| 1.2.1. Düşük Frekans | < 5 kHz | 0,3 – 50 ms | 0 – 4 pu ^a |
| 1.2.2. Orta Frekans | 5 - 500 kHz | 20 µs | 0 – 8 pu |
| 1.2.3. Yüksek Frekans | 0,5 - 5 MHz | 5 µs | 0 – 4 pu |
| 2. Kısa Süreli RMS Değişimleri | | | |
| 2.1. Ani | | | |
| 2.1.1. Çökme | | 0,5 – 30 Periyot | 0,1 – 0,9 pu |
| 2.1.2. Şişme | | 0,5 – 30 Periyot | 1,1 – 1,8 pu |
| 2.2. Anlık | | | |
| 2.2.1. Kesinti | | 0,5 – 30 Periyot | < 0,1 pu |
| 2.2.2. Çökme | | 0,5 Periyot – 3 s | 0,1 – 0,9 pu |
| 2.2.3. Şişme | | 0,5 Periyot – 3 s | 1,1 – 1,4 pu |
| 2.3. Geçici | | | |
| 2.3.1. Kesinti | | > 3 s – 1 dk | < 0,1 pu |
| 2.3.2. Çökme | | > 3 s – 1 dk | 0,1 – 0,9 pu |
| 2.3.3. Şişme | | > 3 s – 1 dk | 1,1 – 1,2 pu |
| 3. Uzun Süreli RMS Değişimleri | | | |
| 3.1. Kesinti, Sürekli | | > 1 dk | 0,0 pu |
| 3.2. Düşük Gerilim | | > 1 dk | 0,8 – 0,9 pu |
| 3.3. Aşırı Gerilim | | > 1 dk | 1,1 – 1,2 pu |
| 3.4. Akım Yük Aşımı | | > 1 dk | |
| 4. Dengesizlik | | | |
| 4.1. Gerilim | | Kararlı Durum | 0,5 – 2,0 % |
| 4.2. Akım | | Kararlı Durum | 1,0 – 30 % |
| 5. Dalga Biçimi Bozulması | | | |
| 5.1. DC Ofset | | Kararlı Durum | 0 – 0,1 % |
| 5.2. Harmonikler | 0 – 9 kHz | Kararlı Durum | 0 – 20 % |
| 5.3. Ara Harmonikler | 0 – 9 kHz | Kararlı Durum | 0 – 2 % |
| 5.4. Çentik | | Kararlı Durum | |
| 5.5. Gürültü | Genişbant | Kararlı Durum | 0 – 1 % |
| 6. Gerilim Dalgalanmaları | < 25 Hz | Aralıklı | 0,1 – 7 % 0,2 – 2 P _{st} ^b |
| 7. Güç Frekansı Değişimleri | | < 10 s | ± 0,1 Hz |

^a pu niceliği birim başına anlamında olup boyutsuzdur. 1,0 pu niceliği %100'e karşılık gelmektedir. Genellikle normal şart 1,0 pu olarak kabul edilir. Tabloda süreksiz olaylar için referans olarak normal tepe değeri alınırken RMS değişimleri için ise referans olarak RMS değeri alınmıştır.

LabVIEW bilim ve mühendislik alanlarında gerçek dünya veri veya sinyalleri üzerinde etkileşimli uygulamalar oluşturmak için oldukça verimli bir geliştirme ortamıdır. LabVIEW ortamında uygulama geliştirme bir nevi yazılım geliştirme sürecidir. Geleneksel yazılım geliştirme yaklaşımında metin tabanlı komutlar kullanılmakta olup kullanıcı ara yüzü tasarımında ise nesne kütüphanelerinde sunulan hazır görsel öğelerden faydalanılmaktadır. LabVIEW ile yazılım tasarımında geleneksel yöntemlerden farklı olarak metin tabanlı kod yazımı yerine grafiksel bir dil kullanılmaktadır. LabVIEW ile geliştirilen uygulamalar iki ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar kullanıcı ile etkileşimin sağlandığı ara yüz yapısını oluşturan “Ön Panel” (*Front Panel*) ve uygulamanın G dili ile oluşturulduğu “Blok Diyagram” (*Block Diagram*) kısımlarıdır. Blok diyagramlar işlevleri ve kısaca VI (Virtual Instruments) olarak adlandırılan sanal araçları içermektedir. LabVIEW üzerinde standartlaşmış ve sıkça kullanılan birçok veri işleme eylemi için hazır VI paketleri bulunmaktadır. VI yapıları birbirlerine bağlantılı olarak kullanılabilir ve içlerinde başka VI yapıları da barındırabilmektedirler. Aynı zamanda geliştirici tarafından ihtiyaca yönelik olarak VI tasarımları yapılabilir. VI yapıları çok büyük ve karmaşık diyagramlar yerine daha anlaşılır ve karmaşıklığı azaltılmış uygulamalar geliştirmek için avantaj sağlamaktadır. Ön panel ise uygulamanın kullanıcı/araştırmacı ile buluşan yüzüdür. Bu alana düğmeler, grafikler, ibre ve kadran yapıları, göstergeler vb. gibi hazır öğeler yerleştirilmektedir. Bu sayede uygulamanın işletilmesinin yanısıra veri üzerinde süregiden işlemler ve elde edilen sonuçlar gözlemlenebilmektedir. Bu özellikleri ile Ön Panel tek taraflı bir sonuç/durum görüntüleme ortamının ötesinde kullanıcı/araştırmacının sürece müdahale

edebilmesini sağlayan etkileşimli bir ortamdır. LabVIEW ortamında yazılım geliştirme amacıyla sunulan hazır yapılara ilişkin örnek bir görsel Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. LabVIEW ortamında sunulan hazır bileşenler

Geçmişte güç kalitesi alanında LabVIEW kullanılarak yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bath ve Kumra, LabVIEW ile harmonik, gürültü ve süresiz olayların simülasyonu ve ölçülmesi üzerinde çalışmışlardır [6]. Yin ve Chilukuri, LabVIEW ile gerilim ve akımın gerçek zamanlı izlenmesini sağlayan bilgisayar tabanlı bir veri toplama sistemini geliştirmişlerdir [7]. Laskar ve Muhammad, LabVIEW yazılımı ile sanal enstrümanlar tasarlayarak basit bir güç kalitesi izleme sisteminin geliştirilmesinin ön çalışmalarını yapmışlardır [8]. Pradhan ve arkadaşları, LabVIEW kullanılarak anlık güç, aktif ve reaktif güç, güç faktörü ve harmonikler gibi güç kalitesi parametrelerini izleme sistemi geliştirmişlerdir [9]. Simić ve arkadaşları, LabVIEW ile bilgisayar tabanlı sanal enstrüman ve güç amplifikatöründen oluşan elektriksel güç kalitesi sinyal üreticinin uygulanmasını önermişlerdir [10]. Simić ve arkadaşları, LabVIEW ile gerçek elektrik güç dağıtım ağlarında tipik olan çeşitli güç kalitesi bozulmalarının simülasyonu için olasılık dahil olmak üzere standart üç fazlı voltaj dalga biçimlerinin üretilmesini gerçekleştirmişlerdir [11]. Chunling ve arkadaşları, LabVIEW ile gerilim şişmesi, çökmesi, dalgalanmaları ve salınımlar gibi geçici bozulma sinyalleri üreticini ve detektörünü içeren bir geçici güç kalitesi dedektif platformunu gerçek zamanlı algılamayı gerçekleştirmek için Hilbert faz kaydırmalı Dönüşüm yöntemini kullanarak geliştirmişlerdir [12]. Khadse ve arkadaşları, LabVIEW ile bilgisayar tabanlı gerçek zamanlı güç kalitesi izleme sistemi geliştirerek bozulmaların gerçek zamanlı tespiti ve arızaların sınıflandırılmasına çalışmışlardır [13]. Nadhiroh ve Aji, LabVIEW kullanarak üç fazlı akım ve gerilimin dalga biçimini, frekansı, güç faktörünü, RMS değerini ve toplam harmonik bozulmayı görüntüleyen ve web tabanlı çevrimiçi izlenmesine olanak veren sistemi geliştirmişlerdir [14]. Velkovski ve Kokolanski, güç kalitesi bozulmalarının farklı türleri ve kombinasyonlarını çeşitli sürelerde üretme ve bunları donanım üzerinde yeniden üretebilme ve kaydetme yeteneğine sahip sistemi LabVIEW üzerinde geliştirmişlerdir [15]. Dekhandji ve arkadaşları, güç kalitesi bozulmalarının tespiti ve sınıflandırılması için Hilbert ve Dalgacık dönüşümleri ile gelişmiş sinyal işleme araçlarını ve Yapay Sinir Ağı ve Destek Vektör Makinesi gibi yapay zeka araçlarını kullanarak güç kalitesi analizini LabVIEW üzerinde gerçekleştirmişlerdir [16]. LabVIEW ile endüstriyel tüketici güç kalitesinin analizi için sanal enstrümantasyona dayalı bir sistem tasarlayarak 3 faz gerilim ve akım verilerini ve güç parametrelerini toplayan ve hesaplayan izleme aracı geliştirmişlerdir [17].

Bu çalışmada amaç, güç sistemi bileşenlerinden gerilim üzerinde oluşan kısa süreli güç kalitesi bozulması olay işaretlerinin LabVIEW yazılımı ile üretilmesi ve doğrulanmasıdır. Güç kalitesi bozulması olay işaretleri tanımlarına uygun olarak matematiksel denklemlere dayalı simülasyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen olay işaretlerinin doğruluğunun sınanması amacıyla bir sınıflandırma algoritması geliştirilmiştir. Güç sistemlerinde elektriksel gürültü (*noise*) bulunması da dikkate alınarak üretilen işaretlerin elektriksel gürültü içermesi durumunda sınıflandırmanın doğruluğu analiz edilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

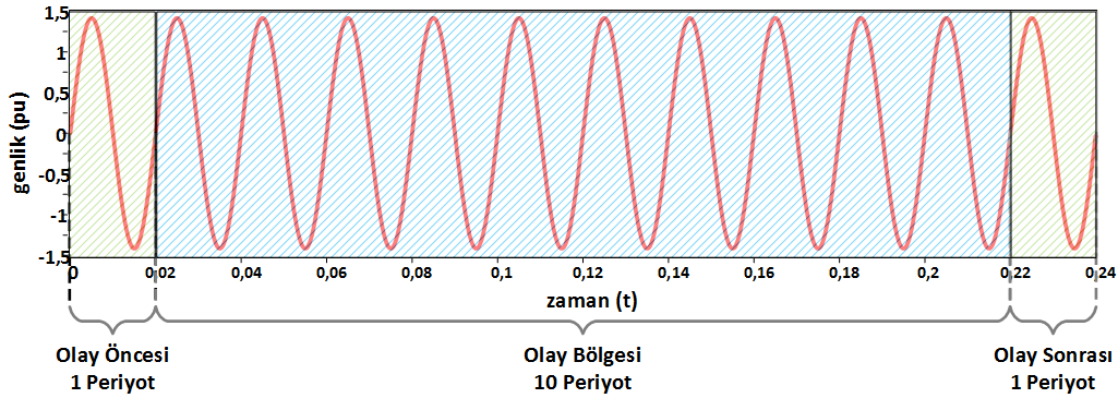
A. Güç Kalitesi Olay İşaretlerinin Üretilmesi

Bozulma olayları üzerinde yapılacak çalışmalarda kullanılacak verileri elde etmek için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Kaydedilmiş gerçek olay verileri, simülasyon yoluyla elde edilmiş olay verileri ve sayısal modele dayalı elde edilmiş olay verileri bu yaklaşımlara örnek olarak verilebilir. Matematiksel model olarak da adlandırılan sayısal model bozulmalar üzerinde yapılan çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Sayısal modelin en belirgin avantajlarından bir tanesi matematiksel denklemlerin parametrik yapıya sahip olmalarıdır. Bu yapıda parametreler bir nevi değişken olarak düşünülebilir ve değişkenler veri üretimine esneklik kazandırmaktadır.

Çalışma kapsamında incelenen olay işaretleri anlık olarak tespit edilmesi gereken bozulma türlerindedir. Bunlar olay içermeyen normal durum, dürtüsel süreksiz olay, salınımlı süreksiz olay, gerilim çökmesi, gerilim şişmesi ve gerilim kesintisi bozulmaları içeren olay işaretleri olarak belirlenmiştir.

Seçilen bozulmalar temelde iki farklı ana başlık altında incelense de ortak karakteristik özellik olarak bozulmanın süresi öne çıkmaktadır. Gerek süreksiz olaylar gerekse kısa süreli RMS değişimleri bir periyottan kısa süreli olabilmekte ve aynı zamanda birkaç periyoda yayılabilmektedir. Dürtüsel süreksiz olaylar yarım periyottan daha kısa sürelerde gerçekleşmektedirler. Salınımlı süreksiz olaylar salınım frekansına bağlı olmak üzere en fazla 50 ms sürmektedirler. Bu süre 50 Hz şebeke frekansında 2,5 periyoda karşılık gelmektedir. RMS değişimine bağlı olarak sınıflandırılan olaylarda ise en kısa olay süresi yarım periyot olarak tanımlanmıştır. Olay türlerinin tipik özelliklerine süre açısından bakıldığında olayların benzer süreler içinde gerçekleştikleri görülmektedir.

Şebeke gerilimi dalga formu sinüs işareti temelinde üretilmiştir. Dalga formunun süresi 12 tam periyot olarak belirlenmiştir. Toplam 12 periyotluk süre içerisinde ilk ve son periyotlar olay içermeyecek şekilde tasarlanırken arada kalan 10 periyotluk süre ise olayı içerecek şekilde tasarlanmıştır. Olay bölgesini oluşturan 10 periyotluk süre belirlenirken süreksiz olayların ve kısa süreli RMS değişimlerinin Tablo 1’de verilen başlama ve sona erme süreleri dikkate alınmıştır. Şekil 2’de üretilen dalga formlarının şablonu verilmiştir.



Şekil 2. Bozulma olay işaretleri için dalga formu şablonu

Olay işaretlerinin üretilmesinde örnekleme frekansı 12,8 kHz olarak belirlenmiştir. Örnekleme frekansının belirlenmesinde süreksiz olayların frekans bileşenleri dikkate alınmıştır. Düşük frekanslı süreksiz olaylar en fazla 5 kHz salınım frekansına sahiptir. 5 kHz frekans bileşeni içerebilen işaretin Nyquist Teoremi gereği en az iki katı frekansla örneklenmesi gerektiği dikkate alınmıştır. Üretilen olay işaretleri sabit 50 Hz frekansa ve 1,0 pu RMS değere sahiptir. Seçilen örnekleme frekansı aynı zamanda pek çok güç kalitesi analizörü yazılımı ve donanımı tarafından da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada bozulma olay işaretleri sayısal modele dayalı olarak elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan denklemler [18]’de geliştirilen matematiksel denklemlere uygun olacak biçimde uyarlanarak kullanılmıştır. Uyarlanan matematiksel denklemler ve parametreler Tablo 2’de verilmiştir.

RMS değişimine bağlı bozulma içeren olay işaretlerinin üretilmesinde RMS değerine etki eden bir α katsayısı kullanılmıştır. Bu katsayı çökme olayında 0,12 ile 0,88 pu arasında, şişme olayında 0,12 ile 0,8 pu arasında, kesinti olayında ise 0,92 ile 1,0 pu arasında bir değer almaktadır. Bu α katsayısının değer aralıkları belirlenirken olay türleri eşik değerleri arasında 0,02 pu aralık bırakılmıştır. Olayın başlangıç ve bitiş anlarını

sırasıyla t_1 ve t_2 parametreleri belirlemektedir. Süre parametreleri olan t_1 ve t_2 , 12 periyot uzunluğundaki dalga formunun ilk ve son periyotlarında olmamak üzere ve $t_1 < t_2$ şartını sağlayacak şekilde değer almaktadır. α katsayısı, t_1 ve t_2 parametreleri her bir olay için rastgele olacak şekilde oluşturulmaktadır.

Dürtüsel ve salınımlı süreksiz olay denklemlerinin her ikisinde de kullanılan t_1 parametresi olayın başlangıç anını, α parametresi 0,3 – 1 pu arasında genliğini, ρ parametresi ise süreksizliğin sönümlenme süresini belirlemektedir. Salınımlı süreksiz olay denkleminde ω_0 parametresi 0,5 – 4,5 kHz aralığında salınım frekansını belirlemektedir. t_1 parametresi etkin değer değişimine bağlı olay türlerinde olduğu gibi yine 10 periyotluk olay bölgesi içinde değer almaktadır.

Tablo 2. Bozulma olay işaretlerinin matematiksel denklemleri.

| Sınıf | Denklem | Parametreler |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Normal | $V(t) = A * \sin(\omega t)$ | $A = \sqrt{2} (1 pu RMS)$ $\omega = 2\pi f$ $f = 50 Hz$ |
| Gerilim Çökmesi | $V(t) = A * (1 - \alpha(u(t - t_1) - u(t - t_2))) * \sin(\omega t)$ | $T < t_1 < 10,5T$ $T/2 \leq (t_2 - t_1) \leq 10T$ $0,12 \leq \alpha < 0,88$ |
| Gerilim Şişmesi | $V(t) = A * (1 + \alpha(u(t - t_1) - u(t - t_2))) * \sin(\omega t)$ | $T < t_1 < 10,5T$ $T/2 \leq (t_2 - t_1) \leq 10T$ $0,12 \leq \alpha < 0,8$ |
| Gerilim Kesintisi | $V(t) = A * (1 - \alpha(u(t - t_1) - u(t - t_2))) * \sin(\omega t)$ | $T < t_1 < 10,5T$ $T/2 \leq (t_2 - t_1) \leq 10T$ $0,92 \leq \alpha < 1,0$ |
| Dürtüsel | $V(t) = A * \sin(\omega t) + \alpha(u(t - t_1) * (e^{-((t-t_1)*\rho)}))$ | $T < t_1 < 10,5T$ $0,3 \leq \alpha < 1,0$ $1000 < \rho < 3600$ |
| Salınımlı | $V(t) = A * \sin(\omega t) + \alpha(u(t - t_1) * \sin(\omega_0 t) * (e^{-((t-t_1)*\rho)}))$ | $T < t_1 < 9T$ $0,3 \leq \alpha < 1,0$ $250 < \rho < 2250$ $\omega_0 = 2\pi f_0$ $500 < f_0 < 4500$ |

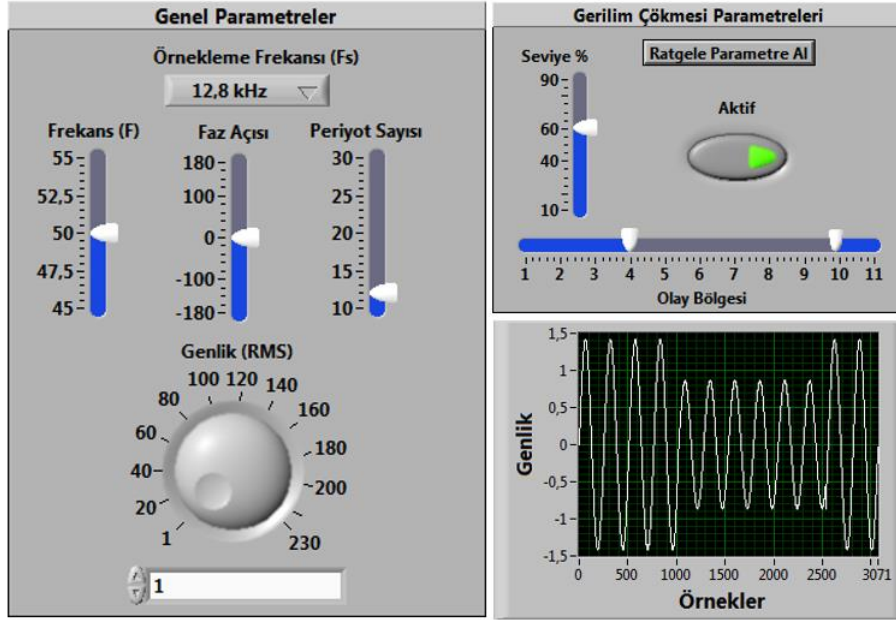
Matematiksel denklemlerle modellenerek oluşturulan bozulma olaylarından istenilen sayıda üretilerek veri seti hazırlamak amacıyla “LabVIEW Veri Seti Hazırlama” uygulaması tasarlanmıştır. Hazırlanan ara yüz ile oluşturulmak istenen veri seti için bir isim verilmesi ve her bir olaydan kaç adet hazırlanacağını belirtmesi sağlanmıştır. Veri Hazırlama uygulamasının ön panelinde yer alan bileşenlerden örnekler ve parametreleri Şekil 3’de verilmiştir. Ön Panelde olay işaretlerine ilişkin örnekleme frekansı, frekans, faz açısı, periyot sayısı, genlik ve olay bölgesi genel parametreler olarak gruplanmıştır. Olaya özgü parametre olarak seviye ve olay bölgesinin rastgele belirlenebilmesinin yanında isteğe bağlı belirleme olanağı da verilerek olay izleme işlevi de görmesi amaçlanmıştır.

Güç sistemlerinde belirli seviyelerde gürültü bulunur. Bir güç sistemindeki kabul edilebilir gürültü nominal genlik değerinin yaklaşık %0,7 ila %0,9 oranında genlikte olup 50 dB ila 48 dB arasındadır [16]. Gürültü bozulmaların tespitinde başarıma etki eden önemli parametrelerden bir tanesidir. Bundan dolayı her bir olay işareti gürültüsüz, 50 dB düşük seviye, 40 dB orta seviye ve 30 dB yüksek seviye gürültülü olarak üretilerek veri setleri oluşturulmuştur. Gürültü işareti olarak literatürde sıklıkla kullanılan “Gaussian White Noise” kullanılmıştır. “LabVIEW Veri Seti Hazırlama” uygulaması ile oluşturulmuş bir veri setinde olaylar aynı olmak üzere farklı gürültü seviyelerinde 4 adet alt veri seti hazırlanmıştır. “LabVIEW Veri Seti Hazırlama” uygulaması ile üretilen olay işaretleri Şekil 4’de gösterilmiştir.

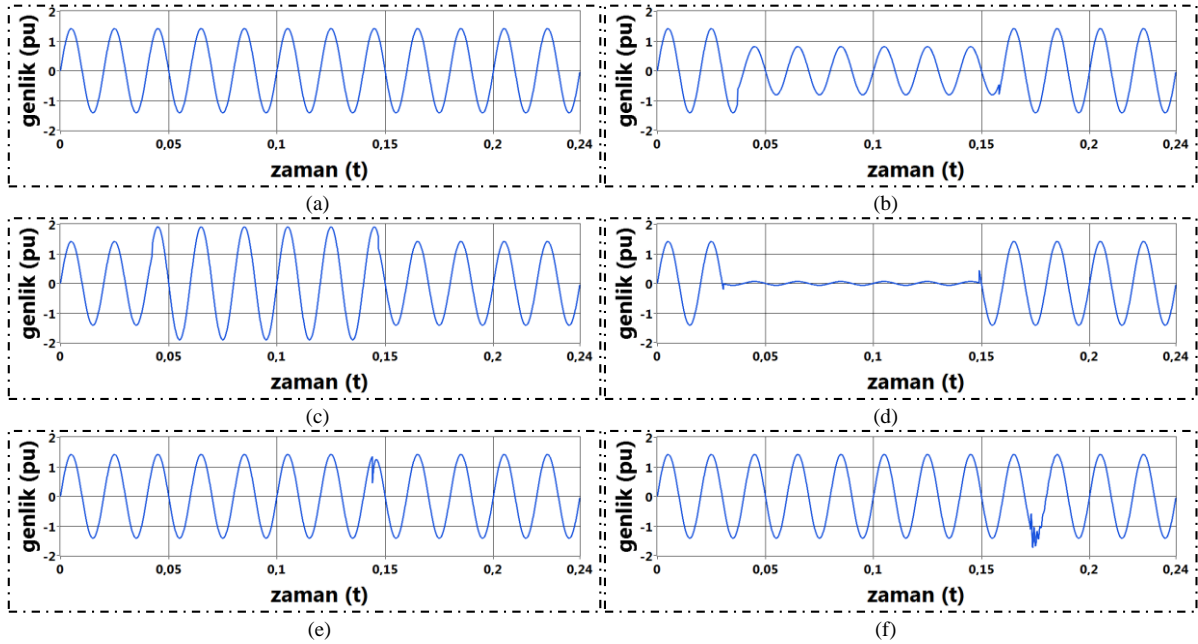
B. Güç Kalitesi Olay İşaretlerinin Doğrulaması

Oluşturulan veri setindeki olayların tanımlarına uygun olarak üretilip üretilmediklerini doğrulamak amacıyla “LabVIEW Veri Seti Doğrulama” uygulaması geliştirilmiştir. Bu uygulamada incelenen tüm olay türleri için geçerliliğe sahip olacak şekilde bir algoritma geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bozulma olaylarının tespitinde IEC 61000-4-30 Testing and Measurement Techniques - Power Quality Measurement Methods standardına uygun şekilde geliştirilen yöntemler kullanılmıştır [19]. Bozulma olayı tespitinde öncelikli yaklaşım RMS değişiminden kaynaklı bir olay olup olmadığının incelenmesidir. Zaman zaman yüksek genlikli süreksiz bir olay eşik değerleri aşan RMS değişimine de neden olabilmektedir. Bu durum çoklu bozulma olarak değerlendirilmektedir. Bu

durumda öncelikle RMS değişimine bağlı bozulmalar araştırılmaktadır. Şayet böyle bir bozulma görülüyorsa süresiz olay incelemesi yapılmaktadır.



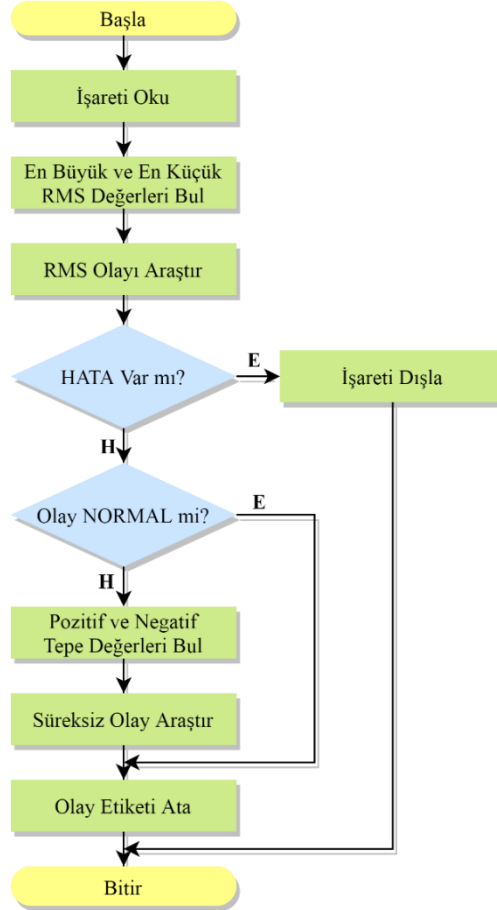
Şekil 3. LabVIEW veri hazırlama uygulaması ön panel bileşenleri



Şekil 4. Bozulma olay işaretleri: (a) Normal durum, (b) Gerilim çökmesi, (c) Gerilim şişmesi, (d) Gerilim kesintisi, (e) Dürtüsel süresiz olay, (f) Salmımlı süresiz olay

Geliştirilen algoritmanın temel işleyişi Şekil 5’de verilmiştir. Bu algoritmada ilk olarak olay işaretinden en büyük ve en küçük RMS değerleri elde edilmektedir. Elde edilen bu değerler Tablo 1’de verilen olay eşik değerleri ile karşılaştırılarak RMS olayının oluşup oluşmadığı incelenmektedir. Eğer RMS değerlerinde birden fazla olaya ilişkin eşik değerlerinin aşıldığı bir durumla karşılaşırsa bu olay işareti hatalı kabul edilerek inceleme dışı bırakılmaktadır. Eğer olay işareti RMS değişimine bağlı bir bozulma içermiyorsa normal olarak etiketlenmektedir. Algoritmanın bundan sonraki aşaması olay işaretinin süresiz olay içerip içermediğinin

incelenmesidir. Bunun için olay işaretinin bozulma içermeyen ilk periyotundan faydalanılarak artı ve eksi değerli en büyük ve en küçük tepe değerleri elde edilir. Elde edilen tepe değerlerinin incelenmesi ile olay işaretinin süreksiz olay içerip içermediği belirlenerek olay işareti etiketlenir. Algoritmanın alt aşamaları bundan sonra açıklanacaktır.



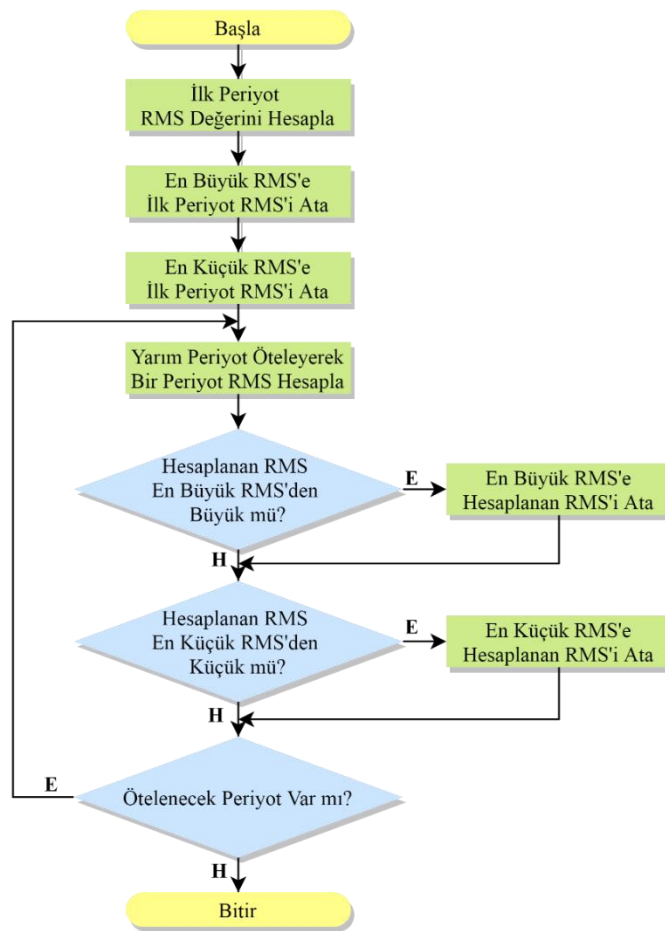
Şekil 5. “LabVIEW Veri Seti Doğrulama” uygulaması ana algoritması

En büyük ve en küçük RMS değerlerinin elde edilmesi için geliştirilen algoritma Şekil 6’da verilmiştir. Çalışma kapsamında incelenen bozulmalardan gerilim çökmesi, gerilim şişmesi ve gerilim kesintisi olayları RMS değişimine bağlı olarak değerlendirilmektedir. İncelenen bozulma olayı işaretlerinin yapısı gereği ilk periyotta hiçbir bozulma bulunmamaktadır. Bu yapıdan yola çıkılarak ilk periyot üzerinden hesaplanan RMS değerleri en büyük ve en küçük başlangıç RMS değerleri olarak atanmaktadır. Daha sonra her yarım periyotta bir olmak üzere 1 tam periyotluk RMS değerleri hesaplanır. Her yarım periyotta bir hesaplanan RMS değeri en büyük RMS değerinden büyük ise yeni en büyük RMS değeri olarak atanırken en küçük RMS değerinden küçük ise yeni en küçük RMS değeri olarak atanır. Bu şekilde olay işaretinin en büyük ve en küçük RMS değerleri elde edilmiş olmaktadır.

İncelenen işarete RMS olayı olup olmadığını araştırmak için geliştirilen algoritma Şekil 7’de verilmiştir. Bu aşamada en büyük ve en küçük RMS değerleri Tablo 1’de verilen eşik değerleri ile karşılaştırılarak incelenen olay işaretinin RMS olayı içerip içermediği araştırılmaktadır. Aynı zamanda incelenen olay işaretinin hatalı olup olmadığı da denetlenmektedir. Bu denetlemede en büyük ve en küçük RMS değerlerinin birden fazla eşik değeri aşarak birden çok olayın karakteristiklerini göstermesi durumunda incelenen olay işareti hatalı olarak etiketlenmektedir. Eğer incelenen olay işareti hata veya herhangi bir RMS olayı içermiyorsa olay normal olarak etiketlenmektedir.

Sürekli olaylar dürtüsel ve salınımlı olmak üzere iki alt sınıfa ayrılmaktadır. Bu ayrım sürekli olayı oluşturan saf bileşene dayalı bir tanımlamadır. Basitçe ifade etmek gerekirse, saf bileşen teorik olarak olay işaretinden temel frekans bileşeninin uzaklaştırılması sonucu elde edilen ve sürekli olaya ait işareti içeren kısımdır.

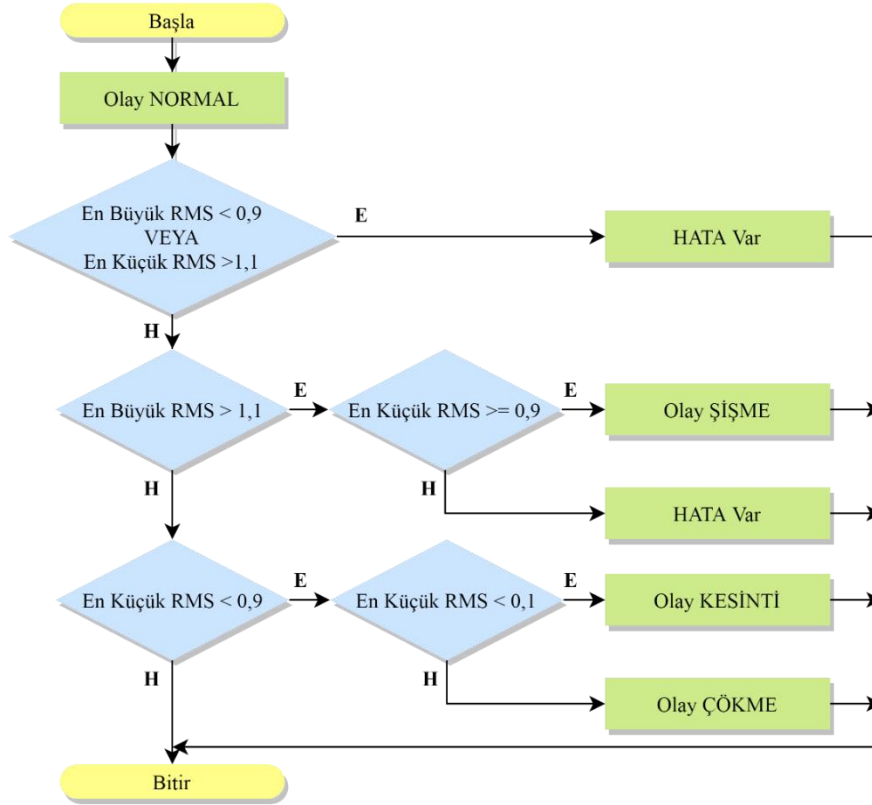
Sürekli olay incelemesinin ilk aşaması olan en büyük ve en küçük tepe değerlerinin elde edilmesi için geliştirilen algoritma Şekil 8’de verilmiştir. Burada öncelikle saf bileşenin elde edilmesi amaçlanmıştır. Saf bileşenin elde edilmesi olay işaretinin kayıt yapısına dayalı geliştirilen bir mantıkla yapılmaktadır. Daha önce de açıklandığı üzere 12 periyotluk olay işaretinin ilk ve son periyotları herhangi bir olay içermemektedir. İlk ve son periyot arasında kalan 10 periyotluk kısımdaki her periyottan ilk periyot çıkarılarak ilgili saf bileşen elde edilmektedir. Elde edilen bu saf bileşenin en küçük (negatif) ve en büyük (pozitif) değerleri saf bileşenin tepe değerlerini ifade etmektedir.



Şekil 6. En büyük ve en küçük RMS değerlerinin elde edilmesi algoritması

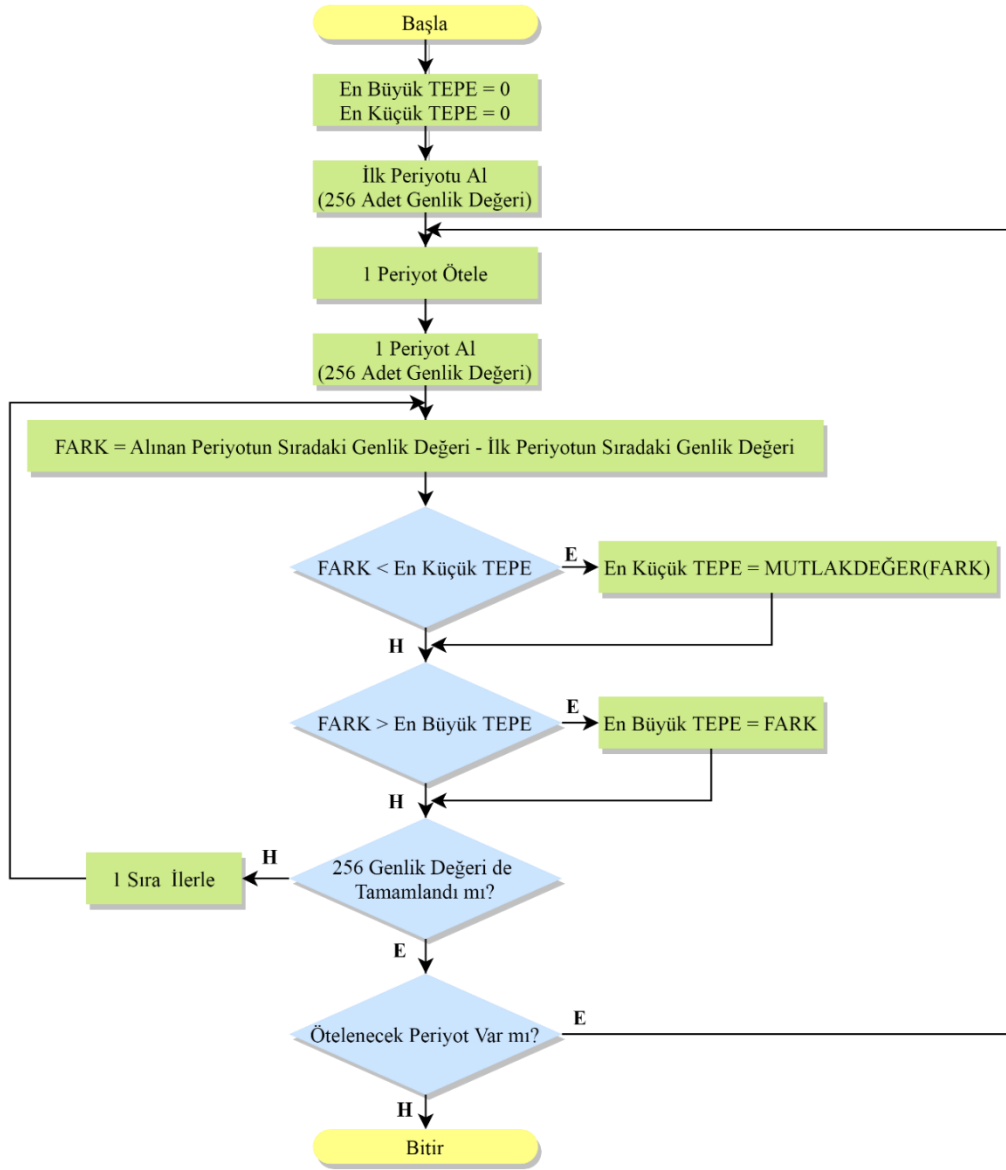
İncelenen işarete sürekli olay olup olmadığını araştırmak için geliştirilen algoritma Şekil 9’da verilmiştir. Bir önceki adımda saf bileşen üzerinden elde edilen en büyük ve en küçük tepe değerlerine bağlı olarak bir değerlendirme yapılmaktadır. Sürekli olaylarda Tablo 1’den görüleceği üzere genlik değeri için alt limit belirlenmemiştir. Bu noktada olay işareti üzerindeki harmonikler ve gürültü etkileri göz önüne alınarak genlik için 0,15 pu alt limiti uygulanmıştır. Saf bileşenin tepe değerlerinin her ikisi de 0,15 pu’dan daha düşük bir genliğe sahip ise olay işaretinin sürekli olay içermediği kabul edilmiştir. Eğer tepe değerlerinin herhangi birisi ve/veya her ikisi birden 0,15 pu’dan daha fazla genliğe sahip ise o zaman olay işaretinin sürekli olay içerdiği varsayılmıştır. Bu durumda sürekli olayın dürtüsel mi yoksa salınımlı mı olduğuna karar verilmesi gerekmektedir.

Sürekli olaylar ürettikleri işaretin dalga biçimi üzerinden teorik olarak kolayca sınıflandırılabilir. Pozitif veya negatif yönlü ve ani tek bir yükseliş/düşüş darbesi biçimindeki dalga dürtüsel olarak tanımlanmıştır. Her iki polaritede ardışık ve hızlı biçimde değişerek sönümlenen dalga biçimi salınımlı olarak tanımlanmıştır. Ancak gerçek şebeke işaretleri her iki dalga biçimi karakteristiğini de sergileyebilmektedir.

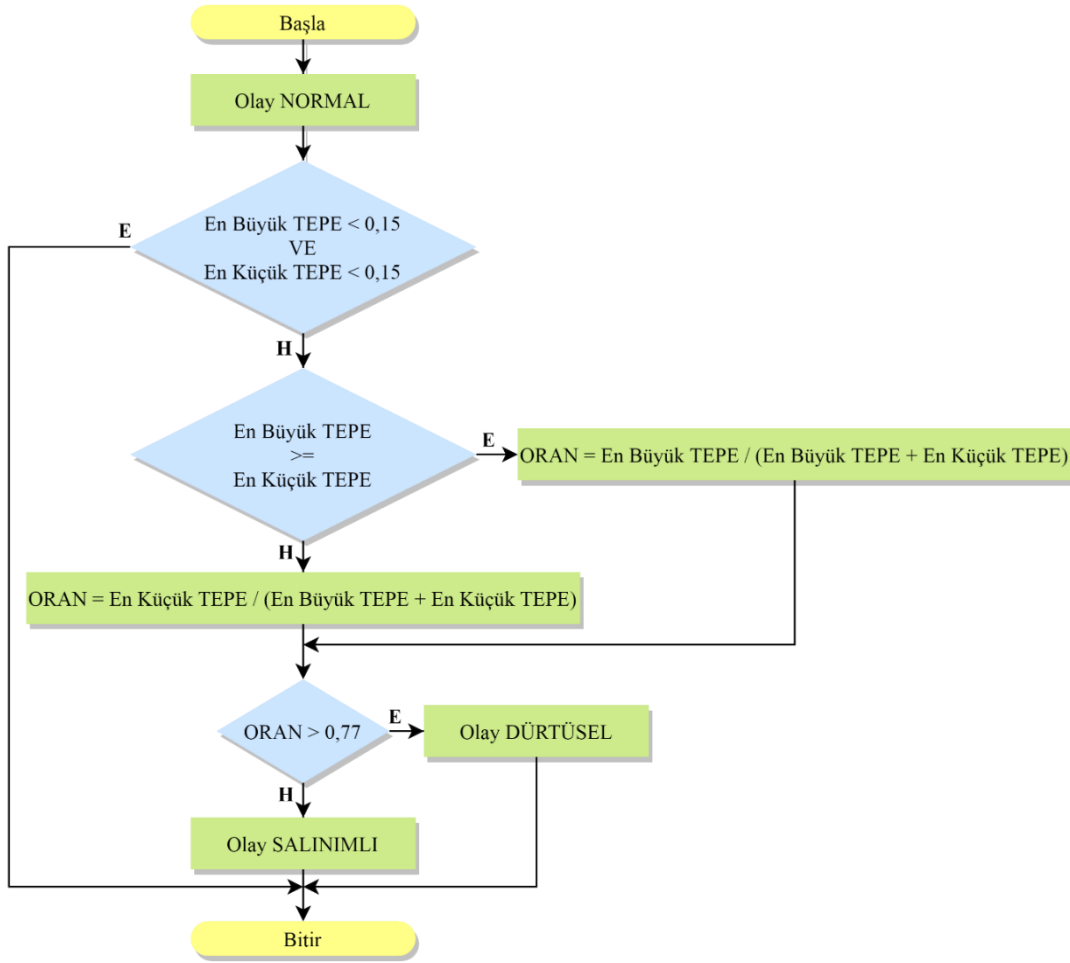


Şekil 7. RMS olayı araştırma algoritması

Sürekli bir olaya ait saf bileşenin tepeden tepeye (*peak-to-peak*) genlik değerinin %77 ve daha fazlası tek yönlü polariteye sahipse sürekli olay dürtüsel olarak kabul edilir aksi halde salınımlıdır. Bu yaklaşımla sürekli olayların basit bir oransal değerlendirmeyle sınıflandırılabilirliği sağlanmaktadır. Oransal yaklaşıma bağlı olarak mutlak değeri daha büyük olan tepe değerinin tepeden tepeye değere oranlanmasıyla sürekli olayın polarite oranı hesaplanmıştır. Hesaplanan oran %77'den daha büyük ise dürtüsel aksi halde salınımlı sürekli olay kararına varılarak incelenen olay işareti etiketlenmektedir.



Şekil 8. En küçük ve en büyüktepe değerlerinin elde edilmesi algoritması



Şekil 9. Süreksiz olay araştırma algoritması

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

“LabVIEW Veri Seti Doğrulama” uygulaması sonuçları Tablo 3 ve Tablo 4’te verilmiştir. Veri setinde her bir olay için 200 adet olay işareti bulunmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde gürültüsüz veriler ile 50 dB ve 40 dB gürültülü verilerin sonuçlarının aynı olduğu görülmüştür. Tüm sınıflar mutlak başarıyla doğru etiketlenmiştir. “LabVIEW Veri Seti Doğrulama” algoritmasının gürültüsüz veriler, 50 dB düşük gürültü seviyeli ve 40 dB orta gürültü seviyeli verilerle mutlak başarıya sahip olduğu değerlendirilmiştir.

Tablo 3. Gürültüsüz, 50 dB ve 40 dB gürültülü veriler için doğrulama sonuçları.

| Sınıf | Normal | Çökme | Kesinti | Şişme | Dürtüsel | Salımlı | Doğruluk |
|----------|--------|-------|---------|-------|----------|---------|----------|
| Normal | 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | %100 |
| Çökme | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | %100 |
| Kesinti | 0 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 | %100 |
| Şişme | 0 | 0 | 0 | 200 | 0 | 0 | %100 |
| Dürtüsel | 0 | 0 | 0 | 0 | 200 | 0 | %100 |
| Salımlı | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 200 | %100 |

Tablo 4’de verilen sonuçlar 30 dB yüksek gürültü seviyeli verilere aittir. Güç sistemi için 30 dB gürültü yüksek bir seviyedir. Bozulma olaylarından gerilim çökmesi, gerilim şişmesi ve gerilim kesintisi tespitinde algoritmanın yüksek gürültüden olumsuz etkilenmeden doğru sonuçlar elde ettiği görülmektedir. Olay içermeyen normal durumda ise %1 oranında hata ortaya çıkmıştır. Normal durumda hatalı tespit edilen olayların sadece

salınlımlı olay olarak etiketlendikleri görülmüştür. Buna sebep olan gürültü işaretinin bozucu etkisidir. Gürültü işaretinde pozitif ve negatif tepe değerlerinin salınlımlı olay eşik değerlerini aşması, olay içermeyen işaretin salınlımlı olay olarak etiketlenmesine neden olmaktadır.

Tablo 4'te verilen dikkat çekici diğer bir sonuç ise dürtüsel olayların yüksek oranda hatalı etiketlenmesidir. Yüksek gürültü seviyesinin bozucu etkisi en fazla dürtüsel olay türünün tespitinde kendini göstermiştir. Gürültü işaretinin dürtüsel olayı oluşturan işaretin zıt yönünde oluşması ile dürtüsel olay salınlımlı olay olarak etiketlenmektedir.

Tablo 4. 30 dB gürültülü veriler için doğrulama sonuçları.

| Sınıf | Normal | Çökme | Kesinti | Şişme | Dürtüsel | Salınlımlı | Doğruluk |
|------------|--------|-------|---------|-------|----------|------------|----------|
| Normal | 192 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | %99 |
| Çökme | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | %100 |
| Kesinti | 0 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 | %100 |
| Şişme | 0 | 0 | 0 | 200 | 0 | 0 | %100 |
| Dürtüsel | 0 | 0 | 0 | 0 | 123 | 77 | %61,5 |
| Salınlımlı | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 200 | %100 |

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada şebeke geriliminde meydana gelen bozulmalardan kısa süreli RMS değişimleri ve süresiz olaylar incelenmiştir. Güç kalitesi olay işaretlerinin elde edilmesinde matematiksel denklemlere dayalı yöntem kullanılarak LabVIEW ile program tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bozulma olayı tespitinde gürültü önemli bir parametre olduğundan üretilen işaretlere çeşitli seviyelerde gürültü eklenmiştir. Gürültü eklenerek üretilen işaretlerin gerçek şebeke verilerine benzerliği artırılarak akademik çalışmalarda kullanılabilirliği sağlanmıştır. Bozulma olayı işaretlerinin tanımlarına uygun olarak üretilip üretilmediğini sınamak amacıyla algoritmalar geliştirilmiştir. Geliştirilen algoritmalar LabVIEW ile programlanarak olay işaretlerinin doğruluğu sınanmıştır.

Sınama sonuçları incelendiğinde yüksek gürültülü olay işaretleri hariç olmak üzere matematiksel modele dayalı üretilen veri setlerinin %100 oranda doğru olarak etiketlendiği görülmüştür. Yüksek gürültülü veri setinin kısa süreli RMS değişimine bağlı olaylarda da %100 oranda doğru olarak etiketlendiği görülmüştür. Ancak gürültünün bozucu etkisi nedeniyle genliği düşük dürtüsel süresiz olayların yapısının bozulduğu ve ancak %61,5 doğrulukta etiketlendiği görülmüştür.

Sınıflandırmada, bazı dürtüsel süresiz olayların salınlımlı süresiz olay olarak etiketlendikleri görülmektedir. Bunun nedeni gürültü işareti ile salınlımlı süresiz olay saf bileşeni dalga biçimlerinin karakteristik olarak benzer olmasıdır. Gürültünün bozucu etkisi süresiz olaylarda sınıflandırma başarımlarını düşürmektedir. Gürültünün şebeke sinyallerinden ayrıştırılmasının ve/veya gürültü azaltma ve filtreleme yöntemlerinin kullanılmasının sınıflandırma başarımlarını yükselteceği değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ünsal, A., Von Jouanne, A. R., & Stonick, V. L. (2002). A DSP controlled resonant active filter for power conditioning in three-phase industrial power systems. *Signal Processing*, 82(11), 1743-1752. doi:10.1016/S0165-1684(02)00335-3
- [2] Ibrahim, W. A., & Morcos, M. M. (2002). Artificial intelligence and advanced mathematical tools for power quality applications: a survey. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 17(2), 668-673. doi:10.1109/61.997958
- [3] Bollen, M. H. J. (2000). *Understanding Power Quality Problems – Voltage Sags and Interruptions*. IEEE Press Series on Power Engineering – John Wiley and Sons, USA, 672.
- [4] Sharma, A., Rajpurohit, B. S., & Singh, S. N. (2018). A review on economics of power quality: Impact, assessment and mitigation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 363-372. doi:10.1016/j.rser.2018.02.011
- [5] IEEE Standard (Institute of Electrical and Electronics Engineers), (2009). Std 1159-2009 : IEEE Recommended Practice for Monitoring Electric Power Quality. doi:10.1109/IEEESTD.2009.5154067

- [6] Bath, S. K., & Kumra, S. (2008). Simulation and measurement of power waveform distortions using LabVIEW. *2008 IEEE International Power Modulators and High-Voltage Conference*, 427-434. doi:10.1109/IPMC.2008.4743681
- [7] Yin, P. Y., & Chilukuri, M. V. (2009). Remote power quality monitoring and analysis system using LabVIEW software. *2009 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 279-283. doi:10.1109/IMTC.2009.5168459
- [8] Laskar, S. H., & Muhammad, M. (2011). Power quality monitoring by virtual instrumentation using LabVIEW. *2011 46th International Universities' Power Engineering Conference (UPEC)*, 1-6.
- [9] Pradhan, D., Lakshminarayanan, L., & Patii, V. (2014). A LabVIEW based power analyzer. *2014 International Conference on Advances in Energy Conversion Technologies (ICAECT)*, 67-71. doi:10.1109/ICAECT.2014.6757063
- [10] Simić, M., Kokolanski, Z., Denić, D., Dimcev, V., Živanović, D., & Taskovski, D. (2017). Design and evaluation of computer-based electrical power quality signal generator. *Measurement*, 107, 77-88. doi:10.1016/j.measurement.2017.05.010
- [11] Simić, M., Živanović, D., & Denić, D. (2012). Development of the signal generator applied to testing of instruments for electrical power quality measurement. *Facta universitatis-series: Electronics and Energetics*, 25(3), 193-201. doi:10.2298/FUEE1203193S
- [12] Chunling, C., Huihui, Q., Wei, Z., & Pengfei, W. (2012). Transient power quality signal generator and detector platform. *Energy Procedia*, 16, 1380-1385. doi:10.1016/j.egypro.2012.01.219
- [13] Khadse, C. B., Chaudhari, M. A., & Borghate, V. B. (2016). A laboratory set-up for power quality disturbance generator and real time power quality monitoring. *2016 IEEE International WIE Conference on Electrical and Computer Engineering (WIECON-ECE)*, 61-64. doi:10.1109/WIECON-ECE.2016.8009088
- [14] Nadhiroh, N., & Aji, A. D. (2019). Real-time monitoring of power quality for web based electrical power panel using LabVIEW. *2019 International Conference on Electrical Engineering and Computer Science (ICECOS)*, 217-221. doi:10.1109/ICECOS47637.2019.8984441
- [15] Velkovski, B., & Kokolanski, Z. (2020). A Virtual Signal Generator for Real-Time Generation of Power Quality Disturbances. *In 2020 XXIX International Scientific Conference Electronics (ET)*, 1-4. doi:10.1109/ET50336.2020.9238243
- [16] Dekhandji, F. Z., Talhaoui, S., & Arkab, Y. (2019). Power Quality Detection, Classification and Monitoring Using LABVIEW. *Algerian Journal of Signals and Systems*, 4(2), 101-111. doi:10.51485/ajss.v4i2.86
- [17] Subtirelu, G. E., Dobriceanu, M., & Lincă, M. (2021). Virtual Instrumentation for Power Quality Analysis in the Main Supplying Point at Entrance of an Industrial Consumer. *In 2021 International Conference on Applied and Theoretical Electricity (ICATE)*, 1-6. doi:10.1109/ICATE49685.2021.9465068
- [18] Tan, R. H., & Ramachandramurthy, V. K. (2010). Numerical model framework of power quality events. *European Journal of Scientific Research*, 43(1), 30-47.
- [19] IEC Standard (International Electrotechnical Commission), (2015). IEC 61000-4-30: Electromagnetic compatibility (EMC) –Part 4-30: Testing and measurement techniques – Power quality measurement methods.

Araştırma Makalesi - Research Article

Polimerik Bir Zincir Uzaticının Geri Dönüştürülmüş Poli(Bütülen Tereftalat)'ın Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of Effects of a Polymeric Chain Extender on the Properties of Recycled Poly (Butylene Terephthalate)

Başak Tuna^{1*}

Geliş / Received: 24/07/2021

Revize / Revised: 27/10/2021

Kabul / Accepted: 28/10/2021

ÖZ

Poli(bütülen tereftalat) (PBT) günümüzde en fazla kullanılan poliesterlerdendir, ancak PBT atıkların geri dönüşüm kapsamında katma değerli ürünlere dönüşmesine yönelik girişimler hala sınırlıdır. PBT geri dönüşümünün en önemli zorluklarından birisi çoklu eriyik işleme döngüleri sırasındaki termal bozunma olup, polimerin molekül ağırlığı ve özelliklerinde kayıplara yol açmaktadır. Bu çalışmada geri dönüştürülmüş PBT (Gd. PBT) farklı yükleme oranındaki (%ağ. 0.5, 1, 1.5) polimerik bir zincir uzatıcı (Joncryl ADR 4368) ile çift vidalı ekstrüderde harmanlanmıştır. Örneklerin reolojik, mekanik ve termal özellikleri farklı karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Reolojik sonuçlar zincir uzatıcının eklenmesiyle kopan zincirlerin tekrar bağlanarak Gd. PBT'nin viskoelastik özelliklerinin geliştiğini göstermiştir. Zincir uzatıcının Gd. PBT'nin özelliklerine olan önemli etkisi çekme testi sonuçlarından da doğrulanmıştır. Zincir uzatıcı içeren örneklerin elastik modül ve çekme dayanımları artış gösterirken, kopmadaki uzama değerleri zincir dallanmasına bağlı olarak düşmüştür. Zincir uzatıcının örneklerin dallanmış yapısına etkisi düşük kristalinite değerlerinden de gözlemlenmiştir. Termogravimetrik analiz zincir uzatıcının Gd. PBT'nin termal bozunma sıcaklığını artırdığını göstermiştir. Zincir uzatıcı içeren örneklerin özelliklerindeki iyileşme artan zincir uzatıcı konsantrasyonu ile daha belirgin olmuştur.

Anahtar Kelimeler- *Poli(bütülen tereftalat), Geri Dönüşüm, Termal Bozunma, Zincir Uzatıcı, Ekstrüder*

ABSTRACT

Poly (butylene terephthalate) (PBT) is one of the most used polyesters today; however, the attempts to convert PBT wastes into value-added products are still limited in the recycling context. One of the major drawbacks of the PBT recycling is thermal degradation during multiple melt processing cycles that leads to deterioration in molecular weight and properties of the polymer. In this study, recycled PBT (rPBT) was compounded with a polymeric chain extender (Joncryl ADR 4368) at different loadings (0.5, 1, 1.5 wt%) in a twin-screw extruder. The rheological, mechanical, and thermal properties of the samples were investigated using different characterization techniques. The rheological results showed that addition of chain extender improved the viscoelastic properties of rPBT due to recoupling of the broken chains. The profound effect of chain extender on upgrading properties of rPBT was also confirmed by tensile test results. The samples containing chain extender showed enhancement in elastic modulus and tensile strength, whereas the strain at break values decreased due to chain branching. The samples containing chain extender showed enhancement in elastic modulus and tensile strength, whereas the strain at break values decreased due to chain branching. The effect of chain extender on branched structure of the samples

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: basaktuna@ahievran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0366-8842>)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kırşehir.

was also observed from the lower crystallinity values. Thermogravimetric analysis indicated that the chain extender increased thermal decomposition temperature of the PBT. The improvement in the properties of the samples containing chain extender became more significant with increase in chain extender concentration.

Keywords- *Poly(butylene terephthalate), Recycling, Thermal Degradation, Chain Extender, Extruder*

I. GİRİŞ

Plastikler, seramik ve metaller gibi diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında kolay işlenebilirliği, hafifliği, korozyona karşı direnci ve düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur [1]. Özellikle son 50 yılda plastik üretimi dünya çapında büyük artış göstererek önemli bir endüstri ve ekonomik pazar haline almıştır [2]. Fakat plastiklerin petrol türevli malzemeler olması ve doğada uzun süre bozulmadan kalabilmesi çevresel ve sosyo-ekonomik sorunları da beraberinde getirmiştir. Bu aşamada geri dönüşüm, hem üretimde doğal kaynaklara bağlılığı azaltarak hem de atıkların yeniden değerlendirilmesini sağlayarak çevresel sürdürülebilirlik ve döngüsel ekonomiye önemli katkılar sunmaktadır [3].

Poli(bütülen tereftalat) (PBT), tereftalik asit veya dimetil tereftalat ile 1,4-bütandiolün kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu sonucunda sentezlenen poliesterler grubuna ait önemli bir mühendislik termoplastiğidir. Kolay işlenebilirliği, yüksek mekanik ve termal özellikleri, elektriksel yalıtkanlığı ve çözücülere karşı dayanımından dolayı günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik düğmeleri, prizler, fiber optik kablo kılıfları, sigorta panoları, arabaların iç aksesuarları, oyuncaklar, mutfak ve spor eşyalarının üretiminde ana malzeme olarak PBT'den faydalanılmaktadır [4-6]. Ancak günümüzde bu ürünlerin tüketiciler tarafından kullanım sürelerinin kısılması, oluşan atıkların geri dönüştürülüp yeniden değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır [7].

Plastik atıkların geri dönüşümünü kimyasal ve mekanik olmak üzere iki temel proses teşkil etmektedir. [8]. Mekanik geri dönüşüm; ekonomik, basit ve çevre dostu bir yöntem olması, endüstriyel üretim yöntemlerine uygunluğu gibi nedenlerden dolayı daha fazla tercih edilmekte ve endüstride de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bütün bu avantajlarının yanında plastiklerin mekanik geri dönüşümü önündeki en büyük engel ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama ile tekrarlanan termal ve mekanik yeniden işleme döngüleriyle bozulmaya uğrayarak polimer zincirlerinin kopmasıdır. Yapıda meydana gelen bu bozulmalar polimerin moleküler ağırlığında dolayısıyla da eriyik gücünde düşüşlere neden olmaktadır. Moleküler ağırlıktaki düşüş mekanik, termal ve reolojik özellikleri zayıflatarak polimer performansını olumsuz etkilemekte olup, bu probleme çözüm geliştirmek önemli bir gereklilik haline almıştır [9]. Passalacqua ve arkadaşları [10] tarafından yapılan bir çalışmada PBT' nin ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplamada kullanılan proses sıcaklıklarına yakın olarak 240-280 °C aralığındaki termal bozunma mekanizması incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler PBT'de termal bozunmanın ester bağlarının kopmasıyla gerçekleştiğini, bozunma ürünleri olarak ise bütadien ve karboksil zincir sonu gruplarına sahip halkalı bileşiklerin meydana geldiğini göstermiştir.

PBT gibi kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen poliesterler grubunun diğer üyelerinden poli(etilen tereftalat) (PET) ve poli(laktik asit)'in (PLA) moleküler ağırlığını arttırmak için katı hal polimerizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimer granülleri vakum ve azot atmosferi altında erime noktasına yakın bir sıcaklıkta 20-50 saat arasında ısıtılır. Kompleks ve yüksek maliyetli reaktör sistemlerinde uzun süre ve özel koşullar altında (vakum ve inert gaz) gerçekleşmesi; katı hal polimerizasyonun yerini alabilecek daha basit, ekonomik ve hızlı bir yöntem geliştirilmesine yönelik araştırmalara yol açmıştır. Bu aşamada, iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip kimyasal bileşikler olan zincir uzatıcıların kullanılması katı hal polimerizasyon yöntemine önemli bir alternatif olmaktadır [11]. Bu yöntemde, zincir uzatıcılar bozulmaya uğramış kondenzasyon polimerlerinin hidroksil (-OH) veya karboksil (-COOH) fonksiyonel son gruplarını bir köprü vazifesi görerek birbirine bağlar ve moleküler ağırlığın artmasını sağlarlar. Zincir uzatımı reaksiyonları genellikle tek veya çift vidalı ekstrüderlerde gerçekleştirildiğinden reaktif ekstrüzyon yöntemi olarak adlandırılmaktadır [12,13]. Bu yöntem geri dönüştürülmüş PET (Gd. PET) ve geri dönüştürülmüş PLA'nın (Gd. PLA) molekül ağırlığının artırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesinde uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [14-26].

Xiao ve arkadaşları [18] epoksi bir zincir uzatıcının Gd. PET' in özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Reolojik sonuçlar Gd. PET' in viskozitesinin zincir uzatıcı ile reaktif ekstrüzyonu sonrası arttığını göstermiştir. Polimer yapısında meydana gelen zincir dallanmalarına bağlı olarak zincir uzatıcı içeren örneklerin erime ve kristallenme sıcaklıklarında düşüş meydana gelmiştir. Bir diğer çalışmada Tavares ve arkadaşları [19] epoksi bir zincir uzatıcının Gd.PET ve işlem görmemiş PET' in molekül ağırlığına etkilerini incelemiştir. Zincir uzatıcı her

iki PET türünün molekül ağırlığını arttırmış ancak bu artış işlem görmemiş PET ile karşılaştırıldığında Gd. PET için %10 oranında daha fazla olmuştur. Zincir uzatıcı konsantrasyonu iki katına çıkarıldığında (%1.5'den %3'e) Gd. PET' in molekül ağırlığında %20 artış gözlemlenmiştir. Haralabakopoulos ve arkadaşları [20] araştırmalarında Gd. PET' in epoksi bir zincir uzatıcıyla laboratuvar ölçekli karıştırıcıda zincir uzatımı reaksiyonunu incelemiştir. Zincir uzatıcı içeren örneklerin intrinsik viskozitelerinin (0.68-0.75 dL/g) işlem görmemiş (geri dönüştürülmemiş) PET (0.74 dL/g) ile oldukça yakın değerlerde, Gd. PET' ten (0.55 dL/g) ise yüksek olduğu rapor edilmiştir. Incarnato ve arkadaşları [21] Gd. PET' in özelliklerini piromellitik dianhidrit (PMDA) zincir uzatıcısıyla geliştirmeye çalışmışlardır. Reolojik sonuçlar; %0.5-0.75 PMDA konsantrasyonunda Gd. PET' in viskoelastik özelliklerinin arttığını göstermiştir. Awaja ve arkadaşları [22] tarafından yapılan çalışmada %0.3 ve üzerindeki PMDA konsantrasyonlarının Gd. PET' in intrinsik viskozitesini arttırdığı ve karboksil son grubunda azalmayı sağladığını belirtilmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen ürünlerde, zincir dallanması ve jel oluşumu gözlemlenmiştir. Daver ve arkadaşları [23] tarafından yürütülen benzer bir çalışmada araştırmacılar %0.25 PMDA konsantrasyonu üzerinde Gd. PET' te zincir dallanması meydana geldiğini gözlemlenmişlerdir.

Polisterler grubunun bir diğer üyesi olan PLA ile yapılan bir çalışmada, Tuna ve Ozkoc [24] Gd. PLA' nın özelliklerini diizosiyanat ve epoksi zincir uzatıcılarını kullanarak geliştirmeye çalışmışlardır. Dikey kuvvet ölçümleriyle elde edilen reoloji sonuçları, PLA' nın ekstrüderde işlenirken zamanla termal bozulmaya uğrayarak moleküler ağırlığının azaldığını ve dikey kuvvette düşüşlerin gerçekleştiğini göstermiştir. Her iki zincir uzatıcı türünün de ekstrüdere eklenmelerinden sonra PLA ile reaksiyona girerek dikey kuvveti arttırdıkları gözlemlenmiştir. İntrinsik viskozite, mekanik ve diğer reolojik testler de zincir uzatıcıların moleküler ağırlığı artırarak Gd. PLA' nın özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Beltran ve arkadaşları [25] tarafından yürütülen araştırmada Gd. PLA' nın epoksi zincir uzatıcı ve peroksit (dikümil peroksit) ile reaksiyona girerek moleküler ağırlığının artırılması amaçlanmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), intrinsik viskozite, termal ve mekanik test sonuçları ışığında PLA' nın geri dönüştürülmesiyle moleküler ağırlığında ve özelliklerinde azalma; zincir uzatıcı ve peroksit bileşiklerinin eklenmesiyle polimerin moleküler ağırlığı ve termal dayanımında artışlar olduğu gözlemlenmiştir. Bir başka araştırmada Casate de Andrade ve arkadaşları [26] Gd. PLA' ya %0.6 oranında epoksi zincir uzatıcı eklemişlerdir. GPC ve eriyik akış indeksi (MFI) sonuçları zincir uzatıcı içeren Gd. PLA örneklerin moleküler ağırlığında artış olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak termal dayanımın geliştiği, termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarından termal bozunma sıcaklığındaki (T_d) yükselme ile açıklanmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda, zincir uzatıcılardan işlem görmemiş PBT' nin mevcut özelliklerini geliştirmek ve köpük üretimi gibi farklı alanlarda kullanımlarını sağlamak amacıyla faydalanılmış olup; PBT' nin geri dönüşümü sonrası özelliklerinin iyileştirilmesi araştırılmamıştır. Standau ve arkadaşları [27] tarafından yürütülen çalışmada epoksi zincir uzatıcı, PBT' nin reolojik özelliklerini geliştirmesi ve köpük olarak üretiminin araştırılmasında kullanılmıştır. Sonuçlar zincir uzatıcının PBT' nin viskozitesini yükselttiği, yüksek genleşme, homojen ve gelişmiş hücre morfolojisi ile köpük oluşumunu arttırdığını göstermiştir. Termal özellikler incelendiğinde; zincir uzatıcı erime sıcaklığını değiştirmezken, örneklerin kristal yüzdesi zincir uzatıcı içeriğindeki artış ile azalma eğilimi göstermiştir. Bunun yanı sıra reolojik analizlerden %0.5-2 zincir uzatıcı konsantrasyonlarında örneklerin yapısında zincir dallanmaları meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Başka bir çalışmada, Villalobos ve arkadaşları [13] işlem görmemiş PBT granüllerini farklı konsantrasyonlardaki epoksi zincir uzatıcı ile çift vidalı ekstrüderde harmanlamıştır. Reolojik sonuçlardan zincir uzatıcı konsantrasyonu ile örneklerin viskozitesinin artış gösterdiği ve buna bağlı olarak kayma incelenmesi davranışı sergiledikleri saptanmıştır.

Bu çalışmada Gd. PBT' nin özelliklerinin epoksi fonksiyonel grubuna sahip bir zincir uzatıcı kullanılarak iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı yükleme oranlarındaki zincir uzatıcının Gd. PBT' nin reolojik, mekanik ve termal özelliklerine etkileri incelenmiştir.

II. MALZEME VE METOD

Deneyisel çalışmada kullanılan PBT granül halinde, eriyik hacim akış hızı $45 \text{ cm}^3/10 \text{ dk}$ ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) ve yoğunluğu 1.3 g/cm^3 olan BASF firmasından temin edilen Ultradur B2550'dir. Zincir uzatıcı BASF tarafından üretilmekte olup, ticari ismi Joncryl ADR 4368 olan çoklu epoksi reaktif gruplarına sahip stiren glisidil akrilat kopolimeridir (EPO). Bu zincir uzatıcının kimyasal yapısı Tablo 1'de gösterilmekte olup; molekül ağırlığı 6800 g/mol , yoğunluğu 1080 kg/m^3 ve camsi geçiş sıcaklığı (T_g) $54 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan zincir uzatıcının kimyasal yapısı

| Zincir uzatıcı | Kimyasal yapı |
|------------------|---------------|
| Joncryl ADR 4368 | |

PBT'nin ekstrüzyonu sırasında oluşan termo-mekanik bozunmaları simüle etmek amacıyla, işlem görmemiş PBT granülleri, Baker Perkins marka APV MP19TC (L/D=28) çift vidalı ekstrüderde bir kez işlenmiş ve elde edilen ürün Gd. PBT olarak kullanılmıştır. Bu ekstrüzyon işlemi 150 rpm vida hızı ve besleme bölgesinden çıkışa doğru $225\text{--}255\text{--}260\text{--}265\text{--}265 \text{ }^\circ\text{C}$ kovan sıcaklık profili uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ekstrüderden filament şeklinde alınan ürün su banyosunda soğutularak kesme ünitesinden geçirilip granül haline getirilmiştir ve Gd. PBT elde edilmiştir. Daha sonra Gd. PBT granülleri ile %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında zincir uzatıcı iki ayrı besleme ünitesinden eş zamanlı olarak vida kovanına verilerek önceki ekstrüzyon işleminde kullanılan vida hızı ve kovan sıcaklığında harmanlanmıştır. Her ekstrüzyon işleminden önce polimer ve zincir uzatıcı vakum altında $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kurularak ekstrüzyon sürecinde meydana gelebilecek olası bir hidrolitik bozunma engellenmeye çalışılmıştır.

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) azaltılmış toplam yansıma (ATR) modunda, $3000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Thermo Scientific Nicolet iS-50 FTIR marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Reolojik analizler paralel plaka ölçüm sistemine sahip Anton Paar Physica MCR 501 rotasyonel reometre kullanılarak $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan örnekler Moore marka sıcak pres kullanılarak 25 mm çapında ve 1 mm kalınlığında diskler haline getirilmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklık $230 \text{ }^\circ\text{C}$, basınç 20 MPa ve süre 4 dakikadır. Genlik tarama testi ile tespit edilen doğrusal viskoelastik bölge içerisindeki %0.5 gerinim değeri kullanılarak numunelerin $0.1\text{--}100 \text{ Hz}$ frekans aralığındaki viskoelastik davranışları incelenmiştir. Numunelerin kompleks viskozite (η^*) ve depolama modülünün (G') frekansa göre değişimleri kaydedilmiştir.

Mekanik özellikler çekme testi ile belirlenmiş olup; test örnekleri ASTM D638 standartlarına göre, Moore marka sıcak pres ile $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 20 MPa basınçta, 4 dakika süresinde hazırlanmıştır. Testler, Instron 5564 marka çekme test cihazı kullanılarak oda sıcaklığında 5 mm/dakika çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Her örnek grubu için en az 5 paralel test yapıp ortalamaları alınarak; elastik modül, çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri elde edilmiştir.

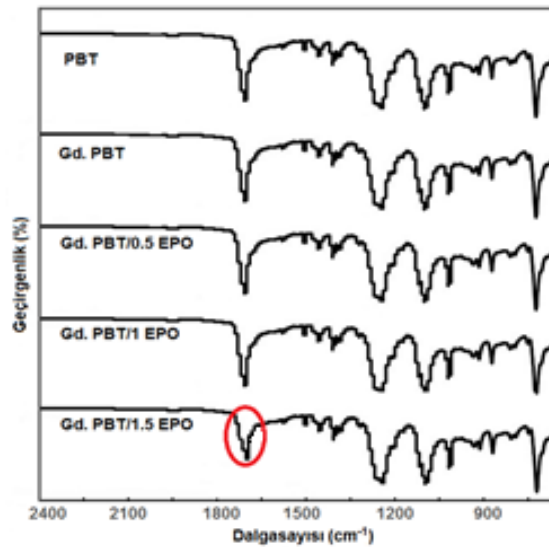
Örneklerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve TGA testleri ile belirlenmiştir. DSC analizleri TA Instruments Discovery DSC kullanılarak süpürücü gaz azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Örnekler 10 mg 'ı geçmeyecek şekilde alüminyum krozelere yerleştirilerek $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ sabit hızda ısıtma ve soğutma ($25^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$) işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen termogramlardan; camsi geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime entalpisi (ΔH_m) elde edilmiştir. Örneklerin toplam kristal yüzdesi (χ_c); Meng ve Qu'nin [6] çalışmaları referans alınarak Denklem 1'e göre hesaplanmıştır. Denklemde; ω örnekteki PBT'nin ağırlıkça oranını ve ΔH_m ise %100 kristalin PBT'nin erime entalpisini göstermektedir. ΔH_m literatürden elde edilen veriler temelinde 145 J/g değeri olarak alınmıştır [6, 28].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\omega \Delta H_m^0} \quad (1)$$

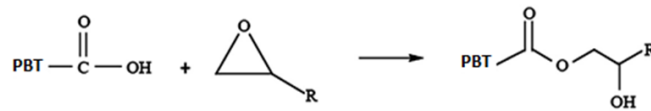
TGA testleri TA Instruments Discovery DSC kullanılarak azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 8 mg ağırlığındaki örnekler 25-650 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk ısıtma hızında analiz edilerek örneklerin %5 kütle kaybına karşılık gelen T_d değerleri kaydedilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1’de örneklerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Literatürde epoksi zincir uzatıcıların poliestерlerin karboksilik asit ve hidroksil son grupları ile reaksiyona girebildiği, ancak karboksilik asit son grupları ile reaksiyona daha yatkın olduğu belirtilmiştir [29-32]. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek zincir uzatıcı konsantrasyonuna sahip Gd. PBT/1.5 EPO örneğinde karbonil grubuna ait 1711cm⁻¹’deki pikin (C=O gerilmesi) yüksekliğinde azalma, diğer örneklerin spektrumlarında ise değişimin olmadığı görülmektedir. Bu bulgu, termal bozunma ve düşük zincir uzatıcı konsantrasyonlarının örneklerin FTIR spektrumunda değişimlerin izlenmesine olanak vermemesi şeklinde yorumlanabilir [33,34]. Gd. PBT/1.5 EPO örneğinde gözlemlenen bu değişim, Şekil 2’de gösterildiği üzere karboksilik asit son gruplarının zincir uzatıcının epoksi grupları ile reaksiyona girerek, örnekteki içeriğinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç literatürdeki verileri destekler nitelikte olup, çalışmada kullanılan zincir uzatıcının (EPO) termal bozunmaya uğramış poliestерlerin karboksilik asit son grupları ile reaksiyonu için uygun bir zincir uzatıcı türü olduğunu göstermektedir [30-32].

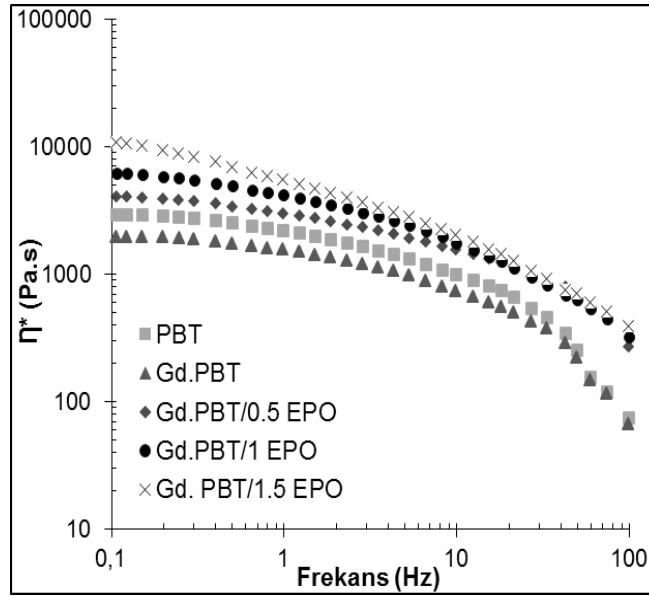


Şekil 1. Örneklerin FTIR spektrumları



Şekil 2. PBT ve zincir uzatıcı arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması

Reolojik özellikler, polimerlerin moleküler yapısı ile doğrudan ilişkili olup, ekstrüzyondaki termomekanik etkiler ve zincir uzatımı/dallanmaları sonucu örneklerin yapısında meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde önemli bir araçtır. Bu bağlamda Şekil 3 örneklerin frekans taraması boyunca kompleks viskozitelerindeki değişimleri göstermektedir. PBT mekanik geri dönüşüm sürecinde ekstrüderde işlenmesiyle termal bozunmaya uğrayarak polimer zincirlerinde kopmalar meydana gelmekte, zincirler bütadien ve karboksil zincir sonu gruplarına ayrılmaktadır [10,35]. İşlem görmemiş PBT’nin 1 Hz frekansındaki kompleks viskozitesinin 2171 Pa.s’den geri dönüştürülmesi ile 1554 Pa.s değerine düşmesi bu bilgiye dayanarak açıklanabilir.

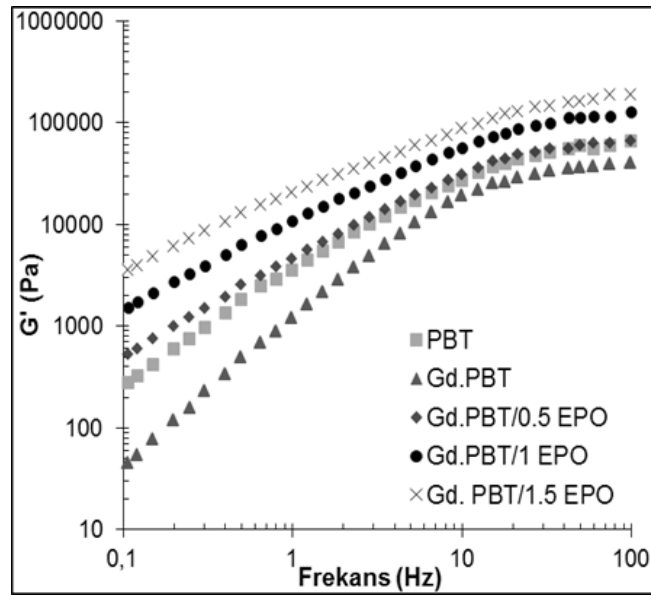


Şekil 3. Örneklerin frekans taraması testindeki kompleks viskozite değişimleri

Şekil 3'te zincir uzatıcı konsantrasyonu ile örneklerin viskozitelerinin doğru orantılı olarak değiştiği gözlemlenmektedir. 1 Hz frekansında % 0.5, 1 ve 1.5 konsantrasyonları için örneklerde sırasıyla 3031 Pa.s, 4149 Pa.s ve 5533 Pa.s değerleri elde edilmiştir. Konsantrasyondaki artışa bağlı olarak zincir uzatıcı ekstrüzyon sırasında daha fazla sayıda polimer zincirini birbirine bağlamış ve viskoziteyi arttırmıştır. Burada dikkat çekici bir diğer sonuç zincir uzatılmış örneklerin viskozitelerinin, özellikle düşük frekanslarda daha belirgin olmak üzere işlenmemiş PBT' den daha yüksek değerler göstermesidir. Zincir uzatımının yanı sıra polimer zincirlerinde meydana gelen dallanmalar kompleks viskozitedeki bu önemli artışın sebebi olarak açıklanabilir. Khankrua ve arkadaşları [36] yaptıkları çalışmada polimer zincirlerinde meydana gelen dallanmaların sebebini zincir uzatıcının çoklu epoksi reaktif grupları ile ilişkilendirmiştir. Bu sonuçlara ek olarak örneklerin kompleks viskozitelerinin frekans taraması boyunca azalarak tipik kayma incelmeleri davranışı gösterdiği görülmektedir. Bu davranış özellikle yüksek zincir uzatıcı konsantrasyonundaki örnekte (Gd. PBT/1.5 EPO) daha belirgin olup yüksek molekül ağırlık ve zincir dallanmalarıyla ilgilidir [32,37].

Depolama modülü polimerlerin eriyik elastisitesinin bir göstergesi olarak göz önünde bulundurulduğunda, zincir uzatıcının eklenmesiyle örneklerin moleküler yapısındaki değişimler Şekil 4'ten yararlanılarak yorumlanabilir. Buna göre, zincir uzatıcının artan konsantrasyonu ile örneklerin depolama modülü değerleri özellikle düşük frekanslarda daha belirgin olmak üzere artış göstermiştir. Örneğin 1 Hz frekansta % 0.5, 1 ve 1.5 konsantrasyonları için örneklerde sırasıyla 4643 Pa, 10640 Pa ve 20770 Pa değerleri elde edilmiştir. Gd. PBT'nin verileri incelendiğinde ise ekstrüzyonda yüksek sıcaklık ve kayma gerilimlerine maruz kalan polimerin yapısında meydana gelen bozunmanın etkileri açıkça görülmektedir. 1 Hz frekansta işlem görmemiş PBT için depolama modülü 3527 Pa iken, Gd. PBT 1198 Pa değerini göstermiştir.

Genel anlamda bakıldığında frekans taraması testlerinde örneklerin kompleks viskozite ve depolama modülü eğrilerinin yüksek frekanslara doğru birbirine yaklaştığı görülmektedir. Örneklerin gösterdiği bu davranış yapıdaki fiziksel bağların artan frekans ile zarar görmesi şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4. Örneklerin frekans taraması testindeki depolama modülü değişimleri

Polimerlerin moleküler ağırlığının mekanik özelliklere önemli etkisi olup, çalışmada örneklerin termal bozunma ve zincir uzaması sonucunda yapısındaki değişikliklerin izlenmesinde önemli bir araçtır. Bu bağlamda, Tablo 2’de örneklerin çekme testinden elde edilen elastik modül, çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri sunulmaktadır. Gd. PBT’nin ekstrüzyon sırasında termal bozunma etkisi ile zincirlerinde kopmalar meydana gelerek moleküler ağırlığı azalmış, buna bağlı olarak örnekler içerisindeki en düşük elastik modül ve çekme gerilimi değerlerini göstermiştir. PBT’nin geri dönüştürülmesiyle, işlenmemiş PBT’ye kıyasla elastik modülünde % 26, çekme geriliminde ise % 10 oranında azalma meydana gelmiştir. Gd. PBT ile karşılaştırıldığında zincir uzatıcı içeren örneklerin özellikle yüksek konsantrasyon oranlarında molekül ağırlığındaki gelişmeye bağlı olarak elastik modül ve çekme dayanımı değerleri de artmıştır. En yüksek zincir uzatıcı konsantrasyonuna sahip örnek olan Gd. PBT/1.5 EPO’ nin, Gd. PBT’ye göre elastik modülünde % 33 çekme geriliminde ise % 26 oranındaki yükseliş bunun bir göstergesidir. Örneklerin kopmadaki uzama verileri incelendiğinde, Gd. PBT’nin en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, termal bozunma etkisi ile kopan ve kısalan zincirlerin daha kolay hareket edebilmesine ve buna bağlı olarak test sırasında daha fazla uzama gösterebilmesine bağlanabilir. Diğer taraftan zincir uzatıcı polimer zincirlerinde dallanmalara yol açarak uzama sırasında polimer zincirlerinin yönelimlerini kısıtlamış ve örneklerin uzama değerlerini düşürmüştür [38].

Tablo 2. Örneklerin mekanik özellikleri

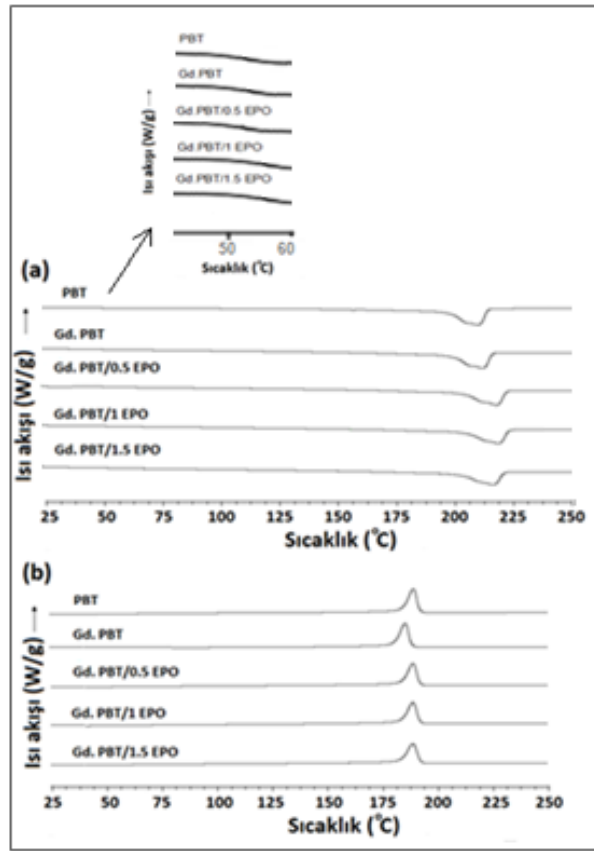
| Örnek | Elastik modül (MPa) | Çekme dayanımı (MPa) | Kopmadaki uzama (%) |
|-----------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| PBT | 2168±49 | 76±2 | 36±2 |
| Gd. PBT | 1720±45 | 69±2 | 39±2 |
| Gd. PBT/0.5 EPO | 2184±33 | 77±1 | 22±1 |
| Gd. PBT/1 EPO | 2217±23 | 86±1 | 20±2 |
| Gd. PBT/1.5 EPO | 2301±19 | 87±1 | 18±2 |

Çalışmanın bu bölümünde termal analiz kapsamında DSC ve TGA testleri kullanılarak örneklerin erime, kristallenme ve termal bozunma davranışlarının anlaşılması için geri dönüşüm ve zincir uzatıcının PBT’nin termal özelliklerine etkilerinin belirlenmesi sağlanmıştır. Örneklerin DSC analiz sonuçları Tablo 3 ve Şekil 5’te gösterilmiştir. Veriler incelendiğinde örneklerin camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklıklarında değişimin oldukça az olduğu, buna karşın toplam kristal yüzdesi ve kristallenme sıcaklıklarında farkların meydana geldiği görülmektedir. En yüksek zincir uzatıcı konsantrasyonu içeren örnek ile karşılaştırıldığında (Gd. PBT/1.5 EPO), Gd. PBT’nin toplam kristal yüzdesi % 40’tan % 27 oranına düşmüştür. Zincir uzatıcı; polimerin daha zor kristallenme göstermesine, buna bağlı olarak örneklerin kristallenme sıcaklığında artışa ve kristal yüzdesinde azalışa sebep olmuştur. Bu davranış zincir uzatıcının yapısındaki büyük benzen halkalarının neden olduğu sterik engel veya zincir uzatıcının çoklu epoksi gruplarının polimer zincirlerinde dallanmalara yol açması ile

açıklanabilir. Bu etkiler neticesinde polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti azalarak kristal yapı oluşturmaları zorlaşır. Buna karşılık Gd. PBT'nin yüksek kristallenme göstermesinin sebebi, termal bozunma sonucunda zincirlerinin kopması ve kısa zincirlerin daha kolay hareket ederek kristallenebilmesidir.

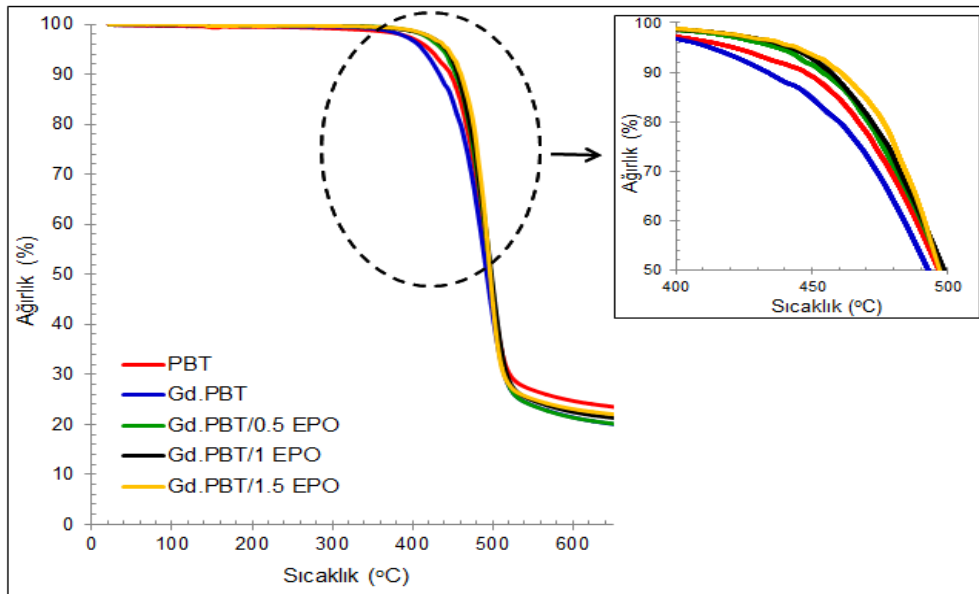
Tablo 3. Örneklerin termal özellikleri

| Örnek | T _g (°C) | T _m (°C) | T _c (°C) | X _c (%) | T _d (°C) |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| PBT | 52 | 219 | 186 | 37 | 421 |
| Gd. PBT | 53 | 221 | 182 | 40 | 412 |
| Gd. PBT/0.5 EPO | 52 | 220 | 187 | 31 | 437 |
| Gd. PBT/1 EPO | 54 | 221 | 188 | 29 | 442 |
| Gd. PBT/1.5 EPO | 54 | 222 | 188 | 27 | 444 |



Şekil 5. Örneklerin DSC termogramları (a) ısıtma, (b) soğutma basamakları

Tablo 3 ve Şekil 6' dan TGA sonuçları incelendiğinde, Gd. PBT'nin termal bozunma sıcaklığının örnekler içerisindeki en düşük değeri (412 °C) gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu sonuç daha önceki reolojik ve mekanik test sonuçlarını destekleyerek ekstrüderde termo-mekanik etkiler nedeniyle polimerin bozunmaya uğradığının bir göstergesidir. Diğer taraftan zincir uzatıcı içeren örneklerin polimer zincirlerinin yeniden bağlanmasıyla termal dayanımının geliştiği ve T_d değerlerinin zincir uzatıcı konsantrasyonu ile arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Örneklerin TGA test sonuçları

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı konsantrasyon oranlarındaki polimerik bir zincir uzatıcının Gd. PBT'nin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. PBT'nin mekanik geri dönüşümü sırasında ekstrüderde işlenirken termal bozunmaya uğradığı, polimer zincirlerinin koparak molekül ağırlığı ve özelliklerinde önemli düşüşlerin yaşandığı gözlemlenmiştir. Buna çözüm olarak Gd. PBT'nin karboksil zincir sonu grupları ile polimerik esaslı zincir uzatıcının epoksi gruplarının ekstrüzyon sırasında reaksiyona girmeleri sağlanmıştır. Reolojik sonuçlar zincir uzatıcı içeren örneklerin viskoelastik özelliklerinde artışlar olduğunu ve bunun zincir uzatıcı konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştiğini göstermiştir. Bu verileri mekanik test sonuçları da destekleyerek zincir uzatılmış örneklerin elastik modül ve çekme dayanımı değerlerinde belirgin artışlar olmuştur. En yüksek zincir uzatıcı konsantrasyonu (% ağı. 1.5) içeren örneğin Gd. PBT'ye göre elastik modülünde % 33, çekme geriliminde ise % 26 oranındaki yükseliş bunun bir göstergesidir. Örnekler artan molekül ağırlığı ve zincir dallanmalarına bağlı olarak daha zor kristallenme göstermiş, buna bağlı olarak toplam kristal yüzdesi azalarak kristallenme sıcaklıkları yükselmiştir. Bu etki özellikle zincir uzatıcı konsantrasyonundaki artış ile daha belirgin olmuş ve % ağı. 1.5 oranında zincir uzatıcı içeren örnek ile karşılaştırıldığında, Gd. PBT'nin toplam kristal yüzdesi % 40'tan % 27 oranına düşmüştür. TGA verileri zincir uzatıcının Gd. PBT'nin termal dayanımını geliştirerek, örneklerin termal bozunma sıcaklıklarını arttırdığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] D'Ambrieres, W. (2019). Plastics Recycling Worldwide: Current overview and desirable changes. *Field Actions Science Reports*, 19,12-21.
- [2] Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Fea, L., & Fraternali, F. (2017). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B*, 115, 409-422.
- [3] Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 6, 24-58.
- [4] Quispe, N. B., Fernandes, E.G., Zanata, F., Bartoli, J. R., Souza, D. H. S., & Ito, E. N. (2015). Organoclay nanocomposites of post-industrial waste poly (butylene terephthalate) from automotive parts. *Waste Management and Research*, 33(10), 908-918.
- [5] Knappich, F., Hartl, F., Schlummer, M., & Maurer, A. (2017). Complete recycling of composite material comprising polybutylene terephthalate and copper. *Recycling*, 2(9), 1-12.
- [6] Meng, C., & Qu, J. (2018). Mechanical and thermal properties of poly (butylene terephthalate)/ethylene-vinyl acetate blends using vane extruder. *e-Polymers*,18(1), 67-73.

- [7] Da Silva, A. M. G., Barcelos, K. A., Da Silva, M. C., & Morelli, C. L. (2020). Blend of recycled poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate with polyaniline for antistatic packaging. *Polymers and Polymer Composites*, 28(5), 331-337.
- [8] Martinez, A. L. C., Barrera, G. M., Diaz, C. E. B., Cordoba, L. I. A., Nunez, F. U., & Hernandez, D. J. D. (2019). Recycled polycarbonate from electronic waste and its use in concrete: Effect of irradiation. *Construction and Building Materials*, 201, 778-785.
- [9] Buccella, M., Dorigato, A., Pasqualini, E., Caldara, M., & Fambri, L. (2014). Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,1-carbonyl-bis-caprolactam. *Polymer Engineering and Science*, 54(1), 158-165.
- [10] Passalacqua, V., Pilati, F., Zamboni, V., Fortunato, B., & Manaresi, P. (1976). Thermal degradation of poly(butylene terephthalate). *Polymer*, 17, 1044-1048.
- [11] Tuna, B., & Benkreira, H. (2019). Reactive extrusion of polyamide 6 using a novel chain extender. *Polymer Engineering and Science*, 59(S2), 25-31.
- [12] Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477.
- [13] Villalobos, M., Awojulu, A., Greeley, T., Turco, G., & Deeter, G. (2006). Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy*, 31(15), 3227-3234.
- [14] Daver, F., Gupta, R.A., & Kosior, E.N. (2008). Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion. *Journal of Materials Processing Technology*, 204, 397-402.
- [15] Makkam, S., & Harnnarongchai, W. (2014). Rheological and mechanical properties of recycled PET modified by reactive extrusion. *Energy Procedia*, 56, 547-553.
- [16] Snowdon, M. R., Abdelwahab, M., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2020). Mechanical optimization of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) biocomposites with sustainable biocarbon through a factorial design. *Results in Materials*, 5, 1-10.
- [17] Zhao, Z., Wu, Y., Wang, K., Xia, Y., Gao, H., Luo, K., Cao, Z., & Qi, J. (2020). Effect of the trifunctional chain extender on intrinsic viscosity, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate). *ACS Omega*, 5(30), 19247-19254.
- [18] Xiao, L., Wang, H., Qian, Q., Jiang, X., Liu, X., Huang, B., & Chen, Q. (2012). Molecular and structural analysis of epoxide-modified recycled poly(ethylene terephthalate) from rheological data. *Polymer Engineering and Science*, 52(10), 2127-2133.
- [19] Tavares, A. A., Silva, D. F. A., Lima, P. S., Andrade, D. L. A. C. S., Silva, S. M. L., & Canedo, E. L. (2016). Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. *Polymer Testing*, 50, 26-32.
- [20] Haralabakopoulos, A. A., Tsiourvas, D., & Paleos, C. M. (1998). Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(13), 2121-2127.
- [21] Incarnato, L., Scarfato, P., Maio, L. D., & Acierno, D. (2000). Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, 41(18), 6825-6831.
- [22] Awaja, F., Daver, F., & Kosior, E. N. (2004). Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *Polymer Engineering and Science*, 44(8), 1579-1587.
- [23] Daver, F., Gupta, R. A., & Kosior, E. N. (2008). Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion. *Journal of Materials Processing Technology*, 204, 397-402.
- [24] Tuna, B., & Ozkoc, G. (2017). Effects of diisocyanate and polymeric epoxidized chain extenders on the properties of recycled poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 25(4), 983-993.
- [25] Beltran, F. R., Infante, C., Orden, M. U., & Urreaga, J. M. (2019). Mechanical recycling of poly(lactic acid): Evaluation of a chain extender and a peroxide as additives for upgrading the recycled plastic. *Journal of Cleaner Production*, 219, 46-56.
- [26] Casate de Andrade, M. F., Fonseca, G., Morales, A. R., & Mei, L. H. I. (2018). Mechanical recycling simulation of polylactide using a chain extender. *Advanced Polymer Technology*, 37, 2053-2060.
- [27] Standau, T., Hadelt, B., Schreier, P., & Altstadt, V. (2018). Development of a bead foam from an engineering polymer with addition of chain extender: Expanded polybutylene terephthalate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(50), 17170-17176.
- [28] Nofar, M., & Oğuz, H. (2019). Development of PBT/recycled PET blends and the influence of using chain extender. *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 1404-1417.
- [29] Raffa, P., Coltelli, M. B., & Castelvetro, V. (2014). Expanding the application field of post-consumer poly(ethylene terephthalate) through structural modification by reactive blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(19), 1-11.

- [30] Japon, S., Boogh, L., Leterrier, Y., & Manson, J. A. E. (2000). Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer*, 41(15), 5809-5818.
- [31] Nguyen, Q. T., Japon, S., Luciani, A., Leterrier, Y., & Manson, J. A. E. (2001). Molecular characterization and rheological properties of modified poly(ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 41(8), 1299-1309.
- [32] Corre, Y. M., Duchet, J., Reignier, J., & Maazouz, A. (2011). Melt strengthening of poly(lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains. *Rheologica Acta*, 50, 613-629.
- [33] Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1898-1914.
- [34] Tuna, B., & Benkreira, H. (2019). Chain extension of polyamide 6/organoclay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 59(6), 1233-1241.
- [35] Samperi, F., Puglisi, C., Alicata, R., & Montaudo, G. (2004). Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 11-17.
- [36] Khankrua, R., Pivsa-Art, S., Hiroyuki, H., & Suttiruengwong, S. (2014). Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 232-240.
- [37] Li, H., & Huneault, M. A. (2011). Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(1), 134-141.
- [38] Tuna, B., & Benkreira, H. (2018). Chain extension of recycled PA6. *Polymer Engineering and Science*, 58(7), 1037-1042.

Araştırma Makalesi - Research Article

Tuning LSAF Perovskite Morphology by Synthesis Method

Sentez Yöntemi ile LSAF Perovskit Morfolojisinin Ayarlanması

Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin^{1*}

Geliş / Received: 29/07/2021

Revize / Revised: 24/08/2021

Kabul / Accepted: 01/09/2021

ABSTRACT

Lanthanum strontium aluminum ferrite ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3+\delta}$ -LSAF) perovskites are drawing attention as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFCs). The structural properties of these materials are mostly counting on the methods of preparation. In this study, two different preparation methods namely hydrothermal and sol-gel were applied to prepare LSAF perovskite. The characterization results including scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption-desorption, and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) are investigated in detail. The results showed that the preparation method played an important role on the microstructure of the LSAFs. It can be highlighted that the hydrothermal method is more successful in obtaining quite small nanoparticles.

Keywords- LSAF, Hydrothermal Method, Nanopowder, Sol-gel Method

ÖZ

Lantan stronsiyum alüminyum ferrit ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3+\delta}$ -LSAF) perovskitleri, katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYP) katot olarak dikkat çekmektedir. Bu malzemelerin yapısal özellikleri çoğunlukla hazırlama yöntemlerine dayanmaktadır. Bu çalışmada, LSAF perovskite hazırlamak için hidrotermal ve sol-jel olmak üzere iki farklı hazırlama yöntemi uygulanmıştır. Taramalı electron mikroskobu (SEM), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisini (FT-IR) içeren karakterizasyon sonuçları detaylı olarak incelenmiştir. Sonuçlar, hazırlama yönteminin LSAF'lerin mikro yapısında önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Oldukça küçük nano parçacıkların elde edilmesinde hidrotermal yöntemin daha başarılı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- LSAF, Hidrotermal Metot, Nanotoz, Sol-jel Metodu

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4926-044X>)
Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Enerji Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bilecik, Türkiye

I. INTRODUCTION

The solid oxide fuel cells (SOFC's) which are known as skilled and clean electric generators have been commonly investigated in the last decades. These devices generally work at high temperatures (600–1000 °C), and their components should be chemically compatible to run long durations [1]. One of the main drawbacks is significantly declined performance of cathode components while operating at low temperatures.

Lanthanum strontium ferrite (LSF) is of interest as cathode candidate in SOFC [2,3]. On the other hand, this material is not adequately effective for practical applications at the low end of 650-900°C temperature range. Thus, recent studies which focus on improving LSF are still underway [3].

LSF materials is in the class of the perovskite type materials with ABO_3 crystal structure which enables using a wide range of A-site and B-site elements which form stable compounds. Substitution of divalent ions for trivalent ions on the A-site is possible to be accommodated in the perovskite structure by a change in oxygen stoichiometry or valence of the B-site ion [4]. Thus, doping on the perovskite B site with elements is expected to ease redox activity [5]. In the literature, Lanthanum strontium aluminum ferrite (LSAF), where Al has been added as the second B element to LSF, was described to as another interesting candidate [2].

The structural properties of perovskites are mostly counting on the preparation method [6]. Perovskite synthesis can be widely done in several methods such as co-precipitation [7], sol-gel [7- 9] and spray pyrolysis method [10]. Sol-gel method is one of the most fundamental, practical and routine methods which has been used, developed and modified in studies for many years. The particles exist a gel structure in this method [11]. Sol-gel is very useful in obtaining perovskites with high phase purity [12]. Hydrothermal method is also a very popular and appropriate technique for the synthesis of numerous multi-component oxide materials [13]. The benefit of soft chemical ways like hydrothermal method was that microcrystallines could be synthesized at a much lower temperature, and also energy saving and cost effective.

To the best of our knowledge, a clear elucidation of the relationship between the structure and preparation method of LSAFs has not yet been reported. In order to meet this demand, two important methods (sol-gel and hydrothermal) are chosen to apply. The sol-gel method is applied as one of the fundamental methods in order to compare with one of the latest but famous for decreasing particle size known as the hydrothermal method. Therefore, in this study, LSAF materials were synthesized by hydrothermal and sol-gel methods in order to examine the preparation method influence on material morphology and characterized by scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption-desorption isotherms and Fourier transform infrared spectroscopy techniques. The characterization results are discussed in detail.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Synthesis Methods

Hydrothermal method and sol-gel method were chosen to prepare the $La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.2}Fe_{0.8}O_{3\pm\delta}$ perovskites. All the details of the synthesis methods are given in Figure 1 for hydrothermal method and Figure 2 for sol-gel method. A receipt adopted from Koch et al. [14] used for hydrothermal method. In the sol-gel method, the procedure given by Hussein et al. [15] was applied. While the hydrothermally prepared perovskite is denoted as HT, sol-gel prepared perovskite is labelled as SG.

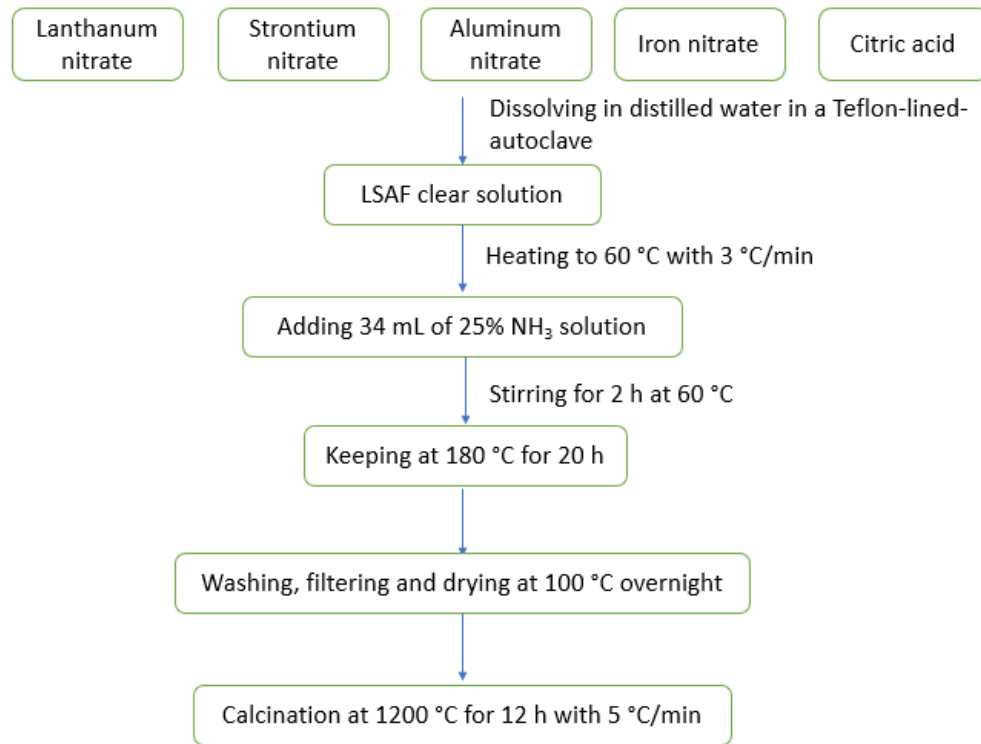


Figure 1. Flow chart of the synthesis of LSAF using hydrothermal method

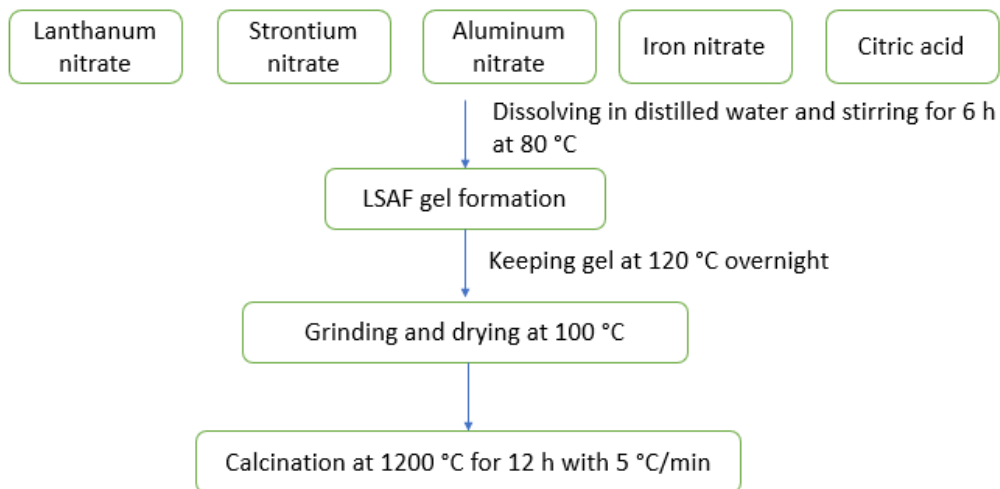


Figure 2. Flow chart of the synthesis of LSAF using sol-gel method

B. Characterization

The morphology of the LSAFs was monitored using a Zeiss Supra VP 40 scanning electron microscope (SEM) using SE2 detector while operating at 15 kV. The textural properties of the LSAFs were collected from nitrogen physisorption measurements at a relative pressure of $P/P_0 = 0.98$ using a Micromeritics ASAP 2020 instrument. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrum of the samples were recorded using Agilent Cary 630 Spectrometer in powder form.

III. RESULTS AND DISCUSSION

SEM images of LSAFs are given in Figure 3 and Figure 4. From the morphological point of view, the SEM nano-graph of LSAF prepared by hydrothermal method shown in Figure 3 indicated that the sample is homogeneous, nano-structured, and quite porous and particles are well contacted with each other. At lower magnifications in Figure 3 (a), (b), and (c), although the porous structure does not contain spherical particles, the higher magnification in Figure 3 (d) displays the spherical nano-sized particles. Indeed, LSAF samples prepared by sol-gel method exhibited the most regular grain shape and size with homogeneous pore distribution in Figure 4 (a), (b), and (c), a kind of agglomerations between particles were observed as shown in Figure 4 (d). The agglomerations are made of particles that are collapsed in microstructure compared to sample prepared by hydrothermal method. When x 5000 magnifications of both materials were compared, the LSAF prepared with the hydrothermal method formed smaller nanoparticles than the sol-gel method.

The essential characteristic of cathodes for SOFC is the porous structure, for example through the chemical reaction resulting advantage of shifting of electrons/ions and as well rises the length of triple phase boundary (TPB) [15]. Therefore, although both of the preparation methods resulted with materials with high porosities, the hydrothermal method was more successful.

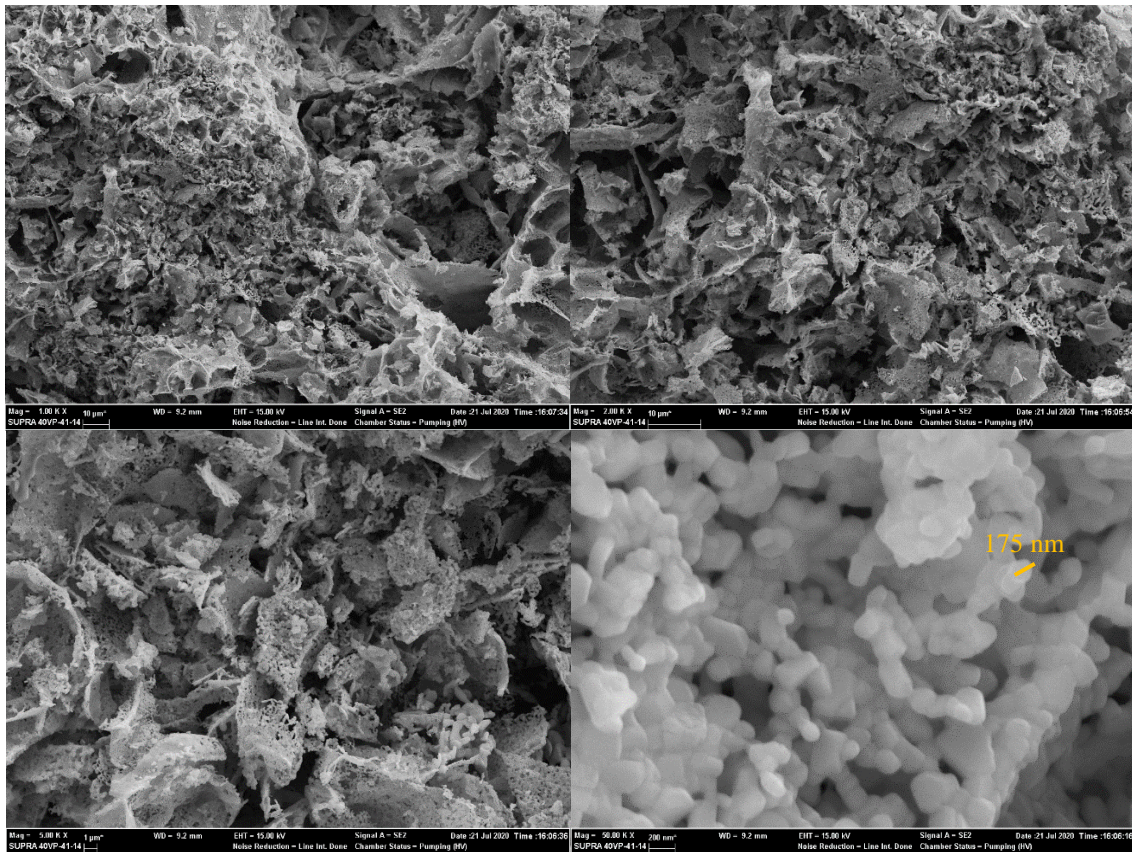


Figure 3. SEM images of LSAF samples prepared by hydrothermal method (a) 1000 zoom, (b) 2000 zoom, (c) 5000 zoom, (d) 50000 zoom.

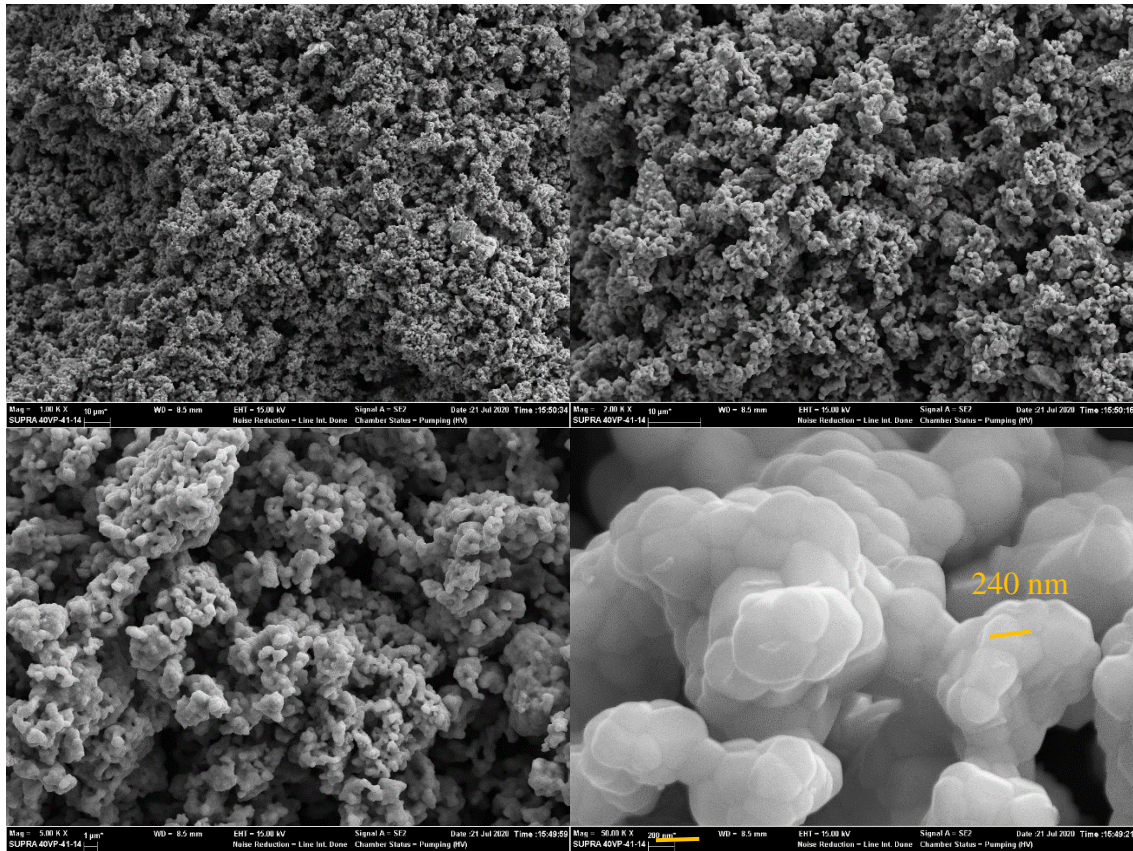


Figure 4. SEM images of LSAF samples prepared by sol-gel method (a) 1000 zoom, (b) 2000 zoom, (c) 5000 zoom, (d) 50000 zoom

The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area values and the total pore volume are shown in Table 1. Hydrothermal method gave higher surface areas compared to the sol-gel method. The specific surface area value decreases from 2.59 m²/g for the hydrothermal method to 0.30 m²/g for the sol-gel method used. These lower BET surface areas of the perovskites fall in agreement with the literature data [7-9].

The average crystallite sizes of LSAF perovskites similarly displayed differences in terms of smaller particles obtained with hydrothermal method. These results suggest that preparation of LSAF by hydrothermal method did not result the particles collapsing during the calcination step. Therefore, it is approved that the hydrothermal technique can save energy and time due to the faster kinetics of crystallization.

Table 1. Textural properties of the LSAFs

| Material | BET surface area (m ² /g) | Total pore volume (cm ³ /g) | Pore diameter (nm) |
|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|
| LSAF _{HT} | 2.59 | 0.005 | 7.84 |
| LSAF _{SG} | 0.30 | 0.001 | 30.4 |

Figure 5 illustrates N₂ isotherms of the LSAF perovskites. Both samples displayed similar isotherms and hysteresis loops. However, the N₂ uptake of the sample prepared by hydrothermal method was significantly greater than the one prepared with sol-gel, which was characteristic of well-developed porosity. While N₂-adsorbed volume rise at the relative pressure range between 0.5 and 1 is produced by the filling of mesopores by N₂ in sample prepared with sol-gel, the isotherm of the LSAF prepared by hydrothermal method showed a steep increase in the range between 0.8 and 1 in N₂ adsorption which is suggested the presence of small micropores. The isotherm types were classified by the IUPAC classification. Regarding the classification, type V isotherm was observed. Type V isotherm is a special case of adsorption in micro- and/or mesopores where the interactions between the adsorbent and the adsorptive are rather weak [16]. In this regard, this type of isotherm represents cases with no identifiable multilayer development [17].

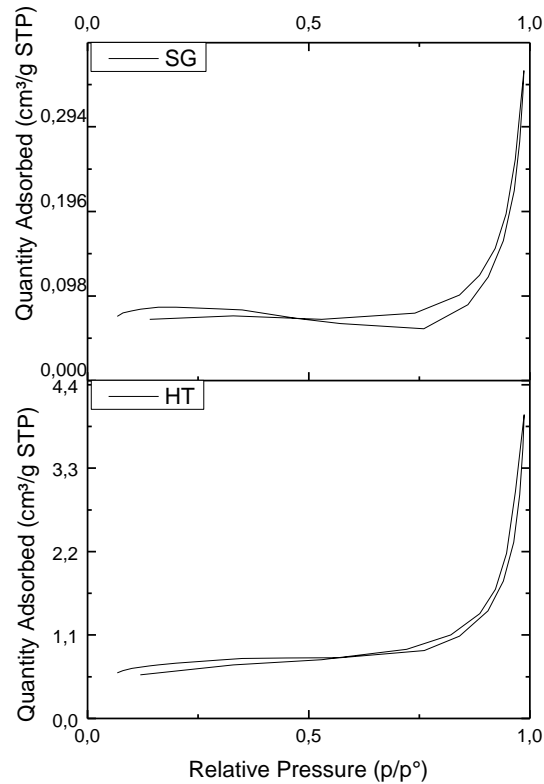


Figure 5. N₂ adsorption/desorption isotherms of LSAFs

LSAF perovskites were also characterized by FT-IR spectroscopy and the results are given in Figure 6. Although both samples exhibited similar peaks, the sol-gel method used sample showed more peaks. For the common peaks of the samples, $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ could be attributed to the asymmetrical stretching vibration of C–O–C groups. The peaks at 540 and 569 cm^{-1} appeared in both samples could be related to La–O vibrations. Also, this sharper peak is known to be by reason of the existence of stretching vibration of Fe–O approves the octahedral FeO_6 existence in the structure. Therefore, it is better to underline here that in the literature, especially in case of the “ $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ” region of the IR spectrum, it is well-known that peaks may be attributed to the characteristic Metal–Oxygen bond vibrations for the perovskite structure compounds [18].

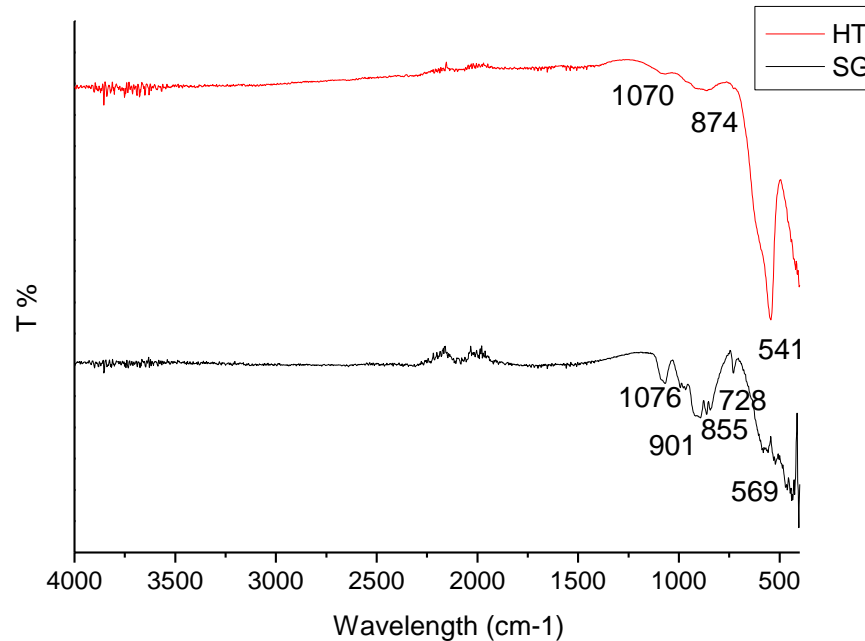


Figure 6. FT-IR spectra of LSAFs

IV. CONCLUSION

In this study, LSAF perovskites were prepared using two preparation methods: the sol-gel, and hydrothermal method. Although the sol-gel method is a well-known representative preparation method for perovskite materials, the hydrothermal method has gained attention recently. Based on the results, when x5000 magnifications of both materials were compared, the LSAF prepared with hydrothermal method formed smaller nanoparticles than the sol-gel method. Besides, the hydrothermal method gave a higher surface area compared to the sol-gel method. The characterization results showed that the materials were successfully prepared by both methods, and it is worth investigating the electrochemical behaviours of these materials for oxygen reduction to lay out their potential as cathode materials in SOFCs. We would like to stress that these findings will contribute to the systematic preparation design of porous LSAF perovskites.

REFERENCES

- [1] Guimarães, A. O., Mansanares, A. M., Guimarães, V. F., Paes Jr, H. R., & Vargas, H. (2013). Assessment of the thermal expansion mismatch in lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layers systems using photoacoustic methodology. *Applied Physics Letters*, 102(13), 131910.
- [2] Coffey, G. W., Hardy, J., Pedersen, L. R., Rieke, P. C., Thomsen, E. C., & Walpole, M. (2003). Electrochemical properties of lanthanum strontium aluminum ferrites for the oxygen reduction reaction. *Solid State Ionics*, 158(1-2), 1-9.
- [3] Coffey, G. W., Hardy, J. S., Pederson, L. R., Rieke, P. C., & Thomsen, E. C. (2003). Oxygen reduction activity of lanthanum strontium nickel ferrite. *Electrochemical and Solid State Letters*, 6(6), A121.
- [4] Striker, T., Ruud, J. A., Gao, Y., Heward, W. J., & Steinbruchel, C. (2007). A-site deficiency, phase purity and crystal structure in lanthanum strontium ferrite powders. *Solid State Ionics*, 178(21-22), 1326-1336.
- [5] Coffey, G., Hardy, J., Marina, O., Pederson, L., Rieke, P., & Thomsen, E. (2004). Copper doped lanthanum strontium ferrite for reduced temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 175(1-4), 73-78.
- [6] Berchmans, L. J., Leena, V., Amalajyothi, K., Angappan, S., & Visuvasam, A. (2009). Preparation of lanthanum ferrite substituted with Mg and Ca. *Materials and Manufacturing Processes*, 24(5), 546-549.
- [7] Yarbay, R. Z., & Baykara, S. Z. (2011). Partial Substitution of Lanthanum with Silver and Strontium in the LaNiO₃ Perovskite: Effect of the Preparation Method. *Energy Challenges for Advanced Materials and Processes (ECAMP 2011)*. 25-29 Mayıs, Niğde.

- [8] Özbay, N., & Şahin, R. Z. Y. (2020). Effect of preparation method and B-side metal type on the physicochemical properties of LaBO_3 perovskite catalyst and its catalytic behaviour in the biomass pyrolysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- [9] Şahin, R. Z. Y., & Özbay, N. (2021). Perspective on Catalytic Biomass Pyrolysis Bio-oils: Essential Role of Synergistic Effect of Metal Species Co-substitution in Perovskite Type Catalyst. *Catalysis Letters*, 151(5), 1406-1417.
- [10] Kuai, L., Kan, E., Cao, W., Huttula, M., Ollikkala, S., Ahopelto, T., ... & Geng, B. (2018). Mesoporous $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite from spray-pyrolysis with superior performance for oxygen reduction reaction and Zn-air battery. *Nano Energy*, 43, 81-90.
- [11] Yarbay Şahin, R. Z. (2019). Effect of Calcination Temperature on the Perovskite Characteristics Prepared by Modified Pechini Method. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 17, 750-754.
- [12] Yarbay, R. Z., Figen, H. E., & Baykara, S. Z. (2012). Effects of cobalt and nickel substitution on physical properties of perovskite type oxides prepared by the sol-gel citrate method. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 121(1), 44.
- [13] Ifrah, S., Kaddouri, A., Gelin, P., & Leonard, D. (2007). Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0, 0.2$) perovskites used in methane combustion. *Comptes Rendus Chimie*, 10(12), 1216-1226.
- [14] Koch, G., Hävecker, M., Teschner, D., Carey, S. J., Wang, Y., Kube, P., ... & Trunschke, A. (2020). Surface Conditions That Constrain Alkane Oxidation on Perovskites. *ACS Catalysis*, 10(13), 7007-7020.
- [15] Hussain, F., Ahmad, M. A., Raza, R., Khan, M. A., Rehman, Z. U., Riaz, R. A., & Abbas, G. (2019). Electrochemical investigation of multi-fuel based low temperature nano-composite anode for solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 425, 147-152.
- [16] Özbay, N., & Şahin, R. Y. (2017, February). Preparation and characterization of LaMnO_3 and LaNiO_3 perovskite type oxides by the hydrothermal synthesis method. *AIP Conference Proceedings*, 1809(1), 020040.
- [17] Sotomayor, F. J., Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies. *Acc. Mater. Surf. Res*, 3(2), 34-50.
- [18] Djoudi, L., Omari, M., & Madoui, N. (2012). Synthesis and characterization of lanthanum monoaluminate by co-precipitation method. *EPJ Web of Conferences* (Vol. 29, p. 00016). EDP Sciences.

Araştırma Makalesi - Research Article

2-(karbazol-3'-il)-5-formilpiridin: Floresans Biyotiyol Sensör Özelliğinin İncelenmesi

2-(carbazole-3'-yl)-5-formylpyridine: Investigation of the Fluorescence Biothiol Sensor Property

Ahmet Battal^{1*}, Nuray Altınölçek²

Geliş / Received: 31/07/2021

Revize / Revised: 26/08/2021

Kabul / Accepted: 27/08/2021

ÖZ

Bu çalışmada 2-(karbazol-3'-il)-5-formilpiridin molekülü floresans prob olarak biyotiyol (sistein, homosistein ve glutatyon) moleküllerinin tayin ve tespitinde kullanıldı. Probu bu biyotiyollere karşı duyarlılık ve seçiciliği UV-vis ve PL spektrometreleri ile incelendi. Prob, 1:9 DMSO:HEPES Tampon çözeltisi (0.1 M, pH:7.4) içerisinde biyotiyoller arasında sisteine karşı 60 eşdeğerde emisyon artışı ile seçicilik gösterdi. Ayrıca prob ile biyotiyoller arasında oluşan yeni yapı ¹H NMR ve MS spektrometreleri ile de takip edilerek teyit edildi.

Anahtar Kelimeler- Aldehit Grup, Biyotiyol, Fiziksel Özellikler, Karbazol, Sensör

ABSTRACT

In this study, 2-(carbazole-3'-yl)-5-formylpyridine molecule was used as a fluorescence probe for the determination and detection of biothiol (cysteine, homocysteine and glutathione) molecules. The sensitivity and selectivity of the probe to these biothiols were examined with UV-vis and PL spectrometers. The probe showed selectivity among biothiols in 1:9 DMSO:HEPES solution (0.1 M, pH:7.4) with an emission increase of 60 equivalents against cysteine. In addition, the new structure formed between the probe and the biothiols was confirmed by monitoring with ¹H NMR and MS spectrometers.

Keywords- Aldehyde Group, Biothiol, Physical Properties, Carbazole, Sensor

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: a.battal@alparslan.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0208-1564>)

Sınıf Eğitimi Bölümü, Eğitim Fakültesi, Muş Alparslan Üniversitesi, 49100, Muş, Türkiye

²İletişim: nurayaltinolcek@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9553-1474>)

Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, 16059 Nilüfer, Bursa, Türkiye

I. GİRİŞ

Sistein (Cys), homosistein (Hcy) ve glutatyon (GSH) biyolojik öneme sahip tiyollerdir [1-3]. Vücutta bu tiyollerin eksikliği veya fazlalığı birçok hastalığa (Alzheimer, sedef hastalığı, Parkinson, karaciğer hasarı, lökosit kaybı gibi) sebep olmaktadır [3-5]. Bu nedenle biyolojik tiyollerin yüksek seçicilik ve duyarlılıkta tayini son derece önemlidir. Bu tiyoller yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), kapiler elektroforez ve kütle spektrometresi (MS) gibi çeşitli analitik yöntemlerle tayin edilebilmektedir [3,4,6]. Ancak bu tayinlerde ayırma ve saflaştırmada zorluk, aletlerin pahalı ve karmaşık olması gibi dezavantajları vardır [7,8]. Bu sebeple son zamanlarda floresans spektroskopisi kolay kullanıma sahip olması, biyolojik sistemlerde hem in vivo hem de in vitro olarak çalışılabilmesi ve yüksek hassasiyetinden dolayı öne çıkmakta olup oldukça ilgi görmektedir [3,9]. Biotiyol moleküllerinde tiyol grubunun güçlü nükleofilik özellik göstermesi ise kolayca birçok reaksiyon vermesini sağlar. Örneğin, aldehitlerle halkalaşma, α,β -doymamış karbonil gruplarıyla Michael katılması ve aromatik yer değiştirme yeniden düzenleme gibi reaksiyonlar bunlardan bazılarıdır [1,10,11]. Literatürde bu konuda birçok çalışma da mevcuttur [12-18]. Biz ise bu çalışmada tiyollerin aldehitlerle verdiği halkalaşma reaksiyonunu kullanarak daha önce sentezini rapor ettiğimiz [19] 2-(N-heksil-karbazol-3'-il)-5-formilpiridin molekülü Prob 1'in floresans sensör özelliğini inceleyeceğiz. Ayrıca bu halkalaşma reaksiyonunun oluşumunu NMR ve MS gibi spektroskopik yöntemlerle de takip ederek teyit edeceğiz.

II. MATERYAL VE METOT

A. Deneysel Ekipmanları

Prob 1, tarafımızdan dört adımda sentezlenmiş olup, sentez detayları 2020 yılında yayınlanan makalemizde paylaşılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından satın alınan Sistein (Cys), Homosistein (Hcy) ve Glutatyon (GSH) analitlerinden Cys ve GSH buzdolabında, Hcy ise derin dondurucu içerisinde muhafaza edilmiştir. Absorpsiyon (soğurma) ve emisyon spektrumları Horiba şirketine ait Duetta Floresans ve Absorbans Spektrometresi ile alındı. Prob 1 ve analitin reaksiyonu sonucu oluşan ürünün kütle takibi Bruker marka microTOFq isimli Kütle Spektrometresi ile yapıldı. Elektrosprey iyonlaştırma tekniği ve pozitif iyon modu kullanıldı. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları ise Bruker marka Avance III (400 MHz) kodlu NMR spektrometresi ile alındı.

B. Deneysel Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Bu sensör araştırmasında kullanılan çözeltilerin hazırlanma aşamaları aşağıda verilmiştir.

1) HEPES tampon çözeltisi (1 L, 0.1 M ve 7.4 pH değerli): HEPES Sigma-Aldrich Firmasından temin edildi. HEPES'in tampon çözeltisini hazırlamak için önce 0.9 mL saf su içerisinde 0.1 M HEPES tuzu hazırlanarak pH'ı ölçüldü. pH değerinin 5.1 olduğu görüldü. Biyolojik sistemlerde arzu edilen 7.4 pH değerli ortam elde edebilmek için hazırlanan kütlece %20'lik NaOH çözeltisi ortama damla damla ilave edilerek ortam ile pH metrenin dengeye ulaşma süreci beklendi ve pH değeri aralıklarla okundu. pH metre 7.4 pH değerini gösterdiğinde NaOH eklemesi durduruldu ve balon jöjeye 1 mL'ye kadar saf su ilave edilerek toplam hacim 1 L'ye tamamlandı. Böylece 0.1 M, 7.4 pH değerli HEPES Tampon çözeltisi hazırlandı ve buzdolabında saklanarak çalışmalarda kullanıldı.

2) Stok çözeltiler:

Prob 1: Agregasyon ve satürasyondan kaçınmak için düşük konsantrasyonlu (10^{-6} M) çözeltiler hazırlamak gereklidir. Bu sebeple önce Prob 1'in Sigma-Aldrich firmasından elde edilen susuz DMSO içerisinde 1×10^{-3} M'lik stok çözeltisi hazırlandı. Ardından istenilen çalışma konsantrasyonu olan 3.33×10^{-6} M'a seyreltilti.

Analit (Biotiyol): DMSO gibi organik çözücülerde çözünmeyen Sistein (Cys), Homosistein (Hcy) ve Glutatyon (GSH) biyotiyollerin sulu çözeltileri 0.1 M ve 7.4 pH değerli HEPES Tampon çözütüsü içerisinde hazırlandı. Tüm analit çözeltilerinin konsantrasyonu 1×10^{-3} M olarak ayarlandı.

3) NMR titrasyon ölçümleri: NMR spektrumları d_6 -DMSO ve D_2O içerisinde alındı. 2 mg Prob 1, 0.6 mL d_6 -DMSO içerisinde çözülerek NMR spektrumu kaydedildi. Biotiyoller de 2 mg tartılarak 0.6 mL D_2O içerisinde çözüldü. NMR ölçümlerinde uygun eşdeğerlikte biyotiyol çözeltileri Prob 1 içerisine eklendi ve NMR tüpleri içerisinde ölçümler alındı.

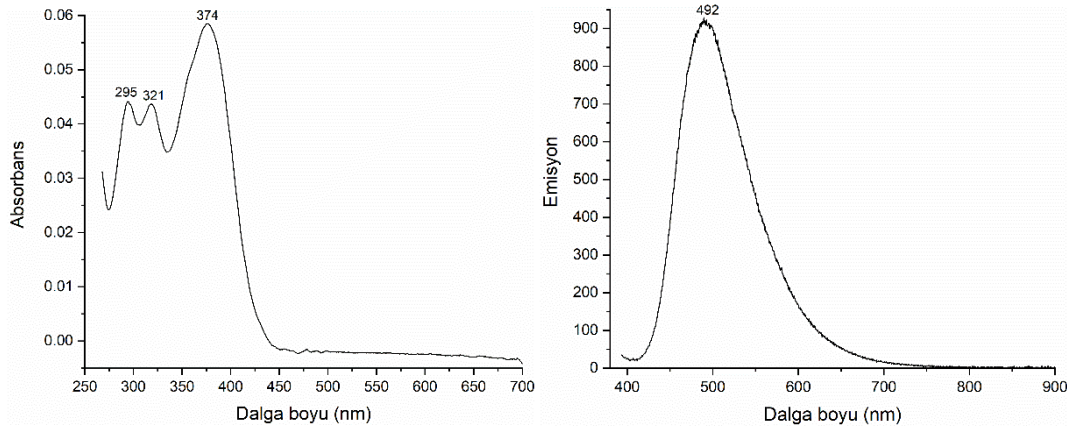
4) Absorpsiyon ve emisyon titrasyon ölçümleri: DMSO içerisinde hazırlanmış yüksek derişimli (1×10^{-3} M) Prob 1 çözeltisinden her defasında 10'ar mikrolitre alındı. Ardından 0.1 M, 7.4 pH değerli HEPES Tampon

çözeltisi içerisinde hazırlanan analit çözeltisinden eşdeğerliğe uygun (örneğin 1:5 stokiometri için 50 mikrolitre) hacim miktarı alınarak, Prob 1'in üzerine eklendi. Prob 1+analitin seçilen çalışma konsantrasyonuna (3.33×10^{-6} M) ulaşması için 1:9 oranındaki DMSO:HEPES tampon çözeltisi ile seyreltme yapıldı. Reaksiyon oluşum süresi kadar beklendikten sonra absorpsiyon ve emisyon spektrumları ölçüldü.

III. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

A. Prob 1'in Absorpsiyon ve Emisyon Ölçüm Çalışmaları

Öncelikle Prob 1'in 1:9 DMSO:HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Soğurma spektrumuna bakıldığında Prob 1'in $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ ve molekül içi yük aktarım geçişlerine (ICT) ait soğurma bantları verdiği görüldü. ICT bandından ($\lambda_{uyarma}=374$ nm) uyarıldığında ise 492 nm'de emisyon verdi. Elde edilen bu UV ve PL spektrumlarının (Şekil 1), Prob 1'in DCM ve farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarına benzerlik gösterdiği de görüldü [19].



Şekil 1. Prob 1'in absorpsiyon ve emisyon spektrumları

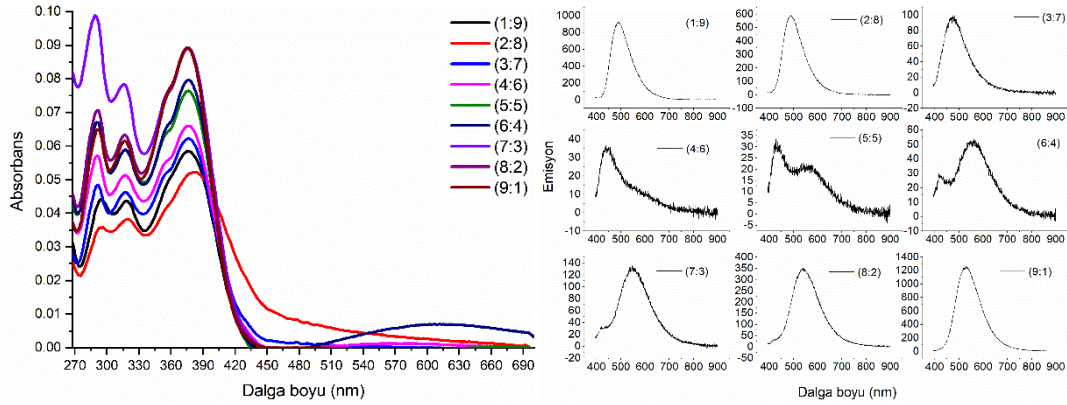
B. DMSO:HEPES Tampon Çözelti Oranının Belirlenmesi

Çalışmada takip edilecek en uygun DMSO:HEPES oranının belirlenmesi için bir takım (1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 ve 9:1) oran belirleme çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalarda elde edilen absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 2'de görülmektedir. Tablo 1'de ise elde edilen değerler özetlenmiştir.

Tablo 1. Farklı oranlı DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltileri içerisindeki Prob 1'in absorpsiyon ve emisyon değerleri

| Prob 1 | DMSO:HEPES Oranları | | | | | | | | |
|----------------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------|
| | (1:9) | (2:8) | (3:7) | (4:6) | (5:5) | (6:4) | (7:3) | (8:2) | (9:1) |
| Absorpsiyon bandının maksimum değerleri (nm) | 295, | 295, | 291, | 291, | 291, | 291, | 289, | 291, | 292, |
| | 318, | 319, | 318, | 317, | 317, | 317, | 316, | 317, | 317, |
| | 374 | 380 | 374 | 375 | 375 | 375 | 375 | 375 | 374 |
| Emisyon bandının maksimum değerleri (nm) | 492 | 489 | 475 | 445 | 432, 560 | 422, 560 | 550 | 540 | 529 |

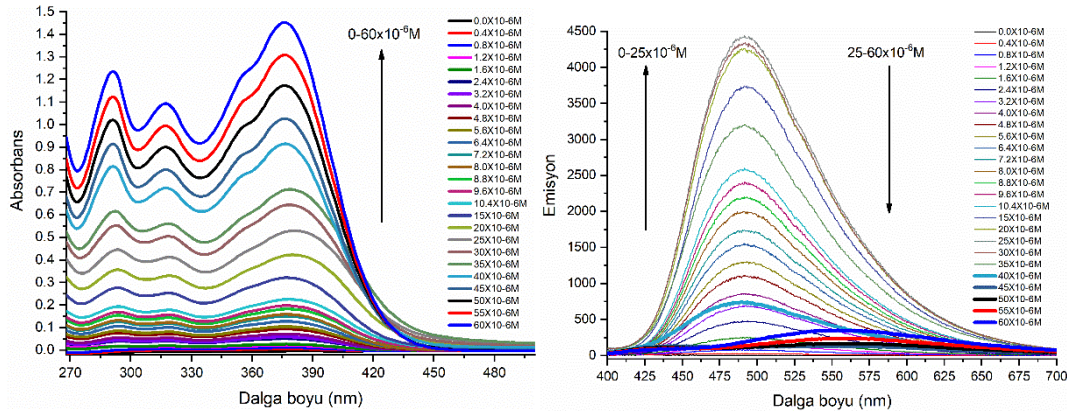
Nasıl ki analitlerin çözünmesi için suya ihtiyaç varsa organik moleküllerinde çözünebilmeleri için DMSO gibi organik çözücüye ihtiyaç vardır. Ancak biyolojik sistemlerde su oranının olabildiğince yüksek, organik çözücü oranının olabildiğince düşük tutulması gerekmektedir. Bu sebeple DMSO:HEPES oranı 1:9 olarak seçildi. 1:9 oranının tercih edilme sebepleri olarak emisyon şiddetinin büyüklüğü ve spektrumun kirlilik içermemesi sayılabilir.



Şekil 2. Farklı oranlı DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltileri içerisindeki Prob 1'in absorpsiyon ve emisyon spektrumları

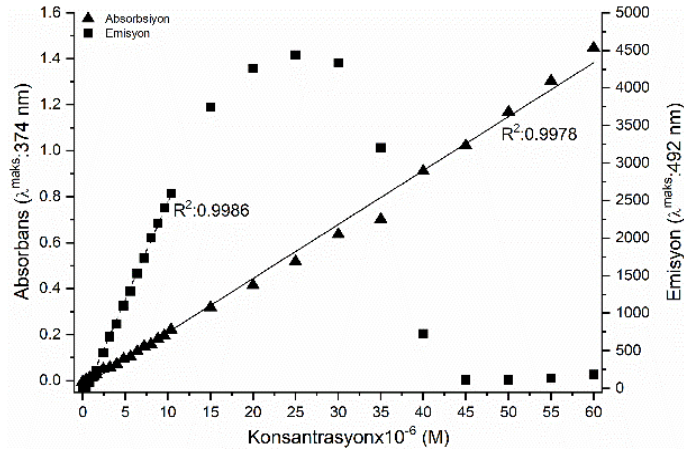
C. Prob 1'in Kalibrasyon Çalışmaları

DMSO:HEPES oranının 1:9 olarak seçilmesinden sonra agregasyondan ve satürasyondan kaçınmak için konsantrasyon aralığının belirlenmesi şarttır. Bu amaç için 0.4×10^{-6} M artışlarla $0-60 \times 10^{-6}$ M aralığında çalışmalar yürütüldü. Bu konsantrasyon değerleri için elde edilen absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. $0-60 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonlu hacimce 1:9 DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içerisindeki Prob 1'in absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Çalışma konsantrasyonuna karar verebilmek için maksimum absorpsiyon ve emisyon değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi incelendi (Şekil 4).



Şekil 4. Hacimce 1:9 DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içerisindeki Prob 1'in absorpsiyon ve emisyon değerlerinin konsantrasyona bağlı değişimi

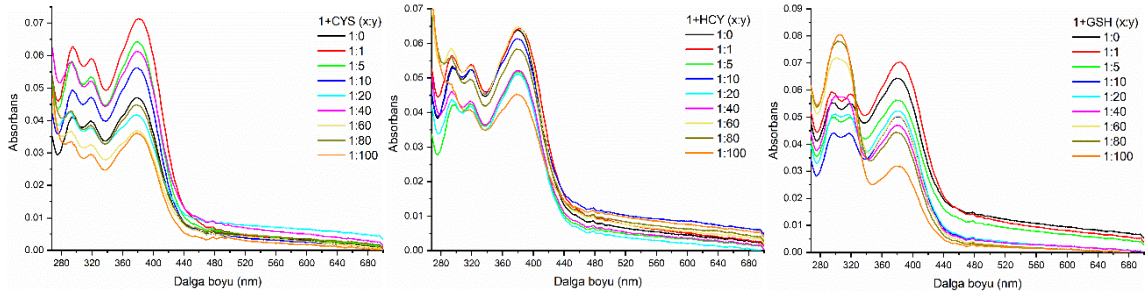
Prob 1'e ait kalibrasyon eğrisine bakıldığında, çok yüksek konsantrasyonlarda (25×10^{-6} M - 60×10^{-6} M arası) meydana gelen agregasyon sebebiyle emisyon değerinin azaldığı gözlemlendi. Ayrıca yüksek PLQY değerli (97.4%) Prob 1'in absorpsiyonunun artmasına bağlı saturasyon da görülmüştür. $0-25 \times 10^{-6}$ M arası nispeten daha düşük konsantrasyonlarda ise emisyon şiddeti lineer bir biçimde artmıştır. Analitlerin, Prob 1'in emisyonunu azaltabileceği ihtimaline karşı 3.33×10^{-6} M değeri bu çalışma için uygun konsantrasyon değeri olarak kabul edildi. Kalibrasyon eğrilerinin analiz değerleri Tablo 2'de özetlendi.

Tablo 2. Prob 1'in kalibrasyon eğrilerinin lineer regresyon analiz değerleri

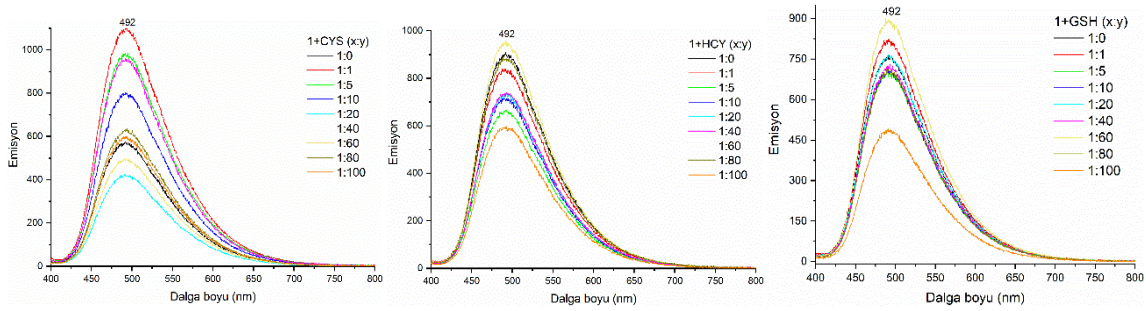
| | Absorpsiyon | Emisyon |
|----------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Lineer Regresyon Eşitliği | $y = a + b \cdot x$ | $y = a + b \cdot x$ |
| Artık kareler toplamı | 6.67403×10^{-5} | 1.34941×10^{-8} |
| Pearson Korelasyon Katsayısı (R^2) | 0.99366 | 0.99242 |
| Düzeltilmiş R^2 | 0.98526 | 0.98239 |
| y-kesim Noktası (a) | -0.00336 | -7495.44074 |
| y-kesim Noktasının Standart Hatası | 0.00193 | 2749.99551 |
| Eğim (b^*) | 0.01953 | 25368.84699 |
| Eğimin Standart Hatası | 9.01728×10^{-4} | 1282.19202 |

D. Absorpsiyon ve Emisyon Titrasyon Çalışmaları

Şekil 5 ve Şekil 6'ya bakıldığında absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında tutarsız değişimler olduğu görüldü. Bu değişimlerin biyotiyollerden, tampon çözeltisinden ya da sudan kaynaklı mı olduğu düşünüldü. Bunun nedenini bulmak için sadece su, farklı tampon çeşitleri (sodyum borat ve PBS) ve farklı pH değerleriyle de denemeler yapıldı fakat net bir sonuç elde edilemedi. Bu değişimlerin giderilmesi ile ilgili çalışmalarımız devam etmektedir. Benzer problemler 2-(N-hekzil-karbazol-3-il)-4-formilpiridin molekülü floresans prob (Prob 2) olarak biyotiyollerin tespitinde kullanıldığında da gözlenmişti [20]. Prob 1 ile Prob 2 birbirinin yapı izomerleri olup piridin halkasındaki formil grubunun pozisyonu farklılık göstermektedir.



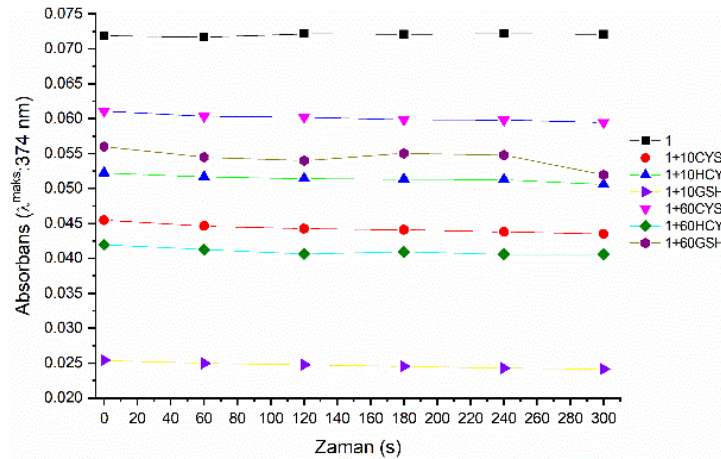
Şekil 5. Hacimce 1:9 DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içerisindeki Prob 1'in üç farklı analit ile titrasyonundaki absorpsiyon spektrumları



Şekil 6. Hacimce 1:9 DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içerisindeki Prob 1'in üç farklı analit ile titrasyonundaki emisyon spektrumları

E. Prob 1'in Kinetik Mekanizma Çalışmaları

1) Absorpsiyon spektrumunun değişimi:



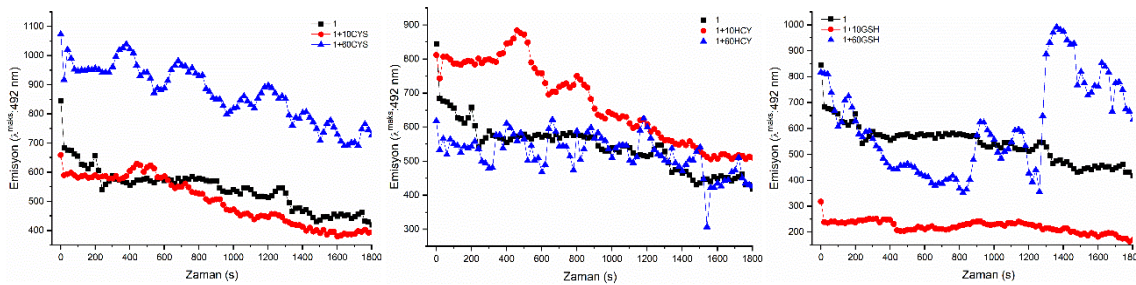
Şekil 7. Hacimce 1:9 DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içerisindeki Prob 1'in absorpsiyon bandının üç farklı analit ile değişik titrasyon değerlerindeki zamana bağlı değişimi

Prob 1'in maksimum ICT absorpsiyon bandının zamana ve çözelti içerisine eklenen analite bağlı olarak değişimi incelendi. Şekil 7'den de görüldüğü gibi Prob 1'in absorpsiyonunun zamanla değişmediği sabit kaldığı görülmektedir. Prob 1'e 10 eşdeğer Cys eklendiğinde absorpsiyonda önce büyük bir azalma görülüp, 60 eşdeğer eklendiğinde ise tekrardan bir artış görüldü. Diğer taraftan Prob 1'e sırasıyla 10 ve 60 eşdeğer Hcy eklendiğinde kademeli olarak bir azalma görüldü. GSH analitinin eklenmesiyle ise önce büyük bir azalma ardından Cys de olduğu gibi tekrar bir artış görüldü. Bu değerler Tablo 3'te özetlendi.

Tablo 3. Prob 1'in üç farklı analit ile değişik titrasyon değerlerindeki absorpsiyon ve emisyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

| | Absorpsiyon ($\lambda^{\text{maks}}:374 \text{ nm}$) | | Emisyon ($\lambda^{\text{maks}}:492 \text{ nm}$) | | |
|-------------------|--------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------|-------|--------|
| | 0 s | 300 s | 0 s | 300 s | 1800 s |
| Analit yok | 0.072 | 0.072 | 844.4 | 587.7 | 418.6 |
| 10Cys | 0.045 | 0.044 | 658.5 | 578.7 | 393.1 |
| 10Hcy | 0.052 | 0.051 | 811.2 | 799.6 | 509.8 |
| 10GSH | 0.025 | 0.024 | 317.4 | 249.5 | 170.1 |
| 60Cys | 0.061 | 0.059 | 1073.6 | 961.1 | 727.9 |
| 60Hcy | 0.042 | 0.041 | 617.5 | 478.9 | 425.5 |
| 60GSH | 0.056 | 0.052 | 816.2 | 249.5 | 633.0 |

2) Emisyon spektrumunun değişimi:



Şekil 8. Hacimce 1:9 DMSO-HEPES (0.1 M, pH:7.4) tampon çözeltisi içerisindeki Prob 1'in 492 nm'deki emisyon bandının üç farklı analit ile değişik titrasyon değerlerindeki zamana bağlı değişimi

Prob 1'in maksimum emisyon bandının zamana ve çözelti içerisine eklenen analite bağlı olarak değişimi incelendi. Şekil 8'den görüldüğü gibi Prob 1'in 492 nm'deki emisyon şiddetinin zamanla azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nedenini bulmaya yönelik çalışmalar (farklı çözücü, farklı tampon çözelti ve farklı pH değeri) yapılmasına rağmen tam olarak aydınlatılamamıştır. Bunun üzerine çalışmalarımız devam etmektedir. Diğer taraftan Prob 1'e 10 eşdeğer Cys eklenmesiyle 492 nm'deki emisyon şiddetinde bir değişim söz konusu olmazken, 60 eşdeğer Cys eklendiğinde arttığı görüldü. Bu da Prob 1'in Cys ile reaksiyon verdiğini göstermektedir. Ancak 10 eşdeğer Hcy eklendiğinde 492 nm'deki emisyon şiddetinde bir artış görülürken, 60 eşdeğer eklendiğinde ise azalış görüldü. Diğer taraftan 10 eşdeğer GSH eklendiğinde önce 492 nm'deki emisyon şiddetinde azalış, 60 eşdeğer eklendiğinde ise artış görüldü. Bu değerler de Tablo 3'te özetlendi.

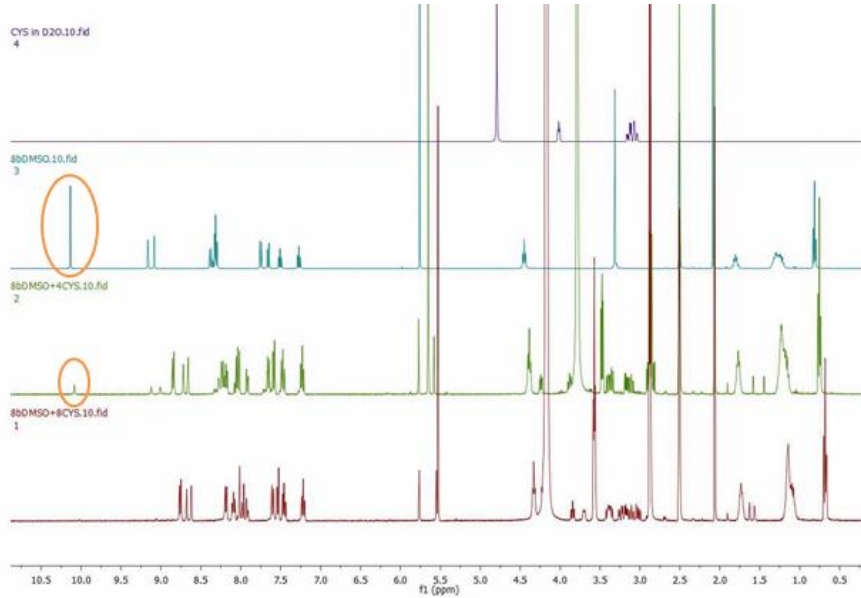
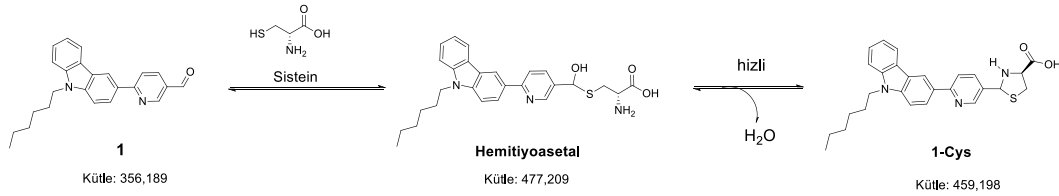
Yine emisyon kinetiğine bakıldığında ise herhangi bir biyotiyol katılmadığında emisyon şiddetinin zamanla değişmediği izlenmiştir. Cys eklendiğinde ise 10 ve 60 eşdeğerlilik durumunun her birerinde emisyon şiddeti azalmıştır ki bu durum Prob 1'in Cys ile etkileştiği anlamına gelmektedir. Hcy eklendiğinde ise önce azalış sonrasında ise bir miktar artış olması Prob 1'in Hcy ile etkileştiğini ama bu etkileşimin Cys'ye göre daha yavaş olduğunu göstermiştir. Ancak farklı eşdeğerliliklerdeki GSH ile emisyon şiddetinin değişim göstermemesi Prob 1'in GSH ile reaksiyona girmediğini gösterir.

F. Prob 1'in Biyotiyollerle Oluşturduğu Yapının Reaksiyon Mekanizması

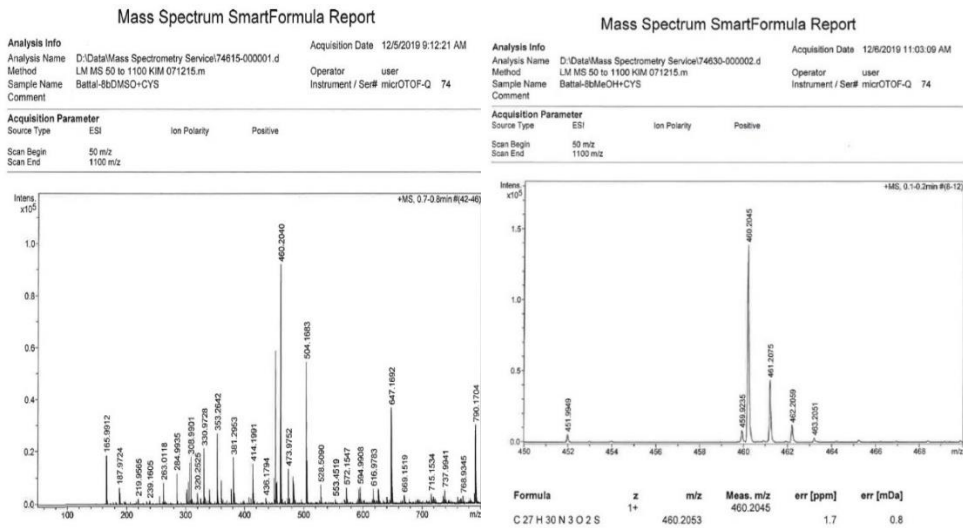
Aldehitler biyotiyoller ile önce nükleofilik katılma reaksiyonu ardından da molekül içi halkalaşma reaksiyonu verirler. Örneğin aldehitler sistein ve homosistein ile reaksiyona girdiğinde önce kinetik ürün olan hemitiyoasetaller oluşur zamanla bu hemitiyoasetaller halkalaşarak termodinamik ürün olan beş halkalı 1,3-tiyazolidinleri ve altı halkalı 1,3-tiyazinanları oluşturur [21]. GSH ile reaksiyona girdiklerinde ise 10 halkalı 7-oxo-1,3,8-thiadiazecane oluştururlar [22]. Reaksiyon sonucu bu ürünlerin oluşumu genellikle ^1H NMR ve MS spektrometreleri kullanılarak belirlenebilir.

İlk olarak Prob 1 Cys ile reaksiyona girdiğinde beş halkalı 1,3-tiyazolidin halkasına sahip 1-Cys oluşması beklendi (Şekil 9). Bu ürünün oluşumu ^1H NMR ve MS spektrometreleri kullanılarak incelendi. Prob 1'in ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 10.13 ppm'de karakteristik aldehit piki görülmektedir (Şekil 10). Prob 1 dört

eşdeğerlilikte Cys ile reaksiyona girdiğinde karakteristik aldehit pikinin azaldığı ve 1,3-tiyazolidin halkasına ait yeni piklerin ortaya çıktığı görüldü. Sekiz eşdeğerlilikte Cys ile reaksiyona girdiğinde ise karakteristik aldehit piki kaybolup, Prob 1'in tamamen ürüne dönüştüğü görüldü. ESI-MS spektrumunda ise moleküler iyon piki 460.20'de görüldü (Şekil 11a). Bu iyonun HRMS ile analizinden elde edilen molekül formülü ile 1-Cys'nin molekül formülünün birbiriyle 1.7 ppm hata payı ile uyumlu olduğu görüldü (Şekil 11b).

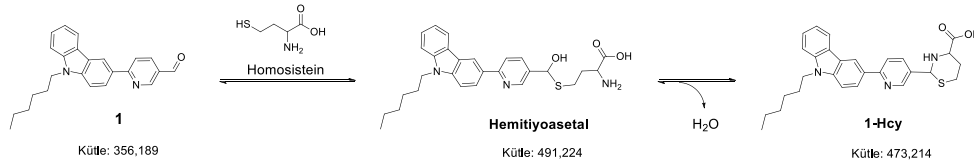


Şekil 10. Yukarıdan aşağıya sırayla Cys, Prob 1, Prob 1+ 4 eşdeğer Cys ve Prob 1+8 eşdeğer Cys'nin ¹H NMR spektrumları

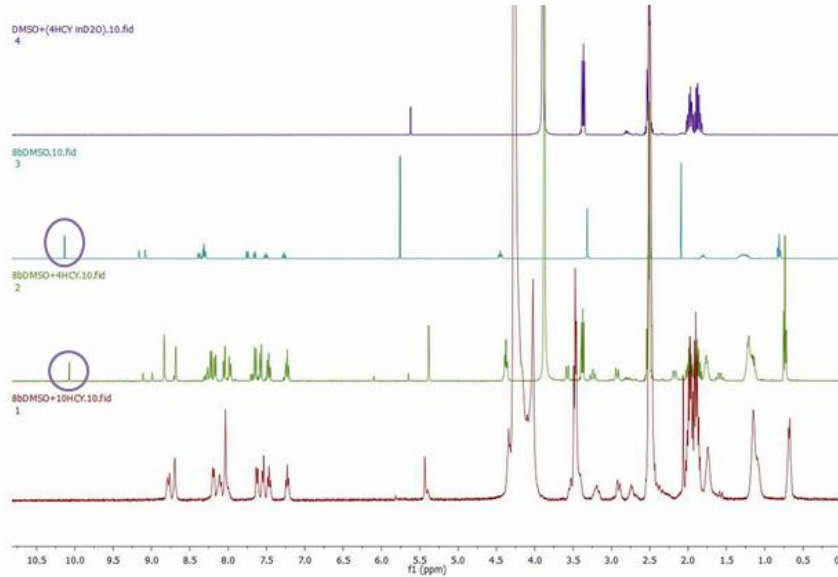


Şekil 11. Prob 1-Cys'nin MS (a) ve HRMS (b) Spektrumları

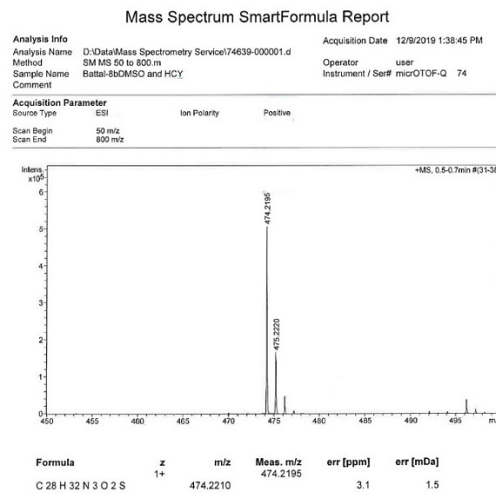
Ardından Prob 1 Hcy ile reaksiyona girdiğinde altı halkalı 1,3-tiyazinan halkasına sahip 1-Hcy oluşması beklendi (Şekil 12). Bu ürünün oluşumu da ¹H NMR ve MS spektrometreleri kullanılarak incelendi. Prob 1 dört eşdeğer Hcy ile reaksiyona girdiğinde yine karakteristik aldehit pikinin azaldığı ve altı halkalı 1,3-tiyazinan halkasına ait yeni piklerin ortaya çıktığı görüldü (Şekil 13). Sisteinden farklı olarak Prob 1 on eşdeğer Hcy ile reaksiyona girdiğinde karakteristik aldehit piki tamamen kaybolup ürüne dönüştüğünü görüldü. ESI-MS spektrumunda ise moleküler iyon piki 474.21'de görüldü (Şekil 14). Bu iyonun HRMS ile analizinden elde edilen molekül formülü ile 1-Hcy'nin molekül formülünün birbiriyle 3.1 ppm hata payı ile uyumlu olduğu görüldü (Şekil 14).



Şekil 12. 1-Hcy'nin mekanizması

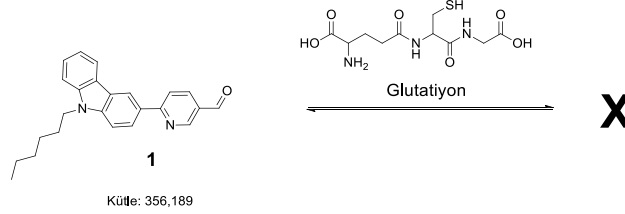


Şekil 13. Yukarıdan aşağıya sırayla Hcy, Prob 1, Prob 1+ 4 eşdeğer Hcy ve Prob 1+10 eşdeğer Hcy'nin ¹H NMR spektrumları

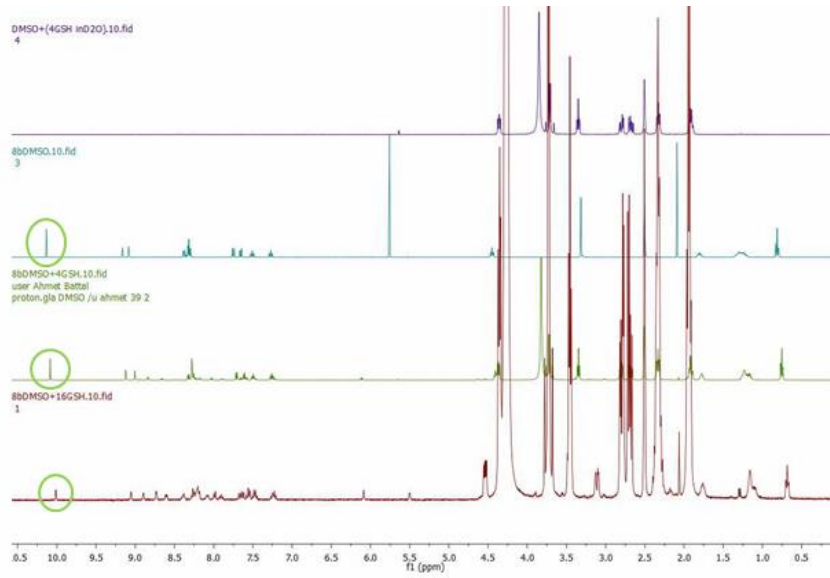


Şekil 14. Prob 1-Hcy'nin MS ve HRMS Spektrumları

Son olarak Prob 1'in GSH ile reaksiyonu incelendi (Şekil 15). Fakat Prob 1 onaltı eşdeğer GSH ile bile reaksiyona sokulduğunda karakteristik aldehit piki kaybolmadı (Şekil 16). Bu da Prob 1'in GSH ile reaksiyon vermediğini gösterdi. Ayrıca ESI-MS analizinde 1-GSH yapısının oluşmadığı da izlendi (Şekil 17).



Şekil 15. Prob 1'in GSH ile reaksiyonu

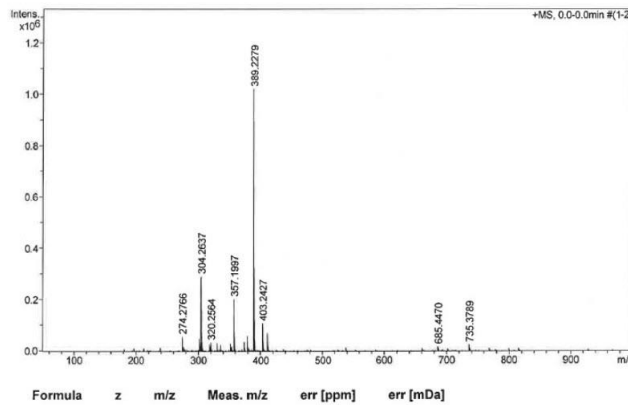


Şekil 16. Yukarıdan aşağıya sırayla GSH, Prob 1, Prob 1+ 4 eşdeğer GSH ve Prob 1+16 eşdeğer GSH'in ¹H NMR spektrumları

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\Mass Spectrometry Service\74741-000001.d
Method LM MS 50 to 1100 KIM 071215.m
Sample Name Battal-8bMeOH+GSHmore...
Comment
Acquisition Date 12/16/2019 11:06:14 AM
Operator user
Instrument / Ser# micrOTOF-Q 74

Acquisition Parameter
Source Type ESI Ion Polarity Positive
Scan Begin 50 m/z
Scan End 1100 m/z



Şekil 17. Prob 1-GSH'in MS Spektrumu

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2-(karbazol-3'-il)-5-formilpiridin molekülünün floresans sensör özelliği incelenmiştir. PL sonuçları bu molekülün sisteine karşı seçici olduğu göstermekle birlikte, absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki beklenmeyen sonuçların açığa kavuşturulması için birtakım ileri çalışmalara ihtiyaç vardır. Ancak bu çalışma biyotiyol sensör alanına katkı sağlaması açısından dikkate değerdir. NMR sonuçlarına göre; Prob 2 CYS ile 3 eşdeğerlilikte, Prob 1 ise 8 eşdeğerlilikte reaksiyon vermiştir. Prob 1 ve Prob 2, ancak 10 eşdeğerlilikte HCY ile reaksiyona girmektedir. Diğer taraftan Prob 1 ve Prob 2, 16 eşdeğerlilikte bile GSH ile reaksiyon vermemiştir.

TEŞEKKÜR

A.B. ve N.A. değerli katkı, teşvik ve yardımlarından dolayı Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Mustafa Tavaslı'ya çok teşekkür eder. A.B., 2219 kodlu Yurtdışı Doktora Sonrası Araştırma Burs (Burs Numarası:1059B191800354) kapsamında destek veren TÜBİTAK'a teşekkür eder. Ayrıca A.B. laboratuvar imkanlarını sonuna kadar kullanıma açık yardımcı olan Glasgow Üniversitesi'nden Prof. Dr. Peter Skabara'ya ve Duetta Spektrometresiyle ölçüm imkânı tanıyan Dr. William Peveler'e minnettardır. Yine A.B., tüm değerli fikir ve yardımları için Glasgow Üniversitesi'nden Dr. Oleksandr'a, Dr. Holly A. Yu'a ve Hao Yang'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Ding, S., Liu, M., & Hong, Y. (2018). Biothiol-specific fluorescent probes with aggregation-induced emission characteristics. *Science China Chemistry*, 61(8), 882-891.
- [2] Peng, H., Chen, W., Cheng, Y., Hakuna, L., Strongin, R., & Wang, B. (2012). Thiol Reactive Probes and Chemosensors. *Sensors*, 12(11), 15907-15946.
- [3] Huo, F., Kang, J., Yin, C., Zhang, Y., & Chao, J. (2015). A turn-on green fluorescent thiol probe based on the 1,2-addition reaction and its application for bioimaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 139-143.
- [4] Lin, W., Yuan, L., Cao, Z., Feng, Y., & Long, L. (2009). A Sensitive and Selective Fluorescent Thiol Probe in Water Based on the Conjugate 1,4-Addition of Thiols to α,β -Unsaturated Ketones. *Chemistry – A European Journal*, 15(20), 5096-5103.
- [5] Ang, C. Y., Tan, S. Y., Lu, Y., Bai, L., Li, M., Li, P., . . . & Zhao, Y. (2014). "Turn-on" fluorescence probe integrated polymer nanoparticles for sensing biological thiol molecules. *Scientific Reports*, 4(1), 7057.
- [6] Liu, Y., Li, M., Wong, K. M.-C., Tong, Y., Yang, H., & Kong, J. (2019). A New Quinone Based Fluorescent Probe for High Sensitive and Selective Detection of Biothiols and Its Application in Living Cell Imaging. *International Journal of Analytical Chemistry*, 7536431.
- [7] Zhao, H., Chen, M., & Ma, C. (2019). Fluorescent Method for the Detection of Biothiols Using an Ag⁺-Mediated Conformational Switch. *Sensors*, 19(4), 934.
- [8] Wang, L., Zhuo, S., Tang, H., & Cao, D. (2018). An efficient fluorescent probe for rapid sensing of different concentration ranges of cysteine with two-stage ratiometric signals. *Dyes and Pigments*, 157, 284-289.
- [9] Miao, Q., Li, Q., Yuan, Q., Li, L., Hai, Z., Liu, S., & Liang, G. (2015). Discriminative Fluorescence Sensing of Biothiols in Vitro and in Living Cells. *Analytical Chemistry*, 87(6), 3460-3466.
- [10] Chen, C., Zhou, L., Huang, X., & Liu, W. (2017). Rapid detection of intracellular Cys over Hcy and GSH using a novel two-photon coumarinocoumarin-based colorimetric and fluorescent probe. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(29), 5892-5897.
- [11] Niu, L. Y., Guan, Y. S., Chen, Y.-Z., Wu, L. Z., Tung, C. H., & Yang, Q. Z. (2012). BODIPY-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Glutathione over Cysteine and Homocysteine. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46), 18928-18931.
- [12] Guo, F., Tian, M., Miao, F., Zhang, W., Song, G., Liu, Y., . . . & Wong, W. Y. (2013). Lighting up cysteine and homocysteine in sequence based on the kinetic difference of the cyclization/addition reaction. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 11(44), 7721-7728.
- [13] Kaur, M., Yoon, B., Kumar, R., Cho, M. J., Kim, H. J., Kim, J. S., & Choi, D. H. (2014). A Carbazole Based Bimodal "Turn-On" Fluorescent Probe for Biothiols (Cysteine/Homocysteine) and Fluoride: Sensing, Imaging and its Applications. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(12), 3437-3442.
- [14] Gong, P., Sun, J., Xue, P., Qian, C., Zhang, Z., Sun, J., & Lu, R. (2015). Luminescent nanofibers fabricated from triphenylvinyl substituted carbazole derivatives via organogelation for sensing gaseous nitroaromatics. *Dyes and Pigments*, 118, 27-36.

- [15] Pang, L., Zhou, Y., Wang, E., Yu, F., Zhou, H., & Gao, W. (2016). A “turn-on” fluorescent probe used for the specific recognition of intracellular GSH and its application in bioimaging. *RSC Advances*, 6(20), 16467-16473.
- [16] Chen, P. Z., Zhang, H., Niu, L. Y., Zhang, Y., Chen, Y. Z., Fu, H. B., & Yang, Q. Z. (2017). A Solid-State Fluorescent Material Based on Carbazole-Containing Difluoroboron β -Diketonate: Multiple Chromisms, the Self-Assembly Behavior, and Optical Waveguides. *Advanced Functional Materials*, 27(25), 1700332.
- [17] Song, H., Zhang, J., Wang, X., Zhou, Y., Xu, C., Pang, X., & Peng, X. (2018). A novel “turn-on” fluorescent probe with a large stokes shift for homocysteine and cysteine: Performance in living cells and zebrafish. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 233-240.
- [18] Wang, X. D., Fan, L., Ge, J. Y., Li, F., Zhang, C. H., Wang, J.J., . . . & Dong, C. (2019). A lysosome-targetable fluorescent probe for real-time imaging cysteine under oxidative stress in living cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 221, 117175.
- [19] Altinolcek, N., Battal, A., Tavasli, M., Peveler, W. J., Yu, H. A., & Skabara, P. J. (2020). Synthesis of novel multifunctional carbazole-based molecules and their thermal, electrochemical and optical properties. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16, 1066-1074.
- [20] Altinolcek, N., & Battal, A. (2021). The Investigation of Fluorescence Biothiol Sensor Properties of 2-(N-hexyl-carbazole-3'-yl)-4- formylpyridine. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(3), 2184-2194.
- [21] Kamps, J. J. A. G., Hopkinson, R. J., Schofield, C. J., & Claridge, T. D. W. (2019). How formaldehyde reacts with amino acids. *Communications Chemistry*, 2(1), 126.
- [22] Hopkinson, R. J., Barlow, P. S., Schofield, C. J., & Claridge, T. D. W. (2010). Studies on the reaction of glutathione and formaldehyde using NMR. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8(21), 4915-4920.

Araştırma Makalesi – Research Article

Hardox 450 Çeliğinin Lazerle Delinmesinde Kesme Parametrelerinin Delik Kalitesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi ve Kesme Parametrelerinin Optimizasyonu*

Optimization of Cutting Parameters and Investigation of the Effect of Cutting Parameters on Hole Quality in Laser Drilling of Hardox 450 Steel

Fulya Çırakoğlu¹, Barış Özlü^{2*}, Halil Demir³

Geliş / Received: 01/08/2021

Revize / Revised: 10/09/2021

Kabul / Accepted: 21/09/2021

ÖZ

Bu çalışmada, Hardox 450 çeliğinin lazerle delme işleminde kesme parametrelerinin (odak noktası, kesme hızı, gaz basıncı ve lazer gücü) yüzey pürüzlülüğü ile üst ve alt delik dairesellik toleransı üzerine etkisi incelenmiştir. Lazer kesme işlemi için deney tasarımı, Taguchi L₁₈ ortogonal dizinine göre yapılmıştır. Deneylerde kesme parametreleri olarak; iki farklı odak noktası, üç farklı gaz basıncı, üç farklı kesme hızı ve üç farklı lazer gücü seçilmiştir. Taguchi yöntemine göre lazer delme işleminde kullanılan kesme parametreleri optimize edildi. Ayrıca kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü ile üst ve alt delik dairesellik toleransı üzerine etkilerinin belirlenmesi için varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır. Sonuç olarak; Hardox 450 çeliğinin delinmesinde kesme hızının ve lazer gücünün artması yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olurken gaz basıncının ve odak noktasının artması yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur. Gaz basıncı, kesme hızı ve lazer gücünün artması ile üst ve alt delik dairesellik toleransı artarken, odak noktasının azalması üst ve alt delik dairesellik toleransının azalmasına neden olmuştur. En düşük yüzey pürüzlülüğü 0,718 µm için optimum kesme parametreleri -1 mm odak noktası, 0,7 bar gaz basıncı, 1500 mm/sn kesme hızı ve 2600 W lazer gücü olarak belirlenmiştir. Üst ve alt delik için sırası ile en küçük boyutsal tamlık 20,069 mm ve 20,024 mm için optimum kesme parametreleri -1 mm odak noktası, 0,7 bar gaz basıncı, 1100 mm/sn kesme hızı ve 2200 W lazer gücü olmuştur. Varyans analizi sonucu yüzey pürüzlülüğü ile üst ve alt delik dairesellik toleransı için sırası ile en etkin parametre %77,17 %51,40 ve %71,80 ile gaz basıncı olmuştur.

Anahtar Kelimeler- *Hardox 450 Çeliği, Lazer Delme, Yüzey Pürüzlülüğü, Dairesellik Toleransı, Taguchi*

ABSTRACT

In this study, the effects of cutting parameters (focal point, cutting speed, gas pressure, and laser power) on surface roughness with top and bottom-hole circularity tolerance were investigated in laser drilling of Hardox 450 steel.

*Bu çalışma Prof. Dr. Halil Demir ve Öğr. Gör. Dr. Barış Özlü danışmanlığında Fulya Çırakoğlu tarafından, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında, tamamlanan yüksek lisans tezinin bir bölümünden üretilmiştir.

¹İletişim: fulyacirakoglu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-5914-4023>)

İmalat Mühendisliği, Teknoloji Fakültesi, Karabük Üniversite, Karabük, Türkiye

²*Sorumlu yazar iletişim: barisozlu@aksaray.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8594-1234>)

Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye

³İletişim: hdemir@karabuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9802-083X>)

İmalat Mühendisliği, Teknoloji Fakültesi, Karabük Üniversite, Karabük, Türkiye

The experimental design for the laser cutting process was made according to the Taguchi L_{18} orthogonal array. As the cutting parameters in the experiments; two different focus points, three different gas pressures, three different cutting speeds, and three different laser powers were selected. The cutting parameters used in the laser drilling process were optimized according to the Taguchi method. In addition, variance (ANOVA) analysis was performed to determine the effects of cutting parameters on surface roughness with tolerance of top and bottom hole circularity. In conclusion; while the increase in cutting speed and laser power in the drilling of Hardox 450 steel caused a decrease in surface roughness, the increase in gas pressure and focus point caused an increase in surface roughness. With the increase of gas pressure, cutting speed, and laser power, the top and bottom hole circularity tolerance increased, while the decrease in the focus point caused the top and bottom hole circularity tolerance to decrease. The optimum cutting parameters for the lowest surface roughness $0.718 \mu\text{m}$ were determined as -1 mm focus point, 0.7 bar gas pressure, 1500 mm/sec cutting speed, and 2600 W laser power. The optimum cutting parameters for the smallest dimensional accuracy of 20.069 mm and 20.024 mm for the top and bottom holes, respectively, were -1 mm focus point, 0.7 bar gas pressure, 1100 mm/sec cutting speed, and 2200 W laser power. As a result of variance analysis, the most effective parameters for surface roughness and top and bottom hole circularity tolerance were 77.17%, 51.40% and 71.80%, respectively, gas pressure.

Keywords- *Hardox 450 Steel, LaserDrilling, SurfaceRoughness, Circularity Tolerance, Taguchi*

I.GİRİŞ

Kimyasal kompozisyonunda genellikle düşük miktarda bor içeren Hardox çelikleri düşük alaşımli çelikler olarak sınıflandırılır. Bu çeliklerin yüksek mukavemet, iyi şekilledirilebilirlik ve kaynaklanabilirlik gibi özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı denizcilik ve madencilik endüstrisinde, ağır inşaat ekipmanlarında, öğütücülerde ve konveyör uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak bu çeliklerin tribolojik performansı, oda sıcaklığında, aşındırıcı ortamlarda ve yüksek çalışma sıcaklıklar gibi bazı mühendislik uygulamalarda istenen performansı göstermede yetersiz kalabiliyor. Bu nedenle bu çeliklerin performansını artırmak için yüzeylerine farklı yöntemlerle kaplamalar uygulanmaktadır [1-4].

Lazer kesme işleminde, lazer ışınının termal enerjisi iş parçasını eritmek ve buharlaştırmak için kullanılır. Daha sonra ergitilen malzeme yüksek gaz basıncı ile kesme bölgesinden uzaklaştırılır [5]. Lazerle işleme dışçılık cihazları, kemik dokusu, sensörler, güneş pilleri, foto-dedektörler, uçak ve otomotiv endüstrisi dahil olmak üzere birçok uygulamada kullanılan malzemelerin kesme, delme ve kaynak yapmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. İmalat endüstrisinde kullanılan geleneksel metal işleme yöntemleri ile karşılaştırıldığında, lazer işleme yönteminde daha az atık malzeme kaldırma ve iş parçasında daha az bölgenin ısıdan etkilenmesine neden olurken aynı zamanda takım aşınmasını içermez. Üretim endüstrisinde lazer kesimi kullanan üreticilerin lazer işlemede verimliliği en üst düzeye çıkarmak ve üretilen bileşenlerin son kalitesi gibi özellikler üreticilerin ilgisini çekmiştir. Üreticilerin ilgisini çeken bu iki beklenti, bütün malzeme ve kalınlığı için uygun olan lazer işleme parametrelerinin seçimi ile yönetilir. Bu kesme parametreleri genel olarak lazer gücü, kesme hızı, gaz basıncı, odak noktası ve frekansı içerir. İstenen kesim kalitesine ulaşmak için genellikle bu kesim parametrelerinin uygun kombinasyonlarının seçimi ile sağlanabilir. Ancak bu kesim parametreleri belirlemek için çok fazla çaba ve zaman harcansa da bazen uygun işleme koşulları bulunamayabilir [7-9]. Fakat farklı malzemeler ve farklı lazer uygulamaları (kesme, delme ve kaynak) için bu işlemler tekrarlanarak uygun kesme parametreleri bulunur ya da en uygun değere yakın değerler belirlemeye çalışılır.

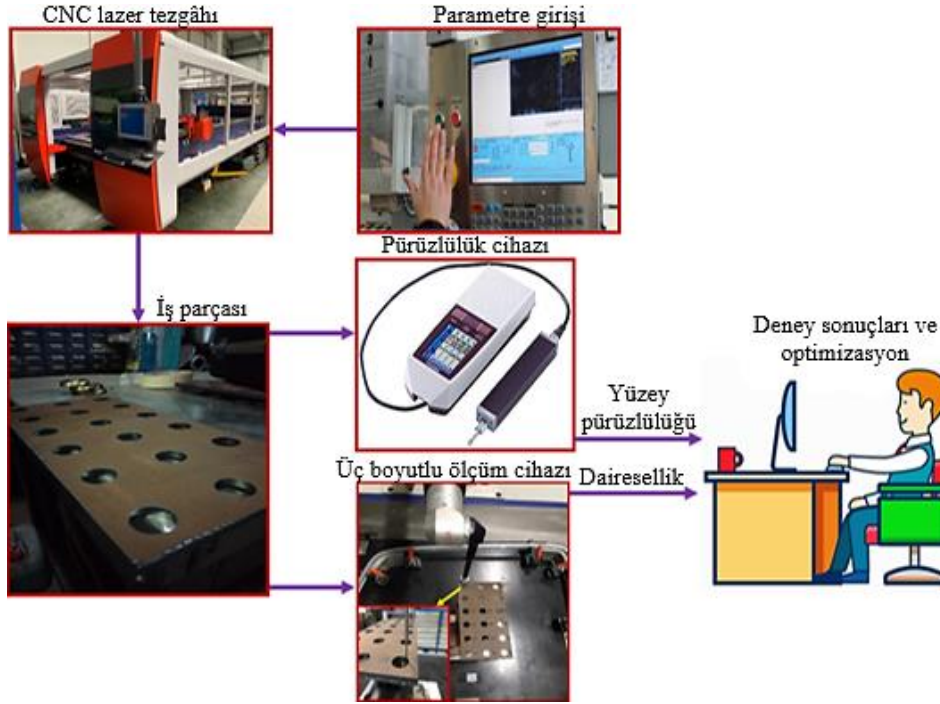
Lazer işleminin performansı temel olarak uygun kesme parametrelerinin seçimine bağlıdır. Lazer ışını profilinin yakınlaşan ve uzaklaşan şekli nedeniyle lazer işleme sırasında iş parçasında oluşan boşluk kerf genişliği olarak adlandırılmaktadır. Lazerle işleme sırasında kesme bölgesinden boşaltılan malzeme kerf genişliğini temsil etmektedir. Ayrıca kesme bölgesinden boşaltılan malzeme atık malzeme olduğu için kerf genişliğinin her zaman küçük değerlerde olması istenir [10]. Yapılan literatür araştırmasında lazer kesme parametrelerinin lazer kesim kalitesi üzerine etkilerini belirlemek için farklı çalışmaların deneysel ve istatistiksel olarak gerçekleştirildiği görülmektedir. Dubey ve Yadava tarafından yapılan çalışmada, silikon alaşımli sac malzemenin lazer kesme işleminde kerf genişliği ve malzeme kaldırma oranına etki eden optimum lazer kesme parametrelerinin belirlenmesi için birleşik Taguchi Method ve Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır [11]. Rajaram vd. 4130 çeliğinin CO₂ lazer kesim sisteminde kesilmesinde kesme parametrelerinin kerf genişliği, yüzey pürüzlülüğü, çizgi sıklığı ve ısıdan etkilenen bölgenin boyutu üzerindeki birleşik etkileri incelenmiştir. Kesme parametrelerinin kerf

genişliği, yüzey pürüzlülüğü, çizgi sıklığı ve ısıdan etkilenen bölgenin boyutu üzerindeki etkisini tanımlayan modeller geliştirmek için regresyon analizi kullanılmıştır [12]. Lamikiz vd. yüksek mukavemetli çeliklerin lazerle kesilmesi için optimum çalışma alanlarını ve kesme koşullarını incelemiştir [13]. Yilbas vd. Ti-6Al-4V alaşımı, AISI 304, Inconel 625 ve alümina dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin lazer kesilmesinde kesme parametrelerinin kesme boyunca kerf genişliği boyutundaki değişim etkilerini değerlendirmiştir. Ayrıca lazer kesme işlemi sırasında malzeme israfı açısından lazer kesimin çevresel etkisini belirlemek için yaşam döngüsü değerlendirmiştir [14]. Zaied vd. düşük karbonlu S235 sacın CO₂ lazerle kesilmesinde lazer gücünün ve kesme hızının bir fonksiyonu olarak yüzey pürüzlülük parametrelerinin analizini yapmıştır. Varyans analizi ile lazer gücünün ve kesme hızının yüzey pürüzlülüğü üzerine etki oranları belirlenmiş ve basit bir matematiksel model önermiştir [15]. Davim vd. farklı polimer malzemelerin CO₂ lazer kesiminde kesme parametrelerinin (lazer gücü ve kesme hızı) kesim kalitesi üzerine (çapak yüksekliği ve ısıdan etkilenen bölge) etkisini değerlendirmiştir [16]. Pandeyve Dubey yaptıkları çalışmada, 1.4 mm kalınlığındaki Ti-6Al-4V levhanın lazer ile kesilmesinde hibrit deney tasarımı ve genetik algoritma yaklaşımını eş zamanlı olarak kullanarak kerf koniği ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etki eden lazer kesme parametrelerini (gaz basıncı, darbe genişliği, darbe frekansı ve kesme hızı) optimize etmişlerdir [17]. Işık vd. St-37 malzemesinin lazerle kesilmesinde kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne ve kerf genişliğine etkilerini değerlendirmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ve kerf genişliğine etki eden lazer kesme parametrelerinin etkilerini incelemek için sinyal/gürültü oranı, varyans analizi (ANOVA) ve regresyon analizi kullanılmıştır [18].

Literatür taramasında, lazer işleme endüstrisinde farklı malzemeler üzerinde farklı kesme parametrelerinin lazer kesim kalitesi üzerine etkilerini incelemek için çalışmaların yapıldığı görülmüştür. Ancak Hardox450 çeliğinin lazerle delinmesinde kesme parametrelerinin delik kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması ile ilgili kapsamlı bir çalışmanın yapılmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı, Hardox 450 çeliğinin lazerle delinmesinde kesme parametrelerinin delik kalitesi üzerine etkisinin incelenmesi ve kesme parametrelerinin optimizasyonu hedeflenmiştir.

II. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada 140x290x6 mm ebatlarında ve 450 HB sertliğe sahip Hardox 450 çeliği kullanılmıştır. Hardox 450 çeliğinin kimyasal bileşimi %0,26 C, %0,70 Si, %1,60 Mn, %0,025 P, %0,010 S, %1,40 Cr, %1,50 Ni, %0,60 Mo, %0,005 B'den oluşmuştur. Lazer delme işlemleri, Bystronic-BySprint Pro 4020 marka CNC lazer kesim tezgâhında yapılmıştır. Lazer delme işlemlerinde Oksijen (O₂) gazı kullanılmış, lens çapı 38.04 mm ve nozul çapı 1 mm olarak seçilmiştir. Lazer delme işlemi sonrası deliklerin yüzey pürüzlülükleri delik eksenine paralel her 90° 'de bir ölçüm yapılarak toplamda dört ölçüm yapılmıştır. Bu dört ölçümün aritmetik ortalaması alınarak ortalama yüzey pürüzlülüğü hesaplanmıştır. Lazer delme sonrası iş parçası üst ve alt yüzeylerde oluşan deliklerin dairesellikleri 3 boyutlu ZEISS marka koordinat ölçüm cihazında yapılmıştır. Deliklerin çevresinde sekiz noktadan yapılan ölçümlerle alt ve üst dairesellikler belirlenmiştir. Şekil 1'de verilen şematik deney düzeneği izlenerek deneyler yapılmıştır.



Şekil 1. Yapılan çalışmanın şematik deney görünümü

Lazer kesme işlemi için deney tasarımı, Taguchi'nin L_{18} ortogonal dizisi göre yapılmıştır. Kontrol faktörleri ve seviyeleri Tablo 1'de verilmiştir. Alt ve üst delik dairesellik toleranslarının belirlenmesinde S/N oranı kullanılmıştır. S/N oranlarına bağlı olarak en küçük yüzey pürüzlülüğünün, alt ve üst delik dairesellik tolerans değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 1'de verilen "en küçük en iyidir" denklemi kullanılmıştır.

En küçük en iyi:

$$S/N = -10 \log(1/n \sum_{i=1}^n Y_i^2) \quad (1)$$

Ayrıca lazer kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü ile alt ve üst delik dairesellik toleransları üzerine etki oranlarının belirlenmesinde Varyans Analizinden (Anova) yararlanılmıştır.

Tablo 1. Lazer delme deneylerinde kullanılan kontrol faktörleri ve seviyeleri

| Semboller | Kontrol Faktörler | Birim | Seviyeler | | |
|-----------|-------------------|---------|-----------|----------|----------|
| | | | Seviye 1 | Seviye 2 | Seviye 3 |
| A | Odak Noktası | (mm) | -1 | -0,5 | - |
| B | Gaz Basıncı | (bar) | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| C | Kesme Hızı | (mm/sn) | 1100 | 1300 | 1500 |
| D | Lazer Gücü | (Watt) | 2200 | 2400 | 2600 |

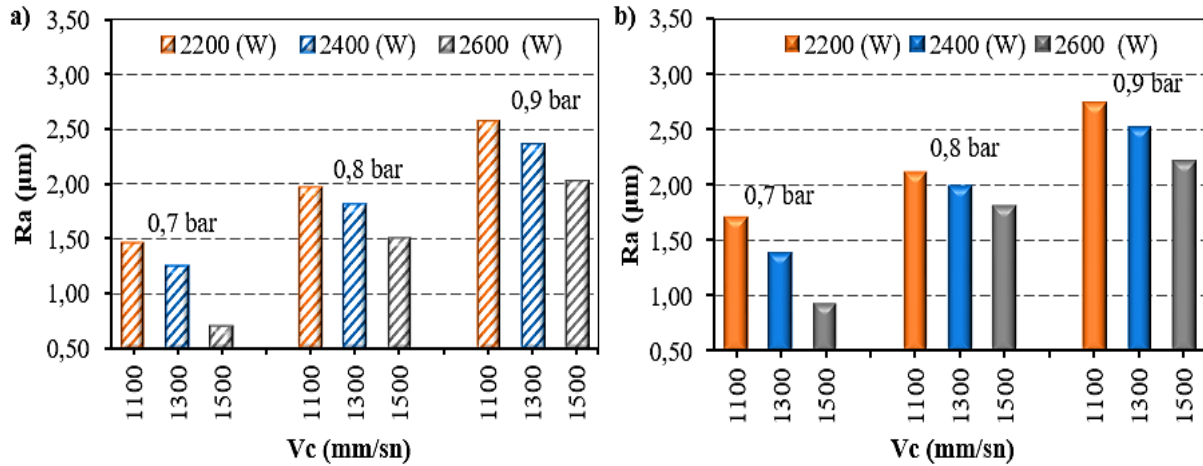
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Yüzey Pürüzlülüğünün Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, Hardox 450 çeliğinin lazerle delinmesinde iki farklı odak noktasına, üç farklı gaz basıncına, üç farklı kesme hızına ve üç farklı lazer gücüne göre yüzey pürüzlülüğü değişimi Şekil 1'deki çubuk grafiklerinde verilmiştir.

Şekil 1a'da -1 mm odak noktasında Hardox 450 çeliğinin üç farklı gaz basıncı, kesme hızı ve lazer gücünden delinmesinde yüzey pürüzlülüğü değişimi verilmiştir. 1100 mm/sn kesme hızında ve 2200 W lazer gücünde yüzey pürüzlülüğü 1,471µm ölçülmüştür. 0,7 bar gaz basıncında kesme hızının 1500 mm/sn ve lazer gücünün 2600 W çıkarılması ile yüzey pürüzlülüğü %51,19 oranında azalarak 0,718 olmuştur. Gaz basıncının 0,8 bar ve 0,9 bar çıkarılması ile 1100 mm/sn kesme hızında ve 2200 W lazer gücünde yüzey pürüzlülüğü sırası

ile %34,47 (1,978µm) ve %75,25 (2,578µm) oranlarında artma olmuştur. Ayrıca 0,8 bar ve 0,9 bar gaz basıncında kesme hızının ve lazer gücünün artırılmasıyla yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 1. Lazer kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi a) -1 mm odak noktası, b) -0,5 mm odak noktası

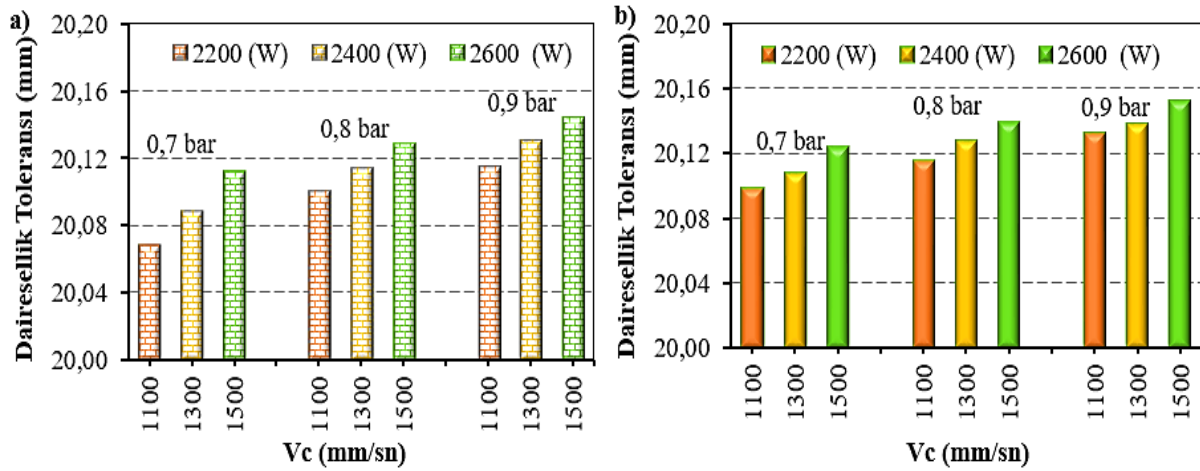
Şekil 1b'de -0,5 mm odak noktasında Hardox 450 çeliğinin üç farklı gaz basıncında, üç farklı kesme hızında ve üç farklı lazer gücünde delinmesinde yüzey pürüzlülüğünün değişimi verilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişim genel olarak -1 mm odak noktasında elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişimle benzerlik göstermiştir. Kesme hızının ve lazer gücünün artırılması yüzey pürüzlülüğünün iyileşmesine neden olurken, gaz basıncının artması yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur. Yapılan çalışmada genel olarak odak noktasının azalması yüzey pürüzlülüğünün azalması ile sonuçlanmıştır.

Yapılan çalışmada genel olarak sabit gaz basıncında kesme hızının ve lazer gücünün artırılmasıyla yüzey pürüzlülük değerlerinde azalma eğilimi görülmüştür. Bunun nedeni, kesme hızı arttıkça lazer ışını ve iş parçası malzemesi arasındaki etkileşim süresinin azalması, iş parçası yüzeyinde biriken ısı miktarının azalmasına neden olur, bu da yüzey pürüzlülüğünün azalması ile sonuçlanır. Ayrıca düşük kesme hızlarında, iş parçası üzerinde ısı yayılımının daha fazla olması yüzey bozulmasına neden olan daha geniş olukların oluşmasına neden olmaktadır. Lazer kesme işlemleri düşük güç seviyelerinde daha az kararlı olması yüzey pürüzlülüğünün iyileşmesine neden olmaktadır. Ayrıca gaz basıncının artırılmasıyla, kesilen yüzeyin ekzotermik nedenli yanması artar ve ergimiş metali uzaklaştırmak için gerekli olan sürükleme kuvveti artarak daha yüksek yüzey pürüzlülüğünün oluşmasına neden olur [19-21].

B. Delik Toleranslarının değerlendirilmesi

Lazerle, malzemelerin delinmesi giderek daha önemli bir teknolojik araç haline gelmiştir. Lazerle delme geleneksel delme tekniklerine göre takım aşınmasının olmaması, yüksek delme oranı elde edilmesi ve iş parçasının yüzeyine yüksek açılarda delikler delinebilir olması gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı farklı lazer kesme parametreleri kullanılarak Hardox 450 çeliğinin lazerle delme işleminde deliklerin üst ve alt delik dairesellik toleransları incelenmiştir.

Şekil 2'de Hardox 450 çeliğinin lazerle delinmesinde lazer kesme parametrelerinin üst delik çaplarındaki dairesellik toleransına etkisi verilmiştir. Şekil 2a'da -1 mm odak noktasında, 0,7 bar gaz basıncında, 1100 mm/sn kesme hızında ve 2200 W lazer gücünde delik çapı 20,069 mm ile en düşük üst delik çapı ölçülmüştür. Kesme hızının ve lazer gücünün sırası ile 1500 mm/sn ve 2600 W çıkarılması ile delik çapında %0,22 (20,113 mm) oranında artma görülmüştür. Gaz basıncının sırası ile 0,8 bar ve 0,9 bar çıkarılması ile bütün deney kombinasyonlarında üst delik çaplarının arttığı görülmüştür.



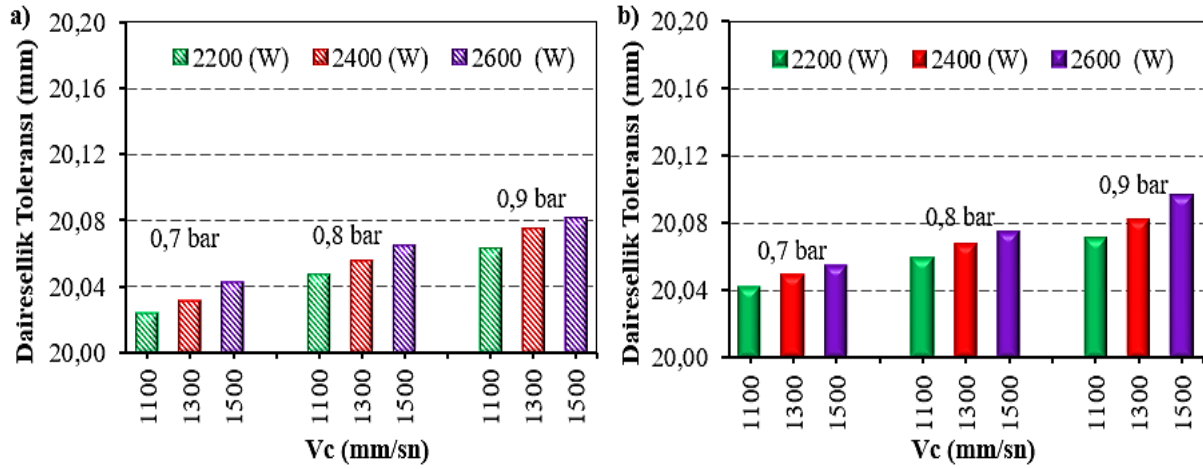
Şekil 2. Lazer kesme parametrelerinin üst delik çaplarındaki dairesellik toleransına etkisi a) -1 mm odak noktası, b) -0,5 mm odak noktası

Şekil 2b'de -0,5 mm odak noktasında Hardox 450 çeliğinin üç farklı gaz basıncında, üç farklı kesme hızında ve üç farklı lazer gücünde delinmesinde üst delik çaplarındaki dairesellik toleransına etkisi verilmiştir. 0,7 bar gaz basıncında, 1100 mm/sn kesme hızında ve 2200 W lazer gücünde delik çapı 20,098 mm ölçülmüştür. 0,9 bar gaz basıncında, 1500 mm/sn ve 2600 W lazer gücünde delik çapı maksimum değere ulaşarak 20,152 mm olmuştur. Yapılan diğer deneylerde gaz basıncının, kesme hızının ve lazer gücünün artması ile delik çaplarının arttığı görülmektedir. Ayrıca bütün lazer delme deneylerinde odak noktasının azalması ile delik çaplarının azaldığı görülmüştür.

Hardox 450 çeliğinin lazerle delinmesinde lazer kesme parametrelerinin alt delik çaplarındaki dairesellik toleransına etkisi Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3a'da -1 mm odak noktasında, 0,7 bar gaz basıncında, 1100 mm/sn kesme hızında ve 2200 W lazer gücünde delik çapı 20,024 mm ile en düşük alt delik çapı ölçülmüştür. Kesme hızının ve lazer gücünün sırası ile 1500 mm/sn ve 2600 W çıkarılması ile delik çapında % 0,095 (20,043 mm) oranında artma görülmüştür. Gaz basıncının sırası ile 0,8 bar ve 0,9 bar çıkarılması ile bütün deney kombinasyonlarında alt delik çaplarının arttığı görülmüştür.

Şekil 3b'de -0,5 mm odak noktasında Hardox 450 çeliğinin 0,7 bar gaz basıncında, 1100 mm/sn kesme hızında ve 2200 W lazer gücünde delik çapı 20,042 mm ölçülmüştür. Gaz basıncının kesme hızının ve lazer gücünün artırılması alt delik çaplarındaki dairesellik toleransının artmasına neden olmuştur.-0,5 mm odak noktasında kesme parametrelerinin maksimum değere çıkarılması ile yapılan deneyde (0,9 bar gaz basıncı, 1500 mm/sn ve 2600 W lazer gücü) alt dairesellik toleransının da 20,096 ile maksimum değere ulaşmıştır.

Yapılan çalışmada, düşük gaz basıncı, kesme hızı ve lazer gücünde daha düşük üst ve alt delik toleransları elde edilmiştir. Kesme hızının azalması iş parçası yüzeyinde yüksek sıcaklıkta oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği süreyi uzatır. Lazer gücünün de düşük olması iş parçasının üzerinde ısı birikimini azaltacaktır. Bu durumda ergimiş metalin düşük gaz basıncında kesme bölgesinden uzaklaştırılmaması daha düşük üst ve alt delik toleranslarının elde edilmesi ile sonuçlanmıştır [22].



Şekil 3. Lazer kesme parametrelerinin alt delik çaplarındaki boyutsal tamlığa etkisi a) -1 mm odak noktası, b) -0,5 mm odak noktası

C. S/N oranlarının Analizi

Yapılan deneysel çalışmanın amacı, lazer delme işlemi sonucu ölçülen Ra, ÜDDT ve ADDT en düşük değerlerini elde etmek için lazer kesme parametrelerini optimize etmektir. Lazer kesme parametrelerinin optimizasyonunda S/N oranı kullanılmıştır. S/N oranlarının hesaplanmasında Denklem (1) verilen Taguchi'nin "En küçük en iyi" yaklaşımı seçilmiştir [23,24]. Tablo 2 lazer delme işlemi sonrası Ra, ÜDDT ve ADDT için ölçülen sonuçları ve bunlar için hesaplanan S/N oranlarını göstermektedir. Tablo 2'deki verilere göre T_{Ra} , $T_{ÜDDT}$ ve T_{ADDT} ortalamaları sırası ile 1,839 μ m, 20,118 mm 20,060 mm iken, Ra-S/N, ÜDDT-S/N ve ADDT-S/N oranlarının aritmetik ortalamaları sırası ile -4,8378dB, -26,0720 dB ve -26,0467 hesaplanmıştır.

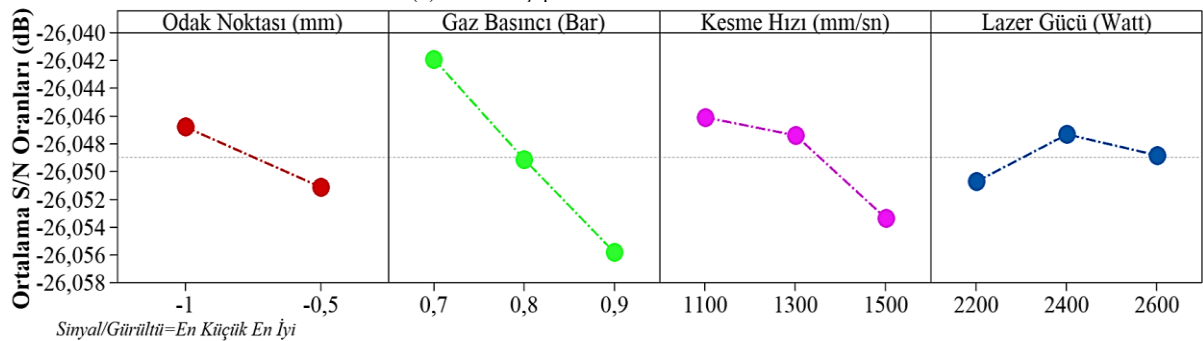
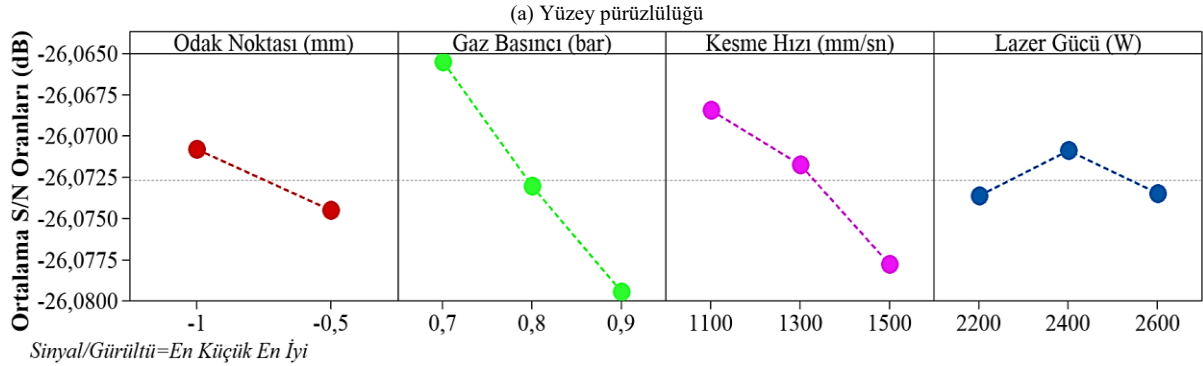
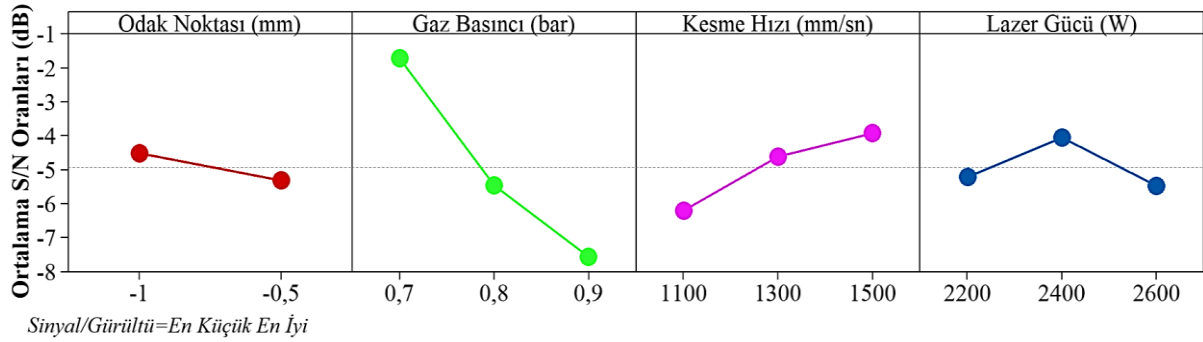
Tablo 2. Deneysel sonuçları ve L_{18} ortogonal dizisine karşılık gelen S / N oranı

| Deneysel No | Lazer Kesme Parametreleri | | | | Ra (μ m) | Ra-S/N (dB) | ÜDDT (mm) | ÜDDT-S/N (dB) | ADDT (mm) | ADDT-S/N (dB) |
|-------------|---------------------------|-------------------|--------------------|----------------|---------------|-------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| | Odak Noktası (mm) | Gaz Basıncı (bar) | Kesme Hızı (mm/sn) | Lazer Gücü (W) | | | | | | |
| 1 | -1 | 0,7 | 1100 | 2200 | 1,471 | -3,35225 | 20,069 | -26,0505 | 20,024 | -26,0310 |
| 2 | | 0,7 | 1300 | 2400 | 1,255 | -1,97287 | 20,089 | -26,0592 | 20,032 | -26,0345 |
| 3 | | 0,7 | 1500 | 2600 | 0,718 | 2,87751 | 20,113 | -26,0695 | 20,043 | -26,0393 |
| 4 | | 0,8 | 1100 | 2200 | 1,978 | -5,92453 | 20,101 | -26,0644 | 20,048 | -26,0414 |
| 5 | | 0,8 | 1300 | 2400 | 1,822 | -5,21097 | 20,114 | -26,0700 | 20,056 | -26,0449 |
| 6 | | 0,8 | 1500 | 2600 | 1,518 | -3,62544 | 20,129 | -26,0764 | 20,065 | -26,0488 |
| 7 | | 0,9 | 1100 | 2400 | 2,578 | -8,22566 | 20,115 | -26,0704 | 20,063 | -26,0479 |
| 8 | | 0,9 | 1300 | 2600 | 2,371 | -7,49863 | 20,131 | -26,0773 | 20,075 | -26,0531 |
| 9 | | 0,9 | 1500 | 2200 | 2,029 | -6,14564 | 20,145 | -26,0833 | 20,082 | -26,0561 |
| 10 | | 0,7 | 1100 | 2600 | 1,705 | -4,63449 | 20,098 | -26,0631 | 20,042 | -26,0388 |
| 11 | -0,5 | 0,7 | 1300 | 2200 | 1,388 | -2,84779 | 20,107 | -26,0669 | 20,049 | -26,0419 |
| 12 | | 0,7 | 1500 | 2400 | 0,927 | 0,65841 | 20,124 | -26,0743 | 20,054 | -26,0440 |
| 13 | | 0,8 | 1100 | 2400 | 2,108 | -6,47741 | 20,115 | -26,0704 | 20,059 | -26,0462 |
| 14 | | 0,8 | 1300 | 2600 | 1,985 | -5,95521 | 20,127 | -26,0756 | 20,067 | -26,0496 |
| 15 | | 0,8 | 1500 | 2200 | 1,802 | -5,11510 | 20,139 | -26,0808 | 20,074 | -26,0527 |
| 16 | | 0,9 | 1100 | 2600 | 2,728 | -8,71689 | 20,132 | -26,0777 | 20,071 | -26,0514 |
| 17 | | 0,9 | 1300 | 2200 | 2,516 | -8,01421 | 20,138 | -26,0803 | 20,082 | -26,0561 |
| 18 | | 0,9 | 1500 | 2400 | 2,213 | -6,89963 | 20,152 | -26,0864 | 20,096 | -26,0622 |

Lazer delme deneyleri sonucu ölçülen Ra, ÜDDT ve ADDT verileri için kesme parametrelerinin etkisinin gösteren S/N yanıt tablosu Tablo 3'de ve optimum kesme parametrelerini gösteren S/N ana etki grafiği Şekil 4'de verilmiştir. Tablo 3'deki S/N yanıt tablosu ve Şekil 4'deki S/N ana etki grafiği incelendiğinde Ra için ideal kesme parametreleri seviyeleri $A_1B_1C_3D_3$ (A odak noktası -1 mm (seviye 1), B gaz basıncı 0,7 bar (seviye 1), C kesme hızı 1500 mm/sn (seviye 3) ve D lazer gücü 2600 W (seviye 3), ÜDDT ve ADDT ideal seviyeler $A_1B_1C_1D_1$ (A odak noktası -1 mm (seviye 1), B gaz basıncı 0,7 bar (seviye 1), C kesme hızı 1100 mm/sn (seviye 1) ve D lazer gücü 2200 W (seviye 1) olarak belirlenmiştir.

Tablo 3. Lazer delme deneyleri sonucu Ra, ÜDDT ve ADDT için S/N yanıt tablosu

| Lazer Kesme Parametreleri | | Seviyeler | | | Delta |
|---------------------------|------------|-----------|----------|----------|--------|
| | | Seviye 1 | Seviye 2 | Seviye 3 | |
| Ra (μm) | ON (mm) | -4,342 | -5,334 | - | 0,992 |
| | GB (bar) | -1,545 | -5,385 | -7,583 | 6,038 |
| | Vc (mm/sn) | -6,222 | -5,250 | -3,042 | 3,180 |
| | LG (W) | -5,233 | -4,688 | -4,592 | 0,641 |
| ÜDDT (mm) | ON (mm) | -26,0690 | -26,0751 | - | 0,0060 |
| | GB (bar) | -26,064 | -26,073 | -26,079 | 0,015 |
| | Vc (mm/sn) | -26,066 | -26,072 | -26,078 | 0,012 |
| | LG (W) | -26,071 | -26,072 | -26,073 | 0,002 |
| ADDT (mm) | ON (mm) | -26,0441 | -26,0492 | - | 0,0051 |
| | GB (bar) | -26,0382 | -26,0473 | -26,0545 | 0,0162 |
| | Vc (mm/sn) | -26,0428 | -26,0467 | -26,0505 | 0,0077 |
| | LG (W) | -26,0465 | -26,0466 | -26,0468 | 0,0003 |

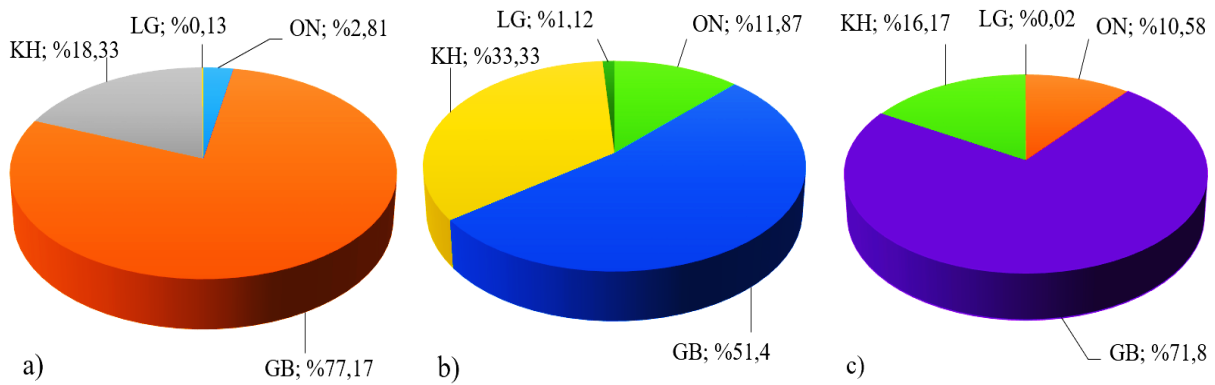


Şekil 4. Lazer delme işleminde kesme parametrelerine ait S/N ana etki grafiği

D. Varyans Analizi (ANOVA)

Varyans (ANOVA) analizi lazer delme işleminde kullanılan kesme parametreleri kombinasyonlarının birbiriyle olan etkileşimi ile Ra, ÜDDT ve ADDT üzerine etki oranlarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Lazer delme işlemi sonucu Ra, ÜDDT ve ADDT için varyans analiz sonuçları Tablo 4’de verilmiştir.

Deney sonuçları %95’lik bir güven seviyesinde değerlendirilmiş ve analiz sonuçlarında P olasılık değeri 0.05’den küçük olursa lazer kesme parametresinin Ra, ÜDDT ve ADDT etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu bildirilmiştir [25,26]. Varyans analizinde lazer delme parametrelerinin önemi, her delme parametresinin F değeri ile belirlenir. Her bir lazer delme parametresinin, Ra, ÜDDT ve ADDT için yüzde (%) katkı oranları Şekil 5’de görülmektedir. Varyans analizi sonuçlarına göre Ra, ÜDDT ve ADDT’ne etki eden en önemli lazer delme parametresi sırası ile %77,17, %51,40 ve %71,80 ile gaz basıncı olmuştur.



Şekil 5. Lazer delme parametrelerinin Ra, ÜDDT ve ADDT üzerine yüzde (%) katkı oranları, (a) Yüzey pürüzlülüğü, (b) Üst delik çaplarındaki dairesellik toleransı ve (c) Alt delik çaplarındaki dairesellik toleransı

Tablo 4. Lazer delme deneyleri sonucu Ra, ÜDDT ve ADDT için Varyans sonuçları.

| Kesme Parametreleri | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F Değeri | P Değeri | Katkı Oranı (%) |
|---------------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------|--------------|-----------------|
| Yüzey Pürüzlülüğü (µm) | | | | | | |
| Odak Noktası (mm) | 1 | 0,14797 | 0,14797 | 18,04 | 0,002 | 2,81 |
| Gaz Basıncı (bar) | 2 | 4,05728 | 4,05728 | 247,39 | 0,000 | 77,17 |
| Kesme Hızı (mm/sn) | 2 | 0,96381 | 0,96381 | 58,77 | 0,000 | 18,33 |
| Lazer Gücü (W) | 2 | 0,00662 | 0,00662 | 0,40 | 0,678 | 0,13 |
| Hata | 10 | 0,08200 | 0,08200 | | | 1,56 |
| Toplam | 17 | 5,25768 | | | | 100 |
| Üst Delik Boyutsal Tamlık (mm) | | | | | | |
| Odak Noktası (mm) | 1 | 0,000882 | 0,000882 | 52,36 | 0,000 | 11,87 |
| Gaz Basıncı (bar) | 2 | 0,003819 | 0,003819 | 113,35 | 0,000 | 51,40 |
| Kesme Hızı (mm/sn) | 2 | 0,002476 | 0,002476 | 73,51 | 0,000 | 33,33 |
| Lazer Gücü (W) | 2 | 0,000083 | 0,000083 | 2,48 | 0,134 | 1,12 |
| Hata | 10 | 0,000168 | 0,000168 | | | 2,27 |
| Toplam | 17 | 0,007429 | | | | 100 |
| Alt Delik Boyutsal Tamlık (mm) | | | | | | |
| Odak Noktası (mm) | 1 | 0,000624 | 0,000624 | 74,41 | 0,000 | 10,58 |
| Gaz Basıncı (bar) | 2 | 0,004236 | 0,004236 | 252,48 | 0,000 | 71,80 |
| Kesme Hızı (mm/sn) | 2 | 0,000954 | 0,000954 | 56,87 | 0,000 | 16,17 |
| Lazer Gücü (W) | 2 | 0,000001 | 0,000001 | 0,09 | 0,918 | 0,02 |
| Hata | 10 | 0,000084 | 0,000084 | | | 1,42 |
| Toplam | 17 | 0,005900 | | | | 100 |

IV. SONUÇLAR

Lazer ile delme işleminde kullanılan kesme parametrelerinin seçimi lazer delme işleminin kalitesi açısından çok önemlidir. Bu çalışmada HARDOX 450 çeliğinin lazer ile delme işlemi sonucu kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü ve delik çaplarındaki değişimler üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler ve analizler sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur:

- Hardox 450 çeliğinin delinmesi sonucu en düşük yüzey pürüzlülüğü 0,718 µm için optimum kesme parametreleri -1 mm odak noktası, 0,7 bar gaz basıncı, 1500 mm/sn kesme hızı ve 2600 W lazer gücü olarak belirlenmiştir.
- Varyans analizi sonucu yüzey pürüzlülüğü üzerine en etkin parametre %77,17 ile gaz basıncı olurken bunu sırası ile %18,33 kesme hızı, %2,81 ile odak noktası ve %0,13 lazer gücü takip etmiştir.
- Hardox 450 çeliğinin delinmesi sonucu en küçük üst delik çapı 20,069 mm için optimum kesme parametreleri -1 mm odak noktası, 0,7 bar gaz basıncı, 1100 mm/sn kesme hızı ve 2200 W lazer gücü olarak belirlenmiştir.
- Varyans analizi sonucu üst delik çaplarındaki değişim tamlık üzerine en etkin parametre %51,40 ile gaz basıncı olurken bunu sırası ile %33,33 kesme hızı, %11,87 odak noktası ve %1,12 ile lazer gücü takip etmiştir.
- Hardox 450 çeliğinin delinmesi sonucu en küçük alt delik çapı 20,024 mm için optimum kesme parametreleri -1 mm odak noktası, 0,7 bar gaz basıncı, 1100 mm/sn kesme hızı ve 2200 W lazer gücü olarak belirlenmiştir.
- Varyans analizi sonucu alt delik boyutsal tamlık üzerine en etkin parametre %71,80 ile gaz basıncı olurken bunu sırası ile %16,17 kesme hızı, %10,58 odak noktası ve %0,02 ile lazer gücü takip etmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Adamiak, M., Górka, J., & Kik, T., (2009). Comparison of abrasion resistance of selected constructional materials, *The Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 37(2), 375-380.
- [2] Mindivan, H., (2013). Effects of combined diffusion treatments on the wear behaviour of hardox 400 steel, *Procedia Engineering*, 68, 710-715.
- [3] Yılmaz, D., Aktaş, B., Çalık, A., & Aytar, O. B., (2019). Boronizing effect on the radiation shielding properties of Hardox 450 and Hardox HiTuf steels, *Radiation Physics and Chemistry*, 161, 55-59.
- [4] Aktaş, B., Toprak, M., Çalık, A., & Tekgüler A. (2020). Effect of pack-boriding on the tribological behavior of Hardox 450 and HiTuf Steels, *Reviews on Advanced Materials Science*, 59(1), 314-321.
- [5] Dubey, A. K., & Yadava, V., (2008). Optimization of kerf quality during pulsed laser cutting of aluminium alloy sheet, *Journal of Materials Processing Technology*, 204(1.3), 412-418.
- [6] Khoshaim, A. B., Elsheikh, A. H., Moustafa E. B., Basha, M., & Showaib E. A., (2021). Experimental investigation on laser cutting of PMMA sheets: Effects of process factors on kerf characteristics, *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 235-246.
- [7] Rajaram, N., Sheikh-Ahmad, J., & Cheraghi S. H., (2003). CO₂ laser cut quality of 4130 steel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 43(4), 351-358.
- [8] Rajendran, N., Pate, M.B., (1988). The effect of laser beam velocity on cut quality and surface temperature, *American Society of Mechanical Engineers, Heat Transfer Division*, vol. 104, pp. 121-127.
- [9] Neimeyer, R., Smith, R. N., & Kaminski D. A. (1993). Effects of operating parameters on surface quality for laser cutting of mild steel, *Journal of Engineering for Industry*, 115, 359-366.
- [10] Wandera, C. (2006). Laser cutting of austenitic stainless steel with a high quality laser beam, *M.S. Thesis, Lappeenranta University of Technology*, 127-128, Finland.
- [11] Dubey, A. K., & Yadava, V. (2008). Multi-objective optimisation of laser beam cutting process, *Optics&Laser Technology*, 40(3), 562-570.
- [12] Rajaram, N., Sheikh-Ahmad, J., & Cheraghi, S. H. (2003). CO₂ laser cut quality of 4130 steel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 43(4), 351-358.
- [13] Lamikiz, A., Lacalle, L. N. L., Sanchez, J. A., Pozo, D., Etayo, J. M., & Lopez, J. M. (2005). CO₂ laser cutting of advanced high strength steels (AHSS), *Applied Surface Science*, 242(3-4), 362-368.
- [14] Yilbas, B. S., Shaukat, M. M., & Ashraf, F. (2017). Laser cutting of various materials: Kerf width size analysis and life cycle assessment of cutting process, *Optics&Laser Technology*, 93, 67-73.
- [15] Zaided, M., Bayraktar, E., Katundi, D., Boujelbene, M., & Miraoui, I., (2012). Effect of laser cutting parameters on surface quality of low carbon steel (S235), *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 54,(1), 128-134.
- [16] Davim, J. P., Barricas, N., Conceicao, M., & Oliveira, C., (2008). Some experimental studies on CO₂ laser cutting quality of polymeric materials, *Journal of Materials Processing Technology*, 198(1-3), 99-104.

- [17] Pandey, A. K., & Dubey, A. K. (2012). Simultaneous optimization of multiple quality characteristics in laser cutting of titanium alloy sheet, *Optics&Laser Technology*, 44(6), 1858-1865.
- [18] Işık, R., Özlü, B., & Demir, H., (2021). St-37 Malzemesinin lazer ile kesme işleminde seçilen parametrelerin etkisinin deneysel ve istatistiksel olarak incelenmesi, *Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi*, 33(1), 161-171.
- [19] Janković, P., Madić, M., Radovanović, M., Petković, D., & Mladenović, S. (2019). Optimization of surface roughness from different aspects in high-power CO₂ laser cutting of AA 5754 aluminum alloy, *Arabian Journal for Science and Engineering*, (44),10245-10256.
- [20] Özlü, B., (2021). Experimental and statistical investigation of the effects of cutting parameters on kerf quality and surface roughness in laser cutting of Al 5083 alloy, *Surface Review and Letters*, 28(20), 1-18.
- [21] Araujo, D.,Carpio, F. J., Mendez, D., Garcia, A. J., Villar, M. P., Garcia, R., Jimenez, D., & Rubio, L. (2003). Microstructural study of CO₂ laser machined heat affected zone of 2024 aluminum alloy, *Applied Surface Science*, 208, 210-217.
- [22] Madić, M., & Radovanović, M. (2013). Application of RCGA-ANN approach for modeling kerf width and surface roughness in CO₂ laser cutting of mild steel, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 35, 103-110.
- [23] Akgün, M., & Demir, H. (2021). Estimation of surface roughness and flank wear in milling of Inconel 625 superalloy, *Surface Review and Letters*, 28(4), 1-12.
- [24] Yaka, H. (2021). Measurement of surface quality and optimization of cutting parameters in slot milling of GFRP composite materials with different fiber ratios produced by pultrusion method, *Surface Review and Letters*, 28(10), 1-18.
- [25] Nas, E., & Akıncıoğlu, S. (2019). Kriyojenik işlem görmüş nikel esaslı süper alaşımın elektro-erozyon işleme performansı optimizasyonu, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 7(1), 115-126.
- [26] Nas, N., & Altan Ö. N. (2019). Optimization the machining parameters in turning of hardened hot work tool steel using cryogenically treated tools, *Surface Review and Letters*, 1950177, 1-14.

Araştırma Makalesi - Research Article

Carbon Dots from Turnip Juice: Synthesis, Characterization and Investigation of pH-Dependent Optical Properties

Şalgam Suyundan Karbon Noktalar: Sentezi, Karakterizasyonu ve pH-Bağımlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Mustafa Çeşme¹, Hasan Eskalen^{2*}

Geliş / Received: 05/08/2021

Revize / Revised: 23/09/2021

Kabul / Accepted: 27/09/2021

ABSTRACT

In this study, carbon dots (CDs) were synthesized using a simple one-pot hydrothermal method by using turnip juice as carbon source. The water-soluble nontoxic carbon dots were obtained after reaction. The structural and optical properties of as synthesized CDs were elucidated by X-ray diffraction (XRD), Raman, Fourier Transmission Infrared (FTIR), UV-Vis absorption and Photoluminescence (PL) spectroscopy. A contour plot of the excitation dependent PL spectra of the turnip juice derived CDs and PL emission spectra in 3D color map were plotted. The maximum PL emission was found at 434 nm when excited at 364. The pH dependent luminescence properties of the CDs were investigated from pH 2-12 range in phosphate buffer solution (PBS). The resulting CDs can be evaluated in a variety of application areas, from anti-counterfeiting to bioimaging.

Keywords- *Carbon Dots, Turnip Juice, Ph Dependent Photoluminescence*

ÖZ

Bu çalışmada, karbon kaynağı olarak şalgam suyu kullanılarak basit ve tek aşamalı hidrotermal sentez yöntemi ile karbon noktalar (KN'lar) sentezlenmiştir. Reaksiyon sonrasında suda çözülebilen ve toksit olmayan karbon noktalar elde edilmiştir. Sentezlenen KN'ların yapısal karakterizasyonu ve optik özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), Raman, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR), UV-Vis ve Fotoluminesans (FL) spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Şalgam suyundan elde edilen KN'ların FL spektrumlarının düzey çizgili grafiği ve 3D renkli harita yüzey görüntüsü çizildi. Maksimum FL emisyonu, 364 nm'de uyarıldığında, 434 nm'de bulunmuştur. CD'lerin pH'a bağlı lüminesans özellikleri, fosfat tampon çözeltisi kullanılarak pH 2-12 aralığından araştırılmıştır. Ortaya çıkan CD'ler, sahteciliğe karşı korumadan biyogörüntülemeye kadar çeşitli uygulama alanlarında değerlendirilebilir.

Anahtar Kelimeler- *Karbon Noktalar, Şalgam Suyu, Ph Bağımlı Fotoluminesans*

¹İletişim: mustafacesme@msn.com (<https://orcid.org/0000-0002-2020-5965>)

Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye.

^{2*}Sorumlu yazar iletişimi: eskalen@ksu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4523-6573>)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye.

I. INTRODUCTION

Carbon dots (CDs) are a special member of an important carbon nanomaterial family that has attracted attention in recent years. CDs are known as quasi-spherical particles with sizes below 10 nm. Studies on CDs are increasing day by day, and the application areas of carbon dots are expanding accordingly. These special nanoparticles have a place in many different application fields, such as bio-imaging, optical sensor, catalysis and solar cells because of unique photoluminescence (PL) properties, water solubility, chemical stability and low cost [1,2]. The most of the interest is given to PL properties of CDs, and they can exhibit both excitation dependent and excitation independent PL behaviour. Compared to quantum dots, CDs are superior in terms of non-toxic nature, synthesize procedure and synthesize cost; because of this reason, CDs are also considered as potential alternative to quantum dots [3,4].

The synthesis of CDs is divided into two categories namely top-down and bottom up [5]. At the top-down category, bulk carbon nanomaterials converted to tiny pieces. Laser ablation, arc discharge, electrochemical oxidation method are common example of this approach [6–8]. At the bottom up approach, carbon dots derived from small organic molecular precursors. Hydrothermal treatment, pyrolytic process, plasma treatment, microwave synthesis [9], chemical oxidation, and thermal decomposition are some common methods in this approach [10,11]. In bottom up approach, carbon dots can obtained from every carbonic material which can burn under suitable condition [12]. Finally, this method offer some advantages regarding to large scale CDs production and synthesis cost [3].

In the different application areas of CDs sensitivity, pH is very important. For instance, intracellular pH is important for the functions of organelles and metabolism of the cells [8]. In literature, pH dependent PL properties of CDs have been examined by different works. The linear relationship of PL intensity of the ascorbic acid derived CDs between pH 4 to pH 8 was found b Jia et al. [13]. Ghanem et al, synthesized N-doped CDs and investigate pH dependent PL properties of the CDs. A linear relationship of pH dependent PL values between pH 1 to pH 7 was obtained [14]. The PL intensity of CDs from pH 2 to pH 12 was investigated and possibility of optical pH sensors was discussed by Zhang et al [15]. The PL peak position slightly change between pH 2 to pH 6 and from pH 7 to pH 12 redshift of PL peak position from 458 nm to 491 nm was found at the mentioned study. To sum up, pH dependent PL properties of the CDs discussed in previous studies but the of linear pH ranges is need to investigate more. Since the synthesis of CDs that PL behaviour shows long rang linear response to pH is important for optical sensors.

Turnip juice is known as traditional Turkish beverage. It contains black carrots, bulgur flour, turnip, Baker's yeast and rock salt. This beverage is purplish-red color due to black carrot content [16]. It is produced by lactic acid fermentation. Generally this beverage manufactured in Adana, Mersin, Kahramanmaraş, Gaziantep, Osmaniye and Hatay provinces in Turkey [17]. In this study, turnip juice was chosen as a carbon source due to its rich components, such as β -carotene, group B vitamins, calcium, potassium, and iron [18]. The present study, to best of our knowledge for the first-time turnip juice was used to synthesis CDs by hydrothermal method. The synthesized CDs were characterized and pH-dependent optical properties were investigated.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Synthesis of the C-Dots

The CDs were synthesized by a simple, one-pot and fast hydrothermal method. Turnip juice was obtained from local market. Shortly, 50 ml turnip juice was placed into teflon-lined stainless steel autoclave for 10h at 180 °C. After the carbonization process, the product was cooled to room temperature naturally, and the brownish solution product was filtered. After that, the filtered solution mixture placed in the falcon tubes was centrifuged at 15000 rpm for 20 minutes to allow the large particles to settle to the bottom. The obtained CD samples were kept in the fridge at 4 °C for experimentation and characterization processes that would be carried out in later stages.

B. Apparatus and Reagents

Optical properties of the synthesized CDs were examined by using UV–Vis absorption spectra (Shimadzu-1800 UV–Vis spectrometer) and Photoluminescence (PL) spectrum (Varian Cary Eclipse spectrometer) respectively. The excitation/emission slit width was adjusted as 5/20 nm. Crysalline pattern of CDs were measured by XRD instrument with Philips X'Pert PRO XRD with Cu K α radiation ($\lambda = 0.154056$ nm, set at 40 kV and 30

mA). Raman spectrum of synthesized CDs was explored with a portable Raman spectrometer BWS465 B&W Tek Inc (an excitation wavelength of 785 nm). Fourier Transmission Infrared spectroscopy (FTIR) was examined out on a Perkin Elmer Spectrum 400 with a universal demountable cell mount for liquid samples in the range of 4000 to 400 cm^{-1} . The pH meters Thermo Scientific A215 were used for the pH measurements. Dynamica Velocity centrifuge was used to separate larger carbon nanoparticles. All chemicals were of analytical grade, and fresh distilled and deionized water was used to prepare all solutions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffractograms of the synthesized CDs is demonstrated in Figure 1. There is broad diffraction peak at 24.01° that is corresponding to graphitic structure. Moreover, the wide diffraction peak is attributed to small size of synthesized CDs [15]. This apparent peak corresponds to (002) plane and the interlayer spacing was calculated as 0.37 nm. The wide diffraction peak also related to amorphous nature of synthesized carbon dots [19,20]. Raman spectrum was also measured to underline structural properties of the CDs and it is given in Figure 2. The two clear peak at 1344 and 1538 cm^{-1} in the spectrum is shown that is attributed to D-band (sp^3 defects) and G-band (sp^2 clusters) respectively [21,22].

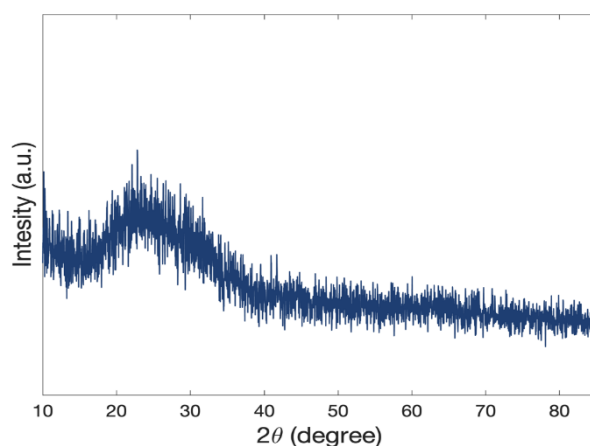


Figure 1. XRD pattern of the synthesized CDs.

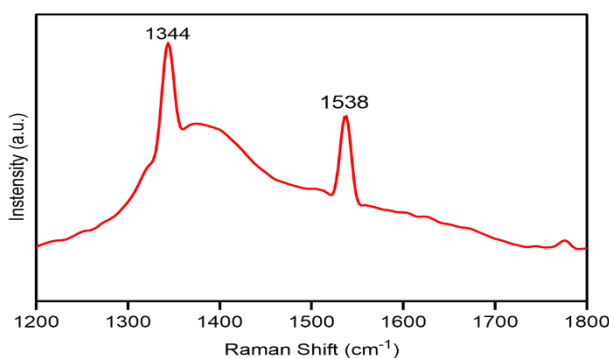


Figure 2. Raman spectrum of the prepared CDs.

The UV-Vis spectrum of turnip juice derived carbon dots is demonstrated in Figure 3. As shown in this figure, the synthesized CDs gives a strong absorption peak at 280 nm which is attributed to $\pi-\pi^*$ transition of the C=C bonds of the aromatic rings [23]. Also the long tail to 600 nm indicate to occurrence of CDs [24]. Infrared spectroscopy of carbon dots was taken to further prove the presence of important functional groups in the structure of the CDs. As seen in Figure 4, infrared spectrum of turnip CDs, O-H vibration stretching and C=O vibration stretching peaks were observed, respectively, at 3438 and 1636 cm^{-1} . There is a small peak between these two main CDs peaks which shown in 2183 cm^{-1} is attributed C≡C vibration stretching [7]. In the light of this spectrum of CDs, the existence of these functional groups, such as -OH, -COOH and benzene ring can be evaluated in advance. These two stretching peaks are particularly important evidence of the presence of the sp^2 hybrid honeycomb cage in the structure of the CDs [25].

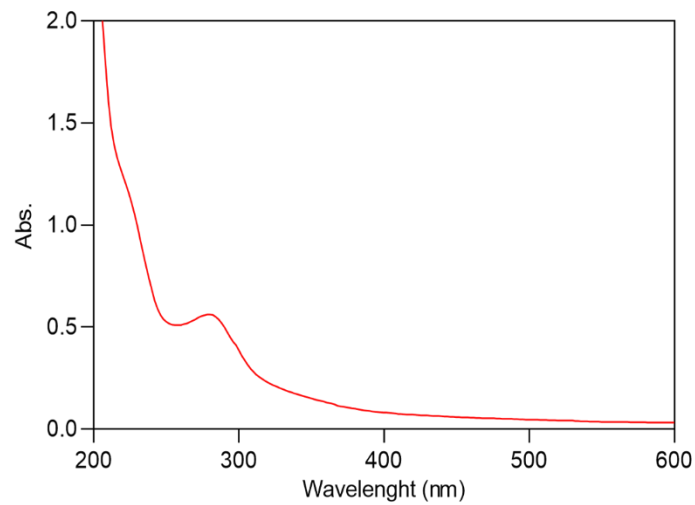


Figure 3. UV-Vis spectrum of the turnip juice derived CDs.

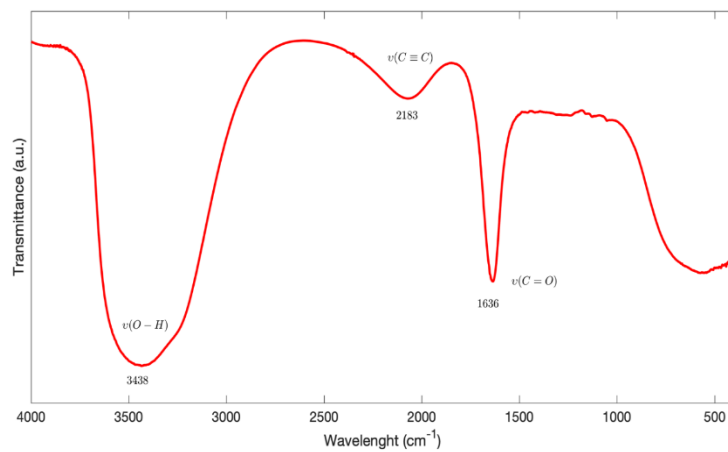


Figure 4. FTIR spectrum of the synthesized CDs.

The excitation dependent photoluminescence (PL) properties of the hydrothermally synthesized CDs is illustrated in Figure 5. As the excitation wavelength increase, the intensity of emission peak also increases and reached the maximum value of 434 nm when excited at 364 nm, but after this point, emission peak decreases in the PL intensity. The excitation wavelength were ranging from 336 nm to 436 nm, and the redshift in the emission intensity were found with increasing excitation wavelength and after emission peak starts to decrease after certain point that is refer to common feature of the formation of CDs [26]. The existences of different surface active states on CD might the reason of excitation dependent PL properties of the synthesized CDs [23,27].

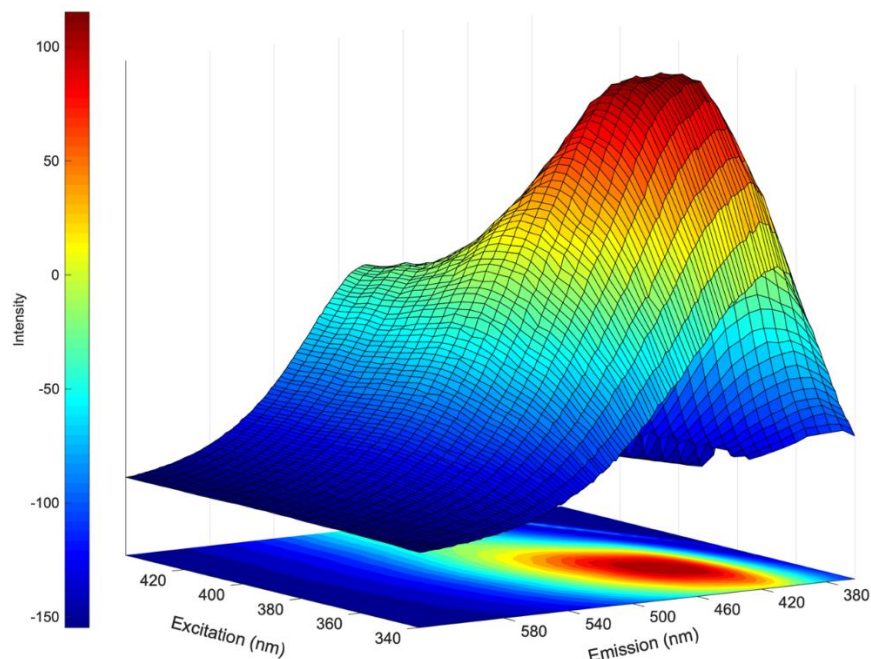


Figure 5. A contour plot of the excitation dependent PL spectra of the turnip juice derived CDs and 3D PL excitation emission map.

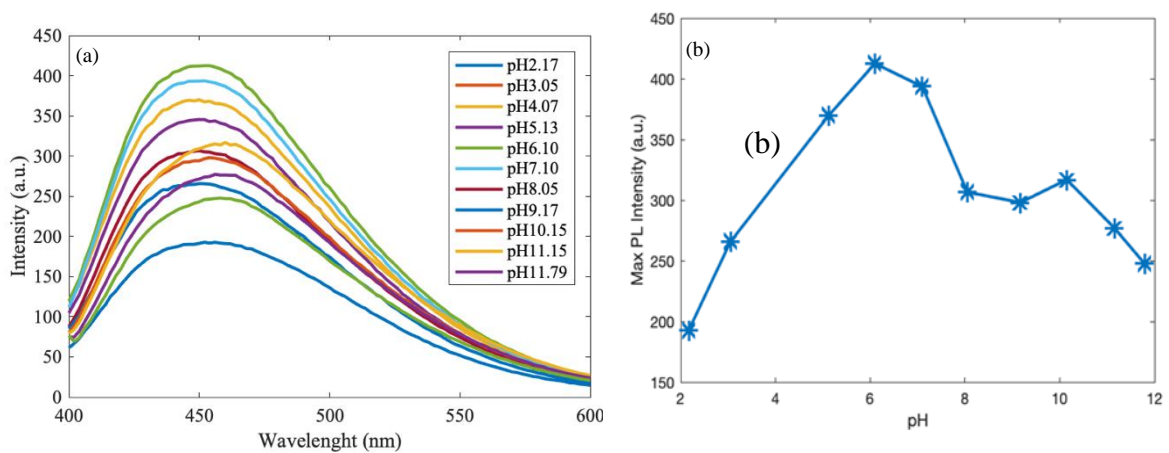


Figure 6. (a) The turnip juice derived CDs pH dependent P emission spectra, (b) The maximum emission peak versus pH values.

It is important to examine the relationship of fluorescence behaviour of carbon dots with pH change. Accordingly, since the pH stability in carbon dots applications can directly affect the spectral properties of carbon dots, it is worth researching how it will change in acidic, basic, and neutral media. In this context, the impact of pH values on PL emission intensity of turnip juice derived carbon dots was investigated. The prepared carbon dots were dispersed in pure water. The pH measurements were taken with phosphate buffer solution (PBS) within pH range of 2 to 12 and the spectra were demonstrated in Figure 6 (a) and (b). Figure 6 (a) illustrate the emission spectra of the CDs as a function of pH at 364_{ex} . As seen from the Figure 6 (b), the behaviour of pH dependent PL may be investigated in four main regions. Firstly, in acidic medium; the emission intensity was gradually increased from pH 2 to pH 6. The max PL intensity of turnip juice derived CDs was found at pH 6. At the second region, from the pH 6 to 8 the intensity of PL peak sharply decreased. This may be due to protonation or deprotonation of groups, such as C=O, OH, -COOH on CDs surface in acidic and basic environments [26]. However, as the media more basic (from pH 8-to 10) the PL intensity mostly stable (third region). At the last region, PL intensity also decreases with the increase of basicity.

IV. CONCLUSION

Herein we report, turnip juice derived carbon dots by hydrothermal method without any chemical reagents. The as prepared CDs were characterized by several analytical and instrumental techniques, such as XRD, FTIR, Raman, Uv-vis, PL spectroscopy. The XRD results revealed that the synthesized CDs were amorphous nature. The maximum emission of CDs was found at 434 nm when excited at 364 nm. The pH dependent luminescence properties of the CDs were investigated wide pH range in PBS. According pH dependent PL results, the maximum intensity of luminescence peak was strongly related to pH values of media. The main reason of this phenomena protonation or deprotonation of groups, such as C=O, OH, -COOH on CDs surface in acidic and basic environments. The prepared CDs would be used in different application areas.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Kahramanmaraş Sütçü İmam University Scientific Research Projects Coordination Unit (Project Number: 2019/5-21 M and 2021/1-7 YLS).

REFERENCES

- [1] Chen, T., Lin, Y., Li, H., Yang, R., Hou, X., Zheng, B., & Zheng, C. (2020). Reduction of mercury(II) by electrons contained in carbon dots: An environmentally friendly cold vapor generation for mercury analysis. *Chinese Chemical Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2020.06.005>
- [2] Dinç, S. & Kara, M. (2018). Synthesis and Applications of Carbon Dots from Food and Natural Products: A Mini- Review. *Journal of Apitherapy and Nature*, 1(1), 33–37.
- [3] Zhang, J., & Yu, S. H. (2016). Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Materials Today*, 19(7), 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.008>
- [4] Eskalen, H. (2020). Influence of carbon quantum dots on electro-optical performance of nematic liquid crystal. *Applied Physics A*, 126(9), 708. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03906-7>
- [5] Singh, I., Arora, R., Dhiman, H., & Pahwa, R. (2018). Carbon quantum dots: Synthesis, characterization and biomedical applications. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15(2), 219–230. <https://doi.org/10.4274/tjps.63497>
- [6] Zuo, P., Lu, X., Sun, Z., Guo, Y., & He, H. (2016). A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. *Microchimica Acta*, 183(2), 519–542. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1705-3>
- [7] Boobalan, T., Sethupathi, M., Sengottuvelan, N., Kumar, P., Balaji, P., Gulyás, B., ... & Arun, A. (2020). Mushroom-Derived Carbon Dots for Toxic Metal Ion Detection and as Antibacterial and Anticancer Agents. *ACS Applied Nano Materials*, 3(6), 5910–5919. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01058>
- [8] Shi, W., Li, X., & Ma, H. (2012). A Tunable Ratiometric pH Sensor Based on Carbon Nanodots for the Quantitative Measurement of the Intracellular pH of Whole Cells. *Angewandte Chemie*, 124(26), 6538–6541. <https://doi.org/10.1002/ange.201202533>
- [9] Wang, Q., Liu, X., Zhang, L., & Lv, Y. (2012). Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application. *Analyst*, 137(22), 5392–5397. <https://doi.org/10.1039/C2AN36059D>
- [10] Ghosal, K., & Ghosh, A. (2019). Carbon dots: The next generation platform for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 96, 887–903. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.060>
- [11] Aslan, M., & Eskalen, H. (2021). A study of carbon nanodots (carbon quantum dots) synthesized from tangerine juice using one-step hydrothermal method. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1–8. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1926452>
- [12] Hola, K., Zhang, Y., Wang, Y., Giannelis, E. P., Zboril, R., & Rogach, A. L. (2014). Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today*, 9(5), 590–603. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.09.004>
- [13] Jia, X., Li, J., & Wang, E. (2012). One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence. *Nanoscale*, 4(18), 5572–5575. <https://doi.org/10.1039/c2nr31319g>
- [14] Ghanem, A., Al-Qassar Bani Al-Marjeh, R., & Atassi, Y. (2020). Novel nitrogen-doped carbon dots prepared under microwave-irradiation for highly sensitive detection of mercury ions. *Heliyon*, 6(4), e03750. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03750>
- [15] Zhang, C., Cui, Y., Song, L., Liu, X., & Hu, Z. (2016). Microwave assisted one-pot synthesis of graphene quantum dots as highly sensitive fluorescent probes for detection of iron ions and pH value. *Talanta*, 150, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.015>

- [16] Karaoglan, H. A., Keklik, N. M., & Develi Isıklı, N. (2019). Degradation kinetics of anthocyanin and physicochemical changes in fermented turnip juice exposed to pulsed UV light. *Journal of Food Science and Technology*, 56(1), 30–39. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3434-1>
- [17] Tulun, Ş., Şimşek, İ., Bahadır, T., & Çelebi, H. (2019). Investigation of removal of anthocyanin in turnip juice wastewater by using different adsorbents. *SN Applied Sciences*, 1(9), 967. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1019-x>
- [18] Coskun, F. (2017). A Traditional Turkish Fermented Non-Alcoholic Beverage, “Shalgam.” *Beverages*, 3(4), 49. <https://doi.org/10.3390/beverages3040049>
- [19] Eskalen, H., Uruş, S., Cömertpay, S., Kurt, A. H., & Özgan, Ş. (2020). Microwave-assisted ultra-fast synthesis of carbon quantum dots from linter: Fluorescence cancer imaging and human cell growth inhibition properties. *Industrial Crops and Products*, 147, 112209.
- [20] Eskalen, H. (2020). Influence of carbon quantum dots on electro–optical performance of nematic liquid crystal. *Applied Physics A*, 126(9), 1–10.
- [21] Zulfajri, M., Rasool, A., & Huang, G. G. (2020). A fluorescent sensor based on oyster mushroom–carbon dots for sensing nitroarenes in aqueous solutions. *New Journal of Chemistry*, 44(25), 10525–10535. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02134B>
- [22] Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Muthuchamy, N., & Lee, Y. R. (2020). Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications. *Fuel*, 275, 117821. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117821>
- [23] Murugan, N., & Sundramoorthy, A. K. (2018). Green synthesis of fluorescent carbon dots from *Borassus flabellifer* flowers for label-free highly selective and sensitive detection of Fe³⁺ ions. *New Journal of Chemistry*, 42(16), 13297–13307. <https://doi.org/10.1039/c8nj01894d>
- [24] Sinha, R., Bidkar, A. P., Rajasekhar, R., Ghosh, S. S., & Mandal, T. K. (2020). A facile synthesis of nontoxic luminescent carbon dots for detection of chromium and iron in real water sample and bio- imaging. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 194–204. <https://doi.org/10.1002/cjce.23630>
- [25] Wang, Y., Man, Y., Li, S., Wu, S., Zhao, X., Xie, F., ... & Zou, W. S. (2020). Pesticide-derived bright chlorine-doped carbon dots for selective determination and intracellular imaging of Fe(III). *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 226, 117594.
- [26] Zhang, H., You, J., Wang, J., Dong, X., Guan, R., & Cao, D. (2020). Highly luminescent carbon dots as temperature sensors and “off-on” sensing of Hg²⁺ and biothiols. *Dyes and Pigments*, 173, 107950. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107950>
- [27] Çeşme, M., & Eskalen, H. (2020). Green synthesis of carbon quantum dots from sumac: characterization and investigation with cyclic voltammetry technique. *Cumhuriyet Science Journal*, 41(4), 808-814.

Araştırma Makalesi - Research Article

Thermal Properties of AM Series Magnesium Alloys

AM Serisi Magnezyum Alaşımlarının Termal Özellikleri

Birol Akyüz^{1*}

Geliş / Received: 12/08/2021

Revize / Revised: 15/11/2021

Kabul / Accepted: 16/11/2021

ABSTRACT

This paper presents experimental investigation on thermal properties (thermal diffusivity and thermal conductivity) of AM series cast magnesium alloys. The effects of the changing in Al content (from 2 to 9 Al and constantly 0.5 Mn, wt. %) in the alloys on thermal properties, density and hardness were comparatively analyzed. It was observed that intermetallic phases ($Mg_{17}Al_{12}$ ve Al_8Mn_5) found in the microstructure of the alloys have an effect on thermal diffusivity, thermal conductivity, density and also hardness. The thermal properties of the alloys were decrease with increasing Al content in the alloy. The thermal properties of the alloys were increase with increasing temperature (the temperature range from 25°C to 400°C). The highest thermal diffusivity was measured on AM20 alloy and the lowest thermal diffusivity were observed on AM90 alloy.

Keywords- *Thermal Diffusivity, Thermal Conductivity, Density, Magnesium Alloys, Hardness*

ÖZ

Bu makale, AM serisi döküm magnezyum alaşımlarının termal özellikleri (termal yayılma ve termal iletkenlik) üzerine deneysel araştırmalar sunmaktadır. Alaşımlardaki Al içeriğindeki değişimin (2'den 9 Al'e ve sabit 0.5 Mn, ağırlıkça %) ısı özellikleri, yoğunluk ve sertlik üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Alaşımların mikroyapısında bulunan intermetalik fazların ($Mg_{17}Al_{12}$ ve Al_8Mn_5) ısı yayılımı, ısı iletkenlik, yoğunluk ve ayrıca sertlik üzerine etkisi olduğu görülmüştür. Alaşımın ısı özellikleri, alaşımdaki Al içeriği arttıkça azalmıştır. Alaşımların termal özellikleri artan sıcaklıkla artmıştır (sıcaklık 25 °C'den- 400 °C'e kadar). En yüksek termal difüzyon hızı AM20 alaşımında ve en düşük termal difüzyon hızı ise AM90 alaşımında gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Thermal Difüzyon Hızı, Termal İletkenlik, Yoğunluk, Magnezyum Alaşımları, Sertlik*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: birol.akyuz@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4462-3288>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gülümbe Kampüsü, Bilecik, Türkiye

I. INTRODUCTION

Today's magnesium alloys, owing to their high specific strength and low density, weight-resistance and weight-hardness characteristics, excellent casting properties and mechanical properties, biodegradable properties, are usually used as lightweight structural materials in various applications, such as automobile and aerospace parts, electrical, telecommunication and microelectronics appliances, materials-handling and medical implants (i.e. stents, orthopedic, spinal and dental implants) [1-10]. Notably, in automotive and aerospace industry (i.e. AM40, AM60, AZ91, AS21, AS41, AJ51), the using of magnesium alloys are important goal to decrease fuel consumption and so, air pollutants such as SO_x, CO₂, and NO_x emissions [1-8].

In the literature, the largely used Mg alloys are classified as AZ, AS, AM and AJ series Mg alloys [7-26]. Among many magnesium alloys developed, i.e. AM50, AM60, AS21, AS41, AZ31, AJ62 and AZ91 are the most widely used commercial alloys because of their microstructure, mechanical, wear and castability properties [5-15]. Magnesium products/parts are generally produced by machining (turning, milling etc.) after the casting process [3,6]. It is realizable a high speed machining for magnesium alloys; but, there are refer that with an increase in cutting speed, there may be critical flank build-up (FBU) due to adhesion between the cutting tool surface and the workpiece as well as chip ignition and tool wear [3,6-17]. There are studies in the literature discussing chip ignition and burning issues, which arise during machining of magnesium alloys. These studies examine the effects of processing parameters on chip ignition and burning [3,6-17]. In the literature, there are some studies on FBU and chip formation (chip morphology) on cutting tool surfaces depending on characteristics and processing parameters of magnesium alloys [3,6-17]. In previous works of the author, it was reported that FBU increases due to the friction on cutting tool surface during machining, and it was emphasized that the cutting forces increase and also chip formation and surface roughness change [6-8]. Cutting tool and workpiece surface temperature, exposure time to heat, dislocation density, and thermal properties of magnesium play a crucial role on chip ignition, chip formation, and the oxidation mechanism [17].

In the literature, there are limited studies on thermal properties/behaviors of magnesium alloys. We found the study of Lee et al. [18] and Rudajevová and Lukáč [19] who studied AZ31, AZ61 and AM20, AS21 magnesium alloys as a function of Al content by comparing thermal properties/behaviors of these alloys. On the other hand, the comparison may be arguable since AZ, AS and AM alloys have different microstructures and alloy compositions. Therefore, we investigated effect of Al alloying additions systematically (from 2 to 9 Al and 0.5 Mn constantly, wt. %) to AM series cast magnesium alloys on its thermal properties/behaviors (thermal diffusivity, thermal conductivity, density and also hardness). For this reason, this study is important and distinctive for literature.

II. MATERIALS AND METHOD

AM series magnesium alloys used in this study were obtained by casting into metal molds after being melted in atmosphere controlled melting furnaces (under CO₂+SF₆ shielding gas medium). Casting or manufacturing of magnesium alloys was detailed by Akyüz [7,8] and Ünal [5] in their previous studies. Furthermore, details of preparation and processing stages of tests performed in this study, details of sample standards and test procedures (i.e. microstructure samples polishing, etching process and etching solutions) were explained in previous studies of the author [7,8]. Microstructure and XRD analyses were performed on each sample. X-ray diffraction (XRD) analyses (Panalytical-Empyrean) were carried out under Cu K α radiation with an incidence beam angle of 2°. Hardness tests (Shimadzu HMV-2) were carried out (on each sample at ten measurements). The alloy compositions of test samples of AM series cast magnesium alloys (Spectrolab M8 Optical Emission Spectrometry) are presented in Table 1.

Table 1. Alloy composition of the samples (wt. %)

| Alloys | Al | Mn | Zn | Si | Fe | Mg |
|--------|------|-----|-----|------|------|------|
| AM20 | 2.04 | 0.5 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | Rest |
| AM40 | 4.18 | 0.5 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | Rest |
| AM60 | 6.22 | 0.5 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | Rest |
| AM90 | 9.24 | 0.5 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | Rest |

* "A" refers to Al and "M" refers to Mn content in the alloy.

The density of the alloys was measured (at least ten measurements) by the Archimedes method (He gas atmosphere, under 22 psi/1.5 pressure, in 10 cm³ specimen container, AccuPycII 1340 Pycnometer, Micromeritics Instrument Corp. U.S.A.). Density of these alloys was determined by averaging ten measurement values. The thermal diffusivity of AS series cast magnesium alloys was measured. The thermal diffusivity measurement was carried out the temperature range from 25°C to 400°C (with a NETZSCH model LFA 457 Laser Flash Device, and Atmosphere N₂, gas flow 100.00 ml/min, under isothermal conditions more than 10 min.). Chunming et al (2013) explained a comprehensive description the test sample standards and test procedures or process of the magnesium alloys [26]. The following equation was used in calculating the thermal conductivity [18]:

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (1)$$

Where λ is the thermal conductivity (λ : W m⁻¹ K⁻¹), α is the thermal diffusivity (α : m²s⁻¹), ρ is the density (ρ : g cm⁻³) and c_p is the specific heat capacity (c_p : J g⁻¹ K⁻¹ accepted as fixed).

Lee et al. 2013 [18] reported that there is no significant difference in the specific heat capacities of AZ31 and AZ61 as the aluminum quantities are quite similar. In their study, the specific heat capacity of magnesium (1.0241 J g⁻¹K⁻¹) and aluminum (0.9025 J g⁻¹K⁻¹) showed very little difference at room temperature [18]. Therefore, changes in the specific heat capacities of magnesium alloys caused by addition of aluminum in differing proportions are not significant. In this study, the specific heat capacity (c_p) is accepted as fixed.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Microstructure, XRD pattern and Hardness

The microstructure images (optical light microscopy-OM) and XRD patterns of the alloys are seen on Figure 1 and Figure 2, respectively. The microstructure of these alloys is made up of α -Mg matrix and intermetallic phases (Mg₁₇Al₁₂ and Al₈Mn₅) (Figure 2). It is seen that the Al₈Mn₅ intermetallic phase in the microstructure is in the form of points and Mg₁₇Al₁₂ intermetallic phase ranges roughly along the grain boundaries (network formation). The morphologic structure of these alloys are consistent with the literature [7,8,19-24]. In the literature, it was indicated that the formation and location of intermetallic phases were due to changes in the solidification behavior of the melt by alloy addition (i.e. Zn, Si, Mn, Sr etc.) [7,8,19-24]. When the microstructure images of the AM90 alloy (seen in Figure 1e.) were examined, it was observed that the intermetallic phases in the alloy (Mg₁₇Al₁₂ and Al₈Mn₅) were more evident and distributed within the structure depending on the variation of alloy components (9 Al, wt.%).

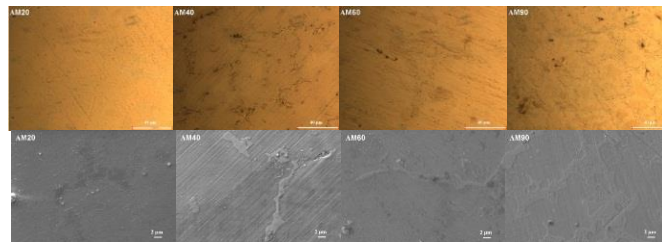


Figure 1. Microstructure of the alloys

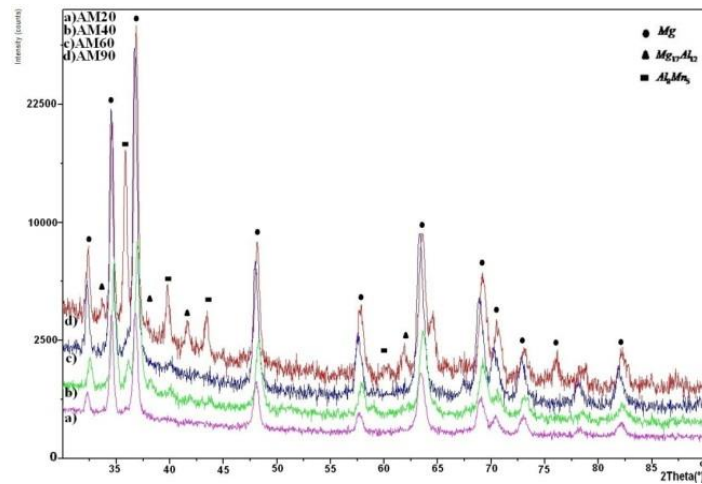


Figure 2. XRD patterns of the alloys.

The hardness tests results obtained from the alloys are given in Figure 3. The mean hardness values of alloys were estimated as 38.8 HV₁₀ in the AM20 alloy, 51.18 HV₁₀ in the AM40, 64.85 HV₁₀ in the AM60 alloy and 86.75 HV₁₀ in the AM90 alloy, respectively. The highest hardness was obtained from the AM90 alloy.

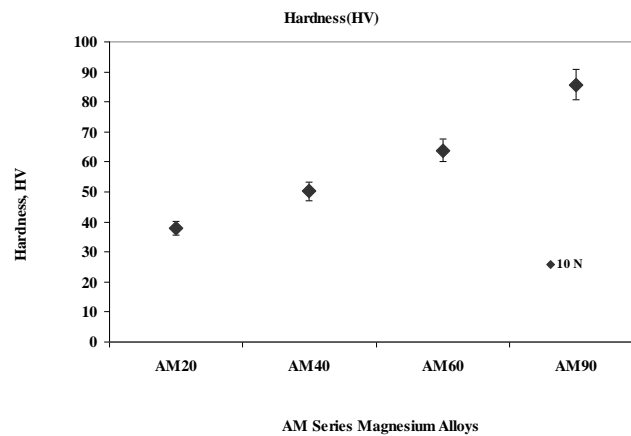


Figure 3. Hardness of the Alloys

B. Density and Thermal Properties

The densities (seen in Figure 4) and thermal properties (thermal diffusivity and thermal conductivity- seen in Figure 5a-b) of the alloys varied according to the Al content. The densities of the alloys increased with increasing the Al content in the alloy (seen in Figure 4). The highest density was acquired from the AM90 alloy while the lowest density was detected in the AM20. The densities of these alloys are 1.75 g cm⁻³ in the AM20 alloy and 1.84 g cm⁻³ in the AM90 alloy, which increase starting from AM20 up to AM90 (Figure 4).

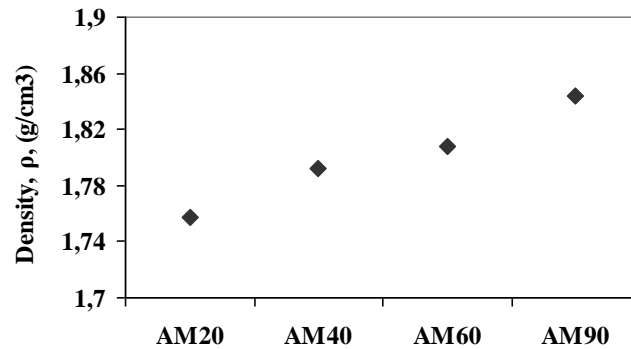


Figure 4. Density of the alloys

Figure 5(a-b) shows the effect of microstructure variations on the thermal properties of the alloys as a function of the alloy content. Thermal diffusivity and thermal conductivity of the Mg alloys used in the test were observed to decrease as the Al content (wt.%) in the alloy increased. Thermal properties of these alloys increased with increasing temperature. As is known from the literature, thermal properties of pure metals are higher than those of alloys [25]. Depending on the temperature increase (from 25°C to 400°C) in these alloys, thermal diffusivity and thermal conductivity were observed to increase (Figure 5a-b). While the highest thermal diffusivity and thermal conductivity (at all temperatures) occurred in the AM20 alloy, the lowest thermal properties (at all temperatures) were observed in the AM90 alloy (seen in Figure 5a-b). Considering the thermal diffusivity data of the alloys (from AM20 to AM90) at 25 °C, the thermal diffusivity values of these alloys were 36.65 m² s⁻¹, 24.96 m² s⁻¹, 29.56 m² s⁻¹ and 22.52 m² s⁻¹, respectively (seen in Figure 5a). When the temperature was increased to 400 °C, thermal diffusivity values were measured as 47.25 m² s⁻¹, 34.82 m² s⁻¹, 40.23 m² s⁻¹ and 29.34 m² s⁻¹, respectively (seen in Figure 6a). The thermal conductivity values of these alloys were 64.82 W m⁻¹ K⁻¹, 53.15 W m⁻¹ K⁻¹, 44.9 W m⁻¹ K⁻¹, and 39.85 W m⁻¹ K⁻¹ at 25 °C, respectively (seen in Figure 5b). When the temperature was increased to 400 °C, thermal conductivity values were measured as 83.28 W m⁻¹ K⁻¹, 72.46 W m⁻¹ K⁻¹, 61.30 W m⁻¹ K⁻¹ and 52.9 W m⁻¹ K⁻¹, respectively (seen in Figure 5b). The thermal properties of AM series cast magnesium alloys increased depending on the temperature (from 25°C to 400°C) (seen in Figure 5). On the other hand, thermal diffusivity and thermal conductivity decreased with increasing Al content (seen in Figure 5).

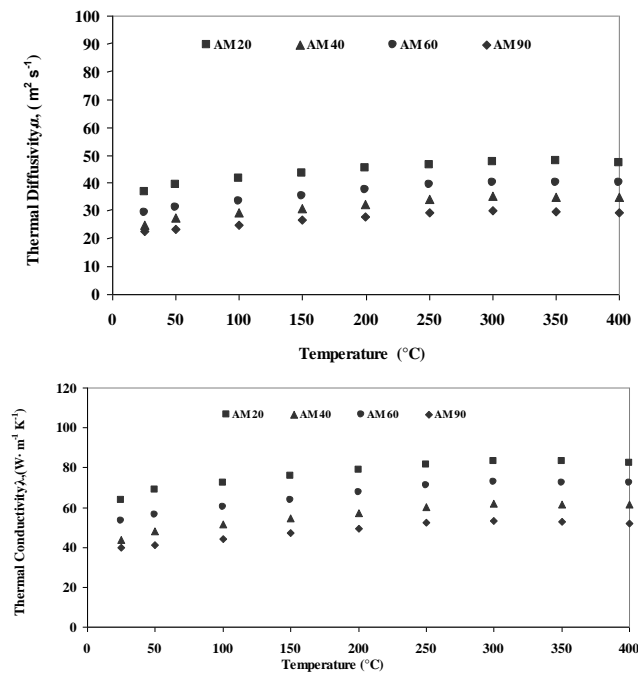


Figure 5. (a) Thermal diffusivity and (b) thermal conductivity of the alloys

This experimental study results show that the intermetallic phases found ($Mg_{17}Al_{12}$ and Al_8Mn_5) in microstructure of AM series magnesium alloys could be very effective on density, thermal properties (thermal diffusivity and thermal conductivity) and hardness as well. Results obtained from the study are in agreement with the literature [7-9,19-30].

IV. CONCLUSION

The following results were obtained as a result of this experimental study:

1. The alloy composition (from 2 to 9 Al and 0.5 Mn, wt.%) has an effect on the place and shape of intermetallic phases ($Mg_{17}Al_{12}$ and Al_8Mn_5) in the microstructure of AM series cast Mg alloys. The intermetallic phases in the alloys are effective on density and thermal properties/behaviors.
2. The densities and thermal properties of the alloys vary according to the Al content (and constant Mn). The densities of the alloys increase with increasing Al content. While the highest density was observed in the AM90 alloy (1.84 g cm^{-3}), the lowest density was in the AM20 (1.75 g cm^{-3}).
3. Thermal properties/behaviors of the alloys were observed to decrease with increasing Al content (wt.%) in the alloy. Depending on the increase in temperature in the alloys (from 25°C to 400°C), thermal diffusivity and thermal conductivity were observed to increase (except for AM20). While the highest thermal properties (at all temperatures) occurred in the AM20 alloy, the lowest thermal properties (at all temperatures) were observed in the AM90 alloy (Figure 6a-b).
4. We may conclude that the Mg alloy components affect the alloy microstructure (Al_8Mn_5 and $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallic phases) and thermal properties, they also have an effect on temperature increase at the cutting tool tip, FBU occurs/accelerates at the cutting tool tip, wear occurs at the cutting tip and chip lengths vary, thereby facilitating ignition and burning.

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to thanks to Bilecik Şeyh Edebali University for support (2013-02 BİL.03-01 and 2016-02.BŞEÜ.03-02).

REFERENCES

- [1] Friedrich, H. E. & Mordike, B. L. (2006). Magnesium Technology, 12, Springer-Verlag. Berlin.
- [2] Mehta, D. S., Masood, S. H. & Song, W. Q. (2004). Investigation of wear properties of magnesium and aluminum alloys for automotive applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 155, 1526-1531.
- [3] Tönshoff, H. K., Denkena, B., Winkler, R. J. & Podolsky, C. (2006). Machining, magnesium technology, metallurgy, design data, applications. *Verlag Berlin Heidelberg: Springer*, 398.
- [4] Mordike, B. L. & Ebert, T. (2001). Magnesium: properties-applications potential. *Materials Science and Engineering: A*, 302(1), 37-45.
- [5] Unal, M. (2008). An Investigation of Casting Properties of Magnesium Alloys. PhD Thesis. Ankara, Gazi University, Institute of Science and Technology.
- [6] Akyüz, B. (2011). Machinability of magnesium and its alloys. *TOJSAT*, 1(3), 31-38.
- [7] Akyüz, B. (2018). Influence of Al content on machinability of AM series magnesium alloys. *Kovove Mater*, 56, 289-295.
- [8] Akyüz, B. (2019). Wear and machinability of AM series magnesium alloys. *Materials Testing*, 61(1), 49-55.
- [9] Tomac, N., Tønnesen, K. & Mikac, T. (2008). Study of influence of aluminum content on machinability of magnesium alloys, *Strojarstvo*, 50(6), 363-367.
- [10] Tönshoff, H. K. & Winkler, J. (1997). The influence of tool coatings in machining of magnesium. *Surface and Coating Technology*, 94-95, 610-616.
- [11] Zhao, N., Hou, J. & Zhu, S. (2011). Chip ignition in research on high-speed face milling AM50A magnesium alloy. In *2011 Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering*, 1102-1105. IEEE.
- [12] Kuczmaszewski, J., Zagorski, I., Gziut, O., Legutko, S. & Krolczyk, G. M. (2017). Chip fragmentation in the milling of AZ91HP magnesium alloy. *Strojnicki Vestnik/Journal of Mechanical Engineering*, 63(11), 628-642.
- [13] Zagórski, I. & Kuczmaszewski, J. (2016). Study of chip ignition and chip morphology after milling of magnesium alloys. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 10(32).
- [14] Hou, J., Zhao, N. & Zhu, S. (2011). Influence of cutting speed on flank temperature during face milling of

- magnesium alloy. *Materials and Manufacturing Processes*, 26(8), 1059-1063.
- [15] Danish, M., Ginta, T. L., Habib, K., Carou, D., Rani, A. M. A. & Saha, B. B. (2017). Thermal analysis during turning of AZ31 magnesium alloy under dry and cryogenic conditions. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 91(5), 2855-2868.
- [16] Liu, K., Li, X. P. & Liang, S. Y. (2007). The mechanism of ductile chip formation in cutting of brittle materials. *Int J Adv. Manuf. Technology*, 33, 875-884.
- [17] Tekumalla, S. & Gupta, M. (2017). An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. *Materials & Design*, 113, 84-98.
- [18] Lee, S., Ham, H. J., Kwon, S. Y., Kim, S. W. & Suh C. M. (2013). Thermal conductivity of magnesium alloys in the temperature range from 125 °C to 400 °C. *International Journal of Thermophysics*, 34(12), 2343-2350.
- [19] Rudajevová, A. & Lukáč, P. (2005). Comparison of the thermal properties of AM20 and AS21 magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 397(1-2), 16-21.
- [20] Ma, Y., Zhang, J. & Yang, M. (2009). Research on microstructure and alloy phases of AM50 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2), 515-521.
- [21] She, J., Pan, F. S., Hu, H. H., Tang, A. T., Yu, Z. W. & Song, K. (2015). Effect of Mg 2 Sn intermetallic on the grain refinement in As-cast AM series alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(8), 2937-2943.
- [22] Gopi, K. R., Nayaka, H. S. & Sahu, S. (2017).). Microstructural evolution and strengthening of AM90 magnesium alloy processed by ECAP. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(11), 4635-4647.
- [23] Huang, X., Suzuki, K., Chino, Y. & Mabuchi, M. (2015). Influence of aluminum content on the texture and sheet formability of AM series magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 633, 144-153.
- [24] Tsuchiya, T., Watanabe, K., Matsuda, K., Kawabata, T., Sakakibara, K., Yamaguchi, T. & Ikeno, S. (2012). Effect of Al and Mn contents on microstructure in AM-series magnesium alloys. *In Advanced Materials Research*, 409, 379-382. Trans Tech Publications Ltd.
- [25] Cengel, Y. A. & Ghajar, A. J. (2015). Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications (Fifth Edition), Mc Graw Hill., New York.
- [26] Chunming, W., Yungui, C., Sufen, X., Wucheng, D. & Xia, L. (2013). Thermal Conductivity and Mechanical Properties of as-Cast Mg-3Zn-(0.5~ 3.5) Sn Alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, 42(10), 2019-2022.
- [27] Stephenson, D. A. & Agapiou, J. S. (2016). Metal cutting theory and practice. CRC press.
- [28] Kalpakjian, S. & Schmid, S. R. (2010). Manufacturing Engineering and Technology. Prentice Hall.
- [29] Knight, W. A. & Boothroyd, G. (2005). Fundamentals of metal machining and machine tools, 198.
- [30] Grover, M. P. (2010). Principles of Modern Manufacturing (4th Ed.) John Wiley & Sons, Inc.

Araştırma Makalesi - Research Article

Süperkritik Bir Nükleer Reaktörde İki-Nokta Kinetik Modelin İteratif Çözümü

Iterative Solution of a Two-point Kinetic Model for a Supercritical Nuclear Reactor

Ali İhsan Göker^{1*}, Mehtap Arslan²

Geliş / Received: 17/08/2021

Revize / Revised: 13/09/2021

Kabul / Accepted: 15/09/2021

ÖZ

Nükleer enerji, kesintisiz güç sağladığı için yenilenebilir enerji kaynaklarına göre geçerli bir alternatif oluşturmaktadır. Nükleer enerjinin ticari kullanımı ise nükleer reaktörlerde gerçekleşen kontrollü fisyon reaksiyonu yoluyla gerçekleşmektedir. Bu çalışmada, fisyon reaksiyonunu tetikleyen nötronlar çabuk ve geciken nötronlar olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Süperkritik bir reaktör için, iki-nokta kinetik model numerik ve iteratif olarak çözülmüştür. Reaktivitenin lineer olarak arttığı durum için çekirdek, reflektör ve geciken nötron sayıları ilk değerler seçilerek zamanın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Sonuçlarımız, artan geciken nötron oranı β 'nin çekirdek ve reflektördeki nötron sayılarının üstel artış trendini kırdığını göstermektedir. $\beta=0.5$ değerine ulaşıldığında çekirdek ve reflektördeki nötron sayıları stabilleşmekte, $\beta>0.5$ bölgesinde ise asimptotik olarak sıfıra yakınsamaktadır. Geciken nötronlar $\beta<0.5$ iken üstel olarak artarken, $\beta=0.5$ olduğunda lineer olarak artmaktadır. $\beta>0.5$ olduğunda geciken nötron sayısı sıfırdan farklı bir değere asimptotik olarak yakınsamaktadır. Bu şekilde, geciken nötron oranını artırarak süperkritik bir reaktörde fisyon reaksiyonunun kontrol altında tutulabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Nükleer Enerji, Kritiklik, Geciken Nötron, Fisyon

ABSTRACT

Nuclear energy constitutes a viable alternative to the renewable energy sources since it provides uninterrupted power. Commercial use of nuclear power takes place via the controlled fission reaction that takes place within nuclear reactors. In this work, neutrons that trigger the fission reaction are separated into two as prompt and delayed neutrons. Two-point kinetic model is solved numerically and iteratively for a supercritical reactor. Core, reflector, and delayed neutron numbers are computed as a function of time by selecting initial values for a situation where the reactivity increases linearly. Our results show that growing delayed neutron fraction β breaks the exponential growth trend of the core and reflector neutron numbers. When $\beta=0.5$ value is reached, core and reflector neutron numbers stabilize, while they converge to zero asymptotically in $\beta>0.5$ region. While delayed neutrons increase exponentially when $\beta<0.5$, they grow linearly when $\beta=0.5$. When $\beta>0.5$, delayed neutron number asymptotically converges to a finite value. In this manner, it is observed that the fission reaction can be kept under control in a supercritical reactor by ramping up the delayed neutron fraction.

Keywords- Nuclear Energy, Criticality, Delayed Neutron, Fission

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: aihsan.goker@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8645-4617>)
Fizik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 11100, Merkez, Bilecik, Türkiye
²İletişim: marслан1705@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-7463-1866>)
Fizik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 11100, Merkez, Bilecik, Türkiye

I. GİRİŞ

Küresel ısınmaya yol açan CO₂salımına insanların katkısının hızla arttığına dair giderek artan bir konsensüs oluşmuştur. İnsanların taşıma ve enerji üretiminde yaygın olarak kullandığı ve CO₂ salımının çok fazla olduğu fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş yaparak küresel ısınmanın etkilerinin azaltılması hedeflenmektedir [1,2]. Yenilenebilir enerji kaynaklarıysa düşük verim ve kapasite oranlarıyla sanayinin ihtiyaçlarını karşılamaktan çok uzakta kalmaktadır. Bu noktada, nükleer enerji yüksek verim ve kapasite oranıyla önemli bir alternatif teşkil etmektedir. Nükleer santrallerde meydana gelebilecek olası radyoaktif sızıntı ihtimali ise kamuoyunun nükleer enerjiye olan ilgisini sınırlayıcı bir faktör olarak karşımızda durmaktadır [3]. Nükleer enerjiye duyulan tereddüdün aşılabilmesi için güvenlik kaygılarının tatmin edici bir şekilde ele alınması şarttır [4,5]. Bundan dolayı, reaktörde gerçekleşen fisyon reaksiyonunun kontrol altında tutulabilmesi hayati önem taşımaktadır.

Nokta reaktör kinetik denklemleri reaktör ve geciken nötronların zamana bağlı gelişimini veren eşleşmiş diferansiyel denklemlerdir. Nokta kinetik denklemler çıkarılırken, nötron denge denklemlerinin uzaya bağımlılığı ortadan kaldırılır ve bütün reaktör efektif nötron oluşum zamanına sahip bir nokta ortam olarak kabul edilir. Deneysel sonuçlar geleneksel tek nokta reaktör kinetik modelinin kalın bir yansıtıcı tarafından çevrelenmiş küçük bir çekirdekte oluşan reaktörlerde yetersiz kaldığını göstermiştir. Bundan dolayı, yansımali reaktörlerin davranışını açıklayabilmek için iki-nokta reaktör kinetik modeli ortaya atılmıştır [6,7]. Bu modelde, çekirdekte reflektöre kaçan ve reflektörden çekirdeğe geri dönen nötron kesirleri vasıtasıyla reaktör içerisindeki nötron göçü hesaba katılır.

Kaynak terimi olmadan iki nokta reaktör kinetik modelinin çözümü için üstel fonksiyonlardan oluşan baz fonksiyonu analitik çözümü, temel matris metodu gibi teknikler kullanılmıştır [8, 9]. Yine kaynak terimi olmaksızın sabit kinetik parametreler içeren iki nokta kinetik modelin analitik çözümünde belirli bir limitte iki nokta ve tek nokta reaktör kinetik modellerin eşdeğer olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada ise iki nokta reaktör kinetik modelini sonlu farklar yöntemiyle iteratif olarak ilk değer problemi haline getireceğiz. Elde ettiğimiz kesikli denklem setiniyse süperkritik bir reaktörde lineer artan reaktivite için değişik geciken nötron oranları ile çözerek reaktör, reflektör ve geciken nötron sayılarının zamana göre gelişimini hesaplayacağız.

II. MATERYAL VE METOT

Bir grup geciken nötronlar için iki noktalı reaktör kinetik modeli

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{\rho - \beta - a_{cr} a_{rc}}{\Lambda_c} N_c + \frac{a_{rc}}{l_r} N_r + \lambda C + S \quad (1)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\beta}{\Lambda_c} N_c - \lambda C \quad (2)$$

$$\frac{dN_r}{dt} = \frac{a_{cr}}{\Lambda_c} N_c - \frac{N_r}{l_r} \quad (3)$$

denklemleri ile verilir [6,7]. Burada N_c çekirdekteki nötron sayısı, N_r reflektördeki nötron sayısı, C ise geciken nötron sayısına karşılık gelmektedir. Fisyon reaksiyonunda nötronlar iki gruba ayrılır: fisyon reaksiyonundan hemen sonra (10^{-14} s mertebesinde) salınan çabuk nötronlar ve fisyon reaksiyonundan sonraki radyoaktif bozunma sonucu milisaniyeler ve dakikalar sonra salınan geciken nötronlar. Dolayısıyla nötronların çoğalmasına çabuk ve geciken nötronların tamamen farklı zaman tepkileri gösterilir. Λ_c sonsuz bir çekirdek için nötron oluşum zamanını, l_r reflektördeki nötron ömrünü, a_{rc} reflektör nötronlarının çekirdeğe akanlarının oranını, a_{cr} fisyon reaksiyonu sonucu oluşan nötronlardan reflektöre kaçanların oranını, ρ çekirdek reaktivitesini, λ geciken nötron grubun bozunma sabitini ve β geciken nötron grubunun oranını temsil etmektedir. S ise dış nötron kaynağına karşılık gelmektedir. Bu çalışmada dış nötron kaynağı olmadığını varsayacağız. Bu diferansiyel denklem grubunu sonlu farklar yöntemiyle kesikleştirirsek

$$N_c(t + \Delta t) = N_c(t) + \frac{\rho - \beta - a_{cr} a_{rc}}{\Lambda_c} N_c(t) \Delta t + \frac{a_{rc}}{l_r} N_r(t) \Delta t + \lambda C(t) \Delta t \quad (4)$$

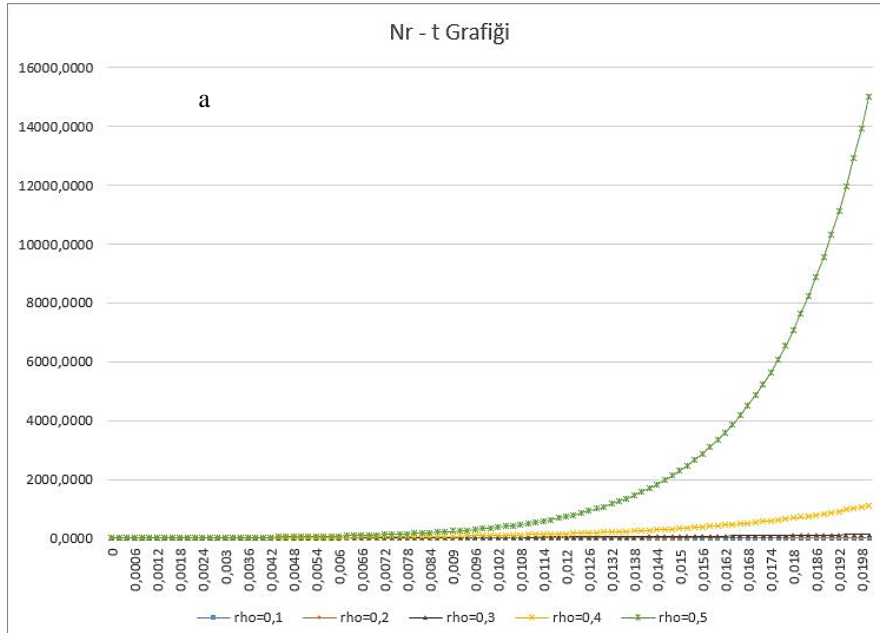
$$C(t + \Delta t) = C(t) + \frac{\beta}{\Lambda_c} N_c(t) \Delta t - \lambda C(t) \Delta t \quad (5)$$

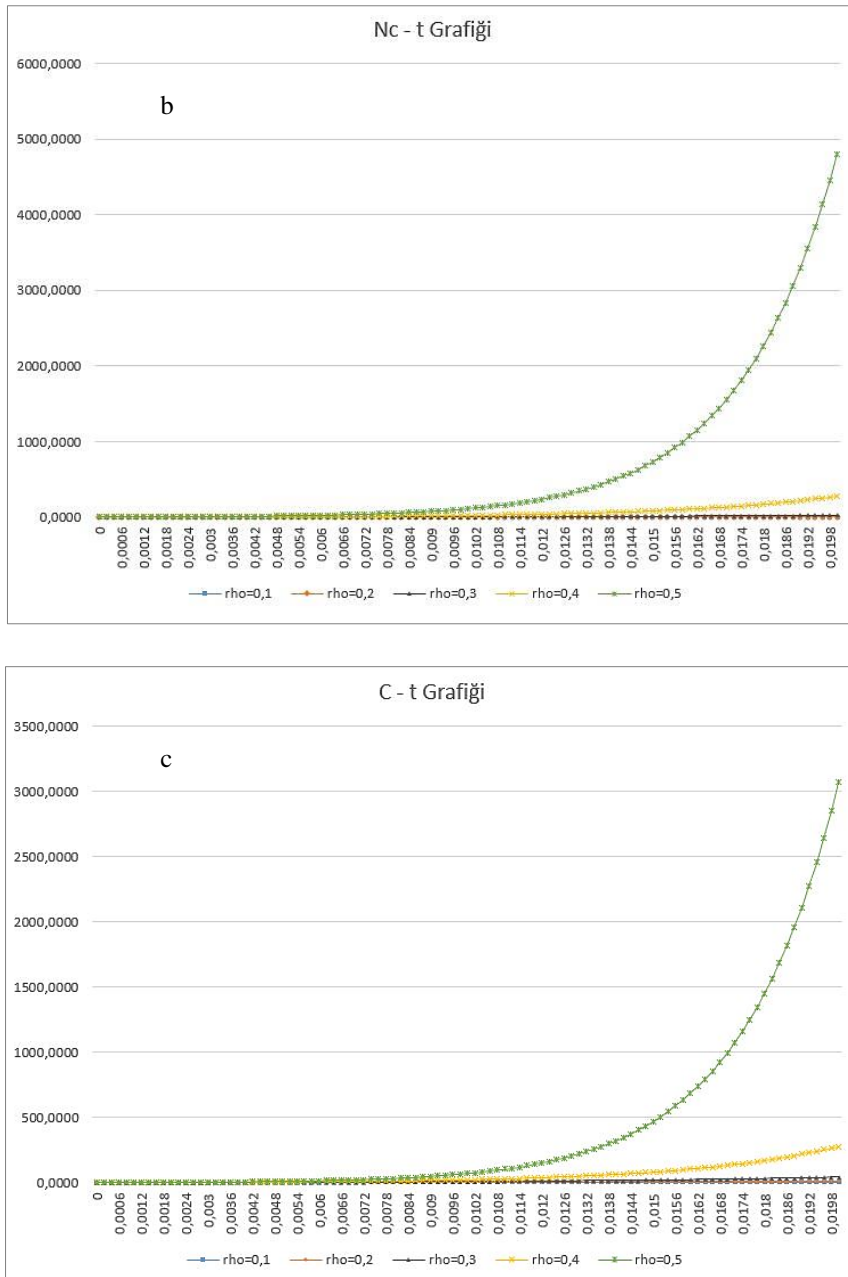
$$N_r(t + \Delta t) = N_r(t) + \frac{a_{cr}}{\Lambda_c} N_c(t) \Delta t - \frac{N_r(t)}{l_r} \Delta t \quad (6)$$

denklem setine ulaşırız [11]. Bu ilk değer problemi olup, verilen $N_c(t_0)$, $N_r(t_0)$ ve $C(t_0)$ eşitliklerin sağ tarafına yerleştirilerek $N_c(t_0 + \Delta t)$, $N_r(t_0 + \Delta t)$ ve $C(t_0 + \Delta t)$ değerleri elde edilir. Bunlar tekrar eşitliklerin sağ tarafına yazılarak hesaplama yapılır bir sonraki değerler elde edilir ve bu iterasyon istenen zaman değerine ulaşınca kadar devam ettirilir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hesaplamalarımızda zaman adımı olarak $\Delta t = 0.2$ ms değerini kullandık. Bunun altındaki zaman adımları için iterasyon sonucunda elde ettiğimiz değerlerde bir değişiklik olmamıştır ve bu zaman adımı hesaplamada kullandığımız diğer zaman ölçeklerinin hepsinden çok daha küçük olduğu için yaptığımız hesaplamaların tümü bu zaman adımıyla gerçekleştirilmiştir.





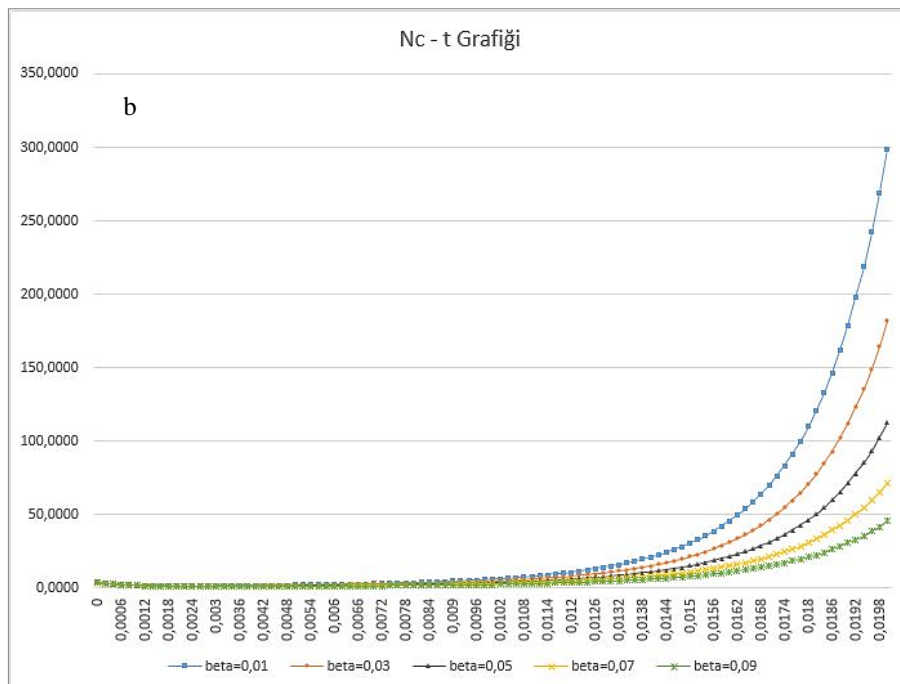
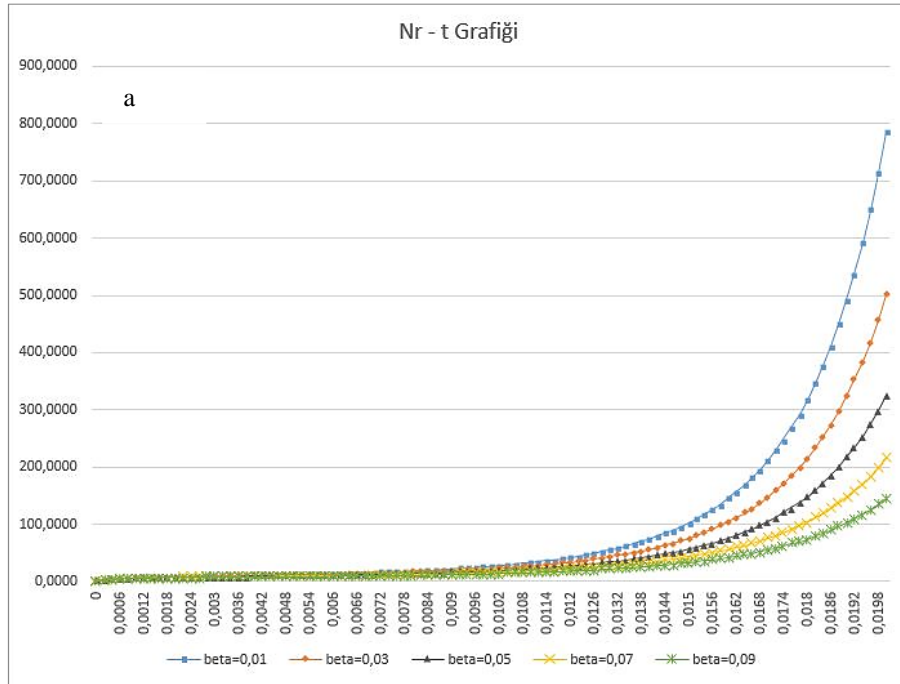
Şekil 1. $\beta=0.1$, $\Lambda_c=0.4$ ms, $t_r=4$ ms, $\lambda=0.1$ s⁻¹, $a_n=0.5$, $a_{cr}=0.8$ ve $N_c(0)=4$, $N_r(0)=1$, $C(0)=2$ ilk değerleri ve farklı ρ değerleri için N_r (panel a), N_c (panel b) ve C 'nin (panel c) zamana bağlı değişimi

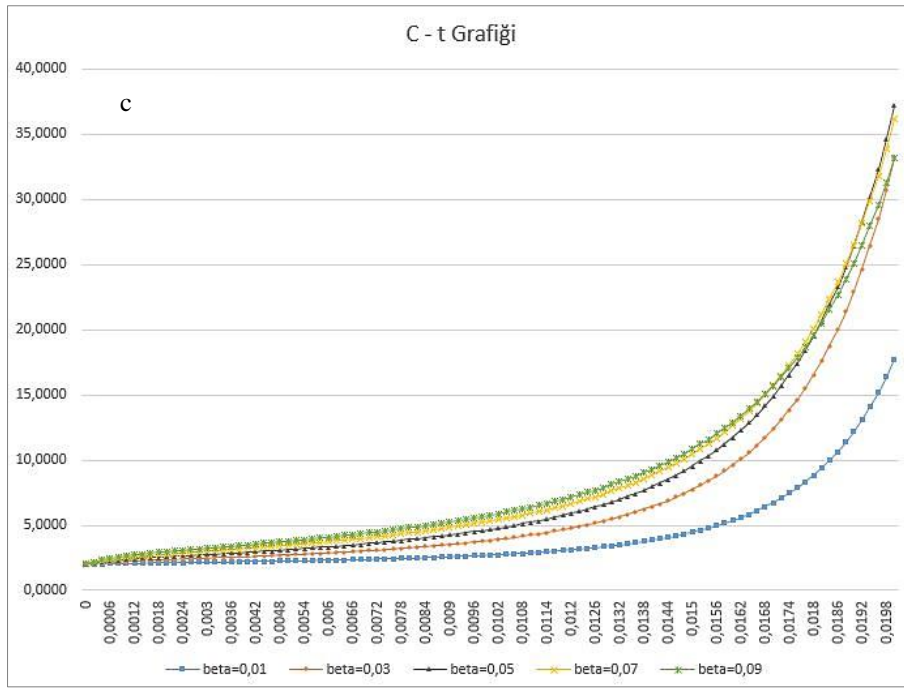
Şekil 1'de seçilen ilk değerler için N_r , N_c ve C 'nin farklı ρ değerleri için zamana bağlı gelişimi gösterilmiştir. $\rho=0$ kritik bir reaktöre karşılık gelmekte olup, hesaplama yaptığımız ρ değerleri süperkritik reaktöre tekabül etmektedir. Grafiklerden görüldüğü gibi ρ arttıkça N_r , N_c ve C üstel artış davranışı göstermektedir. Zincirleme reaksiyon başladığı için bu tamamen beklenen bir durumdur. Dolayısıyla bu şekil, yaptığımız hesaplamamızın doğruluğunu teyit eder niteliktedir.

Bundan sonraki aşamada reaktiviteyi lineer olarak $\rho = 0.1 + 20t$ olacak şekilde artırırken, N_r , N_c ve C 'nin zamana göre gelişimini yine Şekil 1'deki ilk değerleri kullanarak farklı geciken nötron oranı β değerleri için hesapladık. Elde ettiğimiz sonuçlar Şekil 2 ve 3'te gösterilmiştir. Bu grafiklerden iki farklı trend yakalamaktayız.

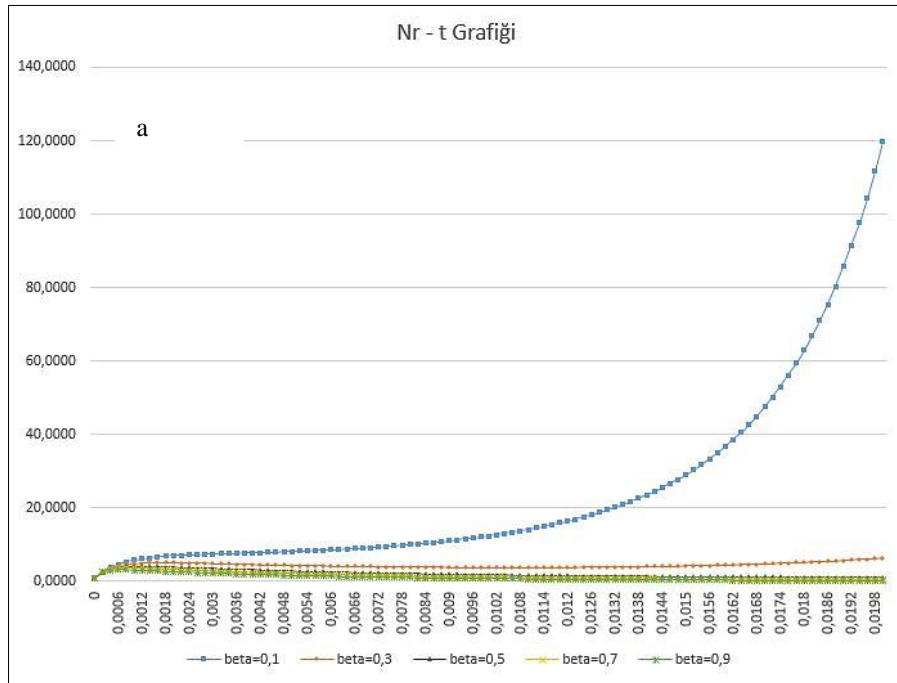
Birincisi, N_r , N_c reaktivite süperkritik durumda giderek arttığı için düşük β değerleri için beklendiği gibi üstel artış davranışı göstermektedir. Fakat β artmaya başladıkça ve özellikle $\beta > 0.1$ bölgesinde üstel artış trendinin giderek kırıldığı görülmektedir. $\beta = 0.5$ değerine ulaştığında, N_r , N_c değerler istabilleşmekte, $\beta > 0.5$ bölgesinde ise N_r , N_c asimptotik olarak sıfıra yakınsamaktadır.

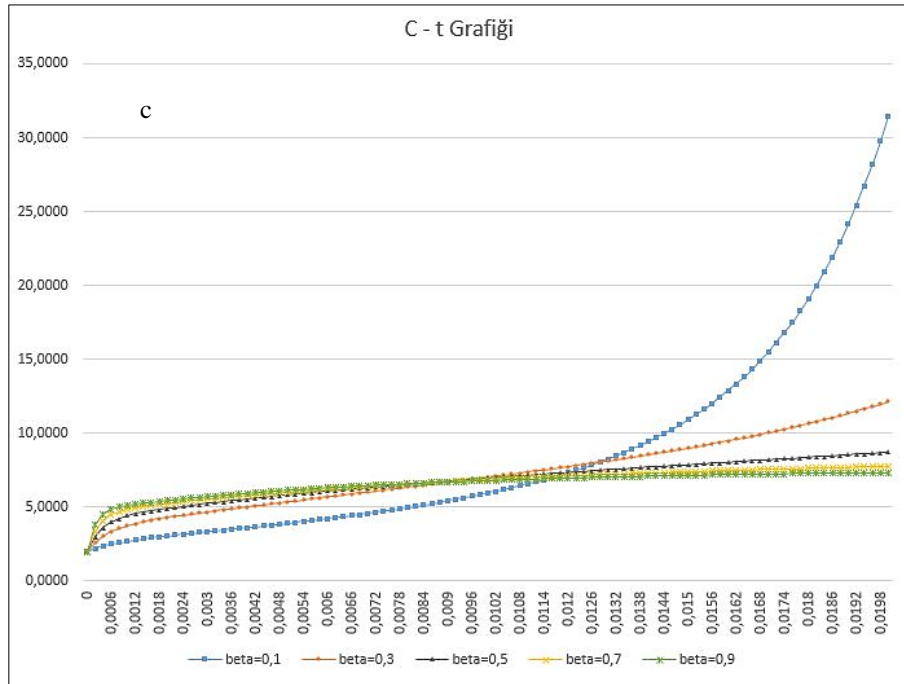
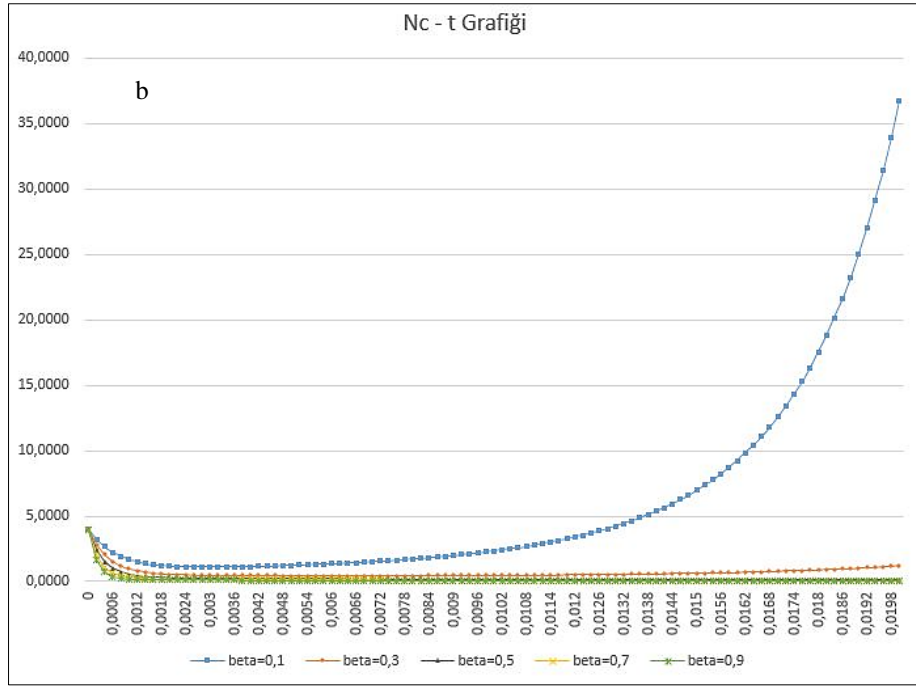
İkinci trend ise C 'nin davranışında görülmektedir. $\beta < 0.1$ iken C 'nin üstel artış davranışı gösterdiği Şekil 2'de görülmektedir. Bu bölgede artan β değerleri C değerlerini artırmaktadır. Fakat, bu durum $\beta \approx 0.1$ iken değişmeye başlar ve $\beta = 0.5$ değerine ulaştığında üstel artış Şekil 3'de yerini lineer artışa bırakmaktadır. $\beta > 0.5$ olduğunda ise Şekil 3'de C sıfırdan farklı bir değere asimptotik olarak yakınsamaktadır.





Şekil 2. $\rho=0.1+20t$, $\Lambda_c=0.4$ ms, $l_r=4$ ms, $\lambda=0.1$ s⁻¹, $a_{rc}=0.5$, $a_{cr}=0.8$ ve $N_c(0)=4$, $N_r(0)=1$, $C(0)=2$ ilk değerleri ile farklı β (beta=0.01, beta=0.03, beta=0.05, beta=0.07, beta=0.09) değerleri için N_r (panel a), N_c (panel b) ve C 'nin (panel c) zamana bağlı değişimi

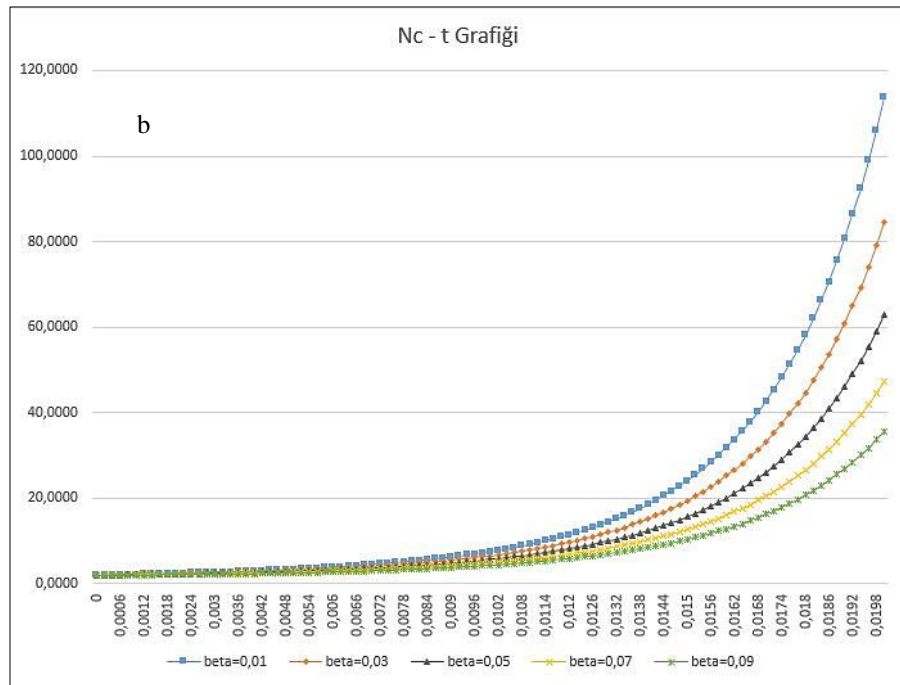
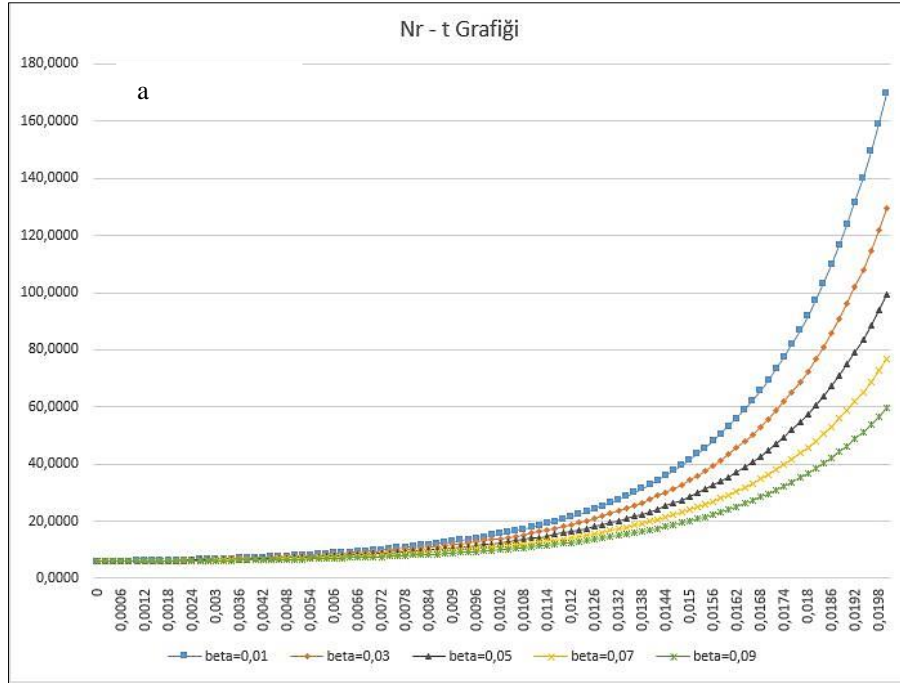


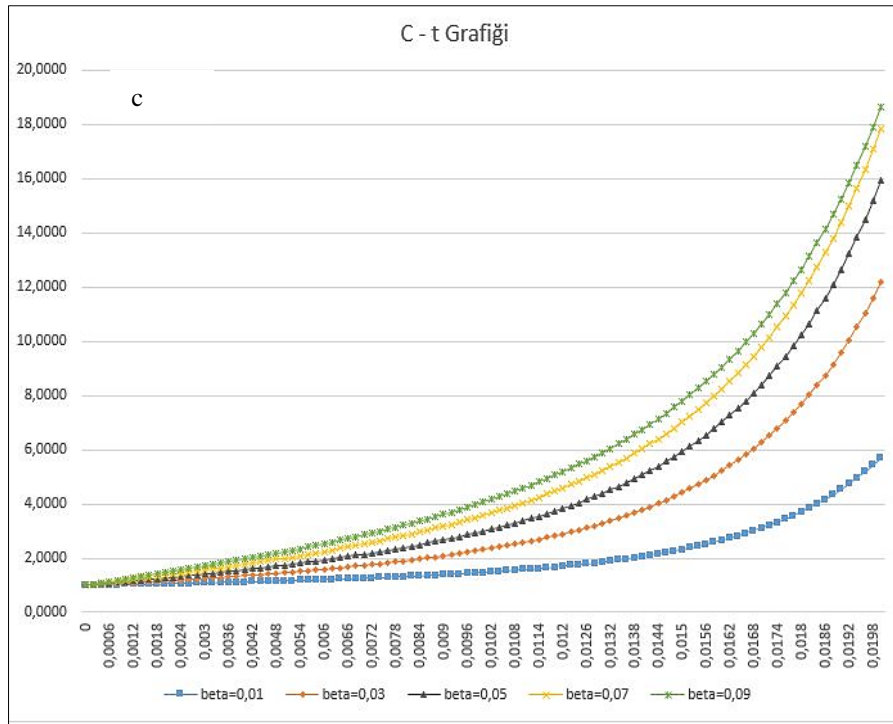


Şekil 3. $\rho=0.1+20t$, $\Lambda_c=0.4$ ms, $l_r=4$ ms, $\lambda=0.1$ s⁻¹, $a_{rc}=0.5$, $a_{cr}=0.8$ ve $N_c(0)=4$, $N_r(0)=1$, $C(0)=2$ ilk değerleri ile farklı β (beta=0.1, beta=0.3, beta=0.5, beta=0.7, beta=0.9) değerleri için N_r (panel a), N_c (panel b) ve C 'nin zamana bağlı değişimi

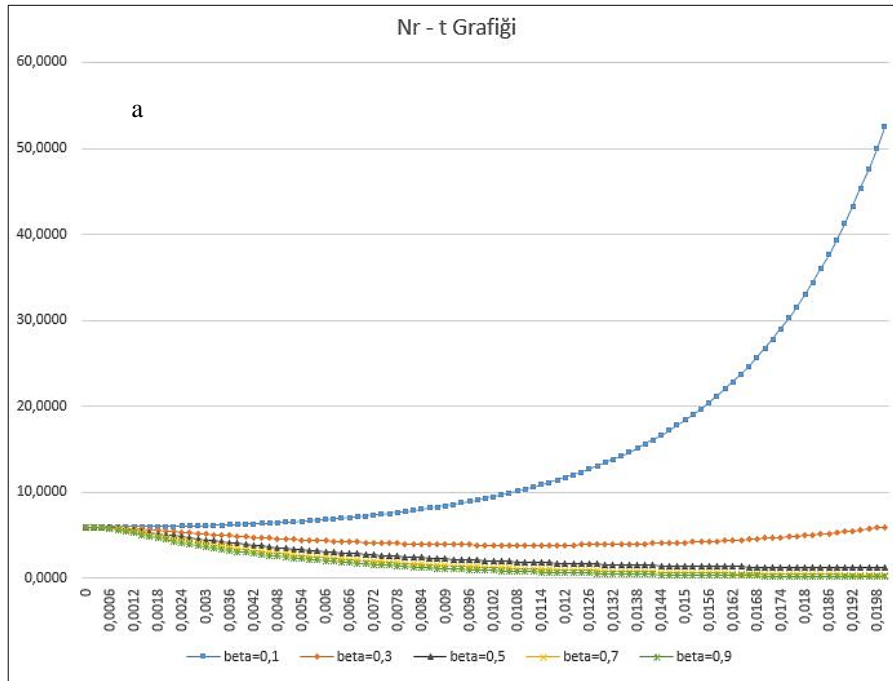
Elde ettiğimiz sonuçların seçtiğimiz ilk değerlere bağlı olup olmadığını tespit etmek için hesaplamalarımızı farklı ilk değerler seçerek tekrarladık. Elde ettiğimiz sonuçlar Şekil 4 ve 5'te gösterilmiştir. Burada da görüldüğü üzere N_r , N_c ve C 'nin zamana bağlı gelişimi Şekil 2 ve 3'tekine çok benzerdir. Tek fark, Şekil 4'te görüldüğü gibi C 'nin $\beta < 0.1$ bölgesinde artan değerleri için Şekil 2'ye göre artışının daha monotonik olmasıdır. Bunun haricinde Şekil 2 ve 3 için ulaştığımız sonuçların hepsi Şekil 4 ve 5 için de geçerlidir. Bu da, yaptığımız

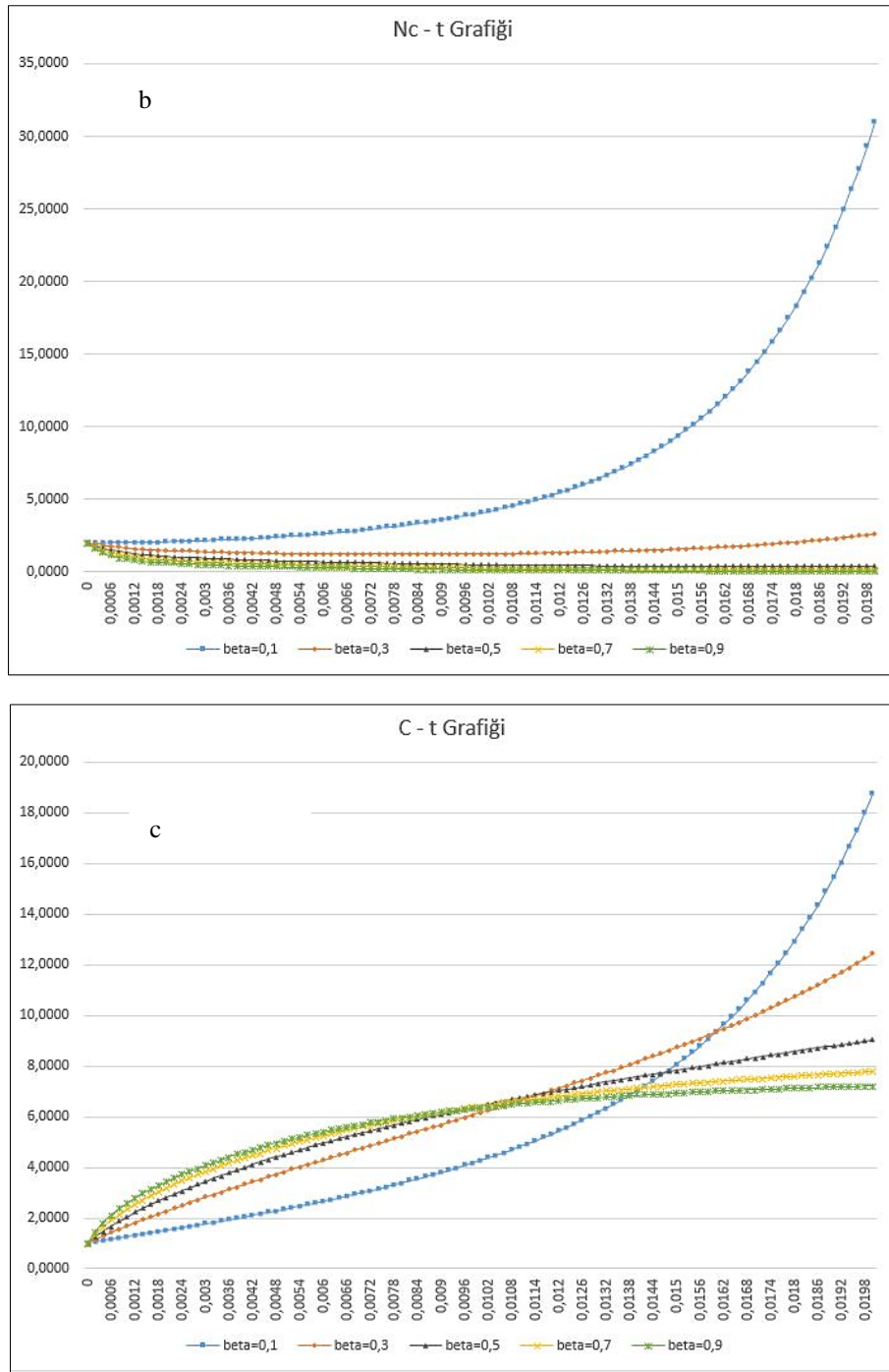
hesaplamalar sonucu elde ettiğimiz N_r , N_c ve C 'nin zamana bağlı gelişimindeki trendlerin seçilen ilk değerlerden bağımsız olduğunu kanıtlamaktadır.





Şekil 4. $\rho=0.1+20t$, $\Lambda_c=0.8\text{ms}$, $l_r=3\text{ms}$, $\lambda=0.1\text{ s}^{-1}$, $a_{rc}=0.5$, $a_{cr}=0.8$ ve $N_c(0)=2$, $N_r(0)=6$, $C(0)=1$ ilk değerleri ile farklı β ($\beta=0.01$, $\beta=0.03$, $\beta=0.05$, $\beta=0.07$, $\beta=0.09$) değerleri için N_r (panel a), N_c (panel b) ve C 'nin zamana bağlı değişimi





Şekil 5. $\rho=0.1+20t$, $\Lambda_c=0.8ms$, $l_r=3ms$, $\lambda=0.1 s^{-1}$, $a_{rc}=0.5$, $a_{cr}=0.8$ ve $N_r(0)=2$, $N_c(0)=6$, $C(0)=1$ ilk değerleri ile farklı β ($\beta=0.1$, $\beta=0.3$, $\beta=0.5$, $\beta=0.7$, $\beta=0.9$) değerleri için N_r (panel a), N_c (panel b) ve C 'nin (panel c) zamana bağlı değişimi

IV. SONUÇLAR

Bu makalede süperkritik bir nükleer reaktörde çekirdek, reflektör ve geciken nötron sayılarının zamana bağlı gelişimini süperkritik bir nükleer reaktörde iki nokta kinetik modeli iteratif olarak numerik çözümlerle hesapladık. Elde ettiğimiz sonuçlar reaktivite zamana bağlı olarak lineer artarken, geciken nötron oranını artırmanın çekirdek ve reflektördeki nötron sayısının üstel artışını durdurduğunu ve hatta sıfıra indirebildiğini göstermektedir. Geciken nötron sayısı ise yine artan geciken nötron oranıyla üstel artıştan asimptotik yakınsamaya

gitmektedir. Bu şekilde, bu makale ile reaktivite artsa bile geciken nötron oranını artırarak zincirleme reaksiyon oluşumunun önüne geçilebileceğini göstermiş olduk. Gelecekteki çalışmalarda bu probleme zamana bağlı bir nötron kaynağı ekleyerek sonuca etkisini hesaplamayı planlıyoruz.

KAYNAKLAR

- [1] Mitchell, C. (2016). Momentum is increasing towards a flexible electricity system based on renewables. *Nature Energy*, 1(15030), 1-6.
- [2] Meckling, J., Sterner, T. & Wagner, G. (2017). Policy sequencing towards decarbonization. *Nature Energy*, 2(12), 918-922.
- [3] Bunn, M. & Heinonen, O. (2011). Preventing the next Fukushima, *Science*, 333(6049), 1580-1581.
- [4] Dai, J, Li, S., Bi, J. & Ma, Z. (2019). The health risk-benefit feasibility of nuclear power development, *Journal of Cleaner Production*, 224, 198-206.
- [5] Qi-Zhen, Y. E. (2016). Safety and effective developing nuclear power to realize green and low-carbon development. *Advances in Climate Change Research*, 7, 10-16.
- [6] Van Dam, H. (1996). In hour equation and kinetic distortion in a two-point reactor kinetic model. *Annals of Nuclear Energy*, 23(14), 1127-1142.
- [7] Spriggs, G. D., Busch, R. D., & Williams, J. G. (1997). Two-region kinetic model for reflected reactors. *Annals of Nuclear Energy*, 24(3), 205-250.
- [8] Aboanber, A. E., & Nahla, A. A. (2018). Mathematical treatment for two-point reactor kinetics model of reflected systems. *Progress in Nuclear Energy*, 105, 287-293.
- [9] Aboanber, A. E.. (2009). Exact solution for the non-linear two-point kinetic model of reflected reactors. *Progress in Nuclear Energy*, 51(6-7), 719-726.
- [10] Holschuh, T. V., Marcum, W. R., & Palmer, T. S. (2017). One-group analytical solution to two-region reactor kinetic model. *Annals of Nuclear Energy*, 99, 199-205.
- [11] Lewis, E. E., & Miller, Jr. W. F. (1984). Computational methods of neutron transport.

Araştırma Makalesi - Research Article

Development of a Fuzzy Logic Based Control Algorithm for Maximum Power Point Tracking in a Photovoltaic System

Fotovoltaik Bir Sistemde, Maksimum Güç Noktası Takibi için Bulanık Mantık Tabanlı Bir Denetleme Algoritmasının Geliştirilmesi

Cem Morkoç^{1*}, Uğur Yüzgeç²

Geliş / Received: 21/05/2021

Revize / Revised: 27/09/2021

Kabul / Accepted: 27/10/2021

ABSTRACT

In this study, a fuzzy logic based maximum power point tracking control algorithm was developed to obtain maximum power continuously from a simulation model of a PV system. Using this simulation model, codes suitable for the TMS320F28335 Digital Signal Processor (DSP) were generated by the embedded code generation method. In this way, the developed algorithm was generated, compiled, sent, and made ready for use in applications with an optimum code structure. The algorithm developed has the task of providing the power demanded by the load unit in a stable and continuous manner; It fulfills this task by providing maximum efficiency from PV panels by Tracking the Maximum Power Point and increasing the power obtained. In addition, the current and voltage of the DC bus as well as the PV panel unit are continuously monitored and used as input data for the algorithm's fuzzy logic controller.

Keywords- *Fuzzy Logic Controller, Maximum Power Point Tracking, Photovoltaic Systems, Embedded Code Generation*

ÖZ

Bu çalışmada, oluşturulan benzetim modeli kullanılarak, bir PV sisteminden maksimum güç elde etmek için bulanık mantık tabanlı bir maksimum güç noktası takibi denetleme algoritması geliştirilmiştir. Bu benzetim modeli kullanılarak, gömülü kod üretim yöntemi ile TMS320F28335 Dijital Sinyal İşlemcisi için uygun kodlar oluşturulmuştur. Böylelikle geliştirilen algoritma kodları derlenmiş, işlemciye gönderilmiş ve optimum kod yapısı ile uygulamalarda kullanıma hazır hale getirilmiştir. Geliştirilen algoritma, yük biriminin talep ettiği gücü kararlı ve sürekli bir şekilde sağlama görevini; Maksimum Güç Noktası Takibi yaparak PV panellerinden azami verim sağlanması ile yerine getirmektedir. Ayrıca, DC bara ve PV panel ünitesinin akım ve gerilim verileri sürekli olarak izlenmekte ve algoritmanın bulanık mantık denetleyicisinin girişleri olarak değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler- *Fotovoltaik Sistemler, Bulanık Mantık Denetleyici, Maksimum Güç Noktası Takibi, Fotovoltaik Sistemler, Gömülü Kod Üretimi*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: cem.morkoc@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1688-5259>)
Enerji Sistemleri Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bilecik, Türkiye

²İletişim: ugur.yuzgec@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5364-6265>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

I. INTRODUCTION

In these days at the beginning of the 21st century, energy demand is increasing day by day. However, in order to meet this energy need, it is thought that choosing renewable energy sources (RES) instead of fossil-based fuels, which have very harmful effects on the environment such as greenhouse gas emissions and pollution, will minimize these effects. The use of RES is no longer a matter of preference for societies that think of the future and becomes a necessity. According to OECD data, the contribution rate of RESs to the total primary energy supply (TPES) is increasing both in our country and all over the world [1].

Solar energy is one of the most important and sustainable RES. Photovoltaic (PV) panels are widely used in recent years to take advantage of the infinite energy of the Sun. This energy, which reaches the Earth from the Sun by traveling a long way, varies depending on atmospheric events [2]. There are many applications in the literature where the energy obtained from PV panels is used directly [3-6]. However, this way of use reduces efficiency considerably. In addition, in applications where PV panels are not used efficiently, it may be necessary to use more panels to generate the demanded energy. This means both an increase in costs and the carbon footprint against the intended use of RES.

For such reasons, it is very important to continuously monitor the energy obtained from PV panels and to try to obtain maximum efficiency. In line with this purpose, applications that perform maximum power point tracking (MPPT) increase efficiency by providing maximum power from PV panels continuously [7,8]. When these applications are examined, it is seen that PI or PID controllers are used for reasons, such as being easier to understand and applicable [9-11]. However, when the relevant literature is examined, it is seen that the parameters of these controllers, which have a simple structure, are determined by trial and error. This method used in parameter determination also prolongs and complicates the system design process. In addition, the system parameters need to be rearranged in case of any change that may occur in the system to be controlled (changing the system scale, adding a different energy element, etc.). On the other hand, when it comes to complex structured nonlinear systems, these controllers are insufficient.

In PV panel applications, system parameters are constantly changing due to its nature. Using adaptive controllers like Fuzzy Logic Controller that can quickly respond to variable system parameters may be appropriate to overcome such constraints. Considering all these cases, fuzzy logic controllers are preferred in applications where MPPT is desired, despite the need to develop more complex algorithms and apply more effective coding techniques due to their relatively more complex mathematical calculations [12-17].

II. SYSTEM STRUCTURE

A. PV System

As can be seen in Figure 1, the system consists of the PV panel unit used as energy source, the load unit, the DC-DC boost converter unit that is responsible for increasing and transferring the power to be obtained from the PV panels to the load, and the fuzzy logic-based MPPT algorithm unit that generates the switching signals required for this converter.

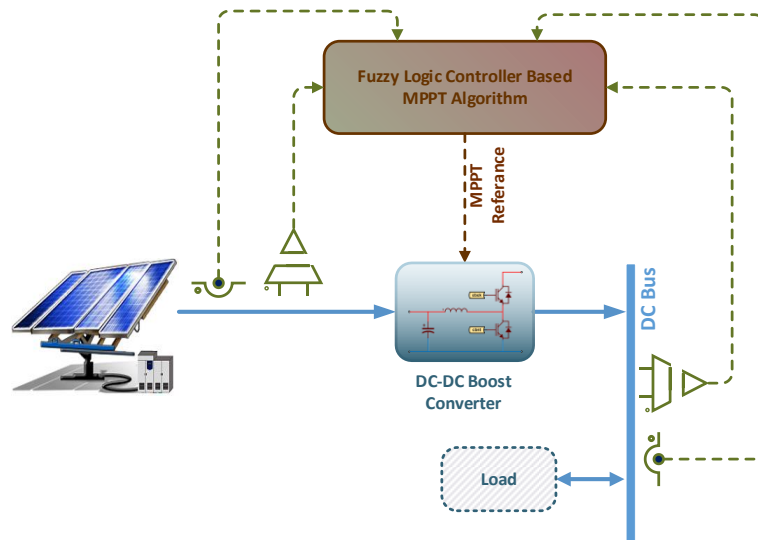


Figure 1. PV system general schematic

B. Simulation Model

The PV panel unit, which is the energy source of the system, has been simulated on the PSIM program by using the catalog values given in Table 1. In the same direction, a simulation model was created in the PSIM program for a typical DC-DC boost converter shown in Figure 2. The developed algorithm is written in the Simplified C block in the PSIM program using the C programming language. The load unit is modeled with a resistor. The system simulation model created is shown in Figure 3. In this simulation model, the PV panel unit, load unit and DSP environment are represented by green, orange and yellow regions, respectively. All elements are considered as ideal in the simulation system.

Table 1. Perlight PLM-100 PV panel catalog data

| | |
|-----------------------------|--------|
| Maximum Power (Pmax) | 100 W |
| Maximum Current (Imax) | 5.85 A |
| Maximum Voltage (Vmax) | 17.1 V |
| Short Circuit Current (Isc) | 1.36 A |

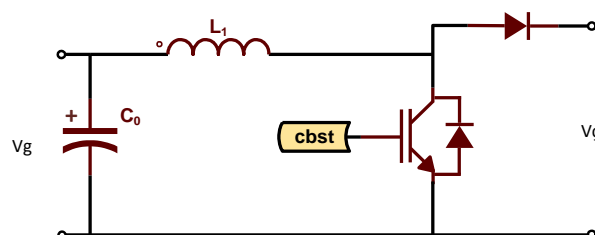


Figure 2. DC-DC boost converter [18]

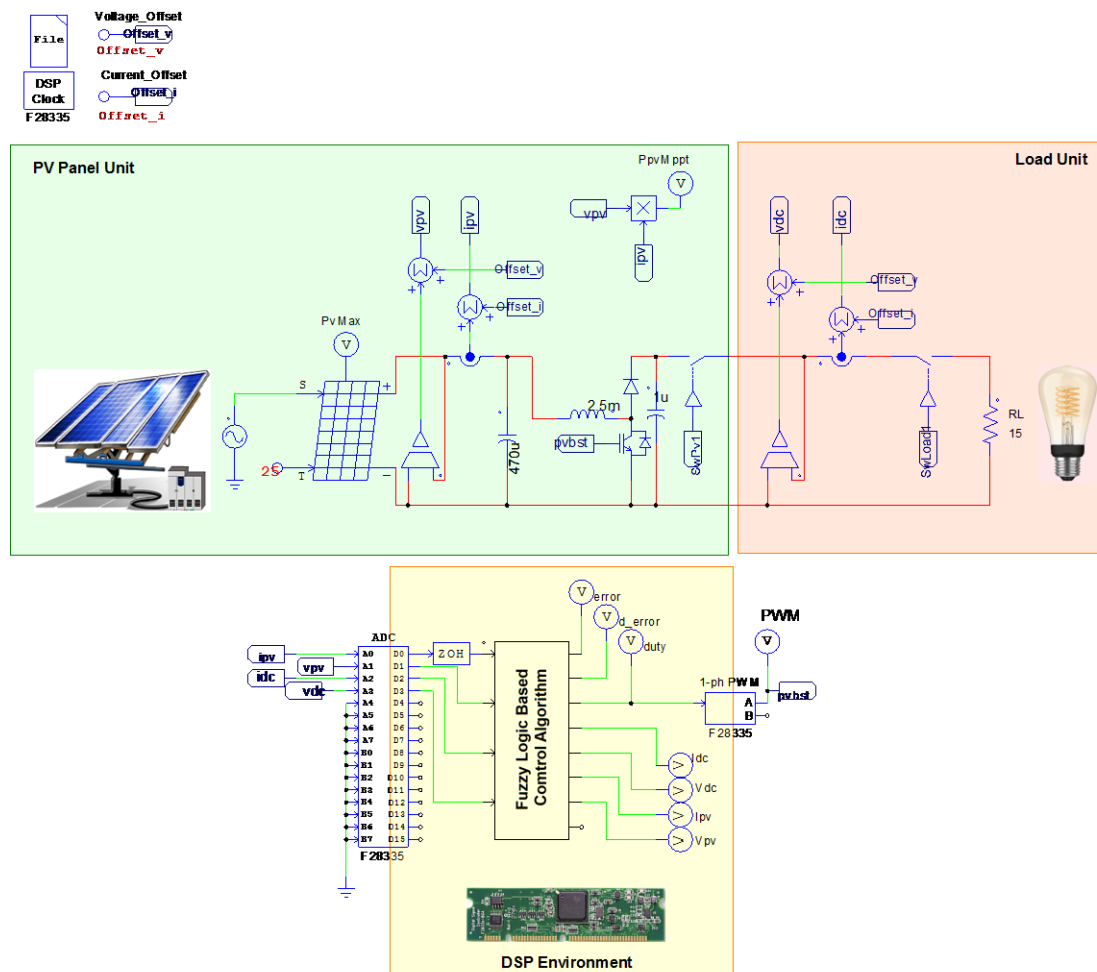


Figure 3. Simulation model of the proposed system

The PV panel model block has two inputs that represent temperature and irradiance values. The temperature input is set to be 25 °C, which is the ideal temperature at which catalog data were obtained. Irradiation input values are entered according to the amount of radiation that differs during the day. Thus, it is possible to monitor the response of the system to varying irradiance values. This block also outputs the maximum power that can be obtained from the PV panel. This enables the results obtained from the developed fuzzy logic-based MPPT algorithm to be compared with the values they should have, thus evaluating the performance of the developed algorithm.

A resistor is used to represent the loads to be connected to the system. In addition, the current and voltage values at the output of the PV panel and on the load, which are very important for the developed algorithm, were determined using the relevant sensors. The DSP environment has also been simulated so that the microcontroller embedded codes can be automatically generated. In order to process the measured analog values by DSP, an analog to digital converter (ADC) block, to generate DC-DC boost converter switching signals according to the determined duty ratio value a pulse width modulation (PWM) block, and to write the developed algorithm in C language a Simplified C block were used.

C. Fuzzy Logic Controller Based MPPT Algorithm

The flow chart of the developed fuzzy logic controller-based MPPT algorithm is shown in Figure 4. Here, first of all, the voltage and current values on the PV panel and the load are measured with sensors and converted into digital data with the ADC block. One or more of the maximum powers, voltage or current values given in the catalog values of the PV panels (voltage reference is preferred in this application) are determined as reference values. PV panel power and power on the load are calculated. The error and the change of error, which are the

input values of the designed two input and one output fuzzy logic controller, are determined. Here, the error is determined as the difference between the PV panel voltage and the reference voltage, which is also the PV panel catalog value, the maximum PV panel voltage at maximum power. The change of error was determined as the difference between the current error value and the previous error value. Subsequently, these entries were fuzzified using the Mamdani method by using membership functions in the fuzzify step [19]. Seven triangular type membership functions determined for each entry were created as given in Figure 5, and these functions were defined in a matrix in C language. Membership function was selected between -1 and 1 for error entry, while a smaller range of -0.1 to 0.1 was selected for change of error. In the rule base step, it is calculated which rule in the rule base corresponds to the fuzzy values obtained in the previous step. The rule base used is shown in Figure 6. Thus, active rules and the activity levels of these rules were determined.

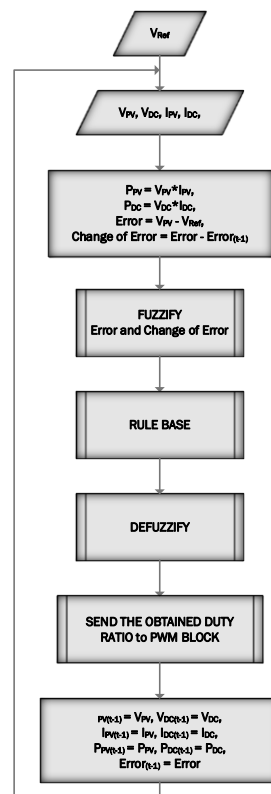


Figure 4. Flowchart of the proposed fuzzy logic controller based MPPT algorithm

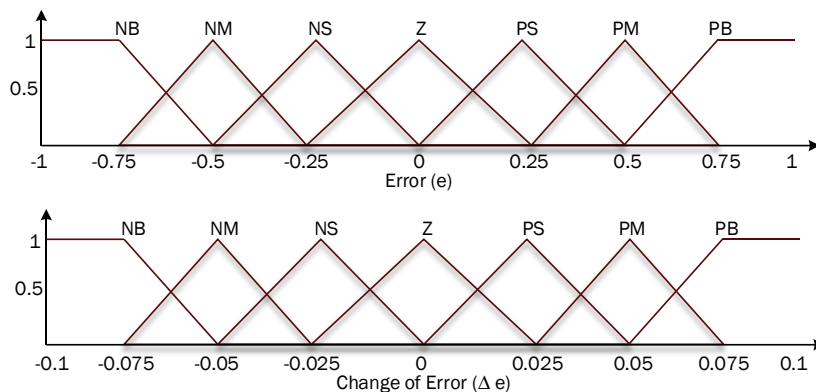


Figure 5. Triangular membership functions determined for error and change of error

| dE \ E | NB | NM | NS | Z | PS | PM | PB |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NB | 0 PB | 1 PB | 2 PM | 3 PM | 4 PS | 5 PS | 6 Z |
| NM | 7 PB | 8 PM | 9 PM | 10 PS | 11 PS | 12 Z | 13 NS |
| NS | 14 PM | 15 PM | 16 PS | 17 PS | 18 Z | 19 NS | 20 NS |
| Z | 21 PM | 22 PS | 23 PS | 24 Z | 25 NS | 26 NS | 27 NM |
| PS | 28 PS | 29 PS | 30 Z | 31 NS | 32 NS | 33 NM | 34 NM |
| PM | 35 PS | 36 Z | 37 NS | 38 NS | 39 NM | 40 NM | 41 NB |
| PB | 42 Z | 43 NS | 44 NS | 45 NM | 46 NM | 47 NB | 48 NB |

Figure 6. Rule base table

In the defuzzification step, the defuzzification process was carried out by means of Equation 1 by using the center of gravity method. As can be seen in Figure 7, seven triangular membership functions for output have been selected so that their value range is 0.1 to 0.7. Since the duty ratio to be obtained at the output of this step takes a value below 0.1 or above 0.7, it will affect the switching process negatively, so a range has been determined so that these values will not be exceeded. The defuzzified value obtained is sent to the PWM block of the microcontroller to generate the switching signals of the DC - DC boost converter. The error and the change of error values, as well as the current, voltage and power values of the PV panel and the load, saved as previous values for the next cycle. Then the algorithm returns to the beginning. Thus, the algorithm recalculates the duty ratio according to the new voltage, current, and power values.

$$\text{Defuzzified Output} = \frac{\sum \mu_o(i).i}{\sum \mu_o(i)} \quad (1)$$

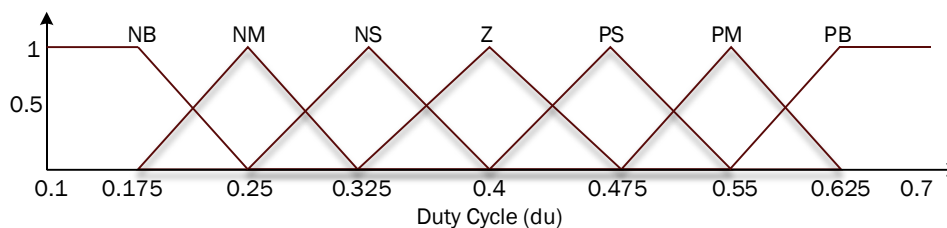


Figure 7. Triangular membership functions determined for output duty cycle

III. SIMULATION RESULTS

The amount of irradiation and consequently the maximum power that can be obtained from PV panels varies during the day. While catalog data is determined by the manufacturer, the amount of irradiation is kept constant (best condition) as 1000 W/m². However, in the real world, the change in the irradiance is a parabola-like curve whose values are zero at the time of sun rise and sun set, and maximum at the solar noon when the angle between the panel axis and the sunlight rays is zero. In line with this information, in the simulation study, the change of irradiation was determined to represent the change during the day by increasing from 0 W/m² to 1000 W/m² and decreasing to 0 W/m² again and this cycle was repeated twice within a 200ms simulation period. While the maximum power that can be obtained from PV panels according to these irradiance values is shown with the red curve in Figure 8, the power obtained from the PV panels by making MPPT with the developed algorithm is shown with the blue curve and the change in the irradiation is shown in green curve.

Accordingly, it has been observed that the power obtained from PV panels captures the maximum power that can be obtained from PV panels at the end of approximately 3ms and follows it continuously during the simulation period of 200ms. In other words, it was concluded that the developed algorithm ensures that the maximum power is obtained from the PV panels continuously.

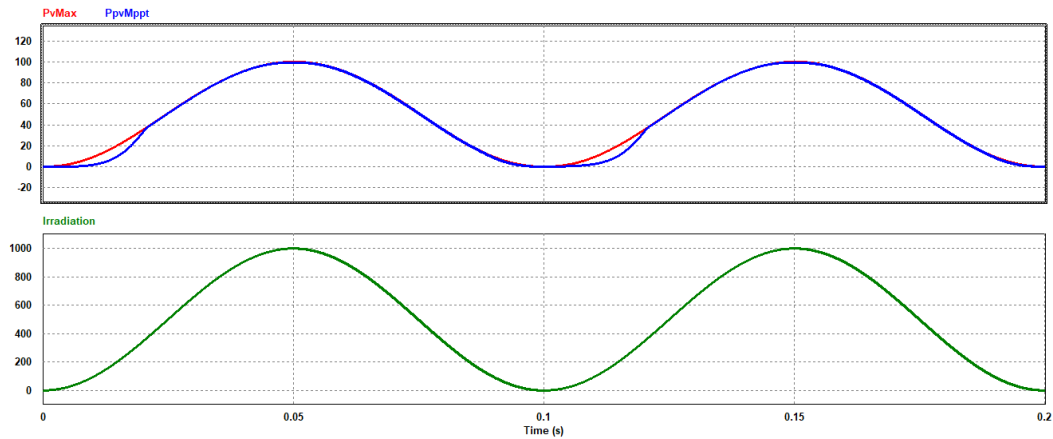


Figure 8. Maximum power curves that can be obtained from PV panels in response to varying (parabola-like) amount of irradiation

In addition, although the change in irradiance will not be so sharp during the day, in order to better demonstrate the performance of the proposed algorithm, step by step increased and decreased irradiation change values were also applied, as preferred in many studies in the literature. In this direction, the irradiance increased step by step from 0 W/m² to 400 W/m² and to 1000 W/m² and then decreased to 600 W/m² and 0 W/m² within a 250ms simulation period. While the maximum power that can be obtained from PV panels according to these irradiance values is shown with the red curve in Figure 9, the power obtained from the PV panels by making MPPT with the developed algorithm is shown with the blue curve and the change in the irradiation is shown in green curve. Thus, the response of the system to different amounts of irradiation during the day, represented in a very aggressive manner, could be monitored.

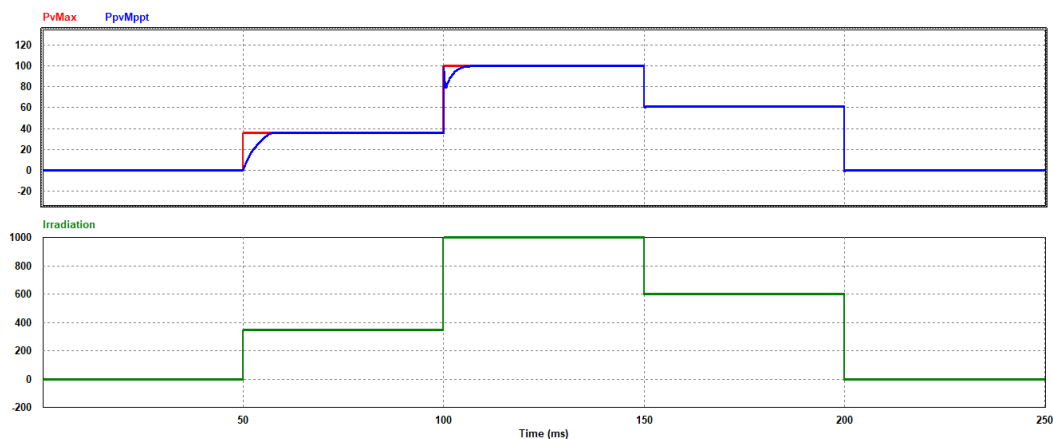


Figure 9. Maximum power curves that can be obtained from PV panels in response to varying (step up - down) amount of irradiation

Accordingly, it has been observed that the power obtained from PV panels captures the maximum power that can be obtained from PV panels at the end of approximately 3ms and follows it continuously during the simulation period of 200ms. In other words, it was concluded that the developed algorithm ensures that the maximum power is obtained from the PV panels continuously.

Figure 10 and 11 shows the current (red) and voltage (blue) curves of the PV panels during simulation for parabola-like and step up – down varying irradiation respectively. Accordingly, it is seen that the PV panel

voltage approaches the specified reference voltage and catches it after 3ms, whereas the PV panel current changes in order to obtain maximum power.

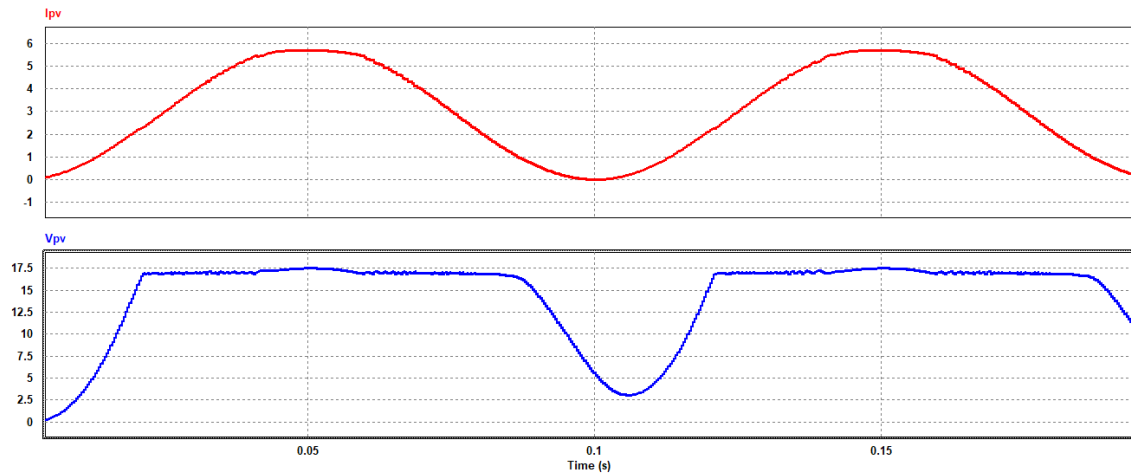


Figure 10. Current (red) and voltage (blue) curves of the PV panels (parabola-like varying irradiation)

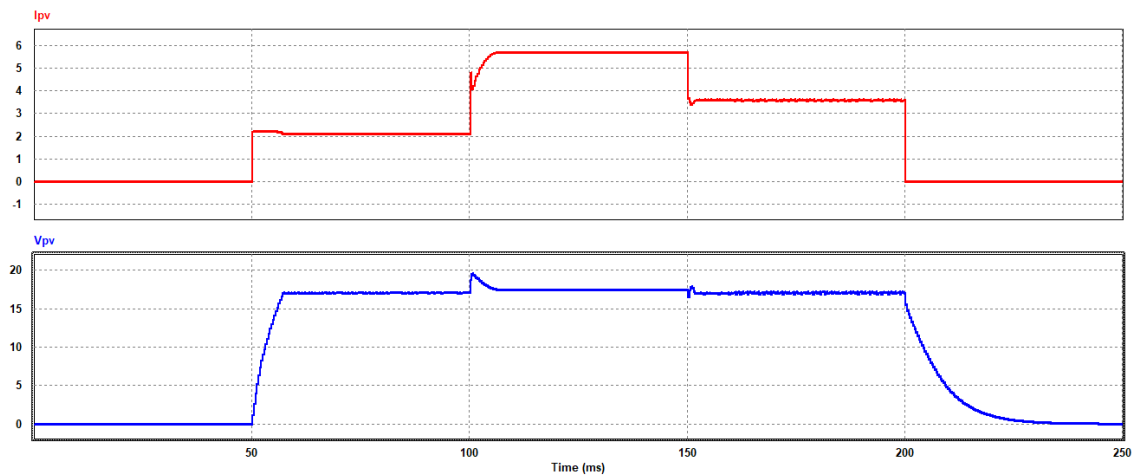


Figure 11. Current (red) and voltage (blue) curves of the PV panels (step up - down varying irradiation)

In Figure 12 and 13, the duty ratio curve obtained as a result of the developed algorithm is shown in red, whereas the active rules of the fuzzy logic controller are shown with blue curve for parabola-like and step up – down varying irradiation respectively. Accordingly, it is seen that the required duty ratio values are obtained within the specified limits (0.1 - 0.7) in the developed algorithm, and the active rule in the rule base changes as it should. It is also seen that the active rule and duty ratio change more aggressively, especially for irradiation values between 600 W/m² and 900 W/m².

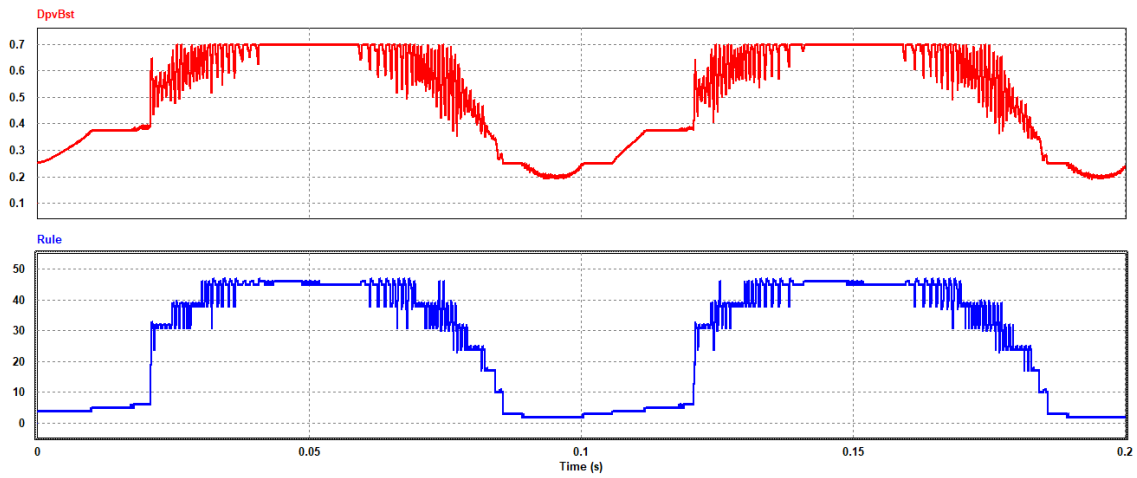


Figure 12. Duty ratio (red) and active rule (blue) curves (parabola-like varying irradiation)

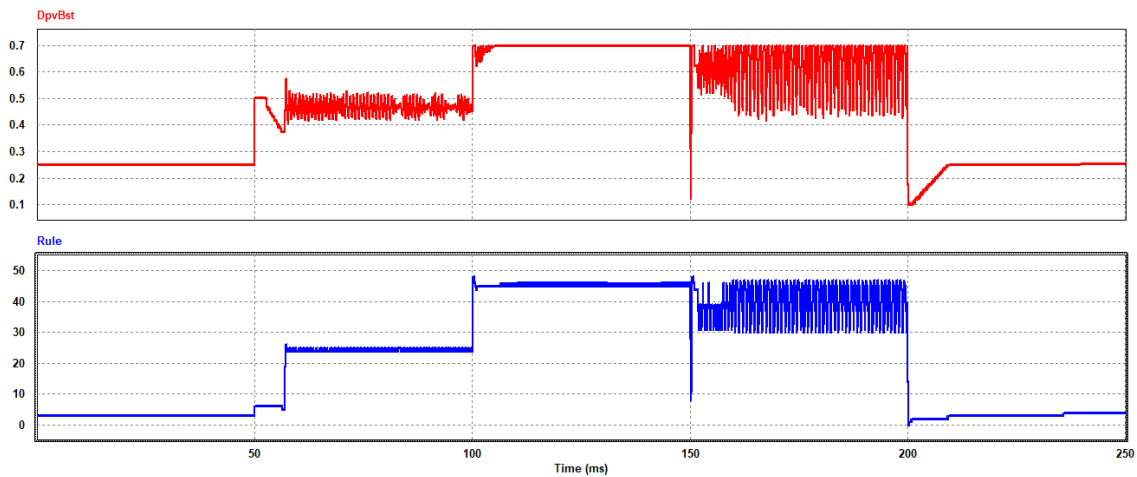


Figure 13. Duty ratio (red) and active rule (blue) curves (step up - down varying irradiation)

In Figure 14, comparison of simulation system results without MPPT (1), with MPPT (2) and irradiance curves are shown.

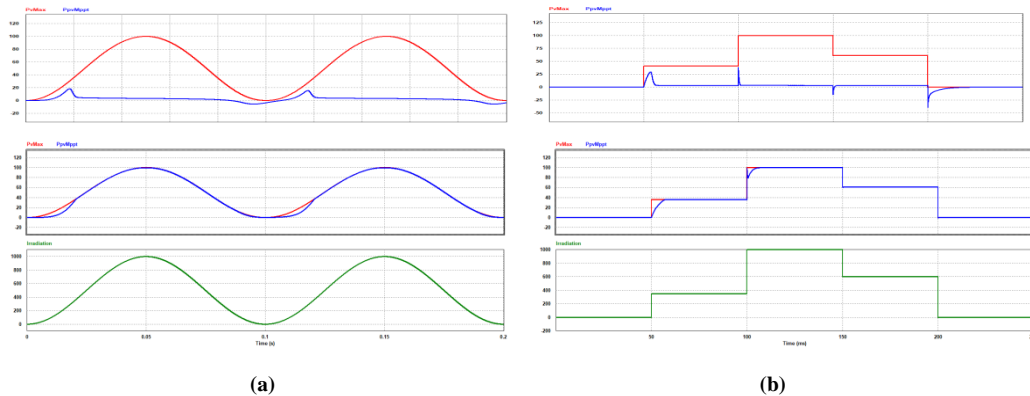


Figure 14. Power response without and with MPPT algorithm and irradiance curves (a) parabola-like varying irradiation (b) step up - down varying irradiation

IV. CONCLUSIONS

The performance of the proposed fuzzy logic controller-based MPPT algorithm is determined by calculating its MPPT efficiency using equation 2. This calculation is obtained by the ratio of the power obtained from the PV panels to the maximum power that can be obtained from the PV panels (instant values obtained from the PSIM photovoltaic panel model block), which are given (the first 10 out of 16834 instances) in Table 2 and 3. Accordingly, the MPPT efficiency of the proposed algorithm was calculated as 95.4% when the first moment values are taken into consideration with the effect of other elements in the simulation model (Table 2), and 96.8% when the first moment values are ignored (Table 3). Power losses such as switching mosfets of the DC-DC converter are ignored in the simulation environment.

$$MPPT \text{ Efficiency of Proposed Algorithm} = \frac{\sum \text{power obtained from the PV instances}}{\sum \text{maximum power that can be obtained from the PV instances}} \quad (2)$$

Table 2. The power obtained from the PV panels and the maximum power that can be obtained from the PV panels (instant values obtained from the PSIM photovoltaic panel model)

With the first moment values are taken into consideration, 16834 instances for each one

| The power obtained from the PV panels | The maximum power that can be obtained from the PV panels (instant values obtained from the PSIM photovoltaic panel model) |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| 0 | 63.909063140872121 |
| ... | ... |
| ... | ... |

Table 3. The power obtained from the PV panels and the maximum power that can be obtained from the PV panels (instant values obtained from the PSIM photovoltaic panel model)

Without the first moment values are taken into consideration, 15534 instances for each one (first 1300 instances are not used)

| The power obtained from the PV panels | The maximum power that can be obtained from the PV panels (instant values obtained from the PSIM photovoltaic panel model) |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 64.622346722114855 | 69.123681323069476 |
| 64.622346722114855 | 69.123681323069476 |
| 65.498284042390893 | 69.123681323069476 |
| 65.498284042390893 | 69.123681323069476 |
| 65.498284042390893 | 69.123681323069476 |
| 65.498284042390893 | 69.123681323069476 |
| 65.498284042390893 | 69.19166801434605 |
| 65.498284042390893 | 69.19166801434605 |
| 65.498284042390893 | 69.19166801434605 |
| 65.498284042390893 | 69.19166801434605 |
| 65.498284042390893 | 69.19166801434605 |
| ... | ... |
| ... | ... |

As a result, the usability of a fuzzy logic-based control algorithm instead of classical control algorithms, which are inadequate due to changes in the amount of radiation and nonlinear system parameters in PV panel applications, has been confirmed.

REFERENCES

- [1] OECD. (2021), Renewable energy (indicator). doi: 10.1787/aac7c3f1-en (Accessed on 15 March 2021)
- [2] Karafil, A., Ozbay, H., & Kesler, M. (2016). Temperature and solar radiation effects on photovoltaic panel power. *Journal of New Results in Science*, 5, 48-58.
- [3] Ryu, S. H., Kim, D. H., Kim, M. J., Kim, J. S., & Lee, B. K. (2014). Adjustable Frequency–Duty–Cycle Hybrid Control Strategy for Full-Bridge Series Resonant Converters in Electric Vehicle Chargers. *Industrial Electronics*, 61(10), 5354-5362.

- [4] Chuang, Y. C., Ke, Y. L., Chuang, H. S., & Chen, H. K. (2009). Implementation and analysis of an improved seriesloaded resonant DC-DC converter operating above resonance for battery chargers. *Industry Applications*, IEEE Transactions on, 45, (3), 1052-1059.
- [5] Chui, H. J., Lo, Y. K., Lee, T. P., Chen, Q. S., Yu, W. L., Lee, J. X., & Mou, S. C. (2011). A battery charger with maximum power point tracking function for lowpower photovoltaic system applications. *International Journal of Circuit Theory and Applications*, 39(3), 241-256.
- [6] Hseih, H. I., Shih, S. F., Hseih, J. H., & Hsieh, G. C. (2012). A study of high-frequency photovoltaic pulse charger for lead-acid battery guided by PI-INC MPPT. *Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, International Conference on. IEEE, 1-6.
- [7] Ozbay H. (2020). Rezonans Dönüştürücülü Fotovoltaik Batarya Şarj Sistemi. *Journal of Engineering Sciences and Researches*, 2(1), 11-20.
- [8] Esram, T., & Chapman, P. L. (2007). Comparison of photovoltaic array maximum power point tracking techniques. *IEEE Transactions on Energy Conversion EC*, 22(2), 439.
- [9] Zou, X., Tang, A., Liu R., & Wang, Y. (2021). Research on MPPT Algorithm Based on Variable Step Size Conductance Increment + PI Method. *IEEE 5th Advanced Information Technology. Electronic and Automation Control Conference (IAEAC)*. 829-833.
- [10] Kabalci, E., Gokkus, G. & Gorgun, A. (2015). Design and implementation of a PI-MPPT based Buck-Boost converter. *7th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI)*. 23-28.
- [11] Khaled, A., Aboubakeur, H., Mohamed B., & Nabil, A. (2018). A Fast MPPT Control Technique Using PID Controller in a Photovoltaic System. *2018 International Conference on Applied Smart Systems (ICASS)*, Medea, Algeria. 1-5.
- [12] Bhattacharyya, S., Kumar, P. D. S., Samanta, S., & Mishra, S. (2021). Steady Output and Fast Tracking MPPT (SOFT-MPPT) for P&O and InC Algorithms, in *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 12(1). 293-302.
- [13] Sher, H. A., Murtaza, A. F., Noman, A., Addoweesh, K. E., Al-Haddad, K., & Chiaberge, M. (2015). A New Sensorless Hybrid MPPT Algorithm Based on Fractional Short-Circuit Current Measurement and P&O MPPT. in *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 6(4), 1426-1434.
- [14] Ali A., et al., (2020). Investigation of MPPT Techniques Under Uniform and Non-Uniform Solar Irradiation Condition—A Retrospection. in *IEEE Access*, 8. 127368-127392.
- [15] Al Nabulsi, A., & Dhaouadi, R. (2012). Efficiency Optimization of a DSP-Based Standalone PV System Using Fuzzy Logic and Dual-MPPT Control. in *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 8(3), 573-584.
- [16] Abbes, H., Loukil, K., Abid, H., Abid, M., & Toumi, A. (2015). Implementation of a Maximum Power Point Tracking fuzzy controller on FPGA circuit for a photovoltaic system. *15th International Conference on Intelligent Systems Design and Applications (ISDA)*. 386-391.
- [17] Rezk, H., Aly, M., Al-Dhaifallah, M., & Shoyama, M. (2019). Design and Hardware Implementation of New Adaptive Fuzzy Logic-Based MPPT Control Method for Photovoltaic Applications. in *IEEE Access*, 7, 106427-106438.
- [18] Rashid, M. (1993). Power Electronics Circuits, Devices And Applications. *Prentice Hall (Second Edition)*,.
- [19] Ying, H. (2000). Mamdani Fuzzy PID Controllers. in *Fuzzy Control and Modeling: Analytical Foundations and Applications*, IEEE. 41-8.

Araştırma Makalesi - Research Article

***In Vitro* Regeneration Potential of Thin Cell Layer Explants of Lentisk (*Pistacia lentiscus* var. Chia) Plant**

Sakız (*Pistacia lentiscus* var. Chia) Bitkisine ait İnce Hücre Tabaka Eksplantlarının *In Vitro* Rejenerasyon Potansiyeli

Nurberat Çetin^{1*}, Begüm Güler², Aynur Gürel³

Geliş / Received: 04/06/2021

Revize / Revised: 04/11/2021

Kabul / Accepted: 11/11/2021

ABSTRACT

The problems encountered in the production of the lentisk trees, which are one of the important endemic plants of our country have led to the use of biotechnological methods. In this research for this purpose, the TCL (Thin Cell Layer) technique was considered to investigate of *in vitro* regeneration potential of explants used for production of lentisk. Firstly, the leaf, node and stem parts of the plant were cut by TCL technique and these explants had been cultured in semi-solid MS media supplemented with 2,4-D and KIN at different concentrations (0.1, 0.2, 0.5 and 1.0 mg/L). The highest callus formation percentage was 100% in transverse stem layers and longitudinal node in MS media including 1 mg/L 2,4-D and 1 mg/L KIN. The lowest callus regeneration ratios were found as 26.67% for three explant types (transverse leaf, transverse stem, longitudinal node). Due to the high rate of darkening in regenerated calli, these were transferred primarily to semi-solid media containing different antioxidants (ascorbic acid, citric acid, PVP, active charcoal) and after that cultured in liquid media containing different plant growth regulators (IAA, KIN and BAP) to induced somatic embryogenesis. Later, the calli were encapsulated to prevent darkening and the nurse technique was applied with *Aloe vera* L. and *Gossypium hirsutum* L. calli as a different application. As a result of all these trials, somatic embryogenesis didn't occur, but darkening ratio was reduced to 6.67%.

Keywords- *Lentisk, TCL, Regeneration, Calli, Darkening*

ÖZ

Ülkemizin önemli endemik bitkilerinden biri olan sakız ağacının üretiminde yaşanan sorunlar, biyoteknolojik yöntemlerin kullanılmasına yol açmıştır. Bu çalışmada, sakız ağacı üretimine yönelik olarak kullanılan eksplantların *in vitro* rejenerasyon potansiyellerinin incelenmesi amacıyla, TCL (İnce Hücre Tabaka) tekniği ele alınmıştır. İlk olarak, bitkinin yaprak, nod ve gövde kısımları TCL tekniği ile kesilmiş ve bu eksplantlar, farklı konsantrasyonlarda (0.1, 0.2, 0.5 ve 1.0 mg/L) 2,4-D ve KIN ile desteklenmiş yarı katı MS ortamında kültüre alınmışlardır. En yüksek kallus oluşum yüzdesi, enine gövde ve boyuna nod eksplantlarında %100 olarak 1 mg/L 2,4-D ve 1 mg/L KIN içeren MS ortamında elde edilmiştir. En düşük kallus rejenerasyon oranları ise, üç eksplant tipinde (enine yaprak, enine gövde, boyuna nod) %26,67 olarak bulunmuştur. Rejenere olan kalluslardaki yüksek kararma oranı nedeniyle, bu kalluslar öncelikle farklı antioksidanlar (askorbik asit, sitrik asit, PVP, aktif karbon)

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: nurberatcetin@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-0887-7758>)

Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

²İletişim: begumakyol@ege.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9970-2111>)

Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

³İletişim: aynurgurel@ege.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7002-9752>)

Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

içeren yarı katı ortamlara aktarılmışlardır ve ardından somatik embriyogenezi başlatmak için farklı bitki büyüme düzenleyicileri (IAA, KIN ve BAP) içeren sıvı ortamlarda kültüre alınmışlardır. Daha sonrasında kararmayı önlemek için kalluslar enkapsüle edilmişlerdir ve ayrıca farklı bir uygulama olarak *Aloe vera* L. yaprakları ve *Gossypium hirsutum* L. kallusları ile nörs tekniği uygulanmıştır. Tüm bu deneyler sonucunda somatik embriyogenezmeydana gelmemiştir, ancak kararmalar %6,67'ye kadar azalmıştır.

Anahtar Kelimeler- Sakız ağacı, TCL, Rejenerasyon, Kallus, Kararma

I. INTRODUCTION

The lentisk (*Pistacia lentiscus* L.) belongs to the Pistacia genus of the Anacardiaceae family, which are hermaphrodite, polygamodioic or dioecious trees, shrubs, woody vines and perennial plants that secrete resin from the canals in the tree trunk, branches or leaves, which darken when injured [1]. Browicz [2] were declared that the culture forms in Chios are not selected according to the variety but the variety that has been selected according to the yield for many years. Some researchers only mention the "Chia" variety in Chios as a resin-producing plant [3]. Even though wild forms of lentisk are abundant in natural conditions, and there is a more limited spread of *P. lentiscus* L. var. Chia, is a species used in the production of mastic and is suitable for tree form [4]. This tree, also known as the "immortal tree", gets old after 70 years and its mastic yield decreases. Lentisk grown with modern agricultural techniques takes less time to mature and come to mastic yield earlier [5]. Although the original species has a widespread, the culture of the lentisk has been carried out only in the south of Chios Island in Greece and around the Çeşme district of Izmir, which is opposite this island [6-9]. World-famous gum mastic (Natural gum resin) and Chios (Chios) names did not come about by chance. Chios is a word of Phoenician origin. It means 'mastic' (natural gum resin). It is known that the word mastic-masticha comes from the Greek verb "masticate (chew)", "maso" or "mastix". Chewing gum has contributed to the commercial importance of the island [6].

Production of lentisk by traditional methods carried out by germination of seeds, rooting of cuttings, grafting or layering. Since the tree is dichotomous, the probability of being male or female in seedlings that grow from seed is half shares. There is also a genetic opening. For this reason, it is a disadvantage that it loses the elite features of the variety. Since male varieties are required to obtain chewing gum, this possibility may result negatively [10]. Since the seed coat prevents germination due to the structure that prevents the embryo's development, it must be carefully removed or subjected to scarification. For this purpose, soaking in hot/cold water, physical (seed coat breaking, cracking, sanding, etc.) applications, application of various chemicals (sulfuric acid, hydrochloric acid etc.) or keeping in different concentrations and different periods in gibberellic acid which is one of the plant growth regulators are some of the pre-germination process [11]. Because of plants from in vivo propagation process, formed as a shrub, this shrub form should also be transformed into tree form. The products obtained from the very few lentisk gardens established by traditional methods for tree propagation are insufficient to meet the demands. For this reason, it is beneficial to support existing reproduction techniques with biotechnological methods [6].

Plant tissue culture; can be defined as the cultivation of plant cells, tissues and organs using artificial nutrients in a controlled and aseptic environment [12,13]. Among plant tissue culture techniques, micropropagation is the most popular, academic and commercial technique [14]. Micropropagation is a technique that is taken from a plant and used to rapidly reproduce a large number of genetically similar plants from plant parts (seeds, stems, embryos, etc.) that can form entire plants in artificial nutrients and under aseptic conditions [15]. Plant regeneration is the final and desired result of plant tissue culture based on the principle of totipotency. This regeneration can be achieved by organogenesis and somatic embryogenesis. Differentiation types occurring in all plants provide shoot and root production with tissue culture techniques. Together, these two events are called organogenesis. In some cases these two events occur in a self-regulated way. The name given to this is somatic or adventitious embryogenesis [16,17]. Plants transform from a unicellular zygote into a multicellular organism through coordinated cell divisions, and when this process occurs without modelling, irregular callus tissue is produced [18]. The concept of TCL was born when Tran Thanh Van manipulated the size and position of the explant to control this organogenic potential better using the tobacco plant [19,20]. In the Thin Cell Layer (TCL) system, cells that have nuclei in their cytoplasm are controlled individually or reprogrammed in a cellular logic to differentiate [21]. TCL technique can be applied in two different ways. Although these have different advantages in different plants, the most used type is the transverse thin cell layer (tTCL) and the other is the longitudinal thin cell layer technique (lTCL). The tTCL technique regenerates mini-rhizomes, mass reproduction, germplasm

conservation, and secondary metabolites [22,23]. The ITCL technique has been beneficial in adventitious root formation and xylogenesis and their investigation [24].

TCL technology is a method that improves tissue culture and facilitates clonal propagation. With this method, it is possible to obtain higher yields than traditional *in vitro* methods [25]. TCL culture can induce specific morphogenic pathways such as controlled somatic embryo production [26]. This technique offers an excellent opportunity to evaluate the differentiation and totipotency level in cells, tissues and organs in plants. It also enables the mass production of economically important species and has lucrative advantages [27]. Compared to traditional explants, the use of TCLs for morphogenesis, due to lower levels of endogenous plant growth regulators, more efficient transport of media components to target cells may result in earlier morphogenesis or a higher proportion of morphogenic cells compared to the total number of cells of the explant [28]. This technique is an alternative for plants that show little or no regeneration *in vitro*. In addition, this delicate cell/tissue system can be beneficial if very valuable medicinal, commercial or ornamental plants do not tend to regenerate again. Another last possibility is to use explants that are not strictly used for a particular type of organogenesis or embryogenesis, but are of different origin from the organ or tissue types that only show low efficiency [29].

The working capacity of a TCL technique depends on several factors, including accurate signal detection and transmission. The capacity of genetic systems to respond to these signals depends on the plant's physiological state, explant type, applied stress factors, etc. could be varied. If cells can detect the correct signal, they phenotypically differentiate into normal organs [18]. TCLs; has been used for tissue culture of several dozen plants of commercial importance including orchids, tobacco, field crops (cereals, rapeseed, rice), horticulture (fruits, vegetables, ornamentals), herbs and even forest trees (*Pinus* sp.) and woody fruit plants (*Citrus* spp. and apple). Yet the lack of available applications for such a simple model system for basic crops such as wheat or potatoes or for a wider range of medicinal and pharmaceutically important species, or other woody tree species such as sandalwood (*Santalum album*), which may have become extinct potential of this technique sufficiently unexplored [24].

One of the most critical problems in establishing *in vitro* cultures in *Pistacia* species is rapid darkening and explant necrosis caused by these reasons. In addition, due to the exudation of phenolics to the medium, necrosis of explants and shoot organogenesis are also inhibited [30]. The most important reason of the darkening problem is the oxidation of polyphenols. The phenylalanine ammoniasis (PAL), a key enzyme in the phenylpropanoid pathway, is triggered by injury to plant tissues. PAL inhibitors can control the darkening of tissues [31]. Various compounds can be used for this purpose. The most used of these are citric and ascorbic acid. These compounds can reduce quinones formed by the action of oxidases; therefore, they prevent the formation of dark colour pigments and can act as inhibitors of enzymes by lowering the pH and separating the ion in the oxidase prosthetic group [32]. Ascorbic acid (AA) is known as a beneficial agent against cold and other stresses. Also, AA is characterized as a signal transduction molecule that can act independently or transmit ROS (reactive oxygen species) signals. Ascorbic acid regulates the cell cycle and affects growth through elongation growth. As ascorbic acid causes cells to transition from G1 to the S phase, its participation in growth and development is clear [33].

In the studies conducted by [34] on the *Pistacia lentiscus* plant, the best nutrient medium for both root and leaf explants in callus culture initiation trials was MS (80% and 84% percent callus generation, respectively), the best combination of plant growth regulators 1 mg/L KIN and 1 mg/L 2,4-D has been determined. Among the experiments on the development of callus cultures for both root (80%) and leaf (100%) explant sources the best nutrient medium has been full strength MS medium. [35] obtained the best-packed cell volume and dry weight values in MS medium containing 1 mg/L KIN and 1 mg/L 2,4-D in the cell suspension trials they performed in *Pistacia lentiscus*. [36] In their study, it was transferred to a liquid MS salt solution containing 0.4 M sucrose, 3% Na-Alg, and did not contain Ca^{+2} , then dropped into 100 mM $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ solution and waited for 25 minutes. They were incubated in petri dishes which were contained MS nutrient medium for varying times (2, 4, 6, 9 and 12 months). It has been decided that the best storage period is 6 months.

Lentisk; is a very valuable plant with its pleasant appearance and medicinal and chemical properties. It is one of the most popular medicinal plants both in our country and around the world. Gum resin is a precious and alternative resource for the pharmaceutical industry, especially with its pharmaceutical properties. Biotechnological methods are needed since production is done in a very limited and their reproduction is difficult. This study, it is aimed to regenerate this valuable plant with TCL technique, which is one of the modern plant tissue culture techniques. Using this technique, it was attempted to examine the *in vitro* regeneration responses of

different plant tissues in different plant growth regulator concentrations and modify the optimum nutrient media compositions.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Plant Material and Culture Conditions

Within the scope of this study, three different bush form plants belonging to *Pistacia lentiscus* var. Chia male plants in Ege University Bioengineering Department were used as starting material. Stem, node and leaf explants were taken from these plants at regular intervals as an explant source, and culture initiations were made (Figure 1). MS [37], Woody Plant Medium (WPM) [38], Rugini Olive Medium (ROM) [39] compositions were used for the *in vitro* cultures (Table 1). The cultures whose experiments were established were preserved at 16 hours light/8 hours dark photoperiod, 24±2°C and 3500 lux light intensity.



Figure 1. Lentisk explants (a) cut branches (b) branches without leaves (c) leaves

Table 1. MS, ROM and WPM media compositions

| Medium composition | The amount required in 1 L (mg/L) | | |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| | MS | ROM | WPM |
| NH ₄ NO ₃ | 1650 | 412 | 400 |
| Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O | 0 | 600 | 460 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 440 | 440 | 72 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 370 | 1500 | 370 |
| KNO ₃ | 1900 | 1100 | 2500 |
| KH ₂ PO ₄ | 170 | 340 | 168 |
| K ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 988 |
| KCl | 0 | 500 | 0 |
| H ₃ BO ₃ | 6,2 | 12,4 | 6,2 |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | 0,025 | 0,25 | 0,025 |
| MnSO ₄ .H ₂ O | 16,9 | 22,3 | 16,9 |
| Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O | 8,6 | 14,3 | 8,6 |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 27,8 | 27,8 | 28 |
| Na ₂ .EDTA | 37,3 | 37,5 | 15 |
| KI | 0,83 | 0,83 | 0,83 |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 0,025 | 0,025 | 0,025 |
| Thiamine HCl | 0,1 | 0,5 | 0,1 |
| Nicotinic asit | 0,5 | 5 | 0,5 |
| HCl | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Glycine | 2 | 2 | 2 |
| Glutamine | 0 | 2190 | 0 |
| Biotin | 0 | 0,05 | 0 |
| Myo-inositol | 100 | 100 | 100 |

B. Sterilization

The explants taken from the trees were cut, the nodes and leaves were separated, and the stem segments were roughly cut and put into three different containers. For pre-sterilization, explants were rinsed vigorously with detergent water for 15 minutes, and then rinsed under running water for 10 minutes. After being taken into the laminar flow cabinet, the pores were opened with 70% ethyl alcohol for 1 minute. They were then treated with a mercury chloride solution (HgCl₂) at a concentration of 0.1% for 7 minutes. Finally, the explant sources, which were rinsed for 1 minute each, and purified from mercury chloride by passing through sterile distilled water, were transferred to the application of the thin cell layer technique.

C. Regeneration Experiments with Different Types of Lentisk Explants Using TCL Technique

For obtained regenerations via TCL technique, MS medium including a combination of different concentrations 2,4-D and KIN, were used with different explant types (node, stem and leaf). Leaf tissues taken within the scope of this technique were taken in a cross-section of approximately 1-1.5 mm, with the main vein structure of the leaf in the middle. For stem TCLs, mainly internodes of fresh tissues near the shoot tip were used as donors, the thickness of a stem explant was cut transversely at 0.5-1 mm thickness and cultured. For stem TCLs, mainly internodes of fresh tissues near the shoot tip were used as donors. The thickness of a stem explant was cut transversely at 0.5-1 mm thickness and cultured. For the node TCLs, the node parts are cut lengthwise with the TCL technique, and care has been taken to ensure that both cut parts were equal. All of the explants whose cutting was completed were transferred to the cultures so that the cut surfaces were in contact with the medium (Table 2).

Table 2. Media compositions for different explant sources

| Plant growth regulators and concentrations | | 2,4-D (mg/L) | | | |
|--------------------------------------------|-----|--------------|-----|-----|-----|
| | | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1 |
| KIN (mg/L) | 0,1 | N1 | N2 | N3 | N4 |
| | 0,2 | N5 | N6 | N7 | N8 |
| | 0,5 | N9 | N10 | N11 | N12 |
| | 1 | N13 | N14 | N15 | N16 |

D. Callus Tissue Transfers to Semi-solid Media for Regeneration and Preventing Darkening

All cultures, which were observed every 15 days, were transferred to a new medium at the end of 60 days to regenerate the callus tissues where organogenesis did not occur. The study, it was observed that both the tissue of the lentisk and the newly formed callus masses tend to darken. For this reason, antioxidants have been added to prevent or eliminate darkening in the new media to be transferred. Antioxidants used in antioxidant experiments were added to ROM (R16) and WPM (W16) based nutrient media, except for N16, which was stated to show the best callus growth. The growth regulator combinations of the media were kept the same as the N16 nutrient medium (1 mg/L 2,4-D + 1 mg/L KIN). The antioxidant combinations given in Table 3 were added to the new nutrient medium codes and new experiments codes were created. For example, if F antioxidant combination is used in the N16 nutrient medium, it is named N16F.

Table 3. Antioxidant combinations

| Concentration (mg/L) | Type | | | |
|----------------------|---------------|-------------|----------------------------|-----------------|
| | Ascorbic acid | Citric acid | Polyvinylpyrrolidone (PVP) | Active charcole |
| 100 | A | C | - | G |
| 500 | B | D | - | H |
| 1000 | - | - | E | J |
| 2000 | - | - | F | K |

E. Callus Tissue Transfers to Liquid Media for Inducing Somatic Embryogenesis

Liquid cultures with continuous immersion were established to ensure the regeneration of healthy callus tissues obtained from the lentisk. Callus tissues taken from semi-solid media were weighed 0.5 gr taken and

transferred into 50 mL of liquid medium. The medium compositions used are given in Table 4. Liquid cultures in flasks placed on the orbital shaker were set to 100 rpm indefinitely and incubated.

Table 4. Liquid media compositions

| No | IAA (mg/L) | KIN (mg/L) | BAP (mg/L) |
|----------|------------|------------|------------|
| MSII | 1 | 0 | 0 |
| MSIK | 0 | 1 | 0 |
| MSIIIK | 1 | 1 | 0 |
| MSIIIB | 1 | 0 | 1 |
| MSIK1B | 0 | 1 | 1 |
| MSIIIK1B | 1 | 1 | 1 |

G. Encapsulation of Callus Tissue

Synthetic seed culture experiments have been established to block the darkening of callus tissues taken from semi-solid media by cutting off their contact with oxygen. 50 mM calcium chloride (CaCl_2) solution and four different sodium alginate solutions were used to harden of the synthetic seed beads. Ascorbic acid and citric acid have been added to the sodium alginate solution to block the darkening (Table 5). The N16 medium, which was determined as the best callus medium for the control group, was prepared by adding 4% sodium alginate. The calli were cut into pieces approximately 2-3 mm in size and pieces were thrown into the sodium alginate mixtures. The callus pieces, which remained in the solution for a short time, were poured into CaCl_2 solutions drop by drop, while mixed and turned into a sphere and waited for 5 minutes. After the beads were purified from CaCl_2 solution, they were transferred to the nutrient media in the jar (Figure 2).

Table 5. Ascorbic acid and citric acid concentrations added to the sodium alginate solutions

| sodium alginate solution | Ascorbic acid (mg/L) | Citric acid (mg/L) |
|--------------------------|----------------------|--------------------|
| NA1 | 0 | 0 |
| NA2 | 100 | 0 |
| NA3 | 0 | 100 |
| NA4 | 100 | 100 |

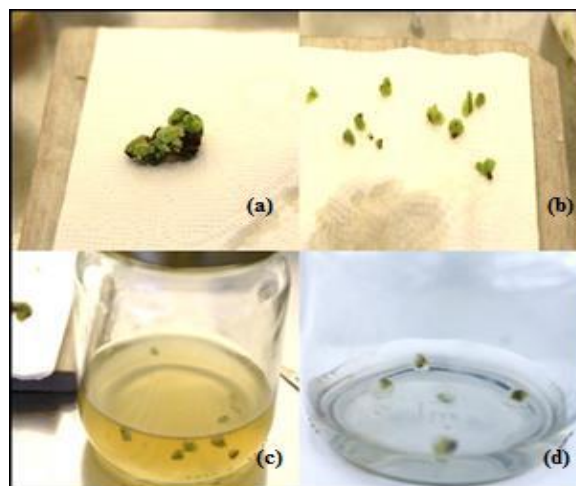


Figure 2. (a) Callus tissue to be coated with alginate (b) Callus tissue with green parts divided into small pieces (c) callus pieces were taken into CaCl_2 solution to become spheres (d) Spherical beads transferred to the nutrient medium

H. Application of *Aloe vera* L. Leaf Tissues as a Nurse Tissue

To prevent the lentisk callus tissues from darkening and to determine the possibility of supporting their regeneration, nurse cultures were established with *Aloe vera* L. plant tissues, known for their nourishing and healing effects. For this purpose, each leaf piece of *in vitro* *Aloe Vera* L. plant is cut in 1-1.5 cm length and width. Callus tissues were placed in clumps in cultures containing N16 nutrient medium with gel portions up and down and coded as AVa (a) and (b) as AVb in Figure 3.

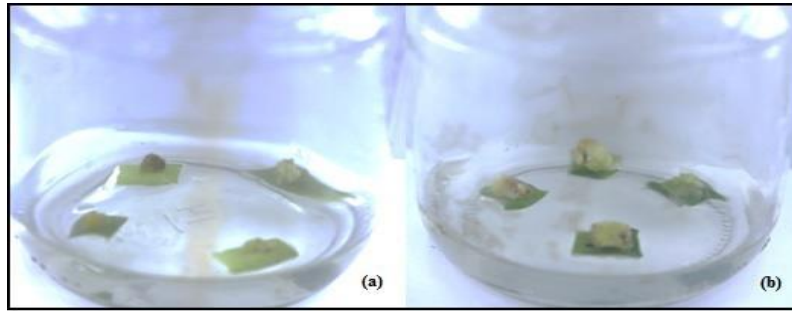


Figure 3. Callus tissues placed on epidermis layers (a) and on the gel (b) of *Aloe vera* L. pieces *in vitro* conditions

I. Application of *Gossypium hirsutum* L. Callus as a Nurse Tissue

In this experiment, which was established similar to the previous experiment, a nurse culture was tried with a different plant (*Gossypium hirsutum* L.) callus. Lentisk callus was placed on *in vitro* cotton callus taken in N16 nutrient medium in three clusters. The experiments were set up with two different methods, with sterile filter paper between them and callus placed directly, and coded as (a) shape PKa and (b) shape PKb (Figure 4).

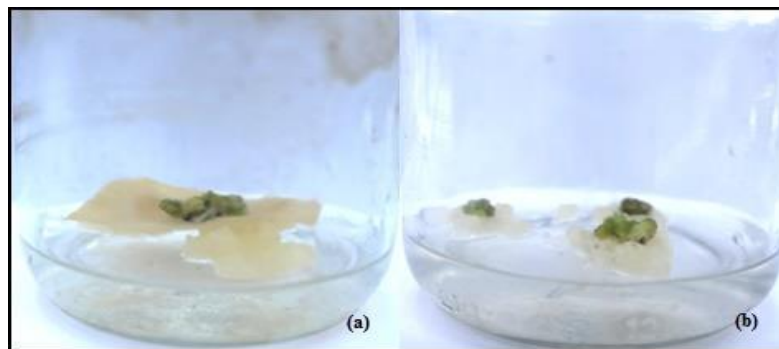


Figure 4. *In vitro* lentisk tissues (a) placed after placing filter paper on *Gossypium hirsutum* L. callus (b) callus tissues directly placed on callus tissue

J. Statistical Analysis

The trials were carried out in three replications according to the randomized plot design. Data from applications, Minitab 18 (Minitab®, LLC, Pennsylvania, USA, 2017) was evaluated using the statistics program. The effects of the trials were tested with one-way analysis of variance (ANOVA). Differences between the means of the trial results Comparison of the means when found to be statistically significant was made based on the 5% error limit according to Duncan test and expressed in different letters.

III.RESULT

A. Regeneration Experiments with Different Types of Lentisk Explants Using TCL Technique

TCL technique was applied from three different explant sources in lentisk plant. When leaf (transverse), stem (transverse) and node (longitudinal) starting explants were cultured in 16 different semi-solid medium, direct organogenesis or indirect organogenesis was not observed in any of the nutrient media experiments. The contamination (%) (Table 6) and darkening (%) (Table 7) of the experiments varying according to the medium and explant sources were found to be insignificant according to the variance analysis results. Callus formation was

observed in all experiments regardless of the type of explant (Figure 5). It has been observed that all of the calli have a tight structure. The two-way analysis of variance of the callus formation status of the experiments varying according to the medium and explant sources is given in the Table 8, and the difference was found to be significant.

Table 6. Average contamination (%) of callus tissues formed by different explant sources (transverse leaf and stem sections, longitudinal node sections) at the end of 6 weeks culture period in different media

| Media compositions | Explant sources | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Transverse leaf sections | Transverse stem sections | Longitudinal node sections |
| N1 | 26,67 | 20 | 20 |
| N2 | 20 | 20 | 20 |
| N3 | 20 | 20 | 20 |
| N4 | 13,33 | 20 | 13,33 |
| N5 | 26,67 | 6,67 | 6,67 |
| N6 | 33,33 | 6,67 | 6,67 |
| N7 | 6,67 | 13,33 | 13,33 |
| N8 | 6,67 | 13,33 | 20 |
| N9 | 13,33 | 13,33 | 13,33 |
| N10 | 13,33 | 20 | 13,33 |
| N11 | 13,33 | 13,33 | 13,33 |
| N12 | 20 | 20 | 20 |
| N13 | 6,67 | 13,33 | 6,67 |
| N14 | 6,67 | 20 | 20 |
| N15 | 6,67 | 6,67 | 6,67 |
| N16 | 13,33 | 13,33 | 13,33 |

* Trials were carried out in 3 replications and each repeat contains 5 explants. Significant differences between the mean values were evaluated at the P = 0.05 level using the MiniTab program, according to the ANOVA multiple comparison test.

Table 7. Average darkening (%) ratios of different explant sources determined after 6 weeks of culture period in different media*

| Media compositions | Explant sources | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Transverse leaf sections | Transverse stem sections | Longitudinal node sections |
| N1 | 13,33 | 20 | 13,33 |
| N2 | 13,33 | 6,67 | 6,67 |
| N3 | 13,33 | 13,33 | 13,33 |
| N4 | 20 | 20 | 13,33 |
| N5 | 6,67 | 6,67 | 6,67 |
| N6 | 26 | 13,33 | 13,33 |
| N7 | 6,67 | 6,67 | 6,67 |
| N8 | 6,67 | 13,33 | 13,33 |
| N9 | 6,67 | 6,67 | 6,67 |
| N10 | 13,33 | 13,33 | 13,33 |
| N11 | 13,33 | 6,67 | 13,33 |
| N12 | 13,33 | 6,67 | 13,33 |
| N13 | 20 | 20 | 20 |
| N14 | 20 | 13,33 | 13,33 |
| N15 | 20 | 20 | 20 |
| N16 | 13,33 | 13,33 | 13,33 |

* Trials were carried out in 3 replications and each repeat contains 5 explants. Significant differences between the mean values were evaluated at the P = 0.05 level using the MiniTab program, according to the ANOVA multiple comparison test.

Table 8. Average callus formation (%) ratios of different explant sources determined after 6 weeks of culture period in different media*

| Media compositions | Explant sources | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Transverse leaf sections | Transverse stem sections | Longitudinal node sections |
| N1 | 73,33 ab | 80,00 ab | 80,00 ab |
| N2 | 60,00 ab | 80,00 ab | 46,67 ab |
| N3 | 53,33 ab | 46,67 ab | 53,33 ab |
| N4 | 33,33 ab | 33,33 ab | 33,33 ab |
| N5 | 26,67 b | 40,00 ab | 40,00 ab |
| N6 | 26,67 b | 40,00 ab | 40,00 ab |
| N7 | 33,33 ab | 33,33 ab | 33,33 ab |
| N8 | 40,00 ab | 40,00 ab | 40,00 ab |
| N9 | 33,33 ab | 60,00 ab | 60,00 ab |
| N10 | 46,67 ab | 46,67 ab | 46,67 ab |
| N11 | 46,67 ab | 66,67 ab | 66,67 ab |
| N12 | 26,67 b | 26,67 b | 26,67 b |
| N13 | 80,00 ab | 86,67 ab | 80,00 ab |
| N14 | 66,67 ab | 66,67 ab | 66,67 ab |
| N15 | 73,33 ab | 73,33 ab | 73,33 ab |
| N16 | 86,67 ab | 100 a | 100 a |

* Trials were carried out in 3 replications and each repeat contains 5 explants. Significant differences between the mean values were evaluated at the P = 0.05 level using the MiniTab program, according to the ANOVA multiple comparison test.

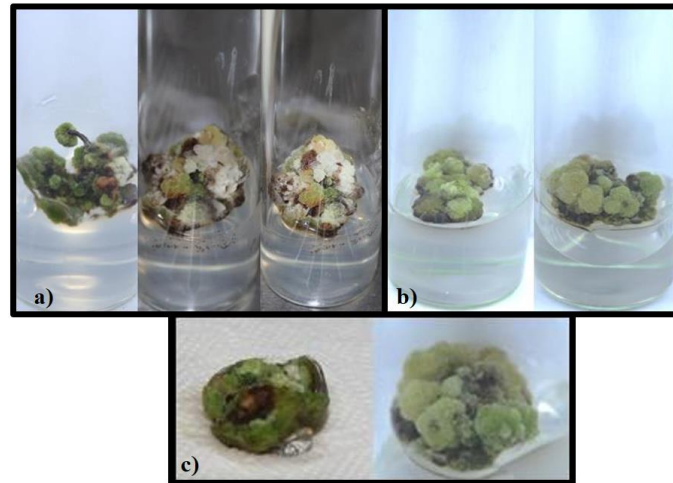


Figure 5. Some callus tissues a) Callus tissues obtained from transverse leaf TCLs, b) Callus tissues obtained from transverse stem segment TCLs, c) Callus tissues obtained from longitudinal body TCLs

1) *Results of Transverse Leaf TCL Explants:* According to the observations, transverse leaf TCL explants were the explants type with the latest callus formation percentage. The first callus formation took 30 days, while it took 40-45 days to become apparent. While the lowest contamination rate was obtained in N7, N8, N13, N14 and N15 medium with 6.67%, the highest rate was obtained in N6 medium with 33.33%. The lowest darkening percentage was 6.67% (N5, N7, N8 and N9), and the highest darkening percentage was 26.67% (N6). When the callus regeneration rates were examined, the lowest rate was observed in N5, N6 and N12 medium as 26.67%, while the highest regeneration rate was obtained in N16 nutrient medium with 86.67%. Callus regeneration occurred in all medium (Figure 6).

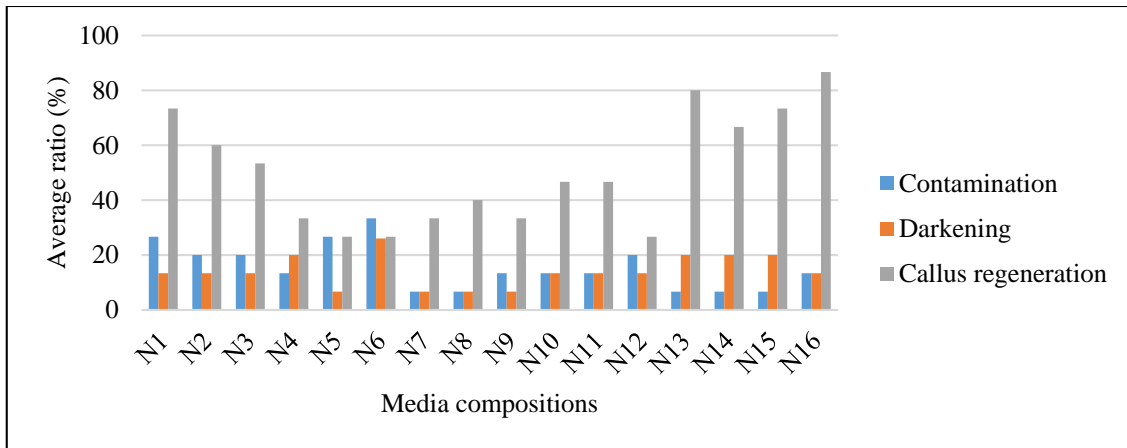


Figure 6. Results of transverse leaf TCL explants

2) *Results of transverse stem segment TCL explants:* According to the observations, callus formation was observed between 15-20 days. It took about 30-35 days for to get distinct and compact callus. While the lowest contamination percentage was obtained in N5, N6 and N15 medium with 6.67%, the highest was obtained in N1, N2, N3, N8, N12 and N14 medium as 20.00%. While the lowest percentage of darkening was obtained in N2, N5, N7, N9, N11 and N12 medium composition with 6.67%, the highest was obtained in N1, N4, N13, N15 medium as 20.00%. When the calli regeneration rates were compared, the lowest callus regeneration was observed with 26.67% in N12 medium, while 100% callus regeneration was observed in N16 medium. Callus regeneration occurred in all medium (Figure 7).

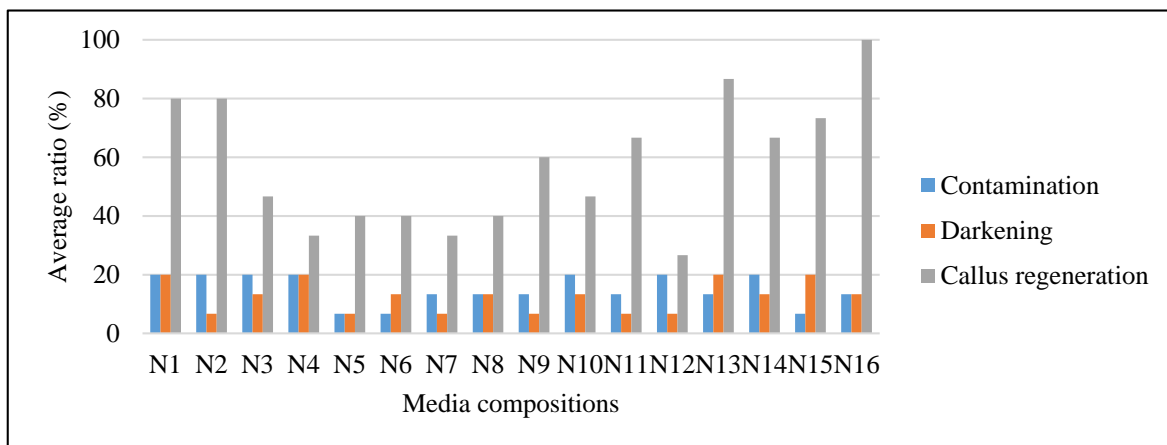


Figure 7. Results of transverse stem segment TCL explants

3) *Results of longitudinal node TCL explants:* According to the observations, the first callus formation took 30 days, while it took 35-40 days to become apparent. While the lowest contamination rate was obtained in N3, N5, N6, N14, N15 and N16 medium with 6.67%, the highest rate was obtained in N12 medium with 20%. The lowest darkening percentage was 6.67% (N2, N5, N7 and N9), and the highest darkening percentage was 20, 00% (N13 and N15). When the callus regeneration rates were examined, the lowest rate was observed in N12 medium as 26.67%, while the highest regeneration rate was obtained in N16 nutrient medium with 100,00%. Callus regeneration occurred in all medium (Figure 8).

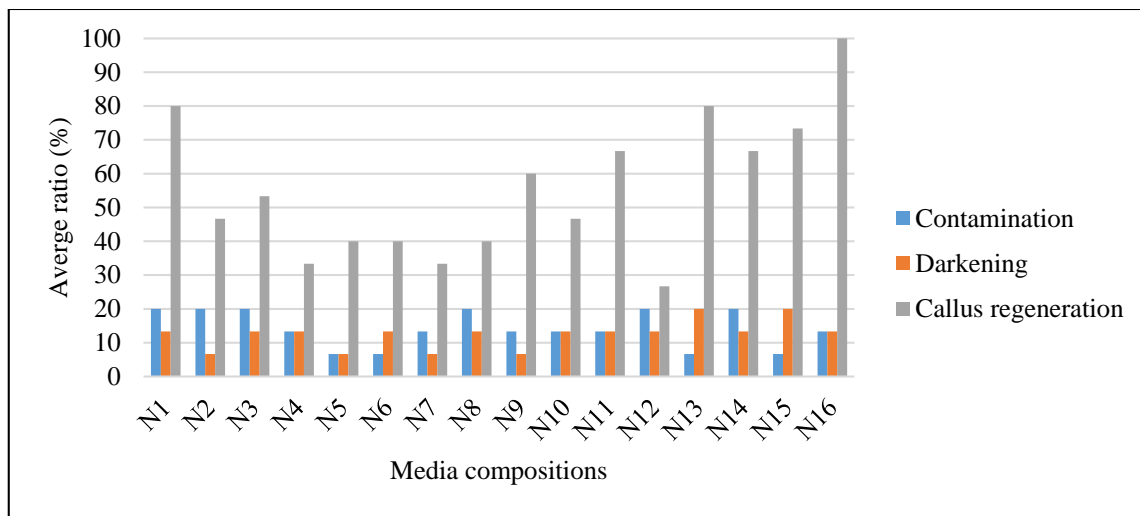


Figure 8. Results of longitudinal node TCL explants

B.Results of Callus Tissue Transfers to Semi-solid Media for Regeneration and Preventing Darkening

Different basal media have been enriched with 1 mg/L 2,4-D and 1 mg/L KIN to prevent darkening of lentisk callus tissues and to increase the current callus amount. In the study, different antioxidants were added alone and in different amounts to media, and it was aimed to prevent darkening. The rate of darkening observed in 24 hours and one week period was determined and given in Table 9. The data obtained as a result of the statistical analysis performed were found to be statistically insignificant. Generally, it has been observed that the applications that reduce darkening relatively are with citric acid and ascorbic acid. Unfortunately, PVP and activated carbon applications could not achieve the desired success. In the entire medium, the studies could not be continued because the partially darkening trials were re-subcultured in the same environment, as all of them turned black.

Table 9. Average darkening (%) ratios of calli after 7 days of culture period *

| Antioxidant code | Basal media compositions | | |
|------------------|--------------------------|-------|-------|
| | N16 | R16 | W16 |
| A | 93,33 | 86,67 | 100 |
| B | 86,67 | 93,33 | 93,33 |
| C | 86,67 | 93,33 | 100 |
| D | 86,67 | 93,33 | 86,67 |
| E | 100 | 100 | 100 |
| F | 93,33 | 86,67 | 86,67 |
| G | 93,33 | 86,67 | 100 |
| H | 93,33 | 86,67 | 86,67 |
| J | 100 | 93,33 | 100 |
| K | 100 | 100 | 86,67 |

* Trials were carried out in 3 replications and each repeat contains 7 explants. Significant differences between the mean values were evaluated at the P = 0.05 level using the MiniTab program, according to the ANOVA multiple comparison test.

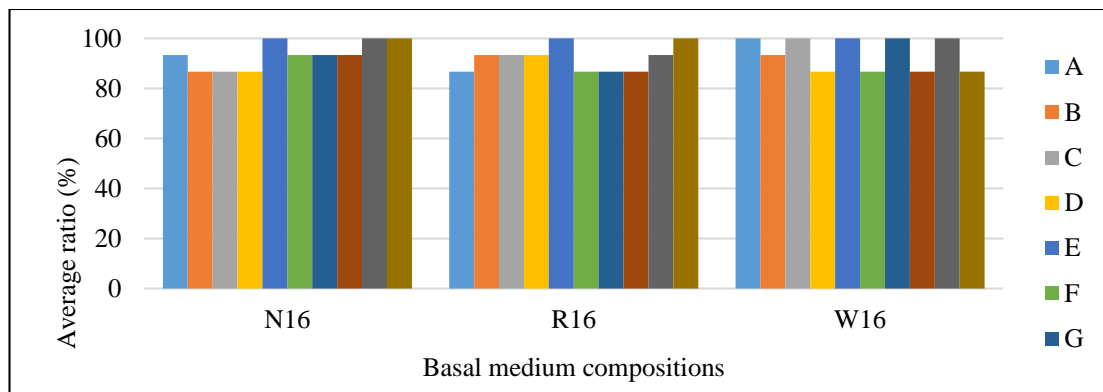


Figure 9. Darkening ratios (%) in different media compositions including antioxidants

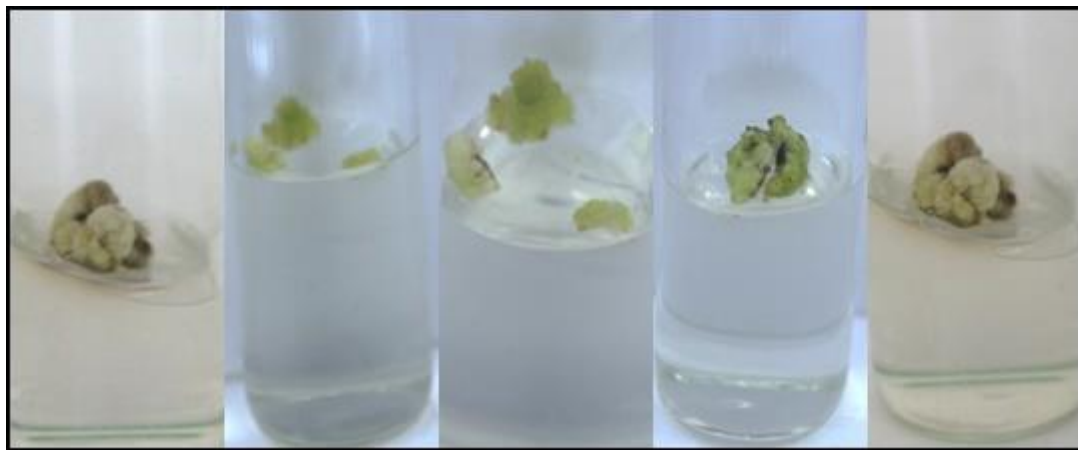


Figure 10. Some callus tissues without darkening

C. Results of Callus Tissue Transfers to Liquid Media for Inducing Somatic Embryogenesis

Another experiment established to regenerate lentils callus tissues was liquid culture. The data obtained from the study are given in Figure 11. According to the results of variance analysis, the difference was found to be insignificant. While it was 33.33% in MS111K1B medium, all of the callus in MS1I, MS1K and MS111K medium were darkened. Somatic embryogenesis was not observed for 4 weeks in both the darkened callus and the non-darkening callus.

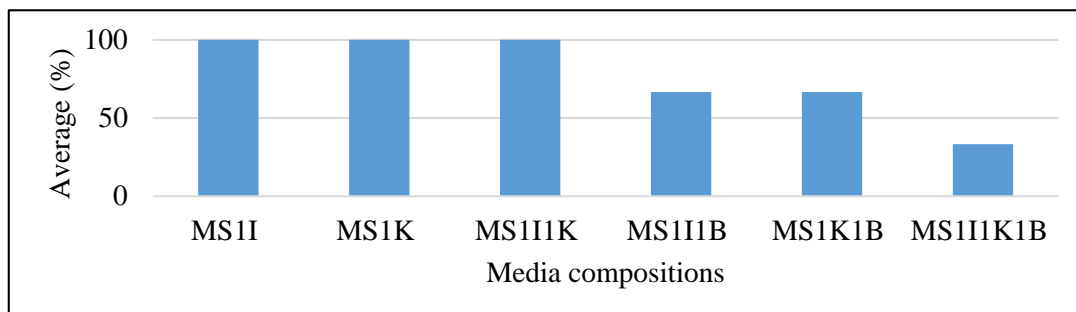


Figure 10. Darkening ratios (%) of callus tissues in liquid culture experiments in different media

D. Results of Encapsulation

Considering the sodium alginate coating studies, which is another trial conducted to block darkening, the difference between the blackening status (%) of the callus was found to be insignificant according to the results of variance analysis. The lowest darkening rate was calculated as 80%, and the highest darkening rate was calculated

as 100% (Figure 11). The time to blacken on alginate coated beads ranged from 12 hours to 72 hours. Since necrosis was observed in the beads showing partial darkening, the trials could not be continued.

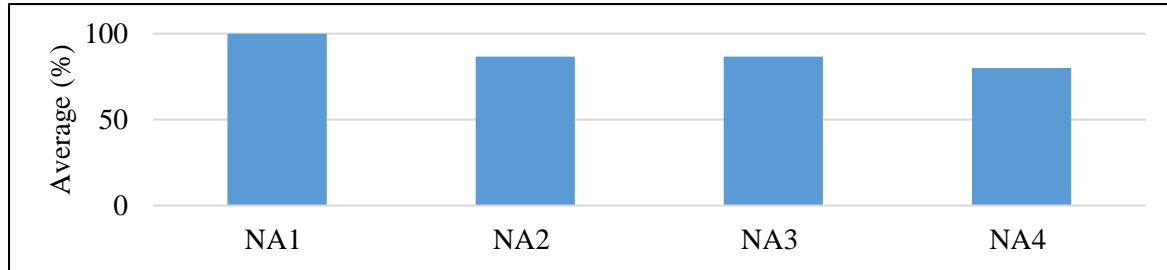


Figure 11. Darkening ratio (%) of lentisk callus in different encapsulation trials

E. Results of Nurse Cultures

As a result of the nurse culture performed with *Aloe vera* L. and *Gossypium hirsutum* L., the difference in darkening (%) was found to be significant, while the difference was found to be insignificant according to the variance analysis for contaminated (%) (Table 10). The percentage of contaminated callus was at least 0% (PKa) and the highest was 13.33%, while the lowest percentage of darkening was 53.33% (PKb) (Figure 12).

Table 10. Average darkening and contamination ratios (%) of nurse culture at the end of the 2-week culture period

| Trial code | Average | |
|------------|-------------------|---------------|
| | Contamination (%) | Darkening (%) |
| AVa | 13,33 | 93,33 a |
| AVb | 13,33 | 93,33 a |
| PKa | 0,00 | 66,67 ab |
| PKb | 13,33 | 53,33 b |

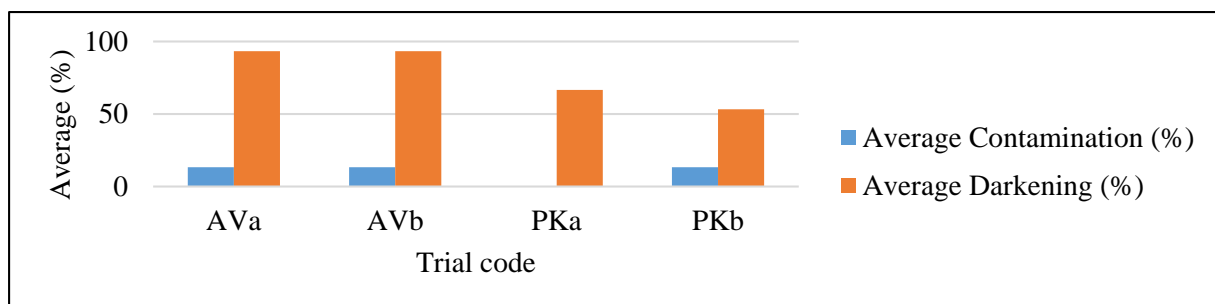


Figure 12. Contamination and darkening ratios (%) in different nurse culture trials

IV. DISCUSSION AND CONCLUSION

Pistacia lentiscus L. is a commercial plant with high commercial importance, both with its pleasant scent and its resin. It can be grown commercially only in Chios Island in the world, and especially in Çeşme in Turkey. However, in recent years, agricultural areas have shrunk due to the rapidly increasing tourism investments in the region. As a result, chewing gum production lost its economic importance and the plant was in danger of extinction [40]. It is aimed to increase the production with biotechnological methods as an alternative for this plant, which is very difficult to produce by traditional production methods. Recalcitrance and darkening problem in its production with tissue culture techniques are among the problems that must be overcome. In order to overcome these problems, it was aimed to provide *in vitro* regeneration with some different techniques such as TCL technique besides classical micropropagation techniques. With the TCL technique, it is aimed to provide more tissue or organ output by using less explant compared to conventional plant tissue techniques. According to the results obtained in this study, which was the first study on the adaptation of the TCL technique to the mastic plant, although the

expectations were successful at the first stage, it was not possible to completely block the darkening problem despite the different applications made later.

The most commonly used growth regulators in plant tissue culture technology are auxins and cytokines [41]. The rate of use of auxin and cytokinin may vary according to what kind of morphogenetic improvement we want. The combined use of 2,4-D (auxin) and KIN (cytokinin) growth regulators in the nutrient medium often stimulates callus formation or somatic embryo formation [42]. In callus culture initiated from different plant parts in *Moringa* plant, the best callus development was achieved with 5 mg/L 2,4-D and 0.1 mg/L in leaf-based tissues [43]. In different tissues taken from the arugula plant, it was said that maximum fresh callus was obtained from cotyledon leaves with the support of 2 mg/L 2,4-D and 0.5 mg/L KIN [44]. In a study conducted with *Bacopa monnieri* plant, it was reported that the most effective explant species in forming callus tissue was mature leaves and the most effective hormone combination was 1.5 mg/L 2,4-D and 0.4 mg/L KIN [45]. In the study conducted by [34], it was stated that the best basic nutrient medium for both root (80.0% callus formation percentage) and leaf (84% callus formation percentage) explants in lentisk callus cultures was MS. It has also been reported that 1 mg/L KIN and 1 mg/L 2,4-D are the best combination as plant growth regulators. Likewise, [35] stated that he got the same results in his research. In the study carried out by [46], the callus regeneration obtained from leaf explants was 80% and this value was below the value obtained by us. In this study conducted by us, the highest callus formation occurred in cultures initiated from transverse leaf section tissues with 93.33%. The highest callus formation percentage was obtained with the combination of 1 mg/L 2,4-D and 1 mg/L KIN regardless of the explants. This results are similar with [46].

One of the problems seen in plant tissue cultures is darkening problems. In the reproduction of woody plants by tissue culture, blackening that causes the death of explants and tissues is a bottleneck that must be overcome. Color changes rapidly from the cut surfaces during the culture. This darkening is due to the release of phenolic compounds, which are abundant in plants, to the environment. The membrane structure in the tissue separates polyphenol oxidase and phenolic compounds. When the membrane structure in between is damaged, darkening occurs. Vacuoles of healthy cells also contain phenolic compounds, but since the phenol oxidase in the cytoplasm is found in the cytoplasm, blackening does not occur unless the tissue is destroyed [47, 48]. Various anti-darkening agents and mechanisms are used to solve this problem. Darkening of explants cultured *in vitro* is a serious problem that prevents the effective micropropagation of woody plants [49]. Various compounds are used for this purpose, but citric acid and ascorbic acid are the most common. However, in some studies, it is also thought that the use of high ascorbic acid and citric acid can inhibit cell division and embryogenesis. In *Protea cynaroides* plant, soaked in 100 mg/L ascorbic acid and 1500 mg/L citric acid solution for 1 hour [50], 0.5 mg/L citric acid supplement to the medium in kiwi [51], blackberry explants soaked in a mixture of 60 mg/L ascorbic acid and 60 mg/L citric acid [52] had been stated that it is successful in preventing darkening. In this research, the lowest darkening was determined to be 86%. When examined in detail, it can be stated that mostly ascorbic acid and citric acid application is more successful, while PVP and activated carbon application are relatively less effective. It is thought that this may be due to the use of mature lentisk explants, and that darkening can be reduced much more in younger plants and even seedlings.

Among plant tissue culture techniques, liquid cultures are useful in reducing plant breeding costs and transitioning to automation. In semi-solid cultures, the explant can only take nutrients from the surface it touches and transmit them to other parts of the explant from the transmission bundles with the help of water. In this case, the thought emerged that the vegetative material could not benefit from the environment sufficiently, and its development was negatively affected. Researchers have begun experimenting with liquid cultures to overcome this problem. As a result of these studies, it was seen that the nutrient medium entered the metabolism of the plant not only from the cut part, but also through the stomata and pores, and this situation had a positive effect on growth [53, 54]. Somatic embryo recovery and/or development of somatic embryos through liquid cultures are found to be effective in various woody plants, tropical plants, etc. Apart from that, it has been stated that nodal explants can perform more than one proliferation cycle when re-cultured in a liquid medium [55]. In the liquid cultures are used with palm plant, while the somatic embryo formation was observed in 52% of the callus using 2,4-D [56], the reproduction coefficient of 5.97 shoots per explant was reported in the redbud plant [57]. In a study using a bioreactor, it was observed that the alder plant formed axillary shoots in a WPM environment enriched with 0.1 mg/L BAP and 0.5 mg/L IAA [58]. No positive results were obtained in the experiments where we used different cytokines (BAP and KIN) and auxin (IAA) hormones together or separately. Darkening-induced necrosis was observed without regeneration in shaking liquid cultures without any change. This was thought to be that the

growth was inhibited due to the tight structure of the callus and/or the exudation of the *P. lentiscus* var. Chia callus without benefiting from the plant growth regulators.

Synthetic seed; is defined as the synthetic encapsulation of somatic embryo, shoot tip, cell aggregate or other tissues, which can transform into a complete plant *in vitro* and *ex vitro* conditions and can continue to show this feature after long-term storage. The basic principle in performing alginate encapsulation; is based on the exchange of Na⁺ ions in the sodium alginate and Ca⁺ ions in Ca₂Cl₂ solution when the sodium alginate solution containing plant parts is dropped Ca₂Cl₂ solution [59]. Synthetic seed is generally used to propagate non-seed producing plants, transgenic plants, elite species and species difficult to propagate by seed. It is often preferred for short or long term storage. There is no precedent study of the encapsulation trial in the *Pistacia lentiscus* plant. In some plant species such as *Litchi chinensis*, it has been reported that somatic embryos and seeds are encapsulated to increase germination and break dormancy [60]. In the synthetic seed study on the *Bacopa monnieri* plant, it was stated that lowering the oxygen level is beneficial for the storage of seeds [61]. Based on this idea, in this study, it was tried to reduce oxidative stress by reducing the contact of lentisk callus with air. Synthetic seeds obtained as a result of the encapsulation process with the addition of antioxidants turned black after 48 hours. In this context, it was concluded that the antioxidant level was insufficient or that it could be continued to work with other antioxidants.

No studies similar to the nurse cultures made with *Aloe vera* L. and cotton plant explants have been found in the research. Among the experiments carried out in this study, the most effective method to prevent darkening was the lentisk callus application on the cotton callus. While the purpose of the *Aloe vera* L. plant is to benefit from the regeneration effect of its unique gel, it has been observed that it is not very effective when applied in two different ways. It was thought that the reason for this was that its healing and regenerative properties were not yet developed or penetrated lentisk callus during tissue culture. In a study with cotton plant callus, it has been suggested that the darkening of lentisk callus can be blocked by the synergistic effect of two different callus structures. While darkening is less in the tissues in direct contact, darkening is less blocked in the culture with filter paper. In this case, it is thought that the filter paper reduces the interaction between them.

Lentisk plants are conventionally produced by seeds. But high heterozygosity and long juvenile period are handicap for conventional breeding process. Furthermore it isn't possible to produce true-to-type with this protocols for all *Pistacia* species. For this reason, it is necessary to develop different clonal propagation methods, especially for the lentisk plants [62]. Micropropagation has accepted as an effective way to achieve clonal propagation of elite clones [63]. It was also stated in the studies that the use of female plants is not suitable for mastic gum production [64,65]. In this study, the regeneration responses of different male lentisk explant sources with different auxin/cytokinin (2,4-D/KIN) ratios in the medium were investigated by the TCL technique. All trials produced callus. When the healthy callus was subcultured in a semi-solid medium containing antioxidants, their responses were insufficient. Liquid cultures established in the different mediums have not been beneficial for lentisk callus. The efficiency we wanted could not be obtained from the encapsulated lentisk tissues. In the study, the most successful results in the prevention of blackening were obtained from the experiments of the nurse technique. This method is a pioneer for other studies to prevent darkening.

REFERENCES

- [1] Tianlu, M., & Barfod, A. (1980). Anacardiaceae, Fl. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae*, 33, 44-109.
- [2] Browicz, F.A. (1987). *Pistacia lentiscus* L. var. Chia (Anacardiaceae) on Chios island, *Plant Systematics and Evolution*, 155(1-4), 189-195
- [3] Çalar, N. (2013). *Sakız ağacı (Pistacia lentiscus L.)'nin Pistacia anaçları (Pistacia vera L., Pistacia khinjuk Stocks, Pistacia atlantica Desf., Pistacia terebinthus L.) üzerine in vitro mikroasılanması*, Yüksek Lisans Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 120.
- [4] Onay, A., Yıldırım, H., Uncuoğlu, A. A., Çiftçi, Y. Ö., & Tilkat, E. (2016). Sakız Ağacı (*Pistacia lentiscus* L.) Yetiştiriciliği. *Dicle Üniversitesi Basımevi*, 106.
- [5] Perikos, J. (1993). Te Chios Gum Mastic. Print All Ltd. Athens
- [6] Akdemir, Ö. F., Tilkat, E., Onay, A., Kılınç, F. M., Süzerer, V., & Çiftçi, Y. Ö. (2013). Geçmişten Günümüze Sakız Ağacı *Pistacia lentiscus* L. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 3(2), 1-28.

- [7] Kılınc, F. M. (2013). *Sakız ağacı (Pistacia lentiscus L.)'nin in vitro klonal mikroçoğaltılması*. Yüksek Lisans tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Diyarbakır, Türkiye.
- [8] Koç, İ. (2011). *Sakız ağacının (Pistacia lentiscus L.) in vitro koşullarda mikroçoğaltımı ve saklanması*, Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [9] Acar, İ. (1998). (*Pistacia lentiscus L. var. Chia.*) sakızı üretiminin geliştirilmesine esas olmak üzere sakızın fiziko-kimyasal yönden incelenmesi. Ormanlık Araştırma Ens. Teknik Rap. Ser. No 35.
- [10] Ekingen, Z. (2016). *P. lentiscus L. Tohumlarının Çimlendirilmesi ile Elde Edilen Aksenik Sürgünlerin TIS Biyoreaktör Sistemi ile Mikroçoğaltılması*, Yüksek Lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- [11] Onay, A., Yıldırım, H., & Yavuz, M. A. (2016). Sakız Ağacı (*Pistacia lentiscus L.*) Yetiştiriciliği ve Reçinesi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*;6(2/2), 133-144.
- [12] Ranjan, A., & Khokhani, D. (2017), Scope and Importance of plant biotechnology in crop improvement, *Plant Biotechnology*, 1, 27-44.
- [13] Ranjan, T., Sahni, S., Prasad, B. D., Kumar, R. R., Rajani, K., Jha, V. K., Sharma, V., Kumar M., & Kumar, V. (2017). Sterilization technique, *In Plant Biotechnology*, 1, 69-86.
- [14] Aggarwal, D., Kumar, A., & Kumar, A. (2019). Plant tissue culture for commercial propagation of economically important plants. *Industrial Biotechnology: Plant Systems, Resources and Products*, De Gruyter, Berlin, 121.
- [15] Gürel, A., Hayta, S., Nartop, P., Bayraktar, M. ve Orhan-Fedakar, S., 2013. Bitki Hücre, Doku ve Organ Kültürü Uygulamaları, Ege Üniversitesi Basımevi, 47-66.
- [16] Onay, A. (2005). Pistachio (*Pistacia vera L.*). *In Protocol for Somatic Embryogenesis in Woody Plants*. Springer, 289-300.
- [17] Onay, A. (2003). Micropropagation of pistachio. *In Micropropagation of woody trees and fruits*, 565-588.
- [18] Da Silva J. A., & Nhut D. T. (2003). Control of plant organogenesis: genetic and biochemical signals in plant organ form and development. *In Thin cell layer culture system: regeneration and transformation applications*. 135–90.
- [19] Tran Thanh Van, M. (1973). *In vitro de novo flower, bud, root and callus differentiation from excised epidermal tissue*, *Nature*, 246, 44-45.
- [20] Tran Thanh Van, M., Dien, N. T., & Chlyah, A. (1974). Regulation of organogenesis in small explants of superficial tissue of *Nicotiana tabacum L.*, *Planta*, 119, 149-159.
- [21] Tran Thanh Van, K., & Gendy, C. (1996) Thin cell layer (TCL) method topogramme morphogenetic patterns, *Plant Tissue Culture Manual*, 114, 1-25.
- [22] Raomai, S., Kumaria, S., Kehie, M., & Tandon, P. (2015). Plantlet regeneration of *Paris polyphylla Sm.* via thin cell layer culture and enhancement of steroidal saponins in mini-rhizome cultures using elicitors. *Plant growth regulation*, 75(1), 341-353.
- [23] Da Silva J. A. (2013). The role of thin cell layers in regeneration and transformation in orchids. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 113(2), 149-161.
- [24] Da Silva J. A., Altamura, M. M., & Dobránszki, J. (2015). The untapped potential of plant thin cell layers. *Journal of Horticultural Research*, 23(2), 127-131.
- [25] Hossain, M. M., Kant, R., Van, P. T., Winarto, B., Zeng, S., Teixeira da Silva, J. A. (2013). The application of biotechnology to orchids. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 32(2), 69-139.
- [27] Da Silva J. A. (2003) Thin cell layer technology for induced response and control of rhizogenesis in chrysanthemum. *Plant Growth Regul*, 39:67–76
- [28] Tran Thanh Van M. (2003). Thin cell layer concept. *In Thin Cell Layer Culture System: Regeneration and Transformation Applications*. 1-16.

- [29] Da Silva J. A. & Dobránszki, J. (2015). Plant thin cell layers: update and perspectives. *Folia Horticulturae*, 27(2), 183-190.
- [30] Mederos-Molina, S., & Trujillo, M. I. (1999). Elimination of browning exudate and *in vitro* development of shoots in *Pistacia vera* L. cv. mateur and *Pistacia atlantica* desf. culture. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 68(1), 21-24.
- [31] Tabiyeh, D. T., Bernard, F., & Shacker, H. (2006). Investigation of glutathione, salicylic acid and GA₃ effects on browning in *Pistacia vera* shoot tips culture. In IV International Symposium on Pistachios and Almonds, 726, 201-204.
- [32] Vasconcelos, C. M., Oliveira, E. B., Arantes, L. F., Rossi, S. N., Rocha, R. L., Puschmann, R., & Chaves, J. B. P. (2020). Antibrowning effect of the combination of ascorbic, citric and tartaric acids on quality of minimally processed yacon (*Smallanthus sonchifolius*). *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, 36(2).
- [33] Heidari-Zefreh, A. A., Shariatpanahi, M. E., Mousavi, A., & Kalatejari, S. (2019). Enhancement of microspore embryogenesis induction and plantlet regeneration of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) using putrescine and ascorbic acid. *Protoplasma*, 256(1), 13-24.
- [34] Demir, E. (2018). *Aksenik Jüvenil Sakız Ağacı (Pistacia lentiscus L.) Eksplantlarından Kallus Kültürlerinin Başlatılması ve Optimizasyonu*. Yüksek lisans tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Batman.
- [35] Hoşer, A. (2018). *Jüvenil Aksenik Sakız Ağacı Eksplantlarından (Pistacia lentiscus L.) Süspansiyon Kültürlerinin Başlatılması ve Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Batman.
- [36] Koç, I., Onay, A., & Çiftçi, Y. Ö. (2014). *In vitro* regeneration and conservation of the lentisk (*Pistacia lentiscus* L.). *Turkish Journal of Biology*, 38(5), 653-663.
- [37] Murashige, T., & Skoog, F. (1962) A revised medium for rapid growth and bioassay with tobacco tissue cultures. *Physiol. Plant*, 15, 473-497.
- [38] Lloyd, G., & McCown, B. (1980). Commercially-feasible micropropagation of mountain laurel, *Kalmia latifolia*, by use of shoot-tip culture. *International Plant Propagator's Society*, 30, 421-427.
- [39] Rugini, E. (1984). *In vitro* propagation of some olive (*Olea europaea* L.) cultivars with different root-ability, and medium development using analytical data from developing shoots and embryos. *Scientia Horticulturae*, 24, 123-134
- [40] Onay, A., Çiftçi, Y. Ö., & Tilkat, E. (2014). Sakız Ağacının (*Pistacia lentiscus* L.) Jüvenil ve Olgun Eksplantlarının Mikroçoğaltımı, Kriyoprezervasyonu ve Genetik Kararlılığının Belirlenmesi. *TUBİTAK-1001 110T941 Proje Final Raporu*.
- [41] George, E. F., Hall, M. A., De-Klerk, G. J. (2008). *Plant Propagation by Tissue Culture*. I. The Background. 3rd Edn. Publ. Springer, Dordrecht. The Netherlands. 118- 182
- [42] Handayani, R. S., Yunus, I., Sayuti, M., & Irawan, E. (2019). *In Vitro* Callus Induction of Durian (*Durio zibethinus* Murr.) Leaves Using Kinetin and 2, 4- D (Dichlorophenoxyacetic Acid). *Journal of Tropical Horticulture*, 2(2), 59- 64.
- [43] Shittu, O. H., Akaluzia, H. C., & Chibuogwu, M. O. (2017). A comparison of callus production from *Moringa oleifera* Lam. Leaf, cotyledon and stem explants using 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid and kinetin for media supplementation. *SAU Science-Tech Journal*, 2(1), 1-6.
- [44] Hunaish, A. A., & Almasoody, M. M. M. (2020). Induction of callus on various explants of arugula plant (*Eruca sativa* Mill.) using the growth regulators (2, 4-D and Kinetin). *Plant Archives*, 20(2), 1654-1660.
- [45] Kumari, R., (2019). Induction of callus from different explants of *Bacopa monnieri* and effect of adjuvant on the growth rate of the calli. *Indian Journal of Scientific Research*, 10(1), 113-121.
- [46] Tilkat, E., Onay, A., Ertaş, A., Yılmaz, M. A., & Asan, H. S. (2018). *Pistacia lentiscus* L.'un *In Vitro* Sürgün, Kallus ve Hücre Süspansiyon Kültürlerinde Antikanser Aktivite Gösteren Kimyasal Bileşenlerin Üretilmesi. *TUBİTAK-1001 114Z842 Proje Final Raporu*.

- [47] Mayer, A. M., & Harel, E. (1979). Polyphenol oxidases in plants. *Phytochemistry*, 18, 193-215.
- [48] El-Gloushy, S. F., Liu, R., & Fan, H. K., (2020). A complete protocol to reduce browning during coconut (*Cocos nucifera* L.) tissue culture through shoot tips and inflorescence explants. *Plant archives*, 20, 2196-2204.
- [49] Thakur, A., & Kanwar, J. S. (2008). Micropropagation of Wild Pear *Pyrus pyrifolia* (Burm F.) Nakai. I. Explant Establishment and Shoot Multiplication. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 36, 103-108.
- [50] Wu, H. C., & Du Toit, E. S., (2004). Reducing oxidative browning during *in vitro* establishment of *Protea cynaroides*. *Scientia horticulturae*, 100(1-4), 355-358.
- [51] Sui, L., Kong, L., Liu, X., & Zhang, Y. (2020). Anti-browning in Tissue Culture of 'Donghong' Kiwifruit. *Materials Science and Engineering*, 740(1), 012195.
- [52] Sabooni, N., & Shekafandeh, A. (2017). Somatic embryogenesis and plant regeneration of blackberry using the thin cell layer technique. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 130(2), 313-321.
- [53] Akdemir, H., & Onay, A., (2017). Biotechnological Approaches for Conservation of the Genus Pistacia. *In Biodiversity and Conservation of Woody Plants*, 221-244.
- [54] Etienne, H., & Berthouly, M. (2002). Temporary immersion systems in plant micropropagation. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 69(3), 215-231.
- [55] Aguilar, M. E., Garita, K., Kim, Y. W., Kim, J. A., & Moon, H. K. (2019). Simple Protocol for the Micropropagation of Teak (*Tectona grandis* Linn.) in SemiSolid and Liquid Media in RITA® Bioreactors and *ex Vitro* Rooting. *American Journal of Plant Sciences*, 10(7), 1121-1141.
- [56] Monteiro, T. R., Freitas, E. O., Nogueira, G. F., & Scherwinski Pereira, J. E. (2017). Assessing the influence of subcultures and liquid medium during somatic embryogenesis and plant regeneration in oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). *J. Hort. Sci. Biotechnol.* 93, 196-203.
- [57] Sezen, M. (2020). *Cercis siliquastrum* L. bitkisinin RITA® biyoreaktörlerinde *In Vitro* Mikroçoğaltımı. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Bitirme Tezi, İzmir.
- [58] San José, M. C., Blázquez, N., Cernadas, M. J., Janeiro, L. V., Cuenca, B., Sánchez, C., & Vidal, N. (2020). Temporary immersion systems to improve alder micropropagation. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 143(2), 265-275.
- [59] Chandra, K., Pandey, A., & Kumar, P. (2018). Synthetic Seed-Future Prospect in Crop Improvement. *International Journal of Agriculture Innovations and Research*. 6(4), 120-125.
- [60] Das, D. K., Rahman, A., Kumari, D., & Kumari, N. (2016). Synthetic seed preparation, germination and plantlet regeneration of Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.). *American Journal of Plant Sciences*, 7(10), 1395-1406.
- [61] Sharma, N., Gowthami, R., Pandey, R., & Agrawal, A. (2020). Influence of explant types, non-embryogenic synseed and reduced oxygen environment on *in vitro* conservation of *Bacopa monnieri* (L.) Wettst. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant*, 1-6.
- [62] Kılınç, F. M., Süzerer, V., Çiftçi, Y. Ö., Onay, A., Yıldırım, A., Uncuoğlu, A. A., Tilkat, E., Koç, İ., Akdemir, Ö. F., & Metin, Ö. K. (2014). Clonal micropropagation of *Pistacia lentiscus* L. and assessment of genetic stability using IRAP markers. *Plant Growth Regulators*. 75(1), 75-88
- [63] Onay, A., Tilkat, E., Yıldırım, H., & Süzerer, V. (2007). Indirect somatic embryogenesis from mature embryocultures of *Pistacia vera* L. *Propagation of Ornamental Plants*, 7(2), 68-74.
- [64] Yıldırım, H. (2012). Micropropagation of *Pistacia lentiscus* L. from axenic seedling-derived explants. *Scientia Horticulturae*, 137, 29-35.
- [65] Yıldırım, H., Onay, A., Gündüz, K., Ercişli, S., & Karaat, F. E. (2019). An improved micropropagation protocol for lentisk (*Pistacia lentiscus* L.). *Folia Horticulturae*, 31(1), 61-69.

Araştırma Makalesi – Research Article

Endüstride Yaygın Olarak Kullanılan Asit Çözeltileri İçinde AA5754 Yüzeyinin ve Korozyon Davranışının İncelenmesi

Investigation of Surface and Corrosion Behaviour of AA5754 in Acid Solutions Commonly Used in Industry

Erhan Karaca^{1*}, Engin Alkan²

Geliş / Received: 09/08/2021

Revize / Revised: 11/10/2021

Kabul / Accepted: 22/10/2021

ÖZ

Çeşitli uygulama alanlarında elektrolit olarak kullanılacak borik asit (H_3BO_3), tartarik asit (TA), okzalik asit ($H_2C_2O_4$), hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit (HF) ve tetrafloroborikasitin (HBF_4) sulu çözeltileri içinde alüminyum 5754 alaşımının (AA5754) korozyon çalışmaları gerçekleştirilerek ortamdaki asit niteliğinin alüminyum oksit oluşumu üzerine etkisi birbiriyle karşılaştırılarak incelenmiştir. Asitlerde beklenen AA5754 yüzeyi XRD, XPS, AFM ve profilometre yöntemleri ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları Al_2O_3 oluşumunu gösterirken XPS sonuçları bu oluşumun doğrulanmasının yanında spektrumda B, O, C, Cl ve F piklerinin gözlenmesi nedeniyle asitlerin yüzeye adsorblanmışlığına işaret etmiştir. AFM ve profilometre görüntülerinden H_3BO_3 , TA ve $H_2C_2O_4$ ortamlarında elde edilen oksit tabakalarının HCl, HF ve HBF_4 'dekilere göre daha düzgün topografyaya sergilediği belirlenmiştir. Tüm asitler karşılaştırıldığında H_3BO_3 ortamında en düşük pürüzlülük değerlerine (24.28 nm) sahip, homojen ve en kalın (15.4 nm) oksit filmin oluştuğu belirlenirken HBF_4 ortamında tam tersidir (sırasıyla 99.44 nm ve 0.64 nm). AA5754 numunesinin korozyon davranışı asit çözeltileri içinde OCP, Tafel ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Buna göre HBF_4 , HF, HCl, $H_2C_2O_4$, TA ve H_3BO_3 sıralamasıyla OCP değerleri pozitif potansiyellere kaymakta, i_{kor} değerleri azalmakta ve R_{ct} değerleri artmaktadır. AA5754 numunesi HF ve HBF_4 ortamlarında diğerlerine göre çok farklı bir korozyon davranışı sergilediği gözlenmiştir. Bunun nedeni HBF_4 'ün sulu ortamda kısmi ayrışması sonucu üretilen HF sayesinde yüzeyde AlF_6^{-3} kompleksinin oluşumu ile çözünmenin daha fazla gerçekleşmesi olmalıdır. Tersine, H_3BO_3 'te ortaya çıkan oksit tabakası, korozyona karşı etkili yüzeyi sağlamıştır, çünkü diğerlerine göre zayıf asidik karakteri ($pK_a = 9.27$) nedeniyle çekirdeklenme ve ardından pasivasyon çok hızlı gerçekleşmektedir.

Anahtar Kelimeler- Endüstriyel Asit, Alüminyum Alaşım, Alüminyum Oksit, Yüzey Karakterizasyonu, Korozyon

ABSTRACT

Corrosion studies of aluminum 5754 alloy (AA5754) immersed in aqueous solutions which could be used as electrolytes in various application areas were carried out. The effect of acid type on the aluminum oxide formation was investigated for boric acid (H_3BO_3), tartaric acid (TA), oxalic acid ($H_2C_2O_4$), hydrochloric acid (HCl), hydrofluoric acid (HF), and tetrafluoroboric acid (HBF_4) by comparing with each other. AA5754 surface was characterized by XRD, XPS, AFM, and profilometer methods. While Al_2O_3 formation was determined in XRD

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: erhankaraca@hacettepe.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9100-8870>)

Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye

²İletişim: enginalkn@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-5933-3147>)

Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye

results of all acids, it was confirmed the Al_2O_3 formation in the XPS spectra and indicated that the acids were adsorbed on the surface due to the presence of B, O, C, Cl, and F peaks. According to the AFM and profilometer images, it was determined that the oxide layers obtained in H_3BO_3 , TA, and $H_2C_2O_4$ media exhibited a more uniform topography than those in HCl, HF, and HBF_4 . When all acids were compared, it was determined that the homogeneous and thickest (15.4 nm) oxide film with the lowest roughness values (24.28 nm) was formed in the H_3BO_3 medium, while the results obtained in HBF_4 were the opposite (99.44 nm and 0.64 nm, respectively). The corrosion behavior of the AA5754 sample was investigated by OCP, Tafel, and EIS measurements in acid solutions. Accordingly, it was determined that OCP values shifted to the positive potentials, i_{corr} values decreased, and R_{ct} values increased in the order of HBF_4 , HF, HCl, $H_2C_2O_4$, TA, and H_3BO_3 . It was found that the AA5754 specimen exhibited different corrosion behavior in HF and HBF_4 media compared to the others. The reason should be the formation of the AlF_6^{-3} complex due to HF produced as a result of the partial decomposition of HBF_4 in the aqueous medium. Thus, the dissolution of aluminum carried out much more. Conversely, the oxide layer formed in H_3BO_3 provided the most effective surface against corrosion. It was because the nucleation and subsequent passivation occurred very rapidly thanks to its weak acidic character ($pK_a = 9.27$) relative to the others.

Keywords- *Industrial acid, Electrolyte, Aluminum Alloy, Aluminum Oxide, Surface Characterization, Corrosion*

I. GİRİŞ

Düşük yoğunlukta olup iyi mekanik özellik gösteren ve yüksek korozyon direncine sahip malzemelerin gerektiği endüstri uygulamalarında 5xxx serisi alüminyum alaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Özellikle alüminyum alaşımları enerji depolama sistemlerinde korozyon dayanımları nedeniyle tercih edilen malzemelerden biridir [2]. Alüminyum ve alaşımlarının yüzeyinde doğal olarak, homojen olmayan ince bir alüminyum oksit filmi oluşur ve bu tabaka malzemenin korozyon dayanımına direkt olarak etki etmektedir [3]. Bu nedenle literatürde oksit tabakasının kalitesini iyileştirmek üzerine birçok çalışma vardır. Li ve ark. [3], yaptığı bir çalışmada pillerde akım toplayıcı olarak kullanılan AA1085 numunesinin 2 M Li_2SO_4 ve 5 M $LiNO_3$ sulu çözeltileri içinde elektrokimyasal kararlılığı incelenmiş ve kalın bir oksit tabakası oluşumu sayesinde yüzeyde meydana gelen çukurcuk korozyonunu inhibe ettiği ortaya çıkarılmıştır. pH, anodik potansiyel ve anyon çeşidine bağlı olarak bu bileşiklerin adsorpsiyon mekanizması çalışılmış ve sülfat iyonları alüminyum pasif filmine adsorbe olurken nitratın olmadığı belirlenmiştir. Başka bir çalışmada AA6060 numunesi yüksek sıcaklıkta sitrik asit ve fosforik asit buharına maruz bırakılarak yüzeyde büyüyen oksit tabakası incelenmiştir [4]. Oksit tabakası oluşumunun alaşımın yapısına, kullanılan aside ve ortamın pH'na bağlı olduğu bulunmuştur. Sitrat iyonları alüminyum sitrat oluşturarak alüminyumun çözünmesini artırması ve intermetalik bölgelerde daha fazla çekirdeklenme olması nedeniyle yüzeyde daha kalın bir oksit tabakası oluşturduğu ve korozyona karşı dayanım gösterdiği belirlenmiştir. Fosfat varlığında ise daha ince bir oksit tabakası oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır. Bunun nedeni ise fosfat anyonlarının, daha kararlı olan ve yüzeyin hidrasyonunu geciktiren komplekslerin oluşması ve böylece oksit oluşumunun azalmasıdır.

Eloksal süreci alüminyum alaşımlarına uygulanan etkili korozyon koruma işlemlerinden biridir ve yüzeyde kalın bir oksit tabakası oluşumuna neden olur. Bu tabaka, alkali veya asidik ortamda hazırlanmasından bağımsız olarak aynı kimyasal özelliklere sahip olup içte bariyer ve dışta poroz tabakaları içerir. Bariyer tabakası ince ve yoğunken, poroz tabaka 10^3-10^4 kat daha kalındır. H_3BO_3 varlığında anodizasyonla oluşturulan oksit tabakasının gözenek boyutunun daha az olduğunu, sonuçta malzemenin korozyon direncini arttırdığını tespit edilmiştir [5]. Ban ve ark. [6], tarafından yapılan bir çalışmada borik asit ve borik asit+sitrik asit karışımının daha yüksek derecede kristaliniteye sahip bir bariyer film elde etmeye yardımcı olabileceği gösterilmiştir. Stancin ve Douglas'ın yaptığı bir patent çalışmasında H_2SO_4 ve H_3BO_3 içeren çözeltide anodizasyon işlemi sonucunda 30-800 mg/ft² kaplama yapılmış ve korozyon korumasını arttırdığı belirlenmiştir [7]. Başka bir çalışmada AA5005 alaşımının H_3PO_4 ve H_3BO_3 elektrolit karışımında anodize edilmesiyle korozyon direncinin arttığı bildirilmiştir [8]. Sadece H_3PO_4 içeren çözeltide anodize edildikten sonra oluşturulan alüminyum oksit filmi yüksek porozitede olup incedir, H_3BO_3 ile elde edilen film ise yüksek korozyon direncine sahiptir. Saedikhani ve ark. [9], çalışmasında alüminyum alaşımını H_2SO_4 , H_3BO_3 ve H_3PO_4 banyosunda anotlaştırılması ile elde edilen nispeten kalın filmin korozyon direncini geliştirdiği gösterilmiştir. Diğer bir çalışmada, AA2024-T3 alaşımı 10% H_2SO_4 , 5% H_3BO_3 ve 2% H_3PO_4 içerisinde anotlaştırılmış ve mühürleme (sealing) işlemi yapılmıştır [10]. H_2SO_4 ile karşılaştırıldığında, oksit tabakasının daha kalın ve elektrolit emilimine karşı daha yüksek direnç gösterdiği

bildirilmiştir. Mert ve ark. [11], çalışmasında H_2SO_4 ve H_3BO_3 içeren çözeltide 15 V'de alüminyum alaşımı anotlaştırılmış ve korozyon davranışı 3.5%NaCl içinde incelenmiştir. Homojen bariyer oksit filmine H_2BO_3 , HBO_3^{2-} , BO_3^{3-} , HSO_4^- , ve SO_4^{2-} türlerinin katılması sayesinde korozyon direncinin anlamlı bir şekilde arttığı belirlenmiştir. AA2024 yüzeyinde adipik asit kullanılarak üretilen anodik oksit filmin korozyon direnci araştırılmıştır [12]. Bu asitin elektrolit/anodik tabaka ara yüzeyine adsorplandığı, anodik tabakanın çözünmesini azalttığı ve neticede film kalınlığındaki artış yüzünden korozyon hızını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Elektrolitik kapasitör uygulamaları ile ilgili bir çalışmada, anodizasyon işlemi H_3BO_3 ve TA varlığında gerçekleştirildiğinde kristalin oksit filmin oluşumunun desteklendiği ve filmin kapasitesinin arttığı gösterilmiştir [6]. Bununla birlikte ani faz değişimi sonucu büzülmelelere bağlı olarak oluşan boşlukların yüzeyde çatlaklara neden olduğu, bunun da filmin direncini ve dayanımını azalttığı sonucuna ulaşılmıştır. Sarganov ve ark. [13], çalışmasında TA içinde oksit film oluşumu ve çekirdeklenme kinetiği araştırılmıştır. Oksit hücrelerinin tane sınırları boyunca oluştuğu ve anodizasyon potansiyeli arttıkça oluşan oksit hücre sayısının ve çapının arttığı gösterilmiştir. Yatışkan halde (daldırma durumunda) hücre boyutu artarken, sayısı 1,5 kat azalmıştır. Marzocchi ve ark. [10] çalışmasında AA2024 alaşımının anodizasyonunu TA içeren H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirdiklerinde morfoloji ve dielektrik davranışları H_2SO_4 ile anodize edilene benzetmesine rağmen gözenek dirençlerinde büyük artış belirlenmiştir. Ma ve ark. [14], çalışmasında aynı çözelti karışımında AA2099-T8 alaşımının anodizasyonunda düşük voltajlarda düzenli yapıda gözenekli oksit filmi oluşurken artan voltajlarda büyük boyutlarda düzensiz gözenekli oksit filmler elde edildiği bildirilmiştir. Boisier ve ark. [6], çalışmasında da aynı karışımında AA2024 anodizasyonunu gerçekleştirdikten sonra yüksek sıcaklıkta mühürleme işleminin ardından korozyona dirençli oksit tabakalarının oluştuğu gösterilmiştir. Bunun nedeni olarak yüksek sıcaklıkta mühürlemenin poroziteyi azalttığı bildirilmiştir.

Choudhary ve ark. [15], çalışmasında $H_2C_2O_4$ çözeltisinde gerçekleştirilen anodizasyon ile oluşturulan oksit tabakasına uygulanan voltajın çizilme hasarına, kimyasal bileşimine, yüzey morfolojisine, yüzey topografyasına ve elektriksel direncine etkisi incelenmiştir. Yüksek anodizasyon voltajında daha hızlı çözünmeye bağlı olarak gözenekli ve pürüzlü alüminyum oksit tabakası oluştuğu belirtilmiştir. Keshavarz ve ark. [16], çalışmasında ise H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$ ve bunların karışımını içeren çözeltide poroz alümina şablon anodize edilmiş ve H_2SO_4 de gözenek boyutu küçük, boşluk yoğunluğunun yüksek olduğu; $H_2C_2O_4$ içinde ise gözenek dağılımının daha düzenli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Gözenek çaplarının sıcaklıkla, uygulanan voltajla ve tavlama ile da kontrol edilebileceği gösterilmiştir.

Madakson ve ark. [17], çalışmasında AA7075 alaşımının HCl ortamında anodizasyonunun korozyon davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Cl⁻ iyonlarının oksit filme bölgesel olarak ciddi bir şekilde zarar vermesi sonucu ciddi seviyede aşınma olmakla birlikte anodize edilmiş örneklerde korozyon hızının azaldığı gösterilmiştir. Hidrojen çıkışı yüzünden pH'ın bölgesel artışı ile veya hava etkisi ile oluşan filmin protonlanarak çözünmesi ve ardından çökmesi mekanizmasıyla yüzeyde oksit filmi meydana geldiğini açıklamışlardır. Başka bir çalışmada HCl içeren çözeltide alüminyum numunesine giderek artan voltajlar uygulanarak çukurcuk oluşturma davranışı incelenmiştir [18]. Çukurcuklar, hava ile oluşan oksit filmindeki kusurlara asidin saldırmasıyla meydana gelir ve oluşan bir yığın çukurcuk birleşerek büyük çukurcuklara neden olur. HBF₄ içeren çözeltide anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği çalışmada ise yüksek gözenekliliğe sahip oksit tabakası elde edilmiştir [18]. Bu ortam, yüksek potansiyeller ve yüksek akım yoğunluğu gerektirdiğinden küçük ölçekli çalışmalar için uygun olduğu önerilmiştir.

Alüminyum endüstrisinde anodizasyon proseslerinde asitler arasında en çok H_3BO_3 [5,8,11], TA [6,10,13,14] ve $H_2C_2O_4$ [16], tercih edilmekte ve araştırmalar genellikle bu alanda gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak alüminyum alaşımlarının bulunduğu ortamlarda elektrolit olarak kullanılabilme potansiyeli olan bazı asit çözeltilerinde oluşan oksit tabakasının özellikleri ve korozyon davranışları araştırılarak birbirleriyle karşılaştırması yapılmıştır. Öncelikle 0.1 M H_3BO_3 , TA, $H_2C_2O_4$, HCl, HF ve HBF₄ çözeltilerine daldırılıp bekletme yoluyla AA5754 yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakalı yüzeyler XPS, AFM ve profilometre yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra asit çözeltileri içerisinde AA5754 numunesinin korozyon davranışları incelenerek birbiriyle karşılaştırılmıştır. Korozyon testleri için açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel yöntemleri kullanılmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

Elektrokimyasal ölçümler 3 elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Referans ve karşıt elektrot olarak sırasıyla SCE ve Pt spiral elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak alüminyum 5754 alaşım (AA5754) disk (0.07065 cm²) ve levha (1.00 cm²) elektrotlar kullanılmıştır. AA5754 bileşiminde ağırlıkça %0.099 Si, %0.267 Fe, %0.001 Cu, %0.006 Mn, %2.113 Mg, %0.002 Cr, %0.007 Zn, %0.001 Pb, %0.013 Ti, %0.009 Zr

ve %97.46 Al bulunmaktadır. Her deneyden önce AA5754 elektrodun yüzeyi sırasıyla 800, 1000, 1200 ve 2000 taneli zımparayla parlatıldıktan sonra etanol/su karışımı ile üç kez yıkanmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları için önce AA5754 levha elektrodu 0.1 M H_3BO_3 , TA, $H_2C_2O_4$, HCl, HBF_4 ve HF çözeltilerine daldırılmış ve kararlı oksit tabakasının oluşumunu sağlamak için bir saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen yüzeylerin XRD ve XPS spektrumları ile AFM ve profilometre görüntüleri alınmıştır. AA5754 numunesinin korozyon davranışının incelenmesi, her bir asidin 0.1 M çözeltisi içerisinde OCP, EIS ve Tafel teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

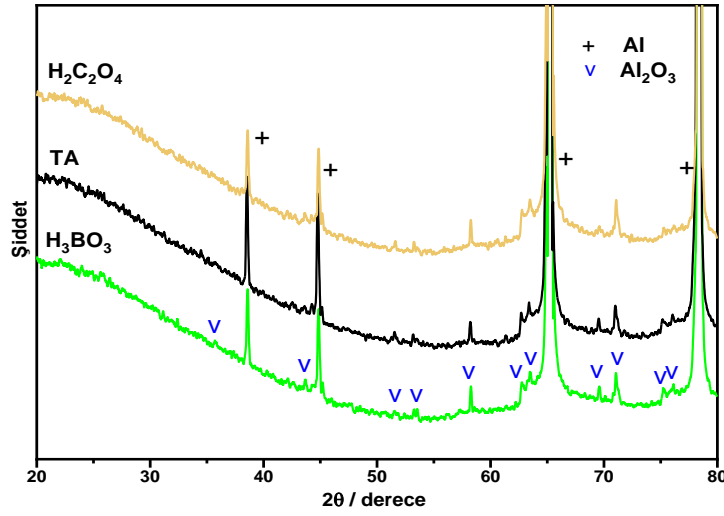
XRD analizi PANalytical, Empyrean X-ray difraktometresi, XPS analizi Specs-Flex X-ray fotoelektron spektrometresi cihazları ile gerçekleştirilmiştir. AFM ölçümleri için Asylum Research MFP-3D spektrometresi ve Profilometre ölçümleri için KLA Tencorstylus profilometre cihazları kullanılmıştır. Korozyon testleri Gamry (Reference 3000) ve CHInstruments 6011D potansiyostat/galvanostat cihazları ile yapılmıştır. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri 6 saat süreyle kaydedilmiştir. EIS ölçümleri OCP'de 1.00×10^5 den 1.00×10^{-1} Hz frekans aralığında 5.00 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EIS ölçümleri ile uyumlu olan eşdeğer devre modeli ve elemanları ZSimpwin V3.50 yazılımı (Scribner Associates Inc.) kullanılarak belirlenmiştir. Tafel eğrileri 1 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Endüstride yaygın olarak kullanılan H_3BO_3 , TA, $H_2C_2O_4$, HCl ve HBF_4 sulu çözeltilerinde alüminyum alaşımlarının anodizasyon çalışmaları bulunmakla birlikte [5-8,10,11,13,14,16-19] bu asitlerin bulunduğu ortamlarda oluşan alüminyum oksit filminin karakterizasyonu ve malzemenin korozyon davranışı henüz incelenmemiştir. Ayrıca HF'nin sulu ortamında alüminyum alaşımları ile ilgili hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Özellikle enerji depolama aygıtlarında kullanılan alüminyum folyoların korozyonu pilin ömrünü önemli ölçüde sınırlamaktadır. Bu nedenle elektrolit olarak kullanılacak çeşitli asitlerin varlığında alüminyum alaşımının korozyon davranışını incelemek ve birbiriyle karşılaştırmak önem kazanmaktadır. Bu araştırmanın ilk aşamasında, yüzeyi temizlenmiş alüminyum 5754 alaşımı (AA5754) 0.1 M H_3BO_3 , TA, $H_2C_2O_4$, HCl, HF ve HBF_4 çözeltilerine daldırıldıktan sonra numune yüzeyi karakterize edilmiş ve ikinci aşamasında korozyon davranışı incelenmiştir.

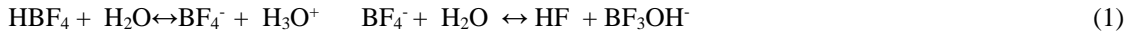
A. Çeşitli Asitlerin Bulunduğu Ortamda AA5754 Yüzeyinin Karakterizasyonu

1) XRD: X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ile 0.1 M H_3BO_3 , TA, $H_2C_2O_4$, HCl, HF ve HBF_4 çözeltilerine maruz kalmış AA5754 yüzeyinin spektrumları alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde piklerin asit türüne göre değişiklik göstermediği belirlenmiş, bu nedenle Şekil 1'de sadece H_3BO_3 , TA ve $H_2C_2O_4$ 'e ile ilgili spektrumlar sunulmuştur. Buna göre 38.6° , 44.8° , 65.3° ve 78.3° 'de gözlenen şiddetli pikler Al'ye (ICDD pdf #: 01-089-3657) ve 35.8° , 43.7° , 58.3° , 69.5° , 51.6° , 53.4° , 62.8° , 63.5° , 71.1° , 75.2° ve 76.3° 'deki pikler ise Al_2O_3 'e (JCPDS pdf #:85-1337) atfedilebilir. Kristalinite boyutunu hesaplamak için Scherrer denklemi kullanılmıştır, $S = K\lambda/\beta \cos\theta$ denkleminde K : Scherrer sabiti (0.94), λ : X-ışını dalga boyu (0.15406 nm) ve β : 2θ 'da yarı yükseklikteki pik genişliğidir [20,21]. Scherrer denklemi ile asit ortamında oluşan Al_2O_3 'e ait kristalinite değerleri H_3BO_3 için 46.28 nm, TA için 46.19 nm ve $H_2C_2O_4$ için 43.98 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kullanılan asit türüne bağlı olmaksızın AA5754 yüzeyinde kristalin Al_2O_3 oluştuğu söylenebilir.



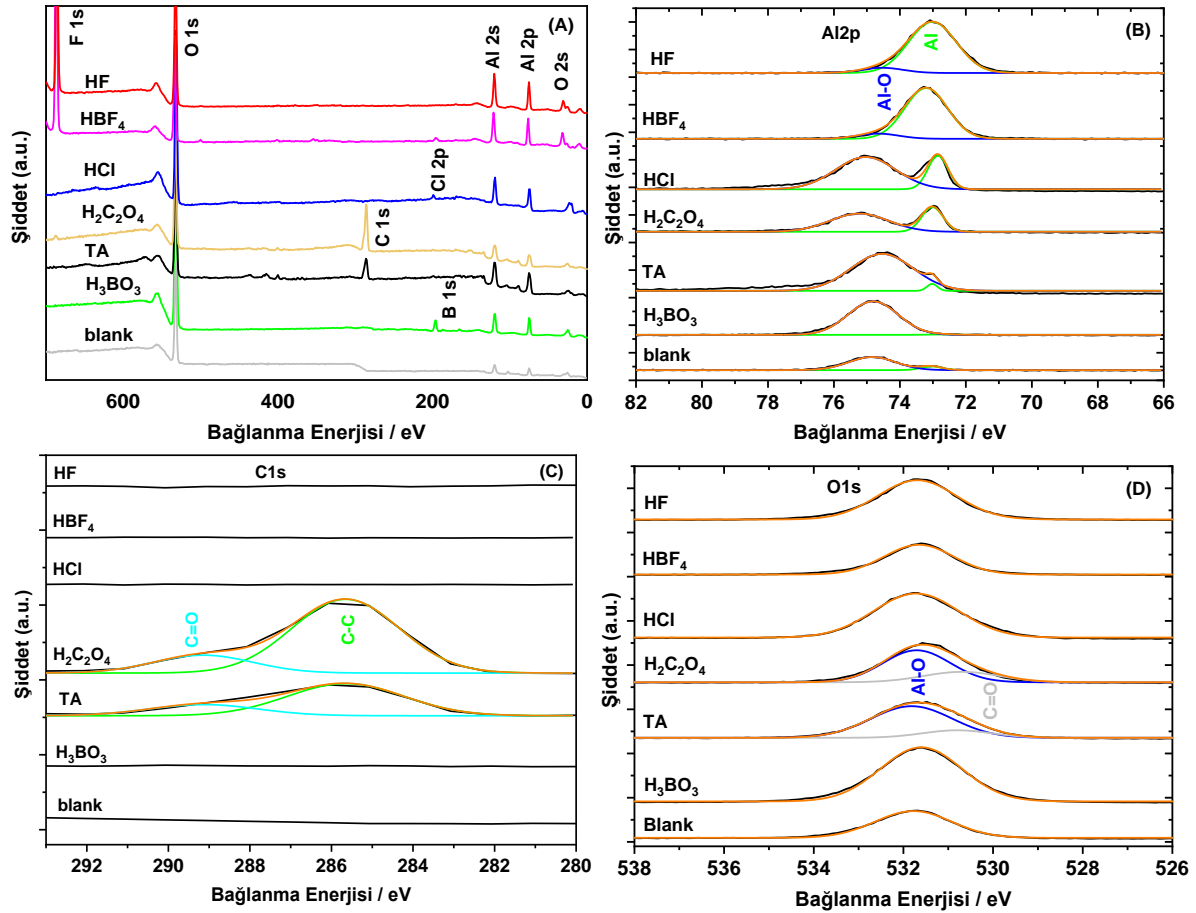
Şekil 1. 0.1 Masit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin XRD spektrumları

2) XPS: 0.1 M H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄, HCl, HF ve HBF₄ çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin ara yüzey özelliklerini belirlemek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). XPS genel taramalarında H₃BO₃ için B, Al ve O; TA ve H₂C₂O₄ için C, Al ve O; HCl için Cl, Al ve O; HF için F, Al ve O; ve HBF₄ için B, F, Al ve O piklerinin gözlenmesi, yüzeyde Al₂O₃ oluşumuna ve çalışılan asitlerin yüzeye adsorpsiyonuna atfedilebilir (Şekil 2(A)). Ayrıntılı incelenme için asitler ile muamele edilmiş yüzeylerde O1s, Al2p ve C1s bantlarının XPS kısmi taramaları gerçekleştirilmiştir. Al2p bantları dekonvole edildiğinde (Şekil 2(B)) Al (73.0 eV) pikinin yanında Al-O (74.5 eV) piki tanımlanmış ve H₃BO₃'den HBF₄'e gidildikçe Al-O pik şiddetinin Al pik şiddetine oranının azaldığı belirlenmiştir. O1s bantları dekonvole edildiğinde ise 531.5 eV'deki pik Al-O bağının varlığını desteklemektedir. Bu bulgular yüzeyde Al₂O₃ oluşumuna ve H₃BO₃'den HF'e gidildikçe oksit film kalınlığının azaldığına işaret eder. HF ve HBF₄ çözeltileri içinde diğerlerine göre Al-O pik şiddetinin Al pik şiddetine oranının en düşük seviyede olması daha ince oksit filmin oluştuğu anlamına gelmektedir. Bu fenomen, asidin kısmi ayrışmasıyla ilişkilendirilebilir [9, 25]:



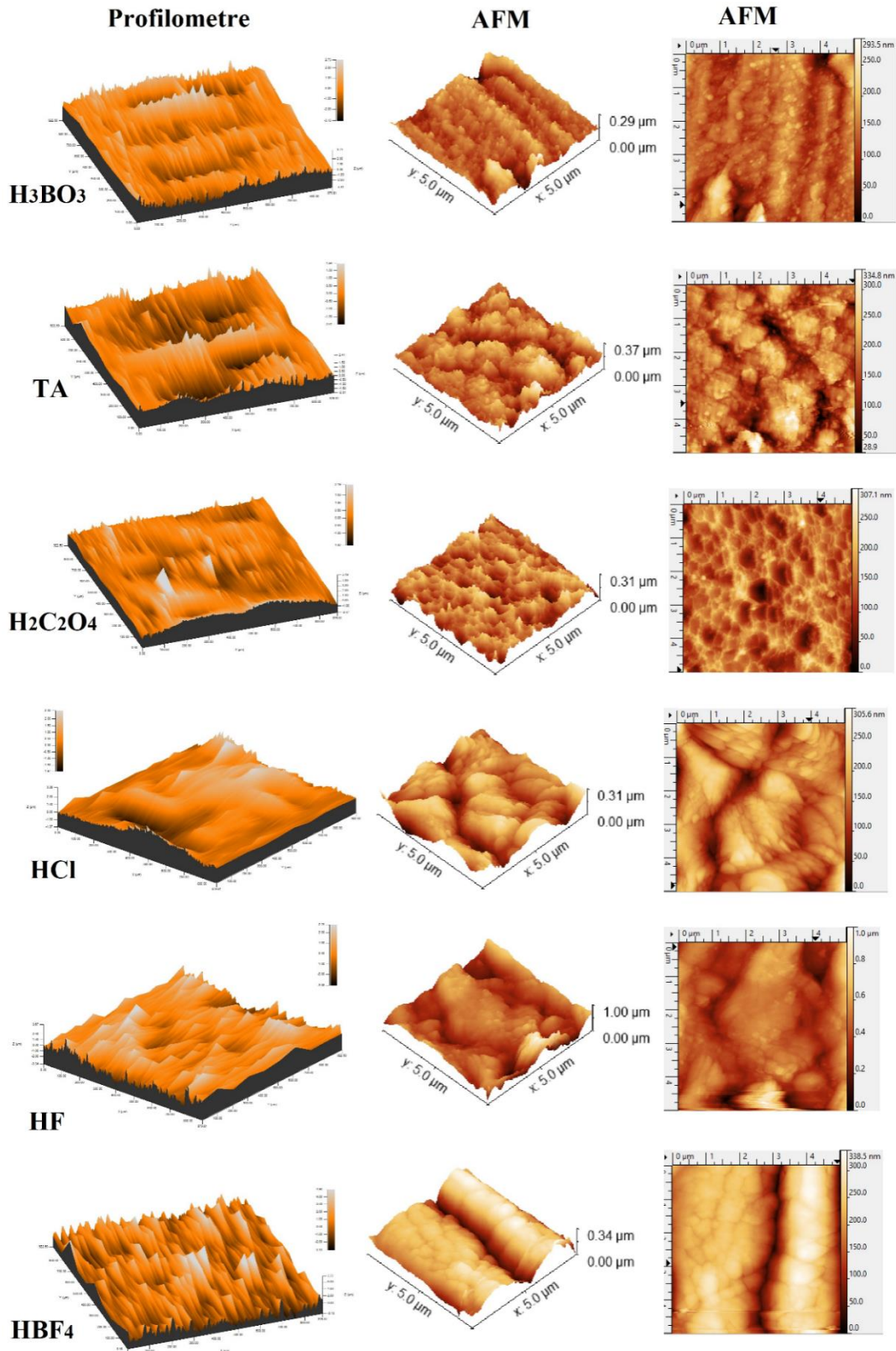
HF ortamında alüminyum ile florür kompleksinin oluşumu, hidroksit çökmesinden daha kararlı olduğu için, sonunda çözünür AlF₆³⁻ oluşur. Sonuç olarak ortamdaki HF'in varlığı, yüzeyde daha ince film oluşumuna neden olur.

H₂C₂O₄ ve TA ile ilgili spektrumlarda C1s ve O1s bantlarının dekonvolasyonunda sırasıyla C=O (289.2 eV) ile C-C (285.7 eV) ait pikler (Şekil 2(C)) ve C=O'ye ait pik (530.6 eV) (Şekil 2(D)) tanımlanmıştır. Bu bulgular TA ve H₂C₂O₄'in diğer asitler gibi AA5754 numunesinin yüzeyine adsorpsiyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 2. 0.1 M asit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin (A) tam tarama, (B) Al2p, (C) C1s ve (D) O1s XPS spektrumları

3) *AFM ve Profilometre*: Oluşan alüminyum oksit filminin kalınlığı ve yüzey özellikleri malzemenin içinde bulunduğu çözelti ortamına önemli derecede bağlı olduğu bilindiğinden [22], 0.1 M H_3BO_3 , TA, $H_2C_2O_4$, HCl, HF ve HF_4 çözeltileri ile muamele edilen AA5754 numunesinin yüzey topografyası ve morfolojisi profilometre ile incelenmiştir. Yüzey tabakasının pürüzlülük ve kalınlık değerleri ise 3D-AFM ile belirlenmiş ve Tablo 1’de listelenmiştir. Yüzeylerin mikro yapı görüntüleri Şekil 3’de sunulmuştur. Profilometre görüntüleri incelendiğinde, HF_4 ’den H_3BO_3 ’e doğru tepelere ait kavislerin keskinden yumuşaklığa doğru değiştiği ve ayrıca tepe ve çukurlar birleştiği için homojen bir şekilde numune yüzeyini kapladığı görülmektedir. Literatürdeki çalışmalara benzer şekilde tepe ve çukurların sıklaşması porozitenin azalmasına, daha yoğun oksit tabakası oluşmasına ve nihayetinde korozyon korumasının artmasına neden olmaktadır [5,21,23-25]. Sonuç olarak H_3BO_3 , TA ve $H_2C_2O_4$ ortamlarında elde edilen oksit tabakaları HCl, HF ve HF_4 ’dekilere göre daha düşük pürüzlülük değerine ve daha düzgün topografyaya sahiptir. HCl, HF ve HF_4 çözeltilerine maruz kalan yüzeylerde derin gözeneklerin oluştuğu düzensiz bir topografya gözlenmektedir. Tüm asitler karşılaştırıldığında H_3BO_3 ortamında en kalın (15.4 nm), en düşük pürüzlülük değerlerine (24.28 nm) sahip ve dolayısıyla en yoğun oksit filminin oluştuğu ortaya çıkmaktadır (Tablo 1).



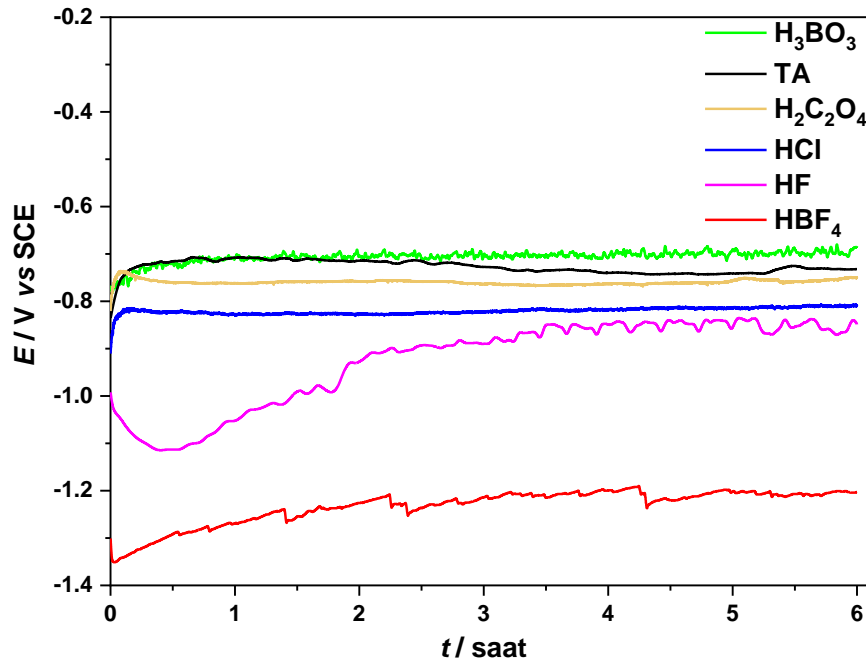
Şekil 3. 0.1 Masit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin profilometre haritalaması (900 µm x 900 µm) ve AFM topografya görüntüsü ile 3D haritalaması (5 µm x 5 µm).

Tablo 1. 0.1 M asit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesi için AFM topografya görüntülerinden elde edilen kalınlık ve pürüzlülük değerleri.

| Asit ortamı | Kalınlık /nm | Pürüzlülük /nm |
|----------------------------------------------|--------------|----------------|
| H ₃ BO ₃ | 15.4 | 24.28±7.23 |
| TA | 8.01 | 30.25±5.55 |
| H ₂ C ₂ O ₄ | 4.28 | 35.02±7.76 |
| HCl | 3.29 | 38.15±9.15 |
| HF | 0.69 | 50.44±5.42 |
| HBF ₄ | 0.64 | 99.44±36.9 |

B. Çeşitli Asitlerin Bulunduğu Ortamda AA5754 Numunesinin Korozyon Davranışı

1) OCP: 0.1 M H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄, HCl, HF ve HBF₄ çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin açık devre potansiyel (OCP) ölçümü altı saat süreyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Numunenin H₂C₂O₄ ve HCl çözeltilerine daldırılmasıyla başlangıç OCP değerlerindeki keskin artış çekirdeklenmeye, ardından gözlenen azalma ise pasifleşmeye atfedilebilir [4,13,14]. H₃BO₃ ve TA ortamlarında ise çekirdeklenmeden sonra OCP değeri zamanla çok yavaş bir şekilde azalmaktadır. Bunun nedeni, çekirdeklenme ile birlikte tüm yüzeyde hızlı bir şekilde pasivasyonun meydana gelmesi ve sonuçta daha pürüzsüz, kalın bir tabakanın (Tablo 1) oluşmasından kaynaklanabilir. HF ve HBF₄ durumunda ise OCP eğrileri hem daha negatif potansiyellerde hem de kararsız olması yönüyle diğerlerine göre çok farklılık göstermektedir. Bunun nedeni HF/su ortamında çözünmenin daha fazla gerçekleşmesi olmalıdır (R1). Ayrıca HBF₄ ortamında HF'e göre çok daha negatif OCP değerlerinin kaydedilmesi, HBF₄'ün (pK_a = 0.50) [26], HF'e (pK_a = 3.20) [26] göre daha asidik ortam sağlamasına bağlanabilir. Eğrilerin tümü karşılaştırıldığında kararlı hale geldikten sonra OCP değerlerinin H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄, HCl, HF ve HBF₄'e sıralamasıyla daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Sonuçta H₃BO₃, TA ve H₂C₂O₄ benzer OCP değerleri göstermekle birlikte en pozitif değere H₃BO₃ çözeltisi içerisinde ulaşılmaktadır. Buna göre, H₃BO₃ içinde oluşan oksit tabakasının en etkin bariyer özelliği sergilediği sonucuna varılabilir.

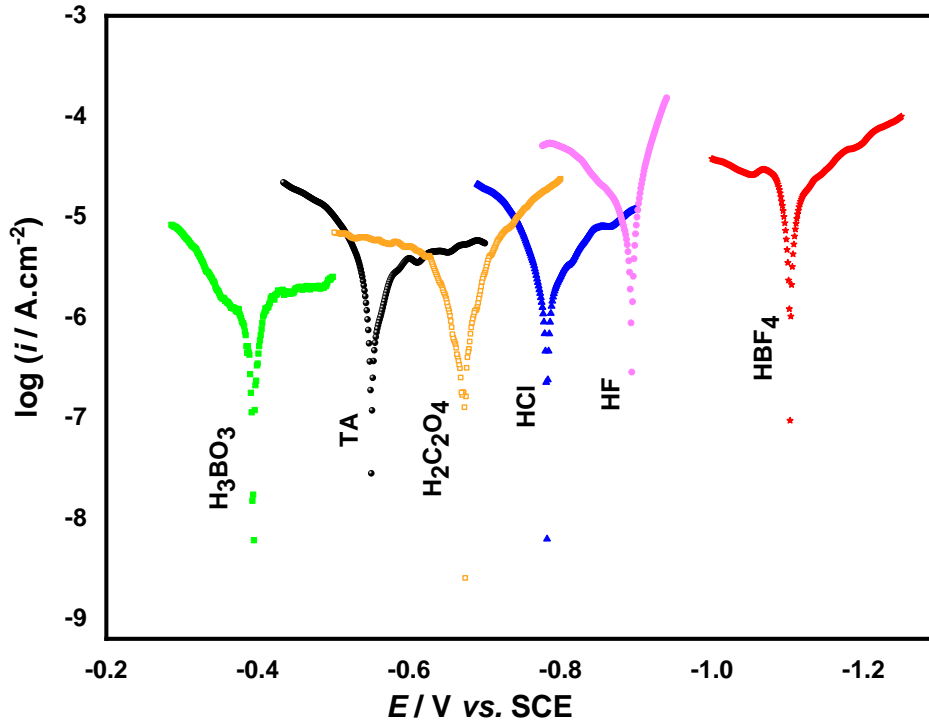


Şekil 4. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin zamana karşı OCP ölçümleri.

2) Tafel: Tafel testi güvenilir olması ve hızlı sonuç vermesi nedeni ile kinetik parametreleri değerlendirmek için korozyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır[21,27,28]. Uygulanan potansiyel (E) karşı cevap olarak alınan akım yoğunluğu (i) değerleri logaritmasının grafiğe geçirilmesi ile elde edilen Tafel

eğrisi hem anodik hem de katodik dallar içerir. Anodik ve katodik dalların kesişimi korozyon potansiyelini ve akımını gösterir [29]. AA5754'ün korozyon dayanımının çalışılan asit ortamına bağımlılığı Tafel analizi ile incelenmiştir. Tafel eğrilerinde hem anodik hem de katodik dallar birbiriyle karşılaştırılırsa en yüksek akım yoğunluğu HBF₄'e ait eğride ve en düşük akım yoğunluğu H₃BO₃'e ait eğride gözlenmektedir (Şekil 5). Derişik çözeltilerde Tafel bölgesi net olarak belirlenemediği için korozyon akımı ve potansiyeli (E_{kor} ve i_{kor}) doğru bir şekilde belirlenememektedir [30,31]. Fakat, elde edilen eğrilerin birbirinden çok farklı potansiyel aralıklarında olması karşılaştırmanın kabaca yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Yaklaşık olarak belirlenen E_{kor} değerinden 0.1 V daha pozitif potansiyeldeki akım değerleri veya yaklaşık olarak belirlenen i_{kor} değerleri en düşükten (yaklaşık olarak sırasıyla $i_{0,1V} = -5.17 \mu A cm^{-2}$ veya $i_{kor} = -5.97 \mu A cm^{-2}$) en yükseğe (yaklaşık olarak sırasıyla $i_{0,1V} = -4.42 \mu A cm^{-2}$ veya $i_{kor} = -4.61 \mu A cm^{-2}$) H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄, HCl, HF ve HBF₄ sıralamasıyla artmaktadır. Dolayısıyla en çok çözünme HF ve HBF₄ ortamlarında gerçekleşmektedir. H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄ ve HCl için pK_a değerleri de sırasıyla 9.27; 3.03; 1.27 ve -6.3 olarak azalmaktadır [26]. Buradan asidin kuvveti arttıkça alüminyum oksit tabakasının kalınlığının azaldığı (Tablo 1) sonucuna varılabilir. HF (pK_a = 3.20) ve HBF₄ (pK_a = 0.50) durumunda ise asitlerin kuvvetine ek olarak AlF₆⁻³ kompleksinin oluşumu (R1), çözünmeyi diğerlerine göre daha fazla arttırdığını göstermektedir.

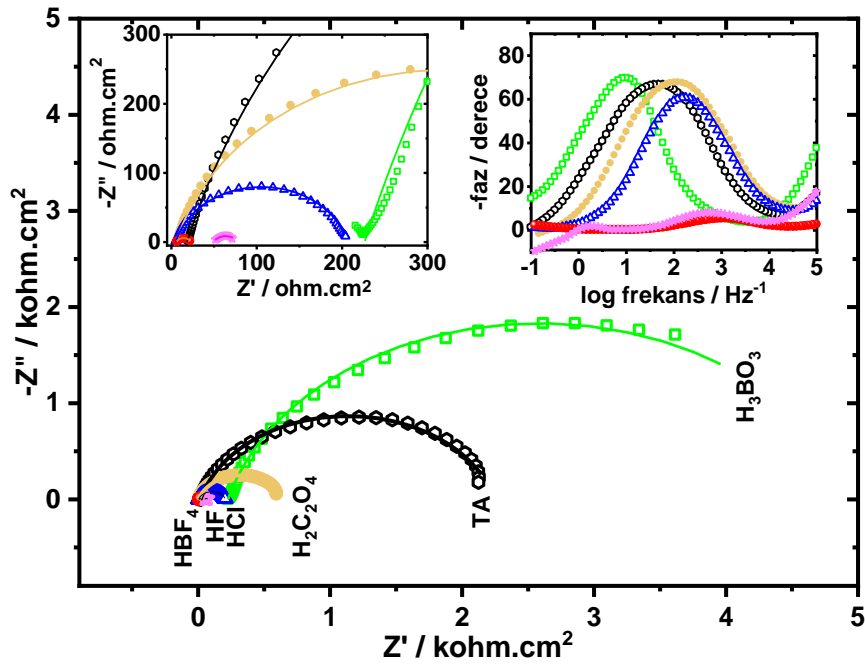
E_{kor} değerleri ise i_{kor} ile aynı sıralamayla daha negatif potansiyellere doğru (H₃BO₃: yaklaşık -0.39 V'den HBF₄: yaklaşık -1.10 V'ye) kaymaktadır. Daha pozitif potansiyel daha kalın ve daha kararlı tabaka oluştuğuna işaret etmektedir [32,33]. Buna göre, H₃BO₃ çözeltisine daldırılan AA5754 numunesi en düşük i_{kor} ve en pozitif E_{kor} değerlerine sahiptir, bu da çalışılan asitler arasında en yüksek korozyon direncinin sağlandığını göstermektedir. Bu sonuç H₃BO₃ çözeltisinde oluşan oksit filminin en kalın ve en az pürüzlülüğe sahip olması (Tablo 1) ile uyumludur. Sonuç olarak, OCP verilerine paralel olarak HBF₄, HF, HCl, H₂C₂O₄, TA ve H₃BO₃, sıralamasıyla korozyon performansı giderek artmakta ve en yüksek dirence sahip en kararlı oksit film kaplı yüzey H₃BO₃ ortamında elde edilmektedir.



Şekil 5. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesine ait Tafel eğrileri, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

3) EIS: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile AA5754 yüzey özelliklerinin ortama bağımlılığı incelenmiş ve her bir asit ortamında korozyona karşı dirençleri karşılaştırılmıştır. 0.1 M H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄, HCl, HF ve HBF₄ çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesine ait OCP değerleri durağan hale ulaştıktan sonra (yaklaşık 10 dakika) Nyquist ve Bode eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 6). Nyquist diyagramı korozyon süreci ile ilişkili bir basık yarım daire şeklinde olup çapı HBF₄, HF, HCl, H₂C₂O₄, TA ve H₃BO₃ sıralamasıyla

artmaktadır. ZSimpWin V3.50 yazılımı ile deneysel verilere en uyumlu eşdeğer devrenin $R_s(QR_{ct})$ olduğu belirlenmiştir. Nyquist grafiğine ait çakışma eğrileri Şekil 6 içinde çizgi ile sunulmuştur. Önerilen eşdeğer devre modelinde R_s çözelti direnci, R_{ct} yük transfer direnci ve Q sabit faz elemanıdır. Çakıştırma sonucunda elde edilen empedans parametreleri ile χ^2 değerleri Tablo 2’de sunulmuştur. Q ile ters orantılı olan R_{ct} değerleri HBF_4 , HF, HCl, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, TA ve H_3BO_3 sıralamasıyla giderek artmaktadır. Bode diyagramlarından elde edilen maksimum faz açısı aynı sıralamayla artarken maksimum faz açılarındaki $\log(\text{frekans})$ ’da daha düşük değerlere kaymaktadır (Tablo 2). Bu bulgular kaplamanın koruyucu özelliğinin HBF_4 , HF, HCl, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, TA ve H_3BO_3 sıralamasıyla giderek arttığını göstermektedir. Oluşan oksit tabakalarının yüksek korozyon direnci sağlamanın nedeni, H_3BO_3 ’ün diğerlerine göre zayıf asidik karakterde olması, TA ortamında Al_2O_3 ’ün yüksek kristaliniteye oluşturulabilmesi [13] ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ortamında Al_2O_3 ’ün daha düşük porozitede biriktirilebilmesi [16] olabilir. Sonuç olarak OCP ve Tafel deneylerine paralel olarak elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde korozyona karşı en etkili yüzey H_3BO_3 varlığında elde edilirken HBF_4 ortamında AlF_6^{-3} kompleks oluşumunun da (R1) katkısıyla tam tersidir.



Şekil 6. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin Nyquist eğrileri (İçeride: Bode ve büyütülmüş Nyquist eğrileri).

Tablo 2. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin Şekil 6’daki eğrilerinden elde edilen empedans parametreleri.

| Asit ortamı | Maksimum Faz Açısı / | $\log(\text{frekans}) / \text{Hz}^{-1}$ | $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | $CPE_d / \mu\text{F}^{\text{m}1} \text{ cm}^{-2}$ | $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | χ^2 |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|----------|
| H_3BO_3 | 71.0 | 0.97 | 226 | 2.67 | 4719 | 0.00192 |
| TA | 67.7 | 1.66 | 18.4 | 3.24 | 2225 | 0.00513 |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 68.5 | 2.08 | 5.72 | 4.75 | 640.1 | 0.00420 |
| HCl | 61.6 | 2.24 | 5.31 | 5.46 | 200.6 | 0.00351 |
| HF | 8.79 | 2.74 | 49.4 | 9.58 | 28.3 | 0.00007 |
| HBF_4 | 5.83 | 3.18 | 58.8 | 9.58 | 17.0 | 0.00056 |

4) *Literatür Sonuçları ile Karşılaştırma:* Alüminyum endüstrisinde anodizasyon proseslerinde özellikle H_3BO_3 [5,11], TA [6,10,13,14] ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [16] yaygın olarak tercih edilmektedir. Alüminyum alaşımın anodizasyonunda fosforik asit-borik asit ortamında $22.52 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [8], fosforik asit ortamında $16.41 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [8], sülfürik asit-borik asit-fosforik asit karışımında $6500 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [9], borik asit-sülfürik asit ortamında $2.122 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [5,7,11], sülfürik asit ortamında $2850.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [12], sülfürik asit-adipik asit karışımında $2953.8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [12], borik asitte $9274 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [6], borik asit-tartarik asit karışımında $6829 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ [6] ve sülfürik asit-tartarik asit karışımında $170 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ elde edilmiştir. Sitrik asit-fosforik asit buharının oksit tabakasının kalınlığını $1 \mu\text{m}$ arttırdığı gözlenmiştir [4]. Literatürden farklı olarak alüminyum alaşımlarının bulunduğu ortamlarda elektrolit olarak

kullanılabilme potansiyeli olan asit çözeltilerinde oluşan oksit tabakasının özellikleri ve korozyon davranışları araştırılmıştır. Bu çalışmada en yüksek sonucun elde edildiği borik asit ortamındaki direnç değeri 4.719 kΩcm² değeri, daldırma ile elde edilmesine rağmen literatürle yarışabilecek düzeydedir.

IV. SONUÇLAR

Elektrolit olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilen H₃BO₃, TA, H₂C₂O₄, HCl, HF ve HBF₄'ün 0.1 M çözeltilerinde AA5754 numunesi bekletilmiş ve elde edilen yüzeyler XRD, XPS, AFM ve profilometre yöntemleri ile karakterize edilerek bu ortamda korozyon performansları karşılaştırılmıştır. XRD ve XPS sonuçları yüzeyde kristalin Al₂O₃ oluşumunu ve çalışılan asitlerin yüzeye adsorpsiyonunu göstermiştir. H₃BO₃, TA ve H₂C₂O₄ ortamlarında elde edilen oksit tabakalarının HCl, HF ve HBF₄'dekilere göre daha düşük pürüzlülük değerine ve daha düzgün topografyaya sahip oldukları belirlenmiştir. Korozyon davranışları incelendiğinde yüzeyde büyüyen oksit tabakasının koruyucu özelliğinin HBF₄, HF, HCl, H₂C₂O₄, TA ve H₃BO₃ sıralamasıyla giderek arttığı belirlenmiştir. HBF₄'ün sulu ortamında kısmi ayrışma sonucu üretilen HF sayesinde yüzeyde AlF₆³⁻ kompleksinin oluşumu ile çözünmenin daha fazla gerçekleşmesi, HF ve HBF₄ sulu ortamlarında AA5754 numunesinin korozyon dayanımını azalttığı görülmüştür. Neticede, H₃BO₃'te oluşan oksit tabakasının hem en kalın hem de korozif türlere karşı en iyi bariyer özelliğe sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni, H₃BO₃ diğerlerine göre zayıf asidik karakterde (pK_a = 9.27) olması sayesinde çekirdeklenme ile birlikte çok hızlı bir şekilde pasivasyonun gerçekleşmesine bağlanmıştır. H₃BO₃ çözeltisinde elde edilen direnç değeri (R_{ct} değeri 4719 ohm cm²) ile karşılaştırıldığında TA ve H₂C₂O₄ çözeltilerinin de koruyucu oksit filmler elde etmek (R_{ct} değerleri sırasıyla 2225 ohm cm² ve 640.1 ohm cm²) için iyi bir alternatif olabileceği görülmektedir. Sonuç olarak alüminyum alaşımlarının kullanıldığı sulu çözeltilerde elektrolit olarak veya çözeltilere katkı maddesi olarak HF ve HBF₄'in kullanılmaması gerekliliği ortaya çıkmaktadır, buna karşılık H₃BO₃, TA ve H₂C₂O₄ kullanılabilme potansiyeli bulunan asitler olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Nik, W. M. N. W., & Olanrewaju, O. S., & Zulkifli, F. & Ahmad, M. Rosliza, R. (2014). Corrosion of Aluminium Alloy in Seawater and Development of Green Corrosion Inhibitor for Marine Applications. *Marine Technology and Sustainable Development: Green Innovations*, 146-156.
- [2] Xhanari, K., & Finşgar, M. (2016). Organic corrosion inhibitors for aluminium and its alloys in acid solutions: a review. *RSC advances*, 6(67) 62833-62857.
- [3] Li, S. Y., & Church, B. C. (2017). Electrochemical stability of aluminum current collector in aqueous rechargeable lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(7) 839-853.
- [4] Ud Din, R., Jellesen, M. S., & Ambat, R. (2015). Role of acidic chemistries in steam treatment of aluminium alloys. *Corrosion Science*, 99 258-271.
- [5] Du, N., & Wang, S. X., Zhao, Q., & Shao, Z. S. (2012). Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1655-1660.
- [6] Ban, C. L., He, Y. D. & Shao, X. (2013). Effect of trace tartaric acid on anodizing of etched aluminum foil for high voltage electrolytic capacitor. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 24(9), 3442-3447.
- [7] Cadwell, S. L., & Lindsey, D. (2003) Accelerated sulfuric acid and boric sulfuric acid anodize process, in Boeing Co, B. Co, Editor: United States.
- [8] Quebbou, Z., Chafi, M., & Omari, L. E. (2021). Corrosion resistance of 5005 aluminum alloy by anodizing treatment in a mixture of phosphoric and boric acids. *Materials Today-Proceedings*, 37, 3854-3859.
- [9] Saeedikhani, M., Javidi, M., & Vafakhah, S. (2017). Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric-boric-phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(3), 711-721.
- [10] Marzocchi, V., Iglesias-Rubianes, L., Thompson, G. E., & Bellucci, F. (2007). The influence of tartaric acid additions on the anodizing behaviour of AA2024-T3 alloy in sulphuric acid. *Corrosion Reviews*, 25(3-4), 461-473.
- [11] Mert, B. D., Yazici, B., Tuken, T., Kardas, G., & Erbil, M. (2011). Anodizing and corrosion behaviour of aluminium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47(1), 102-107.
- [12] Li, Y. D., Zhang, Y., Li, S. M., & Zhao, P. Z. (2016). Influence of adipic acid on anodic film formation and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(2), 492-500.

- [13] Surganov, V. F., & Gorokh, G. G. (1993). Anodic Oxide Cellular Structure Formation on Aluminum Films in Tartaric Acid Electrolyte. *Materials Letters*, 17(3-4), 121-124.
- [14] Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G. E., Curioni, M., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thomson, P., & Fowles, M. (2011). Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric-Sulfuric Acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(2), C17-C22.
- [15] Choudhary, R. K., Mishra, P., Kain, V., Singh, K., Kumar, S., & Chakravartty, J. K. (2015). Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential. *Surface & Coatings Technology*, 283, 135-147.
- [16] Keshavarz, A., Parang, Z., & Nasser, A. (2013). The effect of sulfuric acid, oxalic acid, and their combination on the size and regularity of the porous alumina by anodization. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(1).
- [17] Madakson, P. B., Malik, I. A., Laminu, S. K., & Bashir, I. G. (2012). Effect of Anodization on the corrosion behavior of Aluminium Alloy in HCl acid and NaOH. *International Journal of Materials Engineering*, 2(4), 38-42.
- [18] Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1978). The effect of alternating voltage on aluminium electrodes in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 18(8), 721-746.
- [19] Yi, H., Gu, B., Yang, P., Gong, L., & Guo, D. (2013). Influence of boric acid on the performance of chromium-free non-oriented silicon steel coating. *Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals*, 38(5), 67-70.
- [20] Devikala, S., Kamaraj, P., & Arthanareeswari, M. (2018). Corrosion resistance behavior of PVA/TiO₂ composite in 3.5% NaCl. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 8672-8677.
- [21] Liu, X., Zhang, T. C., He, H. Q., Ouyang, L. K., & Yuan, S. J. (2020). A stearic Acid/CeO₂ bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition. *Journal of Alloys and Compounds*, 834.
- [22] Pu, Y., Hu, J., Yao, T., Li, L., Zhao, J., & Guo, Y. (2021). Influence of anodization parameters on film thickness and volume expansion of thick- and large-sized anodic aluminum oxide film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(10), 13708-13718.
- [23] Choudhary, R. K., Sreeshma, K. P., & Mishra, P. (2017). Effect of Surface Roughness of an Electropolished Aluminum Substrate on the Thickness, Morphology, and Hardness of Aluminum Oxide Coatings Formed During Anodization in Oxalic Acid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(7), 3614-3620.
- [24] Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Rodil, S. E., Ramírez-Meneses, E., Suárez-Velázquez, G. G., & Hernández-Pérez, M. A. (2009). Effective corrosion protection of AA6061 aluminum alloy by sputtered Al-Ce coatings. *Electrochimica Acta*, 55(2), 498-503.
- [25] Yue, J. Y., & Cao, Y. (2015). Corrosion Prevention by Applied Coatings on Aluminum Alloys in Corrosive Environments. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(7), 5222-5237.
- [26] Weast, R. C., Astle, M. J., & Beyer, W. H. (1988). CRC handbook of chemistry and physics. 69.
- [27] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2.
- [28] Khan, M. F., Kumar, A. M., Ul-Hamid, A., & Al-Hems, L. M. (2019). Achieving non-adsorptive anodized film on Al-2024 alloy: Surface and electrochemical corrosion investigation. *Surfaces and Interfaces*, 15, 78-88.
- [29] Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of Corrosion*.
- [30] Mert, B. D. (2021). Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışı. 32.
- [31] Lu, J. Q., Wei, G. Y., Yu, Y. D., Guo, C. F., & Jiang, L. (2018). Aluminum alloy AA2024 anodized from the mixed acid system with enhanced mechanical properties. *Surfaces and Interfaces*, 13, 46-50.
- [32] Fariborz, A., Jahangiri, S., & Pahnnavar, Z. (2019). Thermodynamic and Electrochemical Investigations of Poly(Methyl Methacrylate-Maleic Anhydride) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 0.5 M HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(6), 1161-1172.
- [33] Mohammadi, M., Yazdani, A., Bahrololoom, M. E., & Alfantazi, A. (2012). Corrosion behavior of 2024 aluminum alloy anodized in presence of permanganate and phosphate ions. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(2), 219-229.

Araştırma Makalesi - Research Article

Orta Ölçekli Bir Şehirde Kentsel Su Yönetimi: Amasya İli Merzifon İlçesi Örneği

Urban Water Management in a Medium-Scale City: The Case of Merzifon District of Amasya Province

Mustafa Tuna¹, Selim Armut^{2*}

Geliş / Received: 26/08/2021

Revize / Revised: 30/11/2021

Kabul / Accepted: 04/12/2021

ÖZ

Bu çalışmada orta ölçekli bir şehirde kentsel su yönetiminin incelenerek suyun kaynaktan alınıp içme suyu iletim ve dağıtım hatlarıyla hizmete sunulması, atık suyun artırılarak ekolojik ortama deşarj edilmesindeki süreçlerde oluşan sorunlar ele alınmıştır. Bu kapsamda Merzifon ilçesindeki kentsel su yönetimi su kaynakları, içme suyu iletim dağıtım şebekesi, su abone verileri, atık su sistemi, yağmursuyu sistemi incelenerek değerlendirilmiştir. İlçede içme suyu kaynaklarının oldukça kısıtlı olduğu, ancak içme suyu kapasitesinin artırılması ve şehir içi şebekesinin yenilenmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda sonuca ulaşılmasında zorluklar olduğu, buna karşılık su talebinin her geçen gün arttığı tespit edilmiştir. Kısa vadede gerekli önlemlerin alınmaması halinde ilçeyi büyük içme suyu sorununun beklediği ve bunun da sadece yerel yönetimin alacağı önlemlerle çözülemeyeceği dikkati çekmektedir. Orta ve büyük ölçekli şehirlerde su yönetimi sorunlarının çözümü için proje geliştirme, uygulama, şebeke yenileme, fiyatlandırma ve diğer işletme faaliyetlerinin yeniden gözden geçirilmesi ve iklim değişikliği riskleri de dikkate alınarak kentsel su yönetiminin yeniden düzenlenmesine gereksinim olduğu açıktır. Kentsel su arzı ve talebini teknik, mali, ekonomik, çevresel yönleri ile analiz edebilecek, havza ve alt havzalar düzeylerinde su yönetimi modellerinin geliştirilmesi, uygulanmasına olanak verebilecek tüzel kişiliğe haiz idari yapının oluşturulması gerekmektedir. Çok amaçlı kullanılan su kaynakları yönetiminin daha profesyonel bir yaklaşımla ele alınması zorunlu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler- *Kentsel Su Yönetimi, Su Kaynaklarının Sürdürülebilirliği, Kayıp ve Kaçak Su Miktarı, Su Ekonomisi ve Geleceği*

ABSTRACT

In this study, water management in a medium-sized city is examined, and the problems that occur in the processes of taking water from the source and putting it into service through drinking water transmission and distribution lines, discharging wastewater to the ecological environment are discussed. In this context, urban water management in Merzifon district has been evaluated by examining water resources, drinking water transmission and distribution network, water subscriber data, wastewater system and storm water system. It has been determined that the drinking water resources in the district are quite limited, but there are difficulties in reaching the result in the studies on both increasing the drinking water capacity and renewing the drinking water network, while the demand for water is increasing day by day. It has been observed that if the necessary measures are not taken in the short-term period, a major drinking problem awaits the district, and this cannot be solved by the measures taken by the local government alone. It is clear that project development, implementation, network renewal, pricing and

¹İletişim: mtuna57@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9614-6076>)

Gayrimenkul Geliştirme ve Yönetimi Bölümü, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

^{2*}Sorumlu yazar iletişimi: selimarmut05@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-6506-8960>)

Gayrimenkul Geliştirme ve Yönetimi Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

other operational activities need to be reviewed in order to solve water management problems in medium and large-scale cities, and urban water management needs to be reorganized by taking into account the risks of climate change. It is necessary to establish an administrative structure with legal personality that can analyze the urban water supply and demand in terms of technical, financial, economic and environmental aspects, and that can enable the development and implementation of water management models at the basin and sub-basin levels. A more professional approach to the management of multi-purpose water resources is required.

Keywords- Urban Water Management, Sustainability of Water Resources, Amount of Lost and Leaked Water, Water Economics and It's Future

I. GİRİŞ

İnsan hayatının sürdürülmesi için gerekli olan en önemli doğal kaynaklardan biri de sudur. Su kaynaklarından çok yönlü yararlanılmaktadır. Özellikle hızlı kentleşme, nüfus artışı, küresel ısınma kaynaklı yağış azlığı, aşırı buharlaşma, evsel, tarımsal, endüstriyel atıkların neden olduğu kirlenme, aşırı tüketim gibi sorunlar nedeniyle mevcut kaynaklardan doğrudan yararlanma olanakları azalmaktadır. Dolayısıyla yeterli nitelikte su tedarikinin maliyeti yükselmektedir [1,2]. Son yıllarda ülkelerin, su ihtiyacını karşılarken su kaynaklarının çevre ile uyumlu olarak kullanılması ve geliştirilmesini sağlayan yönetimlere yöneldikleri görülmektedir [2,3]. Su yönetimi alanındaki sorunlardan bir diğeri de mevcut kaynakların kim tarafından nasıl yönetilmesi gerekliliğine karar verilmesidir. Birçok ülkede kentsel mekan hızla büyümekte, kentleşme düzeyi ve nüfus artış hızına bağlı olarak suya olan talep her geçen gün artış göstermektedir [4-6]. Kent ölçeğinde gerekli olan içme suyunun kaynağa zarar vermeden alınarak belli standartlarda temin edilmesi, kullanımının ardından çevresel hasara neden olmadan arıtımının yapılarak doğal ortama deşarj edilmesi gerekmektedir.

Küresel ısınma ile meydana gelen iklim değişiklikleri sonucu yağış rejimlerinde meydana gelen değişimler kuraklık ve sel baskınlarının artmasına neden olmaktadır. Kuraklık ile birlikte suya olan talep artmakta su kaynakları baskı görmektedir. Şiddetli yağışların artmasına paralel olarak su baskınları da artmaktadır. Bu olumsuz durumlardan kaynaklanan kentsel su hizmetlerinin yürütülmesinde zorluklar ortaya çıkmaktadır. Kısıtlı kaynakların verimli şekilde kullanımı zorunluğu ortaya çıkmakta, kent su ve kanalizasyon şebekelerinin bakım onarımlarının düzenli olarak yapılması gerekmektedir. İçme suyu şebekelerinin kayıp kaçak miktarlarının takip edilerek minimum düzeylerde tutulması, kanalizasyon ve yağmursuyu şebekelerinin düzenli olarak temizliklerinin yapılarak hizmet vermelerinin sağlanması gerekmektedir. Su, kanalizasyon ve yağmursuyu şebekeleri ile arıtma tesisleri sürekli olarak çalışan varlıklar olduğundan, bunların sürekli olarak izlenerek aksaklıklarının giderilmesi zorunlu olmaktadır.

Kentsel su yönetiminin sürdürülebilir şekilde gerçekleştirilmesi için içme suyu, kanalizasyon, arıtma tesisi, yağmursuyu projelerinin hayata geçirilmesi, bunlara ilişkin sermaye, işletme ve finansal maliyetlerinin karşılanması gerekmektedir [1,3,6]. Ayrıca genişleme, bakım onarım, yenileme programları için fonlama planının oluşturulması zorunludur. Suyun farklı kullanımlar için tahsisi ve ücretinin (veya fiyatının) tespiti; hem kıt kaynağın etkin kullanımı, hem de gelecek nesillere yeterli ve kullanılabilir kaynak bırakılması yönlerinden özel önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı orta ölçekli bir şehir olan Merzifon'un kentsel su yönetiminin; ilgili belediye ve kamu kurumlarının kayıtlarına dayalı olarak incelenmesi, geleceğe yönelik değerlendirme yapılmasıdır. İlçenin su kaynakları, su iletim dağıtım şebekelerinin durumu, kanalizasyon şebekesi, yağmursuyu şebekesi, atık su arıtımı sistemi, su abonelik verileri ve ilçede kentsel su yönetiminde karşılaşılan sorunlar ele alınmıştır.

II. KENTSEL SU YÖNETİMİNDE PAYDAŞLAR

Türkiye'de su yönetimi merkezi olarak gelişmiştir. Anayasa'nın 168. maddesine göre, tabii servetler ve kaynaklar devletin hüküm ve tasarrufu altındadır. Devlet bunların aranması ve işletilmesi hakkını gerçek ve tüzel kişilere devredebilir. Su evsel, sanayi, sulama, enerji gibi çok amaçlı kullanım alanlarına sahip olduğundan bir çok kurum ve kuruluşun çalışma alanına girmektedir. Bu kurumlardan bir kısmı merkezi idarenin tasarrufu altındaki kamu kurumları, bir kısmı ise kısmen merkezi idare tasarrufu olan yerel idarelerdir. Kurumlar kanunlarla belirlenen yetkilerine göre su kaynakları yönetimine ilişkin faaliyetlerini gerçekleştirmektedir.

Şehir ve kasabaların içme suyu ve kanalizasyon projelerinin incelenmesi, onaylanması ve denetlenmesi DSİ Genel Müdürlüğü'nün Teşkilat ve Görevleri Hakkındaki Kanun'da (TC Resmi Gazete, Tarih:25.12.1953, Sayı:6200) DSİ'nin görevleri arasında sayılmıştır. Yer altı suları ile ilgili düzenlemelerin yer aldığı 167 sayılı

Kanun'da (TC Resmi Gazete, Tarih: 23.12.1960, Sayı: 167) yer altı suları ile ilgili arama izni, kullanma izni, tahsisi ile ilgili DSİ yetkilendirilmiştir. Yeraltı suyu işletme sahalarının sınırları DSİ tarafından tespit edilmektedir. Bu sahalar içerisindeki belge olarak açılacak kuyuların adedi, yeri, derinliği, çekilecek su miktarları DSİ tarafından belirlenmektedir. Su kaynaklarının tahsisi, ruhsatlandırılması, kiralanması gibi işlemlerde DSİ'nin görüşünün alınması gerekmektedir. Su Tahsisleri Hakkındaki Yönetmeliğe (TC Resmi Gazete, Tarih: 10.12.2019, Sayı: 30974) göre su kullanımındaki öncelik sırasını içme- kullanma suyu ihtiyacı, çevresel su ihtiyacı, tarımsal sulama, su ürünleri yetiştiriciliği, enerji üretimi, sanayi su ihtiyaçları, ticari, turizm, rekreasyon, madencilik, taşıma, ulaşım ile sair su ihtiyaçları oluşturmaktadır.

İller Bankası finansal ve teknik anlamda yerel yönetimlerin gelişmesine katkı sağlamaktadır. İl Özel İdareleri ve Belediyelerin finansman ihtiyacının karşılanması, mahalli müşterek hizmetlere ilişkin projeler geliştirilmesi, danışmanlık, denetim hizmeti verilmesi İller Bankası tarafından gerçekleştirilmektedir. Merkezi hükümetin mahalli idarelere her türlü kaynak transferine aracılık edilmesi, her türlü yatırım ve kalkınma bankacılığı işlevlerinin yerine getirilmesi amaçları arasındadır. İller Bankası istemeleri halinde yerel yönetimlere içme suyu, kanalizasyon, arıtma tesisi yapılmasında kredi sağlamaktadır. Bu işler için plan, proje, harita, etüt, inşaat işlerini yapmakta veya yaptırmaktadır [7].

2011 yılında su yönetiminde koordinasyonun sağlanması amacıyla kurulan Su Yönetimi Genel Müdürlüğünün hedefleri arasında havza bazında su kaynaklarının korunması, iyileştirilmesi, kullanılmasına dönük politikalar belirlemek yer almaktadır. Kamu kurum kuruluşları su ile ilgili verileri talep edilmesi halinde Su Yönetimi Genel Müdürlüğüne vermekle yükümlüdür. İçme ve kullanma suyu arıtma tesislerinin tasarım esasları, normları ve kriterlerini belirler. Projeyi onaylamaya yetkili kurumların tespitini, tesisi işletilecek elemanların eğitimlerinin temin edilmesini sağlamaktadır.

Avrupa Birliği ve Dış İlişkiler Genel Müdürlüğü Avrupa Birliği'ne yönelik mevzuat ve uyum çalışmaları ile ekonomik, teknik işbirliğine yönelik çalışmalarda irtibatı sağlamaktadır. Mali ilişkiler çerçevesinde operasyonel programların yürütülmesini ve fonların uygulanmasını takip etmektedir. Desteklenecek projelerle ilgili proje seçiminin yapılması, önceliklendirilmesi, ihale ve sözleşmelerin yapılmasının sağlanması, ödemelerin gerçekleştirilmesi, muhasebeleştirilmesi, kontrol, izleme, değerlendirmelerin yapılması Avrupa Birliği ve Dış İlişkiler Genel Müdürlüğünün görevlerindedir.

Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla standartlar oluşturmaktadır. Alıcı ortam özelliklerine göre çevre kirliliği yönünde görüş verilmesi, yeraltı ve yerüstü sularının korunması amacıyla kirletici unsurlar ile kirliliğin giderilmesi, kontrolüne ilişkin usul ve esasları tespiti ve uygulamasının sağlanmasını amaçlamaktadır. Atık su arıtma tesislerinin tasarım esaslarını Tarım ve Orman Bakanlığı ile birlikte belirlenmekte, onay işlemlerinin yürütülmesini sağlamaktadır.

Sağlık Bakanlığı, İl ve İlçe Sağlık Müdürlükleri vasıtasıyla kentlerde tüketim için şebekeye verilen içme ve kullanma suyunun kalitesini izlemektedir. Bu amaçla numune alınması, gerekli analizlerin yaptırılması, içme suyu şebekesinin bakiye klor ölçümlerinin sürekli olarak yapılması hizmetlerini vermektedir.

Milli Emlak Genel Müdürlüğü devletin hüküm ve tasarrufu altındaki yerlerin kamu hizmetlerinde kullanılması için gerekli olanları kamu idarelerine tahsis edebilmektedir. Kentsel su yönetiminde ihtiyaç duyulan depo, kaynak, tesis yapmak amacıyla tahsis işlemlerinin gerçekleştirilmesinde rol oynayabilmektedir.

Yerel düzeyde kentsel su tedarik ve idaresi, 831 sayılı Sular Hakkında Kanun'da (TC Resmi Gazete, Tarih:28.04.1926, Sayı: 368), belediyelere verilmiştir. Belediyelerin mahalli müşterek nitelikli olmak kaydıyla su ve kanalizasyon hizmetlerini yapacağı ve yaptıracığı 5393 sayılı Belediye Kanununun 14. maddesinde hüküm altına alınmıştır. Belediyelerin kentsel su yönetimi ile ilgili yetki ve sorumlulukları aynı Kanun'da belirtilmiştir. Belediyeler su ve atık su alacaklarını tahsilini yapmak ve yaptırmakla görevlidir. İçme, kullanma ve endüstri suyu sağlanması, atık su ve yağmur suyunun uzaklaştırılmasının sağlanması, bunlar için gerekli tesislerin kurulması, kurdurulması, işletilmesi ve işlettilmesi belediyelerin görev ve yetkilerinden sayılmıştır. Belediyeler belediye meclisi kararı ile baraj, arıtma tesislerine ait hizmetler, kanal bakım ve temizleme, sayaç okuma, sayaç sökme takma işleri ile ilgili hizmetler süresi ilk mahalli idareler seçimlerini izleyen altıncı ayın sonunu geçmemek üzere ihale edebilmektedir. Belediyeler, kanunların verdiği yetki çerçevesinde yönetmelik çıkarabilmekte, belediye yasakları koyabilmekte ve uygulayabilmekte, yönetmeliklerinde belirtilen cezaları verebilmektedir.

1986 yılında 3305 sayılı Kanun ile 2560 sayılı İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü Kuruluş ve Görevleri Hakkındaki Kanun yeniden düzenlenmiştir. Böylece 2560 sayılı Kanun tüm büyükşehir belediyelerinde uygulanmıştır. Su ve kanalizasyon idareleri kurulmuştur. Büyükşehir belediyeleri içme,

kullanma, endüstri suyu ihtiyaçlarının karşılanmasından sorumlu olmuştur. Atık su, yağmursuyu ve içme suyu hizmetlerinin verilmesinde görev, yetki ve sorumluluklara sahiptir.

III. MERZİFON İLÇESİNDE KENTSEL SU YÖNETİMİ

Merzifon ilçesinde kentsel su yönetiminin incelenmesi içme suyu kaynakları, içme suyu şebekesi, kanalizasyon sistemi, atık su arıtımı, yağmursuyu sistemi, su abonelik verileri ve kentsel su yönetimi sorunları kapsamında gerçekleştirilmiştir. Mevcut içme suyu kaynaklarının ve içme suyu temin sisteminin su talebindeki değişiklikleri karşılama durumu abonelik verileri de dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Kanalizasyon sisteminin ve atık su arıtımının sağlıklı bir şekilde işletilebilmesindeki sorunlar irdelenmiştir.

A. İlçenin Genel Tanıtımı

Merzifon ilçesi, Amasya'ya bağlı olup, Karadeniz Bölgesi'nin Orta Karadeniz bölümünde yer almaktadır. Amasya'ya 47 km, Çorum'a 67 km, Samsun'a 115 km, Ankara'ya 310 km ve İstanbul'a 625 km uzaklıktadır. Güneyinde Çorum ili, kuzeyinde Samsun ili, batısında Gümüşhacıköy, Hamamözü ilçeleri ve doğusunda Suluova ilçesi yer almaktadır. İlçe, Karadeniz Bölgesini batıya, İç Anadolu Bölgesini doğuya bağlayan kavşak durumundadır. Merzifon ilçesinin 1970–2020 döneminde nüfus, nüfus artışı, göç ve hane büyüklüğü gibi demografik verileri Tablo 1'de sunulmuştur. İlçe nüfusu 74 bine yaklaşmakta ve ortalama hane büyüklüğü ülke genelinde olduğu gibi 3 kişi düzeyine kadar gerilemiştir.

Tablo 1. Merzifon ilçesi nüfusu ve yoğunluk [6,7]

| Yıllar | Nüfus (Kişi) | Nüfus Artışı (%) | Fiziksel Nüfus Yoğunluğu (Kişi/Km ²) | Ortalama Hanehalkı Büyüklüğü (İl Düzeyi) |
|--------|--------------|------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1970 | 59.389 | | 61,1 | - |
| 1976 | 60.672 | 2,16 | 62,4 | - |
| 1980 | 62.133 | 2,41 | 63,9 | - |
| 1986 | 68.260 | 9,86 | 70,2 | - |
| 1990 | 67.448 | -1,19 | 69,4 | - |
| 2000 | 67.281 | -0,25 | 69,2 | - |
| 2007 | 69.093 | 2,69 | 71,1 | 3,7 |
| 2010 | 69.237 | 0,21 | 71,2 | 3,6 |
| 2015 | 70.132 | 1,29 | 72,2 | 3,2 |
| 2016 | 70.132 | 0,00 | 72,2 | 3,2 |
| 2017 | 71.853 | 2,45 | 73,9 | 3,1 |
| 2018 | 71.916 | 0,09 | 74,0 | 3,1 |
| 2019 | 72.277 | 0,50 | 74,4 | 3,1 |
| 2020 | 73.849 | 2,17 | 76,0 | 3,0 |

İller Bankası Genel Müdürlüğü tarafından yapılan projelerde kullanılan formül ve kabullerle ilçenin 2050 projeksiyonu yapılmıştır. Gelecekteki nüfus ve içme suyu ihtiyacı Tablo 2'de sunulmuştur. İlçenin 2025 yılı nüfusunun 78 bin kişi ve toplam su ihtiyacının 170 l/s ve 2050 yılında ise toplam su ihtiyacının 200 l/s dolayında olacağı görülmektedir. Buna göre artan nüfusla birlikte su talabının artacağı açıkça görülmektedir.

Tablo 2. İlçenin gelecekteki nüfusu ve içme suyu ihtiyacı [6,22]

| Yıllar | Nüfus (Kişi) | Toplam Su İhtiyacı (l/s) |
|--------|--------------|--------------------------|
| 2025 | 77.469 | 170 |
| 2030 | 81.421 | 175 |
| 2035 | 85.574 | 180 |
| 2040 | 89.940 | 185 |
| 2045 | 94.527 | 195 |
| 2050 | 99.349 | 200 |

Merzifon ilçesinde eski yerleşim alanı sit alanı ve çevresinde kurulmuştur. Kentteki gelişmelere paralel olarak 2000 yılında yapılan imar planı 60.000 kişilik nüfus için 1294 ha alanda, 2012 yılında yapılan imar planı ise 70.000 nüfus için 1400 ha alanda onaylanmıştır. İlçede sanayi faaliyetleri gelişmektedir. Organize Sanayi bölgesi altyapı çalışmaları 1995 yılında başlamış, 2002 yılında tamamlanmıştır. 2012 yılından itibaren 43 ha alana ilave kısımla birlikte toplamda 155 ha alanda sanayi amaçlı alan oluşturulmuştur. 2008 yılı içerisinde Merzifon havaalanı sivil taşımacılığa açılmıştır. 2014 yılında Merzifon İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi kurulmuştur. Bu özellikler ilçe nüfusunun artma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

B. İçme Suyu Kaynakları ve Su Şebekesi Durumunun İncelenmesi

Bu kısımda ilçenin içme suyu temin ettiği kaynaklarının ve içme suyu şebekesinin durumu incelenmiştir. İçme suyu kaynaklarının debilerinde zamanla meydana gelen değişimlerle içme suyu şebekesinin verimliliği değerlendirilmiştir.

1) *İçme Suyu Kaynaklarının İncelenmesi:* İlçenin içme suyu ihtiyacı kaynaklardan cazibeli olarak ve yeraltı su kuyularından pompajla temin edilmektedir. Merzifon ilçesinin içme suyu ihtiyacının karşılanması amacıyla 1951 yılında Tavşan dağının eteklerinden doğan Muşruf deresi civarındaki 21 adet göze toplanarak içme suyu deposuna isale edilmiştir. 1985 yılında yenilenen isale hattıyla aynı dere üzerinde yeni kaynaklar ilave edilerek 50 l/s su temin edilmiştir. Kayalık kaynakları ise mülga İmar ve İskân Bakanlığı tarafından 1979 yılında onaylanan projenin hukuki problemlerinin 1991 yılında çözülmesiyle belediye tarafından projesine göre inşaatı tamamlanarak mevcut su deposuna 24 l/s su iletilmiştir. Muşruf ve Kayalık kaynaklarından derlenen sular cazibeli olarak içme suyu temin edilen su kaynaklarını oluşturmaktadır. Muşruf ve Şırgayıp (Kayalık) kaynaklarına ait debi değişimleri Tablo 3’de sunulmaktadır.

Tablo 3. Kaynak sularının debi (l/s) değişimleri [18]

| Yıllar | Muşruf Kaynağı | Şırgayıp Kaynağı |
|--------|----------------|------------------|
| 2017 | 13 | 15 |
| 2018 | 7 | 9 |
| 2019 | 8 | 11,5 |
| 2020 | 2,5 | 8 |

Kaynak suları debileri ilkbaharda artmakta sonbaharda azalmaktadır. Her iki kaynak içinde debinin en düşük olduğu kasım ayına bakıldığında Muşruf kaynağında 4 yıl içerisinde 13 l/s’den 2,50 l/s’ye düşerek yaklaşık % 81, Şırgayıp (Kayalık) kaynağı 15 l/s’den 8 l/s’ye düşerek yaklaşık olarak % 47 azaldığı görülmektedir.

Merzifon ilçesinin yerleşim alanı, Muşruf ve Paşa Deresinin oluşturduğu koni olarak adlandırılan alüvyal dolgu malzemesi üzerinde yer almaktadır. 1953 yılında açılan kuyunun arızalanması ardından 3 adet derin kuyu açılarak toplanda 80 l/s su temin edilmiştir. İller Bankası tarafından 1985 yılında Paşa deresine açılan 3 adet kuyu yenilenmiştir. Daha sonraki yıllarda ilçenin içme suyu temini amacıyla Paşa Deresi ve Kuruçay Deresi üzerinde belediye tarafından kuyular açılmıştır. Mevcut durumda içme suyu bu derelerden beslenen 15 adet derin kuyudan sağlanmaktadır. Yeraltı suyu verimlerinin değerlendirilmesi kuyu ruhsatlarındaki debilerle güncel su debilerinin karşılaştırılması, kullanılan kuyuların seviye değişimlerinin karşılaştırılması ardından ilçeye yağışlarla sağlanan beslenim miktarının su kullanım miktarlarıyla karşılaştırılması yoluyla değerlendirilmiştir. Belediyenin içme ve kullanma suyu temin ettiği kuyulara ait debi (l/s), derinlik (m), dinamik seviye (m) değerleri Tablo 4’de sunulmaktadır.

Tablo 4. İçme suyu temininde kullanılan kuyuların verileri [14,18,22]

| Kuyu adı | Kuyu Ruhsat Verimi (l/sn) | Kuyu Güncel Verimi (l/sn) | Kuyu derinliği (m) | Tahsisle çekilebilecek su miktarı (m ³ /yıl) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
| Hıra | 35 | 9,3 | 140 | 567.575 |
| 25 Lüle | 20 | 18,4 | 130 | 757.010 |
| İtfaiye | 25 | 17,1 | 160 | 949.000 |
| Kefeli | 55 | 12,5 | 141 | 346.750 |
| Hastane-1 | 40 | 21 | 118 | 757.010 |
| Hastane-2 | 35 | 21,7 | 152 | 757.010 |
| Hastane-3 | 19 | 18,3 | 120 | 757.010 |
| M. Akif | 39 | 18,3 | 160 | 788.400 |
| Karatepe | 22 | 21 | 150 | 365.000 |
| K. Mustafa Paşa | 19 | 19 | 150 | 933.120 |
| Yörükler | 20 | 10,7 | 140 | 409.895 |
| Piribaba | 35 | 8,5 | 125 | 788.400 |
| Motorhane | 35 | 19,4 | 142 | 313.900 |
| Nurkent | 15 | 7,7 | 152 | 262.800 |
| Gazimahbup | 22 | 16,4 | 140 | 599.330 |
| Ata | 40 | 13 | 140 | 725.255 |
| Buğdaylı | 14 | 11,1 | 110 | 365.000 |
| TOPLAM | 490 | 263,4 | | 10.442.465 |

İlçede içme suyu amaçlı kuyulara ait tahsisli su miktarının 10.442.465 m³/yıl'dır. Kuyu derinlikleri 110-160 m arasında değişmektedir. Karatepe ve Kara Mustafa Paşa kuyularının isale hattı olmadığı için işletmeye dâhil edilmediğinde belediyenin Merzifon konisi olarak adlandırılan yeraltı suyu alt havzasından çekeceği su miktarının 9.144.345 m³/yıl olduğu görülmektedir. Kuyulara ait ruhsat verimlerinin güncel verimlerle karşılaştırıldığında zamanla yeraltı su seviyesi düşümüne bağlı olarak düştüğü görülmektedir. Kuyulardan ruhsatlarına göre 490 l/s su tahsisi yapılmakla birlikte fiili olarak 263,4 l/s su çekilebilmektedir.

Paşa Deresi ve Kuruçay Deresindeki yeraltı su seviyesindeki düşümler belediye tarafından 2013 yılında kuyu ve depo scada sistemi verilerinden de görülebilmektedir. Bu verilerden ilçenin içme suyunu temin ettiği Paşa deresi ve Kuruçay deresinin yeraltı su potansiyeli incelenmiştir. Belediyenin içme ve kullanma suyu temininde kullandığı Paşa Deresi üzerindeki İtfaiye Kuyu'nun debi ve seviye değişimleri Tablo 5'da sunulmuştur. Seviye ve debi verilerinin mevsimsel faktörlerden etkilenmemesi için her bir yılın kasım ayına ait verileri alınmıştır. Paşa Deresi üzerindeki İtfaiye Kuyusu seviye verileri incelendiğinde, kuyudan 2013 yılında saatte 100 m³ su 40,70 m'den çekilebiliyorken, 2020 yılı kasım ayında 63 m³ su 74,00 m seviyesinden çekilmiştir. Dehide 37 m³/h'lik düşüş olurken, dinamik seviye 33,30 m. düşmüştür

Tablo 5. İtfaiye kuyusu debi ve seviye verileri [18]

| Tarih | Dinamik su seviyesi (m) | Debi (m ³ /h) |
|------------|-------------------------|--------------------------|
| Kasım 2013 | 40,70 | 100 |
| Kasım 2014 | 52,63 | 100 |
| Kasım 2015 | 54,39 | 100 |
| Kasım 2016 | 58,73 | 102 |
| Kasım 2017 | 60,00 | 78 |
| Kasım 2018 | 66,11 | 86 |
| Kasım 2019 | 70,00 | 73 |
| Kasım 2020 | 74,00 | 63 |

Kuruçay Deresi üzerindeki alandaki yeraltı suyu seviyesinin gözlenebileceği Tübin kuyusu seviye ve debi verileri Tablo 6'de sunulmuştur. Kuyudan 2014 yılında saatte 85 m³ su 80,24 m seviyesinden çekilebiliyorken, 2020 yılı kasım ayında 70 m³ su 90,00 m. seviyesinden çekilmiştir. Dehide 15 m³/h azalırken, dinamik seviye 9,76 m. düşmüştür.

Tablo 6. Tübin kuyusu debi ve seviye verileri [18]

| Tarih | Dinamik su seviyesi (m) | Debi (m ³ /h) |
|------------|-------------------------|--------------------------|
| Kasım 2014 | 80,24 | 85 |
| Kasım 2015 | 81,80 | 80 |
| Kasım 2016 | 84,84 | 80 |
| Kasım 2017 | 87,90 | 80 |
| Kasım 2018 | 92,61 | 80 |
| Kasım 2019 | 88,50 | 70 |
| Kasım 2020 | 90,00 | 70 |

Kuruçay ve Paşa derelerinin oluşturduğu Merzifon konisinin alanı $94 * 10^6$ m²'dir. DSİ tarafından yapılan yeraltı suyu beslenim hesabında bu alana düşen yağışın % 12'sinin yeraltına süzülerek yeraltı suyunu besleyeceği kabul edilmiştir. Yağış yoluyla yeraltı suyu rezervinin hesaplanmasında 1980 ve 2010 yılları arasındaki ortalama yağış değeri olarak 439 mm alınmıştır. Bu durumda Merzifon konisinden olan beslenim miktarı $94 * 10^6 * 0,439 * 0,12 = 5 * 10^6$ m³/yıl olarak saptanmıştır. Yeraltı suyu rezervinin 5 milyon m³/yıl iken, içme kullanma için 18,32 milyon m³/yıl, sanayi için 0,25 milyon m³/yıl, sulama için 0,16 milyon m³/yıl ve kooperatiflere yapılan tahsislerin 1,14 milyon m³/yıl olmak üzere toplamda 19,88 milyon m³/yıl olarak görülmektedir. Ayrıca belgesi olmadan yeraltı suyu kullanım miktarı ne kadar olduğu ile ilgili veri bulunmamaktadır. Merzifon konisi yenileme amacıyla açılacak içme suyu kuyuları hariç yeni açılacak içme suyu kuyuları için kuyu açılmasına kapalı bölge olarak belirlenmiştir. Mevcut kuyulardan gerçekleşen yıllık çekim miktarlarına ilişkin veri belediyeye ait kuyular dışında bulunmamaktadır. Beslenim miktarının üzerinde yeraltı suyu çekilmesi nedeniyle yeraltı su kaynağının hızlı bir şekilde yok olduğu görülmektedir.

Devlet Su İşleri (DSİ) Genel Müdürlüğü 7. Bölge Müdürlüğü'nün Paşa ve Kuruçay Deresinin oluşturduğu koni olarak adlandırılan alanla ilgili teknik raporunda yer altı suyu kullanımındaki artış ve yaşanan kuraklıklar nedeniyle alüvyal dolgu yeraltı suyu besleniminin oldukça azaldığı, bölgede kısıtlı olan yer altı suyu rezervinin son derece kritik bir noktaya geldiği belirtilmiştir. 1990 yılından beri hızlı bir düşüş olduğu belirtilmiştir.

İlçenin mevcut su kaynaklarına bakıldığında yer altı su kaynaklarının ve kaynak sularının sürekli olarak debi ve seviye olarak düştüğü görülmektedir. Çekilen su miktarı yağışlarla yeraltı suyu beslenim miktarının üzerindedir. Su kaynaklarının her geçen gün azalmasıyla birlikte artan talebin karşılanmasında zorluklar çıkacağı ve mevcut yeraltı kaynağının kısa sürede biteceği açıkça görülmektedir.

2) *İçme Suyu Şebekesinin İncelenmesi:* İçme suyu şebekesi 1975 yılında İmar ve İskân Bakanlığınca onaylanan projeye göre İller Bankası tarafından yaptırılmıştır. 1979 yılında işletmeye açılmıştır. İçme suyu şebekesi üst-orta-alt kat olarak 3 kat olarak ayrılmıştır. Şebekenin yenilenmesi amacıyla İller Bankası Genel Müdürlüğü İçme Suyu Dairesi Başkanlığı tarafından 1999 tarihinde onaylanan içme suyu projesi inşaatı gerçekleştirilememiştir. Sonraki yıllarda belediye yerleşim alanlarının genişlemesiyle ortaya çıkan su talepleri için mevcut şebekesini genişletmiştir. Kuyulardan çekilen suların ve kaynak noktalarından temin edilen suların iletiği borular 39.037 m'dir. Kaynak sularının iletim hatlarının çoğunluğunun 1988 ve 1991 yıllarında yapılmıştır. Kaynak sularının yetersiz kalmasıyla birlikte kuyulardan su temin edilerek basınçlı iletim hatlarının 2013 ve 2014 yıllarında yapıldığı görülmektedir. İletim hatlarında asbest borular bulunmaktadır.

İlçe su dağıtım sisteminde üç basınç bölgesi mevcuttur. Bu üç basınç bölgesindeki mahallelere hizmet veren beş depo ve iki yedek depo mevcuttur. Üst Kat, Orta Kat ve Alt Kat isimli depolar, yüksek, orta ve düşük basınca sahip üç farklı basınç bölgelerine hizmet vermektedir. Orta Kat 1 ve Orta Kat 2 depoları birbirine bağlıdır. Aynı durum Alt Kat 1 ve Alt Kat 2 depoları için de geçerlidir. Ahmet Demir deposu iki kaynaktan (Kayalık ve Musruf) gelen suyu toplamaktadır ve bunun bir kısmını Üst Kat basınç bölgesinde olan Yunus Emre Mahallesiine iletmektedir. Sanayi Deposu Alt Kat basınç bölgesine hizmet vermektedir.

İlçeye su temin edilen depolardan üst kat, orta kat, alt kat depolarının yapım yılı dikkate alındığında, yapıldığı tarihten itibaren 2021 yılına kadar 42 yıl geçtiği görülmektedir. Su depoları hacimleri yersiz olup, su talebinin arttığı yaz aylarında ve çok kısa süreli elektrik kesintisinde bile boşalmaktadır. Su hizmetinin sürekliliği açısından su depolarının hacimlerinin büyütülmesi gerekmektedir. Ayrıca İlçe Sağlık Müdürlüğü tarafından yapılan denetimlerde de depolarda sızıntı olduğu, bu nedenle rutubet olduğu, su depolarının iç yüzeylerinin fayans, kalebodur, granit gibi yıkanabilir pürüzsüz malzeme ile kaplı olmadığı tespiti yapılarak; su depolarının iç yüzeylerinin fayans gibi kolay temizlenebilir malzemeden yapılması tavsiye edilmiştir.

Belediye tarafından şebeke yapıldıktan sonraki yıllarda oluşan ihtiyaçlar doğrultusunda dağıtım ağı genişletilmiştir. Q80-Q450 mm çapları arasında değişen AÇB ve PVC borulardan oluşmaktadır. Su depolarından sonra oluşan su dağıtım sisteminde ana dağıtım boruları 15.996 m asbest¹ hatlardan oluşmaktadır. Belediye tarafından Kâşif Mercan Caddesi'ndeki 1.496 m AÇB hat, 2016 yılında 200 mm. 654 m, 160 mm. 516 m ve 140 mm. 326 m. olarak değiştirilmiştir. Dağıtım sistemi 132268 m PVC boru şebeke yapımı ile birlikte 1979 yılında yapılmıştır. Bundan sonraki yıllarda belediye tarafından şehrin genişlemesine paralel olarak boru döşenme işi gerçekleştirilmiştir.

Su şebekesini İller Bankası imar planı içerisindeki su ihtiyaç miktarına göre yapmıştır. Ancak şehrin çeşitli kısımlarına su dağıtım yapıldığı görülmüştür. Bu alanlara döşenen borularla bağ evlerine hizmet götürülmekte ancak projede belirtilen basınç katları dışına çıkılarak basınçtan dolayı fiziki kayıplara neden olunmakta, ayrıca bu alanların sayaç okuma işlemleri düzenli olarak gerçekleştirilemediğinden kaçak su kullanımı artabilmektedir.

3) *Su Şebekesinin Verimliliğinin İncelenmesi*: Su şebekesinin verimliliğini incelemek amacıyla şebekeye verilen su miktarı, tahakkuk edilen su miktarı, ölçülen ancak tahakkuk yapılmayan su miktarları ve kayıp kaçak su miktarları incelenmiştir. İçme suyu şebekesine yıllık olarak verilen su miktarına ilişkin veriler belediyeye ait scada sisteminden alınmıştır. Belediye su abone yönetimi sisteminden faturalanan su miktarları tahakkuk edilen su miktarları olarak; ibadet yerleri, mahalle çeşmeleri, park alanları gibi belediyeye ait sosyal tesislerin kullandığı su miktarları faturalandırılmamış ölçülmüş kullanım olarak ve idari, fiziki kayıplar ile arızalardan kaynaklanan su kayıpları toplamı olarak da kayıp kaçak su adı altında Tablo 7'de sunulmaktadır.

Tablo 7. Su şebekesine verilen su miktarlarına ilişkin veriler [17,18]

| Yıllar | Sisteme verilen su (m ³ /yıl) | Tahakkuk edilen su (m ³ /yıl) | Faturalandırılmamış ölçülmüş kullanım (m ³ /yıl) | Toplam kayıp kaçak ve ölçülmeyen su miktarı (m ³ /yıl) |
|--------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 2017 | 6.623.198 | 2.731.866 | 259.960 | 3.631.372 |
| 2018 | 6.398.109 | 2.974.183 | 315.101 | 3.108.825 |
| 2019 | 6.262.381 | 2.948.818 | 182.796 | 3.130.767 |
| 2020 | 6.550.634 | 3.190.606 | 104.579 | 3.255.449 |

Tahakkuk edilen (gelir getiren) suyun toplam sisteme giren su miktarının 2017 yılında % 41,2, 2018 yılında % 46,5, 2019 yılında % 47 ve 2020 yılında % 48,7 olarak gerçekleştiği ve gelir getiren su miktarının bir sonraki yıla göre arttığı görülmektedir. Faturalandırılmamış ölçülmüş su kullanımı ibadet yerleri, belediye tesisleri ve mahalle çeşmelerinde kullanılan su miktarını ifade ederken bu miktarın 2019 ve 2020 yıllarında muhtemelen pandeminin etkisiyle ortak alanlardaki su kullanımının azalmasıyla düştüğü ifade edilebilir. Tuna (1995) ve Lambert (2001) tarafından da vurgulandığı üzere, toplam kayıp kaçak su şebekesindeki fiziki kayıpları (su temin ve dağıtım sistemindeki kayıplar ve depolarda meydana gelen sızıntı, taşma gibi kayıpları), su sayaçlarının hassasiyet düzeyi nedeniyle oluşan kayıpları, sayaç verilerinin işlenmesindeki hataları, izinsiz kaçak su kullanımını (su abone bağlantı borusuna yasal olmayan bağlantı yapılarak) ifade ederken; ölçülmeyen su miktarı arızaların tamirata sırasında kaybolan suyu, yangın hidratlarından alınan su, boru hatları veya armatürlerin (vana, vantuz gibi) bakımları sırasında tahliye edilen su gibi kullanılan suyu ifade etmektedir. Toplam kayıp kaçak ve ölçülmeyen su miktarı toplam sisteme verilen su miktarının 2017 yılında % 54,8, 2018'de 48,6, 2019'da % 50, 2020'de % 49,7'sini oluşturmaktadır.

Su şebekesindeki ana borularının AÇB olması ve dağıtım ağlarının eski olması nedeniyle ana boru ve abone bağlantı hatlarında arızalar meydana gelmektedir. 2016-2020 yıllarına ait bildirilen su arıza sayılarında artış eğiliminin olduğu ve bunun hatları yapım yılı ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Tablo 8'de 2016-2020 yıllarında bildirilen su arıza sayıları sunulmuştur.

¹ Asbest, doğal olarak ortaya çıkan çeşitli lifli silikatlara verilen addır. 20. Yüzyılın başlarında asbestli çimento üretilmesiyle asbest kullanımı tüm dünyada yayılmıştır. Uluslararası Çalışma Örgütü verilerine göre dünyada 125 milyon kişi çalışma ortamlarında asbeste maruz kaldığı ve her yıl 100.000 kişinin çalışma ortamlarında asbeste maruz kalmalarının yol açtığı hastalıklar nedeniyle öldüğü belirtilmiştir. Türkiye'de asbest kullanımı 29.08.2010 tarihli ve 27687 sayılı resmi gazete ile 30.12.2010 tarihinden itibaren liflerinin çıkarılmayacağı, herhangi bir ürünün üretiminde ve üretim dışında bir amaçla kullanılmayacağı, satış ve kullanım amacıyla piyasaya arz edilemeyeceği belirtilmiştir.

Tablo 8. Bildirilen su arıza sayıları [19]

| Yıllar | Ana Boru Arızaları (Adet) | Abone Bağlantı Arızaları (Adet) |
|--------|------------------------------|------------------------------------|
| 2016 | 132 | 541 |
| 2017 | 143 | 591 |
| 2018 | 148 | 719 |
| 2019 | 164 | 563 |
| 2020 | 146 | 621 |

Asbest çimentolu borulardaki (AÇB) arızalar genellikle boru başlarındaki contaların fonksiyonunu yerine getirememesi, diğer PVC dağıtım borularındaki arızalar borunun kırılması ve abone bağlantılarındaki arızalar boru ek noktalarından ve boru kırılmalarından oluşmaktadır. AÇB boru arızaları tamirati kolay tamir kelepçeleriyle yapılmakta, arıza tamiratından sonra başka bir noktadan AÇB borudan arıza oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca ana boru arızalarının tamiratından sonra abone bağlantısı arızalarının sayısında da artış olmaktadır. Bu arızaların tespiti, kazılarak tamiratının yapılması sırasında da su kayıpları yoğun şekilde yaşanmaktadır. Arızalardan bildirilen arızalar belediyeye bırakılan arıza şikâyetlerinden, bildirilmeyen arızalar ise dinleme cihazı ile boru hatları dinlenmesiyle kayıp kaçak tespiti yapılarak bulunarak tamirati yapılmaktadır. Belediye fiziki kayıp kaçak ekiplerinin 2018 yılında kurulmasıyla birlikte tespit edilen (bildirilmemiş) ana boru ve abone bağlantı arızalarının sayıları Tablo 9’de sunulmaktadır.

Tablo 9. Bildirilmeyen (tespit edilen) su arıza sayıları [19]

| Yıllar | Ana Boru Arızaları (Adet) | Abone Bağlantı Arızaları (Adet) |
|--------|------------------------------|------------------------------------|
| 2018 | 14 | 57 |
| 2019 | 14 | 27 |
| 2020 | 13 | 35 |

Bildirilen ve bildirilmeyen su arıza sayılarına bakıldığında 2016’da 673, 2017’de 734, 2018’de 938, 2019’da 768, 2020’de ise 815 arıza tamirati yapıldığı görülmektedir. Bu arızaların tamirati sırasında malzeme, iş makinası, işçilik, bozulan yolun tamirati gibi maliyetlerin yanında, kaybolan su da bulunmaktadır. Sisteme verilen su kaynak suları ve kuyulardan çekilen sulardan oluşmakta olup, suyun kuyulardan çıkarılmasında kullanılan 2016-2020 yıllarına ait elektrik enerjisi miktarı ve birim m³ başına kullanılan enerji miktarı Tablo 10’de sunulmuştur.

Tablo 10. Su çekiminde kullanılan enerji miktarları [16,17,18]

| Yıllar | Enerji Miktarı (kwh) | Sisteme Giren Su (m ³) | Suyun Çıkarma Maliyeti (kwh/m ³) |
|--------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 2017 | 3.906.217 | 6.623.198 | 0,59 |
| 2018 | 3.969.112 | 6.398.109 | 0,62 |
| 2019 | 3.995.907 | 6.262.381 | 0,64 |
| 2020 | 4.967.923 | 6.550.634 | 0,76 |

Sisteme verilen suyun 2017-2020 yılları arasında 6.623.198 m³’den 6.550.634 m³’e gerilemesine rağmen, kullanılan elektrik enerjisi miktarının arttığı görülmektedir. Kuyu seviyelerinin düşmesi nedeniyle ve yağışların azalmasıyla kaynak sularının miktarının azalmasıyla yeraltı suyundan yapılan çekimde artmakta dolayısıyla elektrik gideri de artmaktadır. 2017 yılında 0,59 kwh/m³ olan suyun çıkarılma maliyeti %28,8 artarak 2020 yılında 0,76 kwh/m³ olarak gerçekleşmiştir.

C. Su Abone Verilerinin İncelenmesi

Bu kısımda su abone tiplerine ilişkin veriler, su faturalarına yansıtılan ücretler ve su tahakkuk tahsilata ilişkin veriler incelenmiştir.

1) *Su Abone Tiplerine İlişkin Verilerin İncelenmesi:* Su abonelikleri su ve kanalizasyon idaresi tarafından yapılmaktadır. Aboneler tarafından su sayaçları alınarak belediye tahakkuk servisine getirilmekte, abonelik işlemi tamamlandıktan sonra sayaç takma işlemi gerçekleştirilmektedir. Mekanik su sayacı kullanan abonelerinin harcadıkları su miktarları, aylık olarak düzenli şekilde el terminalleri ile okunmaktadır. Belediye Meclisi’nin 05.10.2010 tarihli ve 80-2010 sayılı kararı ile su gelirlerinin artırılması, mülk sahibi kiracı problemlerinin ortadan

kaldırılması amacıyla ön ödemeli kartlı su sayacına geçilmiştir. Ancak aboneliklerin bu sayaç tipini tercih etmemesi nedeniyle 07.02.2012 tarih ve 17–2012 sayılı kararlar yeni içme suyu aboneleri yaptıracak tüm abonelerde ön ödemeli kartlı su sayacı zorunlu tutulmuştur. Ayrıca mevcut mesken abonelerinden ön ödemeli kartlı sayaca geçenlere 20 m³ su verilmesi kararlaştırılmıştır. 31.12.2020 tarihi itibarıyla abone tipleri ve sayıları Tablo 11’de, 2011–2020 yılları arasındaki abone artış miktarları ise Tablo 12’de sunulmaktadır.

Tablo 11. Abone tipleri ve sayıları [17]

| Abone Tipi | Abone Sayısı |
|----------------------------|--------------|
| Meskenler | 28.154 |
| Ticarethane | 2694 |
| Resmi | 151 |
| İnşaat | 520 |
| Hamam | 4 |
| Bankalar | 10 |
| Bağ-bahçe | 251 |
| Şehit ailesi, gazi, özürlü | 644 |
| OSB | 2 |
| Yurt | 1 |
| Faturasız | 134 |
| Geçici kapalı, İptal | 2588 |
| Toplam | 35153 |

Tablo 12. Abone sayısı artış miktarları [17]

| Yıllar | Yeni abone sayısı | Abone sayıları | Artış oranları (%) |
|------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| 2011 yılı öncesi | - | 24253 | - |
| 2012 | 835 | 25088 | 3,4 |
| 2013 | 942 | 26030 | 3,8 |
| 2014 | 1120 | 27150 | 4,3 |
| 2015 | 1200 | 28350 | 4,2 |
| 2016 | 1361 | 29711 | 4,6 |
| 2017 | 1455 | 31166 | 4,9 |
| 2018 | 1714 | 32880 | 5,5 |
| 2019 | 1093 | 33973 | 3,3 |
| 2020 | 1180 | 35153 | 3,5 |

31.12.2020 tarihi itibarıyla toplam 35153 abone bulunmaktadır. Abonelerin % 80,09’u mesken, %7,66’sı ticarethane, %1,48’i inşaat, % 1,83’ü şehit ailesi özürlü, % 7,36’sı geçici kapalı iptal tiplerini oluşturmaktadır. Abone sayıları yıllara göre bakıldığında 2011 yılından itibaren ortalama olarak % 4,7 artmıştır. İçme suyu abonelerinde kullanılan sayaçlar mekanik ve ön ödemeli elektronik sayaçlardır. Ön ödemeli sayaç sayısı 12493, mekanik sayaç sayısı 22660 adettir. Ön ödemeli sayaçlar toplam sayaçların % 35, 5’ini oluşturmaktadır.

Ön ödemeli kartlı su sayacında aboneler satın aldıkları kredi tutarında su kullanabilmektedir. Sayaç okuma işlemi yapılmamaktadır. Fatura hazırlama ve dağıtım işlemleri olmamaktadır. Ödenmeyen fatura sorunu olmamaktadır. Ön ödemeli kartlı su sayaçlarının yüklenen kredisi bittiğinde vananın kesmediği durumlarda, mekanik endeksin ilerlediği, bu sayaçların tespit edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Ayrıca bu sayaçların tespiti ardından fabrikasına gönderilerek tamiratının yapılması arasında süre geçtiği, bu sürede aboneye mekanik sayaç takılarak tahakkuk yapılmaktadır. Sayaç ücretinin mekanik sayaçlara göre 5–6 kat fazla olması ve tamirat ücretinin mekanik sayaç ücretinin 2 katına kadar çıkabilmesi abonelerin ikna edilmesinde problem olduğu görülmüştür. Bu sayaçlardan belirli markaların sayaçlarının çok fazla vana arızası yaparak kesmediği, eksiye düşerek işleyişi aksattığı bildirilmiştir. Elektronik ön ödemeli kartlı su sayaç sisteminin ön ödeme yapılması ile tahsilatı hızlandırması dışında işletme maliyetinin yüksek olduğu görülmüştür.

2) *Su Faturalarına Yansıtılan Ücretler:* Belediyeye ait tarifeler Mali Hizmetler Müdürlüğü Gelir Şefliği tarafından oluşturulmaktadır. Birimlerden alınan maliyete ilişkin veriler eşliğinde Gelir Komisyonu tarafından altı aylık dönemler halinde kararlaştırılarak belediye meclisinde onaylanmaktadır. Gelir tarifelerinde su ve atık su hizmetlerine ilişkin olarak içme suyu, kartlı sistem içme suyu, içme suyu teminatları, içme suyu abonelik, abone yaptırmadan su kullananlardan alınacak ücretler ve atık su toplama, arıtma ve bertaraf ücret tarifeleri bulunmaktadır. En düşük tarife olan “Meskenler”in 2012 ve 2021 yılları arasındaki 1 m³ su fiyatı Tablo 13’de sunulmaktadır.

Tablo 13. Mesken aboneliğine ait uygulanan birim m³su fiyatları [17,19]

| Yıllar | Ocak Yİ-ÜFE değerleri | 1.Tarife (mekanik sayaçlı abonelerde) | Güncel değer (2021 Ocak endekslerine göre) | Tek tarife (Ön ödemeli abonelerde) | Güncel değer (2021 Ocak endekslerine göre) ³ |
|--------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 2021 | 583,38 | 3,75 | 3,75 | 3,60 | |
| 2020 | 462,42 | 3,00 | 3,79 | 2,50 | 3,15 |
| 2019 | 424,86 | 3,00 | 4,12 | 2,50 | 3,43 |
| 2018 | 319,60 | 2,50 | 4,56 | 2,20 | 4,02 |
| 2017 | 284,99 | 2,50 | 5,12 | 2,20 | 4,50 |
| 2016 | 250,67 | 2,30 | 5,35 | 2,00 | 4,65 |
| 2015 | 236,61 | 2,30 | 5,67 | 2,30 | 5,67 |
| 2014 | 229,10 | 2,10 | 5,35 | 2,10 | 5,35 |
| 2013 | 206,91 | 2,10 | 5,92 | 2,10 | 5,92 |
| 2012 | 203,10 | 1,90 | 5,46 | 1,90 | 5,46 |
| 2011 | 182,75 | 1,70 | 5,43 | 1,70 | 5,43 |
| 2010 | 164,94 | 1,70 | 6,01 | 1,70 | 6,01 |

Su birim m³ fiyatları incelendiğinde; her yıl uygulanan tarifeler Yİ-ÜFE endeks değerlerine göre 2021 Ocak ayına getirilmiştir. Mekanik sayaçlı aboneler için güncel değerlere bakıldığında en yüksek birinci tarifede 6,01 TL/m³ ile 2010 yılı olduğu görülmektedir. Ön ödemeli abonelere uygulanan tarifeye bakıldığında 6,01 TL/m³ ile 2010 yılı su fiyatı en yüksektir. 2020 yılı ocak ayına güncellenen su birim fiyatlarına bakıldığında mekanik sayaç kullanan abonelerin birinci kademede bulunan tarifesinin 2011 ve 2017 yılları arasındaki güncel değerinin 5,12-5,92 TL arasında değişirken, 2017 yılından sonra düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde ön ödemeli sayaçlı abonelerin su birim fiyatları incelendiğinde 2016 yılından itibaren güncel değerinin düştüğü enflasyon oranı artışının yansıtılmadığı görülmektedir. Tablo 14 'de birim m³ atık su bertaraf fiyatı sunulmaktadır.

Tablo 14. Meskenler abone tipine ait atık su birim bertaraf m³ fiyatları [17,19]

| Yıllar | Ocak Yİ-ÜFE değerleri | Atık su birim fiyatı (TL/m ³) | Güncel değer (2021 Ocak endekslerine göre) |
|--------|-----------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 2021 | 583,38 | 1,25 | 1,25 |
| 2020 | 462,42 | 0,75 | 0,95 |
| 2019 | 424,86 | 0,70 | 0,96 |
| 2018 | 319,6 | 0,46 | 0,84 |

Atık su birim m³ fiyatının 2018 yılında 0,46 TL iken 2021 yılında 1,25 olarak belirlendiği görülmektedir. 2021 yılı ocak ayına güncellenen değerler incelendiğinde 2018 yılından 2021 yılına kadar % 48,9'luk bir artış görülmektedir.

Türkiye'de içmesuyu, sulama ve kullanma suyu ile atıksu arıtma tesislerindeki maliyet analizi ve fiyatlandırma sistemleri yeterince gelişmemiştir [1,8-10,23]. Atıksu arıtma maliyetlerinin analizi, fiyatlandırma ve fiyat artışlarını gösteren maliyet indekslerinin geliştirilmesi ve kullanılmasında birçok sorun bulunmakta ve bu amaçla geliştirilen metodoloji paket programların birçok kentte kullanılmadığı bilinmektedir [10,20,21,23]. İncelenen kentte su, atıksu maliyet analizi ve fiyatlandırma alanında da önemli sorunların olduğu görülmektedir.

Kentlerde genellikle içme ve kullanma suyu ücretlerine ait tarifeler abone tiplerine göre oluşturulması tercih edilmektedir [19-22]. Mekanik sayaç kullanan ve elektronik ön ödemeli kartlı sayaç kullanan aboneliklerin tarifeleri farklılaştırılmıştır. Mekanik sayaçlı abonelerde 50 m³'den sonra kademelendirme yapılmakta iken, ön ödemeli sayaç kullanan abonelerde kademeli tarife bulunmamaktadır. Engelli kimlik kartı olanlar ve ilçede ikamet eden şehit dul ve yetimlerinden abone kendi adına olmak kaydıyla % 50 indirimli tarife uygulanmaktadır. Mekanik sayaçlı abonelerden aylık olarak abone bakım ücreti olarak sabit bir ücret alınmaktadır. Aylık su sarfiyatı olmadığı durumlarda bu ücret alınmamaktadır. İçme suyu ücretlerine ait 2020 yılında aylık olarak uygulanan tarife Tablo 15'de sunulmaktadır.

Tablo 15. İçme suyu tarifeleri [17,19]

| Abone tipleri | Mekanik sayaçlarda (Ücret TL/m ³) | Ön ödemeli sayaçlarda (Ücret TL/m ³) |
|-------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Meskenler | 3,00 (50m ³ sonrası 6,60) | 2,50 |
| Resmi kurumlar | 3,30 | |
| Ticarethaneler | 4,00 (50m ³ sonrası 7,25) | 4,00 |
| Organize Sanayi Bölgesi | 3,00 | |
| Hamamlar | 4,00 | 4,00 |
| Bankalar | 15,00 | 15,00 |
| İnşaatlar | 11,00 | 11,00 |
| Bağ-bahçeler | 8,00 (30 m ³ üzeri 35,00) | 6,00 |

İçme suyu tarifelerine bakıldığında abone gruplarının mesken, ticarethane, resmi abone grupları şeklinde daha sade bir yapıya dönüştürülebileceği görülmektedir. Su tüketiminde uygulanan 50 m³ üzeri su tüketimi için kademelendirme uygulamasının tüketim miktarlarının daraltılarak gerçekleştirilmesi suyun daha verimli kullanılmasını sağlayacaktır. Ön ödemeli sayaçlara kademelendirme uygulanmaması bir eksiklik olarak görülmektedir.

Abone yaptırmadan su kullananlar, mühürün kopartılması, ana su borusuna zarar verenlere cezai işlem uygulanmaktadır. Kaçak su kullanan tespit edilerek belediye encümeni tarafından uygulanacak ceza tutarı belirlenmektedir. Arızalı su sayaçlarında bir yıllık ortalama su sarfiyatı üzerinden tahakkuk gerçekleştirilmektedir. Su ve kanalizasyon abone bağlantılarında iş makinesi, asfalt bozma ücreti, işçilik ücreti alınmaktadır. Bu talep üzerine inşaat abonelerine ve su veya kanalizasyon hattı eskiden binalara uygulanmaktadır. İnşaatlardan inşaat ruhsatı esnasında İmar ve Şehircilik müdürlüğü tarafından su kanalizasyon harcamalarına katılma payı alınmaktadır.

İçme suyu faturalarına ayrı bir kalem olarak çöp toplama hizmetlerine ilişkin ücretlerde eklenecek alınmaktadır. Çevre Temizlik Vergisi m³ başına 2021 yılında 19 kuruş olarak alınmaktadır. Ayrıca belediye katı atıklarını il ve ilçe belediyeleri tarafından kurulan katı atık birliğine teslim etmektedir. İlçede çöpler toplanarak transfer merkezine getirilmekte buradan katı atık birliğine götürülmektedir. Bu hizmetlerin karşılığı olarak da su faturalarına katı atık ücreti olarak kullanılan su miktarı üzerinden m³ başına meskenlerden ve ticarethanelerden 0,50 TL, resmi kurumlardan 0,65 TL ücret tahakkuk ettirmektedir.

Su faturaları üzerinde su, atık su, çevre temizlik vergisi ve katı atık ücreti dışında bunlara ait vergilerde alınmaktadır. Gerçekleştirilen katı atık toplama, taşıma ve bertaraf faaliyetleri nedeniyle katı atık ücreti üzerinden % 18 KDV hesaplanmaktadır. Su ve atık su faaliyetleri nedeniyle de su ücreti ve atık su ücreti üzerinden de % 8 KDV hesaplanmaktadır.

İçme suyu fiyatlandırması Belediye Meclisi yetkisinde olup, mevcut maliyet kalemlerinin hangilerinin yansıtıldığına ilişkin düzenleme bulunmamaktadır. Atık su ücretlerinin belirlenmesine yönelik Atık Su Altyapı ve Evsel Katı Atık Bertaraf Tesisleri Tarifelerinin Belirlenmesinde Uyulacak Usul ve Esaslara İlişkin Yönetmelik ile Atık su Tarifelerinin Belirlenmesine Yönelik Kılavuz yayımlanmıştır. Ancak belediye meclisleri bu tarifelerin belirlenmesinde karar ve onay makamı durumundadır. İçme suyu ve atık su fiyatlandırmasında finansal giderleri dahil işletme giderlerine ilave olarak sermaye, kaynak ve çevresel maliyetlerin de dikkate alınması ve tam maliyetlendirme esasına dayalı fiyatlandırma sistemlerinin geliştirilmesi, su kaynaklarının gelecek nesillere aktarılmasında büyük katkı sağlayacaktır. Bunun uygulanmasıyla ortaya çıkabilecek fiyat artışlarının yoksul aileler tarafından karşılanabilmesi için yerel bazda ödeyebilirlik analizlerinin yapılması, belediye meclislerinin suyun gerçek maliyetini karşılayabilecek abonelere de suyu değersizleştiren fiyatlandırma uygulamalarının önüne geçecektir.

3) *Su Tahakkuk Tahsilat Verilerinin İncelenmesi:* 2019 ve 2020 yıllarına ait tahakkuk ve tahsilat karşılaştırması Tablo 16'de sunulmuştur. Değerler 2019 ve 2020 yılı sonu itibarıyla üretilen su miktarı, tahakkuk eden su miktarı, gelir getirmeyen su miktarı, gerçekleşen tahakkuk (vergiler dahil), tahsilat ve gerçekleşen tahsilat oranından oluşmaktadır. Tahakkuk eden su miktarı 2019 yılında üretilen suyun % 47,09'u olarak gerçekleşmişken, 2020 yılında üretilen suyun % 48,70'i olarak gerçekleşmiştir. Tahsilatın tahakkuka oranı 2019'da % 85,6 iken, bu oranın 2020 yılında % 90,20'ye çıktığı görülmektedir.

Tablo 16. Tahakkuk tahsilat karşılaştırması [17,18]

| Göstergeler | 2019 | 2020 |
|--------------------------------------------|---------------|---------------|
| Üretilen su miktarı (m ³) | 6.262.381 | 6.550.634 |
| Tahakkuk eden su miktarı (m ³) | 2.948.818 | 3.190.606 |
| Tahakkuk eden su %'si | 47,09 | 48,70 |
| Gelir getirmeyen su %'si | 52,91 | 51,3 |
| Tahakkuk miktarı (TL) | 12.042.351,50 | 13.779.891,48 |
| Tahsilat miktarı (TL) | 10.309.248,04 | 12.429.779,26 |
| Tahsilat oranı (%) | 85,6 | 90,2 |

Üretilen su miktarı ile tahakkuk eden su miktarı arasındaki fark oldukça yüksektir. Gelir getirmeyen suyun üretilen su miktarının 2019 yılı için % 52, 91'i olduğu, 2020 yılı için % 51, 3'ü olduğu görülmektedir. Gelir getirmeyen suyu oluşturan kayıp kaçak oranlarının düşürülmesine ilişkin planlama yapılmalıdır. Tahsilat oranının 2019 yılında tahakkukun % 85, 6'sını, 2020 yılında % 90, 2'sini oluşturduğu görülmektedir. Tahsilatın tahakkuka oranının yüzde olarak yüksek olduğu tespit edilmiştir.

D. Atıksu Hizmetlerinin İncelenmesi

Bu kısımda şehir kanalizasyon sistemi ve atık su arıtımı sistemi incelenmiştir. Mevcut kanalizasyon şebekesinin durumu, kanalizasyon arızalarının nedenleri, atıksu arıtma tesisinin işleyişi değerlendirilmiştir.

1) *Kanalizasyon sisteminin incelenmesi:* Merzifon kanalizasyon inşaatı 2006 yılında İller Bankası tarafından tamamlanmıştır. Sözleşme kapsamında şebeke, toplayıcı ve kolektör hatları inşaatı, bu hatlara ait muayene bacaları ile parsel baca ve bağlantıları inşaatı yapılmıştır. Kanalizasyon şebekesi atık su arıtma tesisi alanına kadar yapılmış durumdadır. Toplanan atık su, 800 mm. çaplı kolektör yoluyla bir noktadan Paşa Deresine deşarj edilmekte iken, 2018 yılı itibariyle atık su arıtma tesisine iletilmektedir. Kanalizasyon şebekesinde pompa istasyonu bulunmamaktadır, atık su tamamen cazibeyle toplanmaktadır. Kanalizasyon sistemi ayırık sistemdir. 2028'de 125.000 kişilik bir nüfusa tasarlanıp inşa edilmiştir. 2025 ve 2040 gelişme alanlarını kapsayacak kademelendirme yapılmıştır.

Kanalizasyon şebekesi inşaatının tamamlanması ardından eski kanalizasyon sistemi yağmur suyuna terk edilmiştir. Ancak binaların tamamı yeni kanalizasyon şebekesine bağlanmamıştır. Bodrum katlarının giderlerinin kurtarmadığı binaların bağlantıları eski kanalizasyon sistemine bağlı kalmıştır. Bu sisteme bağlı binalarda şiddetli yağış olduğu zamanlarda su baskınları oluşabilmektedir.

Kanalizasyon sisteminde oluşan arızalara vidanjörle müdahale edilmektedir. Meydana gelen arızaların tamamına yakınının ıslak mendil kullanımı ve yağların birikmesi nedeniyle boru çapını daraltmasında meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca sağanak yağışlı havalarda kanalizasyonun geri vurarak su baskınlarına neden olmaktadır. Bina yağmur su giderlerinin kanalizasyon sistemine bağlı olduğu ve yağışlı havalarda sadece atık su hesaplanarak yapılan kanalizasyon sisteminin bu durumu kaldırmadığından su baskınları ortaya çıkmaktadır. Arıza ekipleri arıza oluştuğunda ilgili yere giderek arızayı gidermektedir. Ancak kanalizasyon ana şebeke arızalarında kanalizasyon muayene baca kapakları asfalt altında kaldığından, asfaltın kırılıp kapağın açılarak müdahale edilmesinin zaman almaktadır. Ayrıca bina parsel bacalarının da kaldırım altında kaldığı, müdahaleyi geciktirmektedir. İlçe kanalizasyon sisteminde 2015 yılında 1152, 2016 yılında 1392, 2017 yılında 1011, 2018 yılında 741, 2019 yılında 1349, 2020 yılında 1234 adet ana hat ve abone tıkanıklığı gerçekleşmiştir. Kanalizasyon arıza ekiplerince bu arızalara müdahale edilmiştir.

İlçenin kanalizasyon şebekesinin muayene bacalarının tespit edilerek, kapakların bulunması ve yol seviyesine yükseltilmesi arızaya müdahale süresini kısaltacaktır. Ayrıca ana hatlar üzerinde sadece arıza olduğunda arıza giderilmesine yönelik çalışma yeterli olmadığı tespit edilmiş olup, periyodik olarak ana hatların vidanjörle temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için arıza ekibi haricinde ekip oluşturulması gerekmektedir. Bu sayede acil çıkabilecek arıza sayısı minimum düzeye inecektir.

2) *Atıksu arıtma sisteminin incelenmesi:* Kanalizasyon inşaatı projesinde kentsel kanalizasyon sularının toplandığı alan belirlenerek atık su arıtma tesisi alanı olarak belirlenmiştir. Bu alan 2005 yılında belediye tarafından kamulaştırılmıştır. 2008 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ile Merzifon Belediyesi arasında yapılan protokolle Merzifon Atık Su Arıtma Tesisi Projesi, Avrupa Birliği tarafından sağlanan mali yardım kapsamında finanse edilen Türkiye'de 15 Belediye İçin Atık su Arıtma Tesisi Projeleri Hazırlamaya Yönelik Teknik Yardım Projesi'nde yer alan projelerden biri olmuştur. Proje 2025 yılında 72.000 kişiye, 2040 yılında 93.825 kişiye hizmet edecek şekilde tasarlanmıştır. Tesis ilk etapta 2025 yılı ihtiyaçlarına göre planlanmıştır. İkinci etapta eklenecek

ünitelerle birlikte 2040 yılında da hizmet verecektir. 2025 yılında artılacak su miktarı günde yaklaşık 9.000 m³, yıllık 3.5 milyon m³, 2040 yılında günde yaklaşık 12.000 m³, yıllık ise 4.38 milyon m³ olacaktır.

Kentsel Atık Su Arıtımı Yönetmeliği 11. maddesi a bendinde; “Mahallin en büyük mülki amiri, 10.000 eşdeğer nüfustan fazla toplama alanlarından hassas alanlara yapılacak tüm deşarjların Tablo 2’de belirtilen şartlara uyması için gereken tedbirleri alır” ve e bendinde “Mahallin en büyük mülki amiri, d bendi gereğince yeni belirlenecek hassas su alanlarında, bu alanların tespiti ve belirlenmesinden itibaren şartlara uyulması için gerekli tedbirleri alır” hükmü yer almaktadır. Buna göre atık su arıtma tesisinin Yönetmelik Tablo 2’de yer alan kirletici parametrelerine ait sınır değerlerini sağlayacak ileri arıtma sistemini 2025 yılına kadar kurması gerekmektedir.

Atık su arıtma tesisine evsel atık sular toplanarak tek bir noktadan gelmektedir. Şehrin imar planı sınırları içerisinde tamamında kanalizasyon hizmeti bulunmaktadır. İmar planı dışında ticari alanlar, bağ bahçe evleri gibi alanlarda fosseptik kullanılmakta olup, belediyeye ait vidanjörle çekilen atık suların kabulü tesis tarafından yapılmaktadır. Atık su arıtma tesisinin hidrolik tasarımı, en kötü durum senaryosu, yani maksimum 2025 debisi için gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar ayrıca 2025 minimum debisi ve 2040 maksimum debisine göre kontrol edilmiştir. Arıtılan suyun deşarj seviyesi, alıcı ortamın taşma seviyesi olarak alınmıştır. Arıtma tesisi sahası sel koşullarından korunmuştur. Bu nedenle Paşa Deresi’ne dere ıslah çalışmaları tasarlanmış ve uygulanmıştır. Çap 800 mm olan mevcut ana kollektör, planlanan atıksu arıtma tesisinin giriş pompa istasyonundan yaklaşık 50 m uzakta olacak şekilde yapılmıştır. Mevcut ana kollektör hattı arıtma tesisinin giriş pompa istasyonuna kadar uzatılmıştır. Atık su arıtma tesisi, ayrı aerobik çürütücüler kullanılarak çamur stabilizasyonu ile aktif çamur prosesine dayalıdır. Fiziksel arıtma, klasik aktif çamur, UV dezenfeksiyon bulunmaktadır. Atık su arıtma tesisinde 2019 yılında 3.413.245 m³, 2020 yılında 3.570.000 m³ atık su arıtılarak deşarj edilmiştir.

Atık suların arıtma düzeyinin iyileştirilmesi amacıyla belediyenin ileri arıtma sistemini kurması gerekmektedir. Bunun gerçekleşmesi için finansman ihtiyacına ve artan maliyetlerin karşılanması amacıyla atık su birim fiyatı artacağından su fiyatlarının sosyal açıdan değerlendirilmesi için ödeyebilirliğinin tespiti gerekmektedir.

E. Yağmursuyu Sisteminin İncelenmesi

Kanalizasyon şebekesi inşaatının tamamlanmasının ardından eski kanalizasyon sistemi yağmur suyuna terk edilmiştir. Ancak yeni yapılan kanalizasyon sisteminin eski kanalizasyon sistemine göre kot olarak daha yukarıda kalması nedeniyle yol kotu altındaki bina kanalizasyon giderlerinin kurtarılamaması nedeniyle eski kanalizasyon hattında devam eden abone bağlantıları bulunmaktadır. Şiddetli yağışların olduğu dönemlerde eski kanalizasyon hatlarından atık suların bina bodrumlarını doldurduğu tespit edilmiştir.

Şehrin genişlemesine paralel olarak yağmursuyu birikme alanları olan ve deşarj imkanı olmayan Bahçelievler, Harmanlar, Buğdaylı Mahallelerinde biriken suların deşarjının sağlanması için 2015 yılında İller Bankasına belediye tarafından Yağmursuyu Toplama Projesi talebinde bulunulmuştur. İller Bankası Anonim Şirketi tarafından, Yağmursuyu Kesin Projesi 28.12.2016 tarihinde onaylanmış olup, Yağmursuyu İnşaat İhalesi 27.12.2018 tarihinde yapılmıştır ve 21.02.2019 tarihinde yer teslimi yapıp inşaatına başlanmıştır.

Onaylı projede yağmursuyu hattı uzunluğu 14 km 341 m olup, 6 adet yağmursuyu deşarj noktası bulunmaktadır. Projede iptal edilen yerler, ilave hatlar ve iş artırımları sonucu toplam proje 16.358,65 m yağmursuyu hattı ve 3.324,38 m ızgara bağlantısı olarak yapılmıştır. Bu projenin toplam tutarı 14.462.413,02 TL (vergiler dâhil)’dir.

Yağmursuyu toplama projesi ile birlikte deşarj noktası olmayan alanlarda biriken yağmur sularının derelere ulaşması sağlanmıştır. Ancak binaların çatı oluklarının topladığı yağmur suları kanalizasyon sistemine bağlı olduğundan kanalizasyon hattının yağmur suyunu taşıyabilecek durumda olmamasından dolayı bodrum katlarda su baskınlarına neden olmaktadır. Bu yağmursuyu çatı oluk bağlantılarının iptal edilerek yağmur suyu sistemine yönlendirilmesi veya bu suların daha sonra bahçe sulaması gibi kullanımlarda değerlendirilmek üzere bir depoda biriktirilmesi önem arz etmektedir.

F. İlçenin Alternatif Su Kaynaklarının İncelenmesi

Belediyenin DSİ ile yaptığı görüşmeler sonucunda kente yaklaşık 6 km. uzaklıkta bulunan Bahçecik Köyü sınırları içerisinde su kuyusu açılmış ve 20 l/s su bulunmuştur. Bu suyun dağıtım sistemine bağlantısı için dağıtım ağı değişimi kapsamında İlbank’a talepte bulunulmuştur. Bahçecik köyü ile kuyu açılabilmesi için 2014 yılında

başlayan süreç 2016 yılında kuyunun yerinin kararlaştırılmasıyla son bulmuştur. Bahçecik köyüne köy içme su sıkıntısı çektiği durumlarda içme suyu sorununun çözüleceği protokolle belirtilerek anlaşılmıştır.

İlbank teknik personelinin kente su sağlayan yer altı su kaynaklarının yetersiz olduğunu belirtmesi içme suyu şebekesi proje ihale ilanına çıkabilmesi için su kaynağı bulunması gerektiğinin bildirilmesi üzerine 2018 yılında DSİ'nin gösterdiği yeni bir alan olan 7 km uzaklıktaki Karatepe köyü sınırları içerisinde kuyu açılması kararı alınmıştır. Köy muhtarlığı ile yapılan görüşmeler sonucu yine köyde su sıkıntısı olması durumunda su sorununun çözüleceği hükmü konarak protokol düzenlenmiştir.

DSİ tarafından Merzifon ve Havza ilçelerinin içme suyunu karşılamak için 2008 yılında ön inceleme raporu hazırlanarak Bakırçay Deresi üzerine baraj yapılarak ilçenin kuzeyinde bulunan Taşan Dağı tünelle geçilip, su temin projesine başlanmıştır. Ön inceleme etüdü 2010 yılında onaylanmış, 2011'de Planlama İhalesi yapılmıştır.

Derealan ve Bakırçay Derelerinin birleştiği alanın ilerisine yapılacak regülatörle su iletim tüneline aktarılacaktır. İletim tünelinin çapı 3 m. ve uzunluğu ise 3700 m. olarak planlanmıştır. İletim tüneline Paşa Değirmen Deresine dökülen su, bu dere üzerine yapılması planlanan Merzifon Barajını besleyecektir. Baraj çıkışında artılan su, dağıtım depolarına aktarılacaktır. Baraj ile ilçeye ait su depoları arasındaki boru hatlarının yapımı da baraj projesine dahil edilmiştir. Projenin tamamlanmasıyla ilçenin 50 yıllık su sorununun çözülmesi planlanmıştır. Baraj göl alanında madencilik faaliyetine ilişkin ruhsatlı alanlar bulunduğundan belediye bu ruhsatların iptalini Maden İşleri Genel Müdürlüğünden istemiştir. 2012'de DSİ maden faaliyetleri ile çakıştığı ve işin devam edip etmeyeceği ile ilgili Genel Müdürlüğün karar vermesi gerektiği belirtilerek işi durdurmuştur. 2013 yılında projenin kaldığı yerden devamı ile ilgili DSİ karar almıştır. 2015 yılında MİGEM tarafından yapılan incelemede, projede yapılması planlanan regülatör tesisi ve su iletim hattının tünel başlangıcının taşınması halinde baraja su gelişinde artış olacağı ve sadece 4910 m. uzunluğundaki su iletim hattının 5070 m. uzunluğuna ulaşarak 160 m. ilave yapılacağı belirtilmiştir. DSİ, proje içme suyu amaçlı olduğundan havzadaki madencilik faaliyetlerinin suyu kirleteceğini planlama raporunda bildirilmiştir.

Yeni Merzifon Barajı alternatifi dışında DSİ, Yakacık Gölet'i Rehabilitasyonu ve Gümüşhacıköy barajı alternatifini getirmiştir. Yakacık Gölet'inin su tutmadığı, jeomembran türü kaplamalarla sızdırmazlığının sağlanarak ve yükseltilerek içme suyu temininde faydalı olabileceği ancak bunun ilçenin su temini için yeterli olmayacağı belirtilmiştir.

Camiboğazı deresi üzerinde belirlenen, Gümüşhacıköy Barajı alternatifinde bu Gümüşhacıköy ilçesi ihtiyacı karşılandıktan sonra arta kalan suyun Merzifon'a verilmesi ve eksik kalan suyun ise Yakacık ve Paşa Göletlerinin rehabilite edilerek depolama hacimlerinin artırılıp sağlanması öngörülmüştür. Camiboğazı Deresi mansabında Kuyma Deresi adını almaktadır. Kuyma deresi üzerinde ise 2000 ha alanı sulayan Duruçay Barajı bulunduğu ve Kuyma Deresi üzerinde Su Kullanım Hakkı imzalamış olan Kuyma HES Projesi bulunduğu belirtilmiştir.

DSİ tarafından Çekerek çayı üzerinde Süreyya Bey Barajı'ndan içme suyu temini alternatifi düşünülmüş 150 km üzerindeki mesafede yüksek kot farkları, pompaj gereksinimleri dolayısıyla bunun mümkün olmayacağı belirtilmiştir. Yeni Merzifon Barajı dışındaki alternatiflerin Merzifon ilçesi için tek başına yeterli olmayacağı bildirilmiştir. Bu alternatifler dışında DSİ 7. Bölge Müdürlüğü sınırlarındaki Samsun Ladik Tersakan Barajı İçme ve Kullanma Suyu Temin Projesi geliştirilerek yörede bulunan bir kısım tarım arazilerine sulama suyu temini ile Amasya ili merkezi, Merzifon ilçe merkezi, Suluova ilçe merkezi, Havza ilçe merkezi ve proje sahasına yakın bölgedeki yerleşim birimlerinin içme suyu ihtiyaçlarının karşılanması amaçlanmıştır. Barajın planlama çalışmaları 2021 tarihi itibarıyla başlamıştır.

Merzifon Gümüşhacıköy ovasının alt havzalarına bakıldığında, Merzifon-Gümüşhacıköy ovası jeolojik ve hidrojeolojik yapı, akifer tipi gibi özelliklerle beş bölüme ayrılmıştır: Merzifon ilçesi ile Çorum Devlet Karayolunun batısı boyunca uzanan tarım arazilerinin bulunduğu düzlük bölüm Merzifon Gümüşhacıköy Ovası, Merzifon ilçe merkezi ve çevresinde kalan bölüm Merzifon Konisi, Merzifon ilçe merkezi ile Çorum yolunun doğusunda kalan bölüm Ovanın Doğu Bölümü, ovanın Batı ve Kuzeyinde kalan alan Ovanın Kuzey ve Batı Bölümü, Güneyde bulunan Salhan Çayı vadisi ve çevresi ise Salhan Çayı Vadisi olarak isimlendirilmiştir. Merzifon Gümüşhacıköy ovasının alt havzası ova bölümü olarak adlandırılan kısmında rezervin tamamına yakınının tahsis edildiği görülmüştür. Merzifon ilçesine ait yeraltı su kuyularının bulunduğu Merzifon konisi bölümünde yeraltı suyu rezervinin üzerinde su tahsisi yapıldığı ve emniyetli yeraltı su rezervinin üzerinde çekim yapılmaktadır. Ovanın diğer alt havzalarında yeraltı suyu rezervinin yapılan tahsis miktarlarının üzerindedir.

Ovanın Merzifon konisi dışındaki bölümlerinden Merzifon ilçesine su teminine ilişkin İçme Suyu Şebekesi Projesi kapsamında Karatepe köyünde açılan sondaj kuyusunun isale hattının olduğu görülmektedir.

İlçenin alternatif su kaynakları değerlendirildiğinde yeraltı suyuna olan bağımlılığının azaltılması için DSİ tarafından planlanan içme suyu barajı projesinin bir an önce hayata geçirilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde ilçe içme suyunda kısa zamanda sorunların çıkabileceği açıkça görülmektedir.

G. İlçede Arıtılmış Atıksuların Yeniden Kullanım İmkânlarının İncelenmesi

İlçe atık su arıtma tesisinde arıtılan sular deşarj noktası olan Paşa deresi üzerinden etrafta bulunan köyler tarafından talep edilmekte ve çekilmektedir. Su Yönetimi Genel Müdürlüğü'nün kullanılmış suların yeniden kullanım alternatiflerinin değerlendirilmesi projesi kapsamında 2020 yılında Amasya ili değerlendirme raporu oluşturulmuştur. Merzifon ilçesi için tesis çıkış sularının Organize Sanayi Bölgesinde değerlendirilmesi günlük ihtiyacın 300 m³ olması nedeniyle uygun bulunmamış ancak, ilerleyen yıllarda ihtiyacın artması halinde kullanılabilirliği ifade edilmiştir. Sulama döneminde arıtılan 1.350.000 m³ suyun 99 ha alanın sulama ihtiyacını karşılayacağı belirtilmiştir. Sulama suyu ihtiyacının tespitinde başlıca yetiştirilecek ürünler olarak şeker pancarı, patates, sebze, hayvan yemi, mısır olarak belirlenmiştir.

Çıkış suları tarımsal sulamada kullanılması halinde Sulama Sularının Kalitesi ve Kullanılmış Suların Yeniden Kullanılması Hakkında Yönetmelik Taslağı Ek-1 Tablo 1 ve Ek-1 Tablo 2'ye tabi olacaktır. Çıkış sularının sadece elektriksel iletkenlik parametresi açısından az ve orta kullanım kısıtında çıktığı, bu suların temiz su kaynaklarından sağlanacak su ile paçallanarak bu değerler "kullanım kısıtı yok" kriterine uygun hale getirilebileceği belirtilmiştir. Sulama alanlarında damla ve yağmurlama sulama sistemlerinin kullanılması halinde sulama sisteminde tıkanma olmaması için çıkış suyunun AKM (askıda katı madde) konsantrasyonunun düşük tutulması amacıyla dezenfeksiyon öncesinde kum filtresi kullanılması önerilmiştir.

Peyzaj sulama alternatifi ilçede bulunan park, bahçe ve yeşil alanların sulanması şeklinde düşünülmüştür. Yeşil alanlar dağınık halde geniş bir alanda olduğundan tankerlerle taşınarak sulama önerilmiştir. Peyzaj sulamada Escherichia coli konsantrasyonu, Sulama Sularının Kalitesi ve Kullanılmış Suların Yeniden Kullanılması Hakkında Yönetmelik Ek-1 Tablo 3 ve Ek-2 Tablo 5'e göre değerlendirilmiştir. Buna göre peyzaj sulamada Escherichia coli konsantrasyonu için herhangi bir kısıt bulunmamıştır. Halk sağlığı göz önünde bulundurularak ve arıtılan kullanılmış suların tesiste bulunan UV dezenfeksiyondan geçirildikten sonra peyzaj sulamada kullanılması önerilmiştir.

Arıtılmış suların yeniden kullanımı ilçedeki içme suyu haricindeki su taleplerinde kullanılmaması için önem arz etmektedir. Bu sayede suyun kullanımında yeraltı su kaynaklarına olan baskı hafifleyecektir. Arıtılan suyun yeniden kullanımına ilişkin politikalar geliştirilmelidir.

H. İlçenin Kentsel Su Yönetimindeki Sorunların Değerlendirilmesi

İlçede içme suyu temininde yeraltı su kaynakları önemli bir yer tutmaktadır. Temin edilen içme suyunun yaklaşık olarak % 90'ı yeraltı suyundan sağlanmaktadır. İlçede bulunan tarım alanlarının bir kısmının yeraltı suyuna bağlı olması Paşa deresi ve Kuruçay deresindeki yeraltı su kaynaklarının hızlı bir şekilde sömürülmesine neden olmaktadır. Bu yüzden son yıllarda yaklaşık olarak yıllık 10 m düşüm meydana gelmekte bu durum su temininde önemli bir baskıya neden olmaktadır. Su seviyelerinin düşmesiyle birlikte kuyulardan elde edilen debilerde de düşümler olmaktadır. Suyun çıkarılması maliyetleri de her geçen gün artmaktadır. İlçede ruhsatlı kuyuların dışında açılan kaçak kuyuların tespitinin acilen yapılarak bölgede bulunan tüm kuyulardan çekilen suların miktarının tespit edilmesi için sayaç takılarak yeraltı suyu yıllık bütçesinin çıkarılması gerekmektedir. Yeraltı suyu tahsislerinin rezervi koruyacak şekilde planlanarak yapılması zorunluluk halini aldığı görülmektedir. Yıllık çekilen su miktarlarının tespiti ile birlikte hangi alanlarda ne tür önlemlerin alınması gerektiği açıkça ortaya çıkacaktır. Aksi takdirde yağışların azalmasının getirdiği etki ile birlikte yeraltı su kaynaklarının kısa sürede biterek içme suyu konusunda önemli sorunların çıkması muhtemel görünmektedir.

İlçe içme suyu şebekesinin eski olması ve mevcut talebe karşılık verememesi, şebeke ana hatlarının asbest çimentolu borulardan oluşması ortaya çıkan sık arızaların neden olduğu fiziki su kayıplarına sebep olması ve bu tip boruların insan sağlığına zararlı maddelerden oluşması nedeniyle acilen değişimi gerekmektedir. Her ne kadar belediyenin 2014 yılında başlayan İçme Suyu Şebekesi projesinin yapımı devam etse de bir an önce inşaat aşamasına geçilmelidir. Bu tür arızaların olduğu, su kayıplarının yoğun olduğu, içme suyu temininde kaynakları kıt olan bölgelerde bu tür projelerin hızlanması için sadece yerel yönetimlerin kıt mali kaynaklarla kendi haline kaldığı sistemin gözden geçirilmesi, altyapı varlıklarının ve performanslarının kayıplarının yıllar itibarıyla

tutularak had safhaya gelmeden çözümün kimsenin zarar görmeden üretilebileceği yapılanmaya gidilmesi gerekmektedir.

İlçenin içme suyu konusunda kıt kaynaklarının olduğu açık olmasına rağmen su temini için planlanan Yeni Merzifon Barajı ve Tersakan Barajı projelerinin çok yavaş ilerleme kaydetmesi sistemsal sorunların çözülmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu tür su kıtlığı bulunan ve nüfusun her geçen gün artmasıyla su talebinin arttığı bölgelerde su yönetimlerinin hızlı bir şekilde hareket etmesini sağlayan düzenlemelerin yapılması zorunludur.

Su kaynaklarının kıtlığı sorunu ilçede sadece içme suyu olarak düşünülmemeli, yeraltı suyundan tarımsal sulama yapılması, bağ alanlarının yoğun olması sulamada salma sulama yöntemlerinin kullanılmasıyla yeraltı sularından daha fazla çekim yapılması kaynakların hızlı şekilde sömürülmesine neden olmaktadır. Su yönetiminin tarımsal sulamadan elde edilecek tasarruflarla su kaynaklarının korunmasına katkı sağlayacağı şüphesizdir. Bu nedenle şehrin Paşa deresi ve Kuruçay deresi üzerine yapılan göletlerden en yüksek faydanın sağlanması için sulamada basınçlı sulama sistemlerine geçilmesi, böylece mevcut suyun daha fazla alanın sulanmasında kullanılacağı için derenin aşağı kısımlarındaki su kuyularından olan çekimlerin azalmasına veya düşümün düşük seviyelerde olmasına katkı sağlayacaktır.

İlçe içme suyu şebekesinde yapılacak düzenlemelerin yanı sıra yüzeysel sulama yöntemlerine veda edilmesiyle mevcut suyun verimli kullanılması sağlanmış olacaktır. Ancak bu zorlukların aşılmasındaki sorun çok sayıda kurumun, idarenin yetki ve sorumluluklarının olması, mali kısıtların bulunmasıdır. Örneğin belediyenin içme suyu şebekesini değiştirmesi için projenin hızlı şekilde yapılarak proje finansmanını gerçekleştirilmesi ve yapıma geçmesi gerekirken, bölgedeki ilgili sulama kooperatiflerinin salma sulamadan vazgeçerek kapalı basınçlı sulama yöntemine geçmesi için finansman bulması gerekmektedir.

Belediyeye çevrede bulunan köylerin su şebekesi arızaları, kanalizasyon arızaları tamiratları ile ilgili talepler gelmektedir. Mevcut arıza ekipleri tarafından mümkün olduğunca bu arızaların da tamiratları yapılmaktadır. Bu köylerinde su hizmetleri noktasında ilgili kurumlarla birlikte kendi kendine yetmediği, zaten su tesislerinde birçok sorun bulunan belediyenin işgücünden pay alması su ve kanalizasyon hizmetlerinde teknik ve mali, idari anlamda bir yapılanma ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır.

Artıtılan atık suların yeniden kullanım imkânı öncelikli olarak ek maliyete katlanmadan belediyenin yeşil alanları, park, bahçe alanları gibi peyzaj sulama alanlarında mümkün gözükmektedir. Tarımsal sulamada bu suların kullanımı için atıksu arıtma tesisinin işletme koşullarının iyileştirilmesi, paçallama, kum filtresi gibi revizyon ihtiyacı bulunmaktadır. Artıtılan suların yeniden kullanımında bazı sorunların olduğu dikkati çekmektedir. Anlık numuneler tam olarak gerçeği yansıtmayabilmektedir. Yeniden kullanımın toplumsal kabul edilebilirliği çok önemlidir. Bunun için toplumsal politikalar yürürlüğe konmalıdır. Yeniden kullanım yatırım gerektireceği, kontrolünün sürekli yapılması gerekeceği ve bu maliyetlerin nasıl karşılanacağına ilişkin belirsiz yanları bulunmakta ancak bu konuda politikaların oluşturularak bir an önce uygulamaya girmesi gerekmektedir.

Atık su arıtımı konusunda belediyenin 2025 yılına kadar ileri arıtma düzeyine geçme yükümlülüğü bulunmaktadır. Buna ilişkin teknik ve finansal çalışmaların yapılması gerekmektedir. Çünkü ilçede su kaynaklarının kıtlığı, mevcut arıtma tesisi işletme masrafları, sermaye masrafları, içme suyu şebekesinin yenilenmesine ilişkin finansal zorluklar, yapıyı tamamlanan yağmursuyu projesinin finansal masrafları (kredi ve faiz ödemeleri) gibi maliyetlerin sürekli artmasına neden olmaktadır. Bu artan maliyetlerle birlikte ilerleyen dönemde ödeyebilirlik (willingness-to-pay) sorunlarına yönelik çalışmaların yapılması da gerekecektir. Kentsel su ve kanalizasyon hizmetlerinin daha profesyonel yapılması ihtiyacı her geçen gün daha fazla ortaya çıkacaktır.

IV. SONUÇ VE ÖNERİLER

Merzifon ilçesinde içme suyu temini yeraltı suyundan ve kaynak sularından temin edilmektedir. Suyun yaklaşık % 90'ının yeraltı suyundan temin edilmesi yeraltı su kaynaklarında baskı oluşturmaktadır. İçme suyunun temin edildiği Paşa deresinde 2013-2020 yılları arasında debinin 100 m³/h'den 63 m³/h'e düştüğü, suyun çekildiği seviyenin 40,70 m'den 74,00 m seviyesine düştüğü görülmüştür. Aynı şekilde Kuruçay deresinde debinin 2014 yılında 85 m³/h'den 2020 yılında 70 m³/h'e düştüğü, yeraltı su seviyesinin 80,24 m'den 90 m seviyesine düştüğü tespit edilmiştir. Yeraltı su kaynaklarının yanı sıra kaynak sularının debilerinin de 2020 yılında 2017 yılına göre Muşruf kaynağında % 81, Kayalık kaynağında % 47 azaldığı görülmüştür.

Merzifon ilçesinin su temin ettiği, Kuruçay ve Paşa derelerinin bulunduğu Merzifon konisinin beslenme miktarının 5 milyon m³/yıl iken içme suyu amaçlı yeraltı suyu çekim miktarının 6,5 milyon m³/yıl'dır. Bu durum su kaynaklarının hızla yok olduğunu göstermektedir.

Belediye içme suyu şebekesi 1979 yılında yapılmıştır. Eskiye borular zamansız arızalar vermektedir. Arıza sayıları 2016'da 673 adet, 2017'de 734 adet, 2018'de 938 adet, 2019'da 768 adet, 2020'de ise 815 adet olmuştur. Arızalar sırasında su kayıpları yaşanmaktadır. Ayrıca içme suyu depolarının hacimleri yetersiz olup, sızıntı oluşmaktadır. Su depolarının iç yüzeylerinin fayans gibi kolay temizlenebilen malzemelerden yapılması gerekmektedir. Ayrıca ilçenin nüfusunun artmasıyla suya olan talebin ilerleyen yıllarda artacak olması gibi hususlar mevcut su şebekesinin acilen yenilenmesi ihtiyacını ortaya koymaktadır.

İçme suyu şebekesinde sistemin anlık basınç ve debi değişimlerinin izlenebildiği scada sisteminin kurulması gerekmektedir. Basınç düşümlerinin ve debideki artışların olduğu bölgelerin kayıp kaçak dinleme cihazları ile kontrol edilerek olası arızaların tespiti ve tamiratının hızlandırılması sağlanacaktır. Ayrıca bu alanların su denge tabloları oluşturularak kayıp kaçak su miktarları belirlenebilecek ve alınabilecek önlemlerin fayda maliyet analizleri yapılabilir.

İçme suyu şebekesine ait tüm boru çapı, boru koordinatları bina abone su tüketim ve borçları ile ilişkilendirilerek kayıt altına alınacağı bir sistemin kurulması tüm verilerin tek bir noktada erişilebileceği yazılımın kullanılması gerekmektedir. Elde edilen tüm veriler farklı kayıt ortamlarında bulunmaktadır. Ancak bu verilerin birbirleriyle ilişkisi bulunmaktadır. Bir binada hangi tür aboneliklerin olduğu, su tüketim miktarı, abonelik borç miktarları, abonelik bilgileri, tesisat bilgileri, su ve atık su alt yapılarına ilişkin bilgiler ve bu tür verilerin tüm şehir bazında raporunun oluşturulabileceği verilerin tek bir sistemden izlenmesi, veri girişlerinin aksatılmadan düzenli olarak yapılması gerekmektedir.

Su çekiminde kullanılan enerji miktarı 2020 yılında 2017 yılına göre 0,59 kwh'dan 0,76 kwh'ya çıkmıştır. Bu yeraltı su seviyesinin düşmesi sonucu enerji maliyetinin artması, cazibeli kaynak sularının debilerinin düşmesi nedeniyle olmuştur. Su şebekesindeki kayıp kaçakların azaltılmasıyla çekilen su miktarı, yeraltı su seviyesi düşümü ve dolayısıyla harcanan enerji miktarı da azalacaktır.

İlçede yeraltı su tahsislerinin rezerv miktarına göre belirlenmesi gerekmekte, kayıtsız kuyuların tespit edilerek ya acilen kapatılması ya da mevcut kuyularla birlikte sayaç takılarak yıllık çekim miktarlarının belirlenmesi ve buna yönelik önlemlerin alınması gerekmektedir. Mevcut su kaynağının korunması adına bu kaynaklardan yapılan tarımsal sulama için çekilen miktarların kontrol altına alınması, ilgili kooperatiflere ve şahıslara kapalı boru ile basınçlı sulama yapılması yönünde şartlar getirilmesi gerekmektedir.

İçme suyu tarifeleri belediye meclisi kararıyla belirlenmektedir. Suyun 2010 yılında 1,70 TL/m³ olan fiyatının 2021 yılı güncel değerinin ise 6,01 TL/m³ tespit edilmişken, uygulamadaki 2021 fiyatı 3,75 TL/m³'tür. Su tarifelerinin belirlenmesine yönelik kriterlerin suyun işletme, bakım, sermaye, çevresel ve kaynak maliyetlerini içerecek şekilde belirlenerek uygulanması gerekmektedir. Aksi takdirde suya değerinde fiyatlandırma yapılmaması nedeniyle verimli kullanılmamasına neden olacaktır. Suyun fiyatının belirlenmesinde tüm maliyet unsurlarının hesaba katılması ardından ödeyebilirlik analizleri yapılarak fiyatlandırma politikası belirlenmelidir.

Şebekeye verilen su miktarı 2020 yılı için 6.550.634 m³ iken tahakkuk eden su miktarı 3.190.606 m³ gelir getirmeyen su miktarı ise 3.360.028 m³'tür. Gelir getirmeyen su miktarının azaltılması için kayıp kaçak su miktarının düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için su şebekesinden, su sayaçlarının hassasiyetinden ve kaçak su bağlantılarından kaynaklanan kayıp kaçakların ortadan kaldırılmasına yönelik uzun vadeli planlamaların yapılmalıdır.

İçme suyu şebekesinde fiziki kayıpların yanı sıra idari kayıpların da denetlenmesi önem arz etmektedir. Yasa dışı su bağlantılarının sürekli olarak denetlenmesi, sayaçlardaki ölçüm hatalarının en az düzeye indirilmesi için eskiye, arızalı sayaçların anında değiştirilerek suyun ölçümünün yapılması, şehrin kenar bölgelerinde yer alan bağ bahçe evleri, hobi bahçesi gibi mekân dışı su kullanımı potansiyeli yüksek olan bölgelerde su bağlantı denetlemelerinin yanı sıra düzenli olarak aylık su bütçelerinin çıkarılması yoluyla takip edilmesi, içme suyu ile bu alanlardaki meyve ve sebze sulanmasının durdurulması su talebinin ve idari kayıpların kontrol altına alınmasında etkili olacaktır. Aylık olarak su sarfiyatı yüksek abonelerin sayaçları düzenli olarak kontrol edilmelidir.

Su abone sayaçlarının % 35, 5'ini ön ödemeli elektronik sayaçlar oluşturmaktadır. Bu sayaçların işletme maliyeti ve ilk kurulum maliyetleri yüksektir. Ayrıca işletme aşamasında çok fazla vana arızası vererek eksiye

düşen tipleri bulunmaktadır. Bu durum işleyişi aksatmaktadır. Otomatik ödeme araçlarına ve sayaç hassasiyetine öncelik veren sayaç değişim politikalarının uygulanması gerekmektedir.

Abonelere uygulanan su tarifelerinde bir çok abone tipi bulunmaktadır. Abone tiplerinin mesken, ticari, resmi gruplarda oluşturularak sadeleştirilmesi değerlendirmelerde basitlik sağlayacaktır. Su tarifelerinde kademelendirme 50 m³ su kullanımdan sonra gerçekleşmektedir. Bunun daha düşük su miktarlarına çekilerek su kullanımında verim artırılabacaktır.

Su ve kanalizasyon hizmetlerinin yürütülmesinde teknik personel ve kalifiye usta ihtiyacı önem arz etmektedir. Su bağlantılarının montajının yapılmasında, arızaların tamiratlarının kaliteli bir şekilde yapılmasında kalifiye personele gereksinim duyulmaktadır. Su ve atık su hizmetleri mesai saati gözetilmeden iş gücü gerektiren bir hizmet türüdür. Bu hizmetleri gerçekleştirecek personelin işe başladıktan sonra daha az iş yükünün olduğu birimlerde çalışmak istemesi diğer personelinde performansını etkileyeceğinden bu hususa dikkat edilmelidir. Bir çok iş kolunun olduğu belediyelerde su ve kanalizasyon hizmetlerinde çalışacak personelin kalifiye olması gerekmektedir. Bu sektörde çalışabilecek kişiler için eğitim, sertifika verilmesini sağlayacak düzenlemelerin yapılması, standartların oluşturulması, yeterliliği olmayan kişilerin su tesisat yapımı, tamiri işlerinin yapılmasının engellenmesi gerekmektedir.

Su tasarrufu konusunda halkın bilinçlendirilmesi faaliyetlerine önem verilmelidir. İlçede bina etrafındaki bahçe kısımlarında insanların su talebinin yoğun olduğu ve kıt olduğu yaz aylarında domates, salatalık, biber gibi su tüketimi yüksek olan sebzeleri hortumla sulama yaptığı, yeşil alan sulamalarının su temininin çok zor bir bölge olmasına rağmen devam ettiği görülmektedir. Yeraltından temin edilen içme suyu ile bu tür sulama faaliyetlerinin gerçekleştirilmesi yerine, binaların çatı oluklarında yağışlarda biriken suların bir depo ile depolanarak kullanılması, yeşil alan sulamasında atık su arıtımı sonucu oluşan suyun ilgili standartları sağladıktan sonra kullanımı önem arz etmektedir. Şebekeden alınan su ile bu tür sulamaların yapılması kesinlikle yasaklanmalıdır.

Kanalizasyon sisteminin kullanımı konusunda da halkın bilinçlendirilmesi gerekmektedir. Kanalizasyon şebekesinde yıllık bin üzerinde arıza giderilmektedir. Bu arızaların en önemli nedeni ıslak mendil kullanımı ve bunun kanalizasyon sistemine atılmasıdır. Arızalarda ıslak mendillerin birikerek kanalizasyon abone bağlantılarını ve ana hatlarını tıkadığı görülmektedir. Özellikle yağışlı zamanlarda çatı oluklarındaki yağmur suyunun kanalizasyon sistemine girerek bu tür kanalizasyon sistemine atılan atıkların boru giderlerini tıkaması sonucu su baskınlarına neden olduğu görülmektedir.

Kanalizasyon şebekesinin arıza sayılarının 2015’de 1152, 2016’da 1392, 2017’de 1011, 2018’de 741, 2019’1349, 2020’de 1234 adet olarak gerçekleşmesi kanalizasyon şebekesinin düzenli olarak combine kanal açma aracıyla temizlenmesini zorunlu kılmaktadır. Ayrıca kanalizasyon şebekesine ıslak mendil, yağ, katı maddeler atılmasının önlenmesi için halkla ilişkiler çalışmalarına ağırlık verilmelidir.

Arıtılan suyun yeniden kullanımı sağlanarak içme suyunun tarımsal, peyzaj gibi alanlarda kullanımdan tasarruf sağlanmalıdır. Arıtılan suyun arıtma düzeyinin iyileştirilmesi, halkın bu suyun mekan dışı alanlarda kullanımının kabul etmesine yönelik halkla ilişkiler çalışmaları yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Tanrıvermiş, H. & Aliefendioğlu, Y. (2008). Türkiye’de Su Kaynaklarından Sulama Amaçlı Yararlanma Yöntemlerinin Değerlendirilmesi, *Üçüncü Sektör Kooperatifçilik*, 43(1), 88-111.
- [2] Aküzüm, T., Çakmak, B. & Gökalp, Z. (2010). Türkiye’de Su Kaynakları Yönetiminin Değerlendirilmesi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3(1), 67-74.
- [3] Özçelik, A., Tanrıvermiş H., Gündoğmuş E. & Turan A., (1999). Türkiye’de Sulama İşletmeciliğinin Geliştirilmesi Yönünden Şebekelerin Birlik ve Kooperatifleşme Devri ile Su Fiyatlandırma Yöntemlerinin İyileştirilmesi Olanakları”, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü*, 32.
- [4] Lambert, A. O. (2001). International Report on Water Losses Management and Techniques. Report to IWA Berlin Congress, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(4), 1–20.
- [5] Tietenberg, T. & Lewis, L. (2012). Environmental and Natural Resource Economics. *Pearson Education*, USA.
- [6] Türkiye İstatistik Kurumu (2021). Web Sitesi: <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Adrese-Dayali-C4%B1-N-C3%BCfus-Kay-C4%B1t-Sistemi-Sonu-C3%A7lar-C4%B1-2020-37210&dil=1/> (Erişim Tarihi: 09.06.2021.)
- [7] İller Bankası Genel Müdürlüğü. (1999). Merzifon (Amasya) İçme Suyu Projesi Hidroloji Raporu. Ankara.

- [8] Duran, O. (2010). *Kamu Yönetimi Reformu Çerçevesinde Türk Su Yönetimi*. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü Siyaset Bilimi ve Kamu Yönetimi, Yönetim Bilimleri Anabilim Dalı. Ankara.
- [9] Karakoçak, B. (2008). *An Integrated Approach to Water Management in Kayseri: Water Collection and Storage Design for Kayseri Harikalar Diyarı Water Ski Park*. Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [10] Sümer, V. (2011). *The European Union Water Framework Directive and Turkey's Water Management Policy: An Analyses*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Uluslararası İlişkiler Bölümü, Yüksek Lisans Tezi. Ankara.
- [11] TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2005). Merzifon Çevre Durum Raporu, Amasya.
- [12] Merzifon Belediyesi. (2008). *Türkiye'de Atık Su Arıtma Tesisleri İçin Teknik Destek*. Merzifon Belediyesi Su ve Atık Su Master Planı, Merzifon.
- [13] Merzifon Belediyesi. (2012a). *Merzifon İlave ve Revizyon İmar Planı Açıklama Raporu*. Merzifon Belediyesi İmar ve Şehircilik Müdürlüğü, Merzifon.
- [14] Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü 7. Bölge Müdürlüğü (2012a). Merzifon Etüt Raporu. Samsun.
- [15] Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (2015b). Amasya-Merzifon ve Samsun – Havza İlçeleri İçme ve Kullanma Suyu Projesi Planlama Raporu. Samsun.
- [16] Merzifon Belediyesi. (2015a). Merzifon Belediyesi 2015-2019 Stratejik Planı. Merzifon.
- [17] Merzifon Belediyesi. (2021b). Merzifon Belediyesi Kent Bilgi Yönetim Sistemi.
- [18] Merzifon Belediyesi. (2021c). Merzifon Belediyesi Scada (Merkezi Denetim ve Veri Toplama) Sistemi.
- [19] Merzifon Belediyesi. (2020d). Faaliyet Raporları. Merzifon.
- [20] İller Bankası AŞ. Genel Müdürlüğü Proje Dairesi Başkanlığı. (1975). Merzifon İçme suyu Projesi, Ankara.
- [21] İller Bankası AŞ. Genel müdürlüğü Proje Dairesi Başkanlığı. (2016). Merzifon Yağmursuyu Kesin Projesi, Ankara.
- [22] İller Bankası AŞ. Samsun Bölge Müdürlüğü. Merzifon İçme Suyu Projesi Etüt Raporu. Samsun.
- [23] Muhammetoğlu, H. & Muhammetoğlu A. (2017). *İçme Suyu Temin ve Dağıtım Sistemlerindeki Su Kayıplarının Kontrolü El Kitabı*. T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü. Ankara.
- [24] Tuna M. (1995). *Atık Su Arıtma Tesisleri Maliyet İndeksi ve Debi Maliyet İlişkileri*. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Katip, A. (2018). Arıtılmış Atıksuların Yeniden Kullanım Alanlarının Değerlendirilmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 541-557.
- [26] Zarnikau, J. (1994). Spot Market Pricing of Water Resources and Efficient Means of Rationing Water Resources During Scarcity, *Resource and Energy Economics* 16(3), 189-210.
- [27] Armut, S. (2019). Kentsel Su Yönetimi ve Suyun Fiyatlandırılması: Merzifon İlçesi Örneği, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 11 (29), 404-420.
- [28] Tarım ve Orman Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü (2020). *Kullanılmış Suların Yeniden Kullanım Alternatiflerinin Değerlendirilmesi Projesi*. Amasya İli Değerlendirme Raporu. Ankara.

Araştırma Makalesi – Research Article

The Effect of Over Consolidation Ratio on the Deformations of Tunnels Constructed in Clay Soils

Kil Zeminlerde İnşa Edilen Tünellerdeki Deformasyonlara Aşırı Konsolidasyon Oranının Etkisi

Burak Görgün^{1*}, Nazile Ural²

Geliş / Received: 10/09/2021

Revize / Revised: 27/09/2021

Kabul / Accepted: 11/10/2021

ABSTRACT

With the globalization of the world, it has become necessary to create new routes for transportation due to the decrease in usage areas for construction and accelerated living conditions. For these reasons, some of the road and railway routes selected for transportation are passed through tunnels. In addition, with the increase in population in metropolitan cities, necessitated transportation by rail systems so tunnel constructions became a necessity here. However, these tunnels made on clay soils can cause major problems. Due to these problems, routes change, construction projects cannot be completed, and even during tunnel construction, tunneling devices become stuck in the tunnel and become unusable. In this study, the deformations of tunnels made in clay soils with different over consolidation ratios were investigated by using Plaxis2D program, which analyzes with the finite element method. The tunnel model was created using the New Austrian Tunneling Method (NATM) and the deformations in the clay soil were determined under static and dynamic loading conditions.

Keywords- *Over Consolidation Ratio, Tunnel, Clay, Plaxis*

ÖZ

Dünyanın küreselleşmesiyle günümüzde yapılaşma için kullanım alanları azalması ve hızlanan yaşam koşulları sebebiyle ulaşım için yeni güzergahlar oluşturulması zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenlerle ulaşım için seçilen yol ve demiryolu güzergahlarının bir kısmı tünellerle geçilmektedir. Ayrıca büyükşehirlerde nüfusun artması buralarda raylı sistemlerle taşımacılığı zorunlu kılmış ve buralarda da tünel inşaatları gereklilik haline dönüşmüştür. Ancak kil zeminlerde yapılan bu tünellerde büyük problemler ortaya çıkabilmektedir. Bu problemlerden dolayı güzergahlar değişmekte, inşaat projeleri tamamlanamamakta, hatta tünel yapımı esnasında tünel açma cihazları tünel içerisinde sıkışarak kullanılamaz hale gelmektedir. Bu çalışmada sonlu elemanlar yöntemi ile analiz yapan Plaxis2D programı kullanarak, farklı aşırı konsolidasyon oranlarına sahip kil zeminlerde yapılan tünellerin deformasyonları incelenmiştir. Tünel modeli Yeni Avusturya Tünel Açma Yöntemi (NATM) kullanılarak oluşturulmuş ve statik ile dinamik yükleme koşullarında kil zemindeki deformasyonlar belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Aşırı Konsolidasyon Oranı, Tünel, Kil, Plaxis*

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: burak.gorgun@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7681-863X>)

Civil Engineering Department, Bilecik Seyh Edebali University, Faculty of Engineering, Bilecik, Turkey

²İletişim: nazile.ural@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2268-842X>)

Civil Engineering Department, Bilecik Seyh Edebali University, Faculty of Engineering, Bilecik, Turkey

I. INTRODUCTION

Although accidents are less common in tunnels than in open lines, the effects of these accidents are more crucial and vital. Today, it has been faced with a decrease in usage areas for construction according to the globalization. For this reason, some of the road or railroad routes chosen for transportation are passed through underground tunnels.

Osmanoglu [1] studied the tunnels via finite element program Plaxis, which is one of the numerical analysis methods. With this study, the researcher investigated whether a building can be built on the soils where the tunnel exists and the deformations that occur in the tunnel lining. The results obtained were compared by applying soil improvement methods to keep the deformations within acceptable limits. Cortlever and Gutter [2] modeled the design of a set built according to the AuGeo method for the sections of the double railway line proposed in their study. Authors modeled the route, stating that soil improvement works are required to prevent long-term secondary consolidation settlement in the region. Cortlever and Gutter made the basic design according to the British Standard BS8006, which defines the load systems that should be included in the calculations. Finally, the proposed design method is verified with numerical analysis results of Plaxis software. Lahuta and Cihlarova [3] examined the performance analysis of an access road to the existing road network in Ostrava by mathematical modeling with Plaxis 2D. They also stated that this also helped them get feedback on the suitability of the selected measurement method and the effective distribution of the observed points on the structure. Turkoglu [4] analyzed the tunnel collapse in adverse soil conditions using two-dimensional numerical analysis. Turkoglu modeled the tunnel failure mechanism using the finite element method. It was concluded that unforeseen soil conditions would increase deformations significantly due to results. Selman [5] modeled the soil and tunnel excavation stages with the Plaxis program using the finite element method about the effects of excavation stage on the soil behavior of a large single switch tunnel. After the deformations and soil movements obtained, author tried to estimate the building damage with the Burland method. Sandström [6] examined the deformations of the tunnels constructed on London clay with the Plaxis program in his thesis. As a result of analysis, he emphasized that realistic results were obtained in the Plaxis program, but the correct selection of the parameters is very important.

In this study, the tunnel was modeled using the Plaxis2D program, which analyzes the deformations of the tunnels with the finite element method in clay soil conditions with different over consolidation rates. Plaxis is a finite element program, developed for the analysis of deformation, stability, and groundwater flow in geotechnical engineering [7]. In the tunnel model made with the New Austrian Tunneling Method (NATM), deformations in the clay soil under static and dynamic conditions were determined.

II. MATERIAL-METHOD

Within the scope of this study, deformations in the clay soil under static and dynamic conditions were determined in the tunnel made with the Austrian New Tunneling Method (NATM). The tunnel was modeled using the Plaxis 2D program according to following application stages. First of all, 3 different boreholes were drilled, and 3 different soil profiles were formed (Figure 1). The terrain model used in the study is presented in Figure 2.

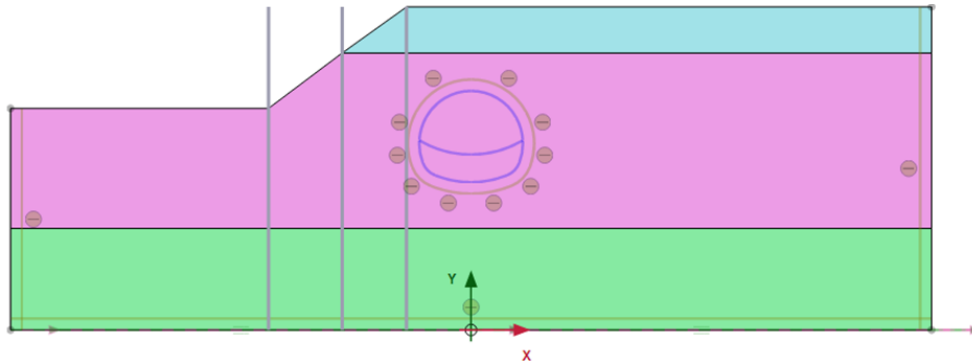


Figure 1. Drilling

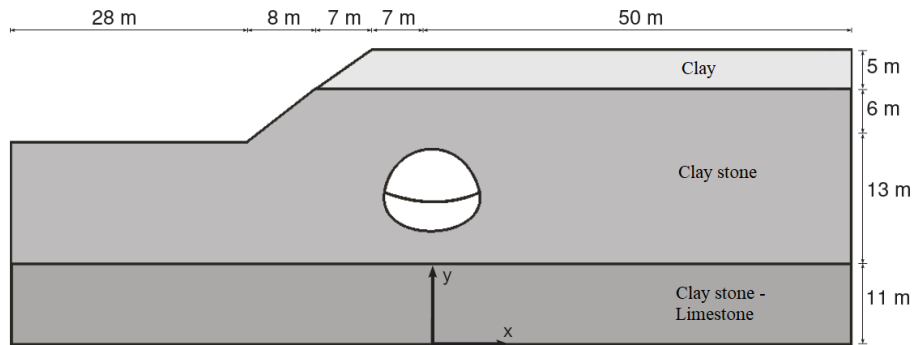


Figure 2. Terrain model

Analyzes were carried out by using the Hoek-Brown method in tunnel construction [8]. The properties of analyzed clay soils are given in Table 1. The parameters of the soils used in the analyzes were created using the data obtained from the studies by Brinkgreve [9].

Table 1. Clay soil properties

| Soil layer | Soil | Young's Modulus | Poisson's Ratio | The Geological Strength Index (GSI) | Uniaxial compressive strength (σ_c) |
|------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1. Layer | Clay | 0.200E6 | 0.2500 | 10 | 5.00E3 |
| 2. Layer | Clay stone | 1.000E6 | 0.2500 | 40 | 25.00E3 |
| 3. Layer | Clay stone-Limestone | 2.500E6 | 0.500 | 55 | 50.00E3 |

A. Static Conditions

After the formation of soil layers, the tunnel was created by excavating inside the soil and the interfaces of this tunnel were defined. The properties of the tunnel used in the study are given in Table 2.

Table 2. The properties of the tunnel

| Parameter | Lining |
|----------------------------|---------------------------------------|
| Stiffness (EA) | 6.0×10^6 kN/m |
| Flexural rigidity (EI) | 2.0×10^4 kNm ² /m |
| Weight (w) | 5.0 kN/m/m |
| Poisson's ratio (ν) | 0.15 |

Two different excavation procedures were carried out to prevent collapse during the tunnel excavation. In the first stage, the upper part of the tunnel was excavated and in the second stage this part was concreted. In the 3rd stage, the lower part of the tunnel was excavated, and this part was concreted in the 4th stage. After the land was divided into meshes to be used in the finite element method, the deformations at each stage were determined (Table 3) (Figure 3).

Table 3. Deformations during tunnel construction

| Stages | Deformation (mm) |
|-----------------------------------------------|------------------|
| 1 st stage (tunnel top excavation) | 2.818 |
| 2 nd stage (tunnel top concreting) | 4.070 |
| 3 rd stage (Tunnel sub-excavation) | 4.644 |
| 4 th stage (tunnel sub-concreting) | 4.592 |

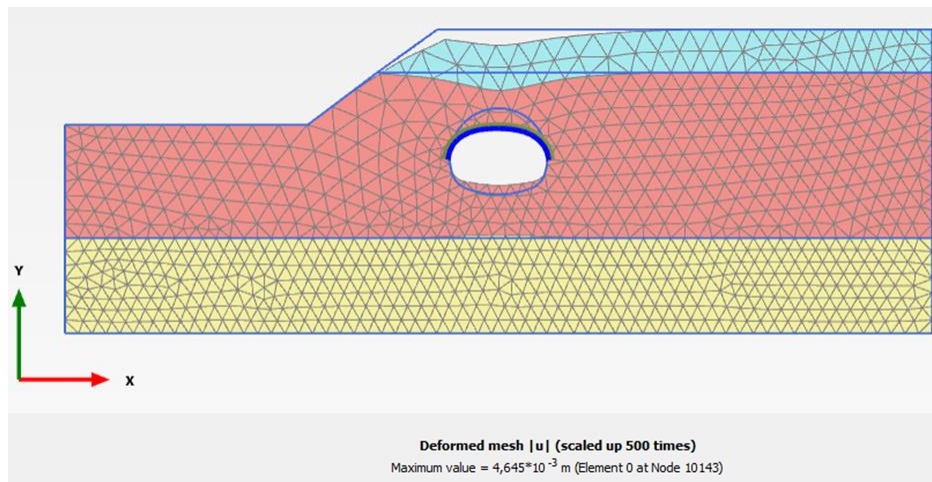


Figure 3. The deformation of tunnel construction

B. Dynamic Conditions

After the completion of the tunnel construction, whose deformations were determined under static conditions, the acceleration of the earthquake which has a 5.4 local magnitude (Ml) (Figure 4) was applied to the tunnel in the x and y axes (horizontal and vertical) and with the calculation method in the time-history analysis, the displacements of the tunnel were found under dynamic conditions (Table 4). The time-history acceleration graph is from Bentley Systems, the official company of Plaxis.

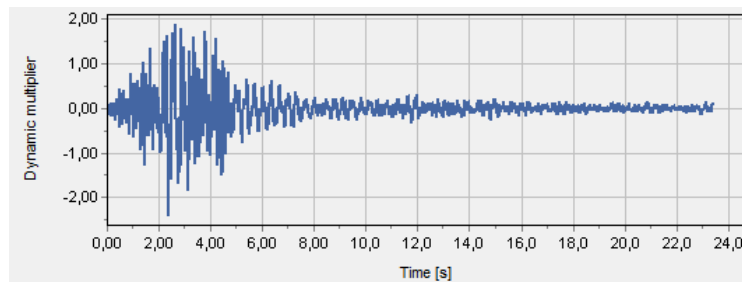


Figure 4. Time-history acceleration graph

Table 4. Deformations due to dynamic loading

| Direction | Deformation (mm) |
|-----------|------------------|
| X | 74.27 |
| Y | 33.16 |

III. RESULTS AND DISCUSSION

In the scope of the study, the effect of over consolidation ratio on the tunnels that built in clay soils, was investigated. Ladd and Foott [10] investigated the change of normalized undrained shear strength with over consolidation ratio in their study using 5 different types of clays. The authors observed that the undrained shear strength increased as the over consolidation ratio increased (Figure 5). Drained shear strength in clays is determined as " $c_u = q_u / 2$ " [11]. Thus, in order to use different over consolidation ratios, analyzes were carried out using clay soils with uniaxial compressive strength (Table 5).

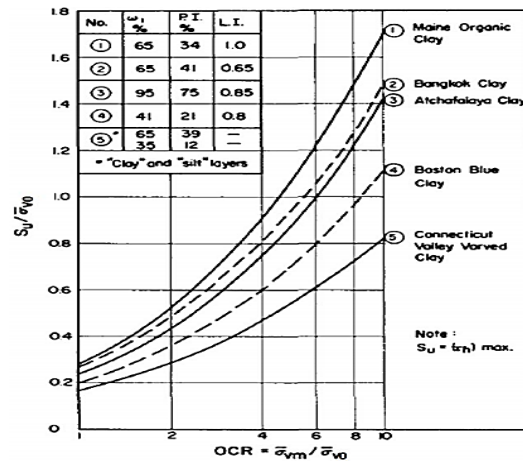


Figure 5. Relation of shear strength-over consolidation ratio

Table 5. Properties of soils used in analysis

| Analysis | Young's Modulus | Poisson's Ratio | The Geological Strength Index (GSI) | Uniaxial compressive strength (σ_c) |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 st analysis | 1.000E6 | 0.2500 | 40 | 25.00E3 |
| 2 nd analysis | 1.000E6 | 0.2500 | 40 | 5.00E3 |
| 3 rd analysis | 1.000E6 | 0.2500 | 40 | 50.00E3 |

As a result of the analyzes made, the deformations that occur during tunnel construction are given in Table 6.

Table 6. Deformations during tunnel construction

| Analysis | 1 st analysis | 2 nd analysis | 3 rd analysis |
|-----------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Stages | Deformation (mm) | | |
| 1 st stage (tunnel top excavation) | 2.818 | 4.530 | 2.610 |
| 2 nd stage (tunnel top concreting) | 4.070 | 6.427 | 4.018 |
| 3 rd stage (tunnel sub-excavation) | 4.645 | 748.000 | 4.127 |
| 4 th stage (tunnel sub-concreting) | 4.592 | - | 4.250 |

When the results of the soils used in the 1st and 3rd analyzes investigated, it was observed that deformations during tunnel construction decreased with the increase of uniaxial compressive strength due to the over consolidation ratio. In the clay soil used in the second analysis, due to the low over consolidation ratio, high amount of deformations occurred in the tunnel bottom excavation, which was the 3rd stage during the tunnel construction, and this caused the collapse of the soil (Figure 6).

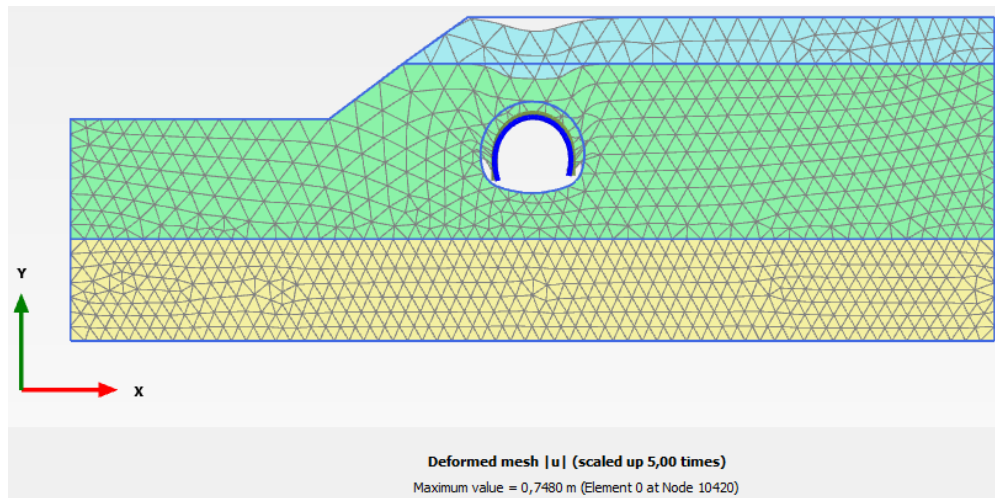


Figure 6. Soil collapse during tunnel bottom excavation in the 2nd analysis

The deformations that occur under dynamic loading conditions in the 1st and 3rd analyzes, are given in Table 7. According to that, it was observed that the deformations decreased although there was not much difference in the case of dynamic loading with the increase of the over consolidation ratio. As a result of the dynamic analysis, it was observed that horizontal displacements are higher in tunnels compared to vertical displacements.

Table 7. Deformations under dynamic loading conditions in the 1st and 3rd analysis

| Analysis | 1 st analysis | 3 rd analysis |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Direction | Deformation (mm) | |
| X | 74.27 | 61.12 |
| Y | 33.16 | 22.83 |

IV. CONCLUSION

In this study, the tunnels were modeled using the Plaxis2D program, which analyzes the deformations of the tunnels with the finite element method in clay soil conditions with different over consolidation ratios. Thus, deformations that may occur under static and dynamic conditions in clay soils with different consolidation ratios were determined. As a result of the studies, when the analysis made in the soils were examined, it was observed that the deformations during the tunnel construction decreased with the increase of uniaxial compressive strength due to the over consolidation ratio. Although there was not much difference in the case of dynamic loading conditions, it was observed that with the increase of the over consolidation ratio, the deformations were decreased. In addition, as a result of dynamic analysis, it was observed that the horizontal displacements in the tunnels are higher than vertical displacements.

REFERENCES

- [1] Osmanoglu, D. (2007). *Analysis of Soil Improvement and Soil Stability for Tunnel Construction by Using Plaxis Software and Finite Elements Method*. Master of degree. Istanbul Technical University Institute of Science and Technology.
- [2] Cortlever, N. G., & Gutter, H. H. (2002). *Design of double track railway Bidor-Rawang on AuGeo Piling System according to BS8006 and PLAXIS numerical analysis*. In Proc. of the 4th Int. Conf. on Ground Improvement Techniques, 26-28.
- [3] Lahuta, H., & Cihlarova, D. (2012). *Experience with mathematical modeling in program plaxis: design and assessment of retaining walls*. In: 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference. SGEM., 87-94.
- [4] Türkoglu, M. (2013). *Two-dimensional numerical analysis of tunnel collapse driven in poor ground conditions*. Master of degree. Middle East Technical University Institute of Science.

- [5] Selman, H. G. (2014). *Soil Movements Induced by Tunneling and Their Effects on Existent Building*. Master of degree. Istanbul Technical University Institute of Science and Technology.
- [6] Sandström, M. (2016). *Numerical Modelling and Sensitivity Analysis of Tunnel Deformations in London Clay*. Master of degree. Stockholm University.
- [7] Brinkgreve, R. B. (2018). *Plaxis 2D Manuals: Tutorial Manual, Reference Manual, Material Models Manual, Scientific Manual*. Delft University of Technology and Plaxisbv., 978(90), 76016.
- [8] Hoek, E., & Brown, E. T. (1997). Practical estimates of rock mass strength. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 34(8), 1165-1186.
- [9] Brinkgreve, R. B. (2005). *Selection of soil models and parameters for geotechnical engineering application*. Geo-Frontiers Congress 2005. January 24-26, 2005. Austin, Texas, United States, 69-98.
- [10] Ladd, C. C., & Foott, R. (1974). New design procedure for stability of soft clays. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 100, 10064.
- [11] Terzaghi, K., Peck, R. B., & Mesri G. (1967). *Soil Mechanics in Engineering Practice*. John Wiley & Sons. Inc.

Araştırma Makalesi-Research Article

Pinhole-Free PbS Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition Method

Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemiyle Elde Edilen İğne Deliksiz PbS İnce Filmler

Hale Yıldızay^{1*}

Geliş / Received: 16/09/2021

Revize / Revised: 02/11/2021

Kabul / Accepted: 09/11/2021

ABSTRACT

In this study, the (Lead Sulfide) PbS thin films with one, two, and three layers were fabricated by employing the chemical bath deposition method. Layer by layer production of PbS thin films was realized for the first time as seen in the literature review. For investigating the crystal structures, the X-ray diffraction (XRD) analysis was used. The structural analyses indicated that the crystallite size was decreased from about 40 nm to 8-10 nm depending on the number of layers. The surface micrographs of the films were obtained using scanning electron microscopy (SEM). When the PbS film was obtained in one layer, some cracks, pinholes, and voids were observed on the sample surface. However, no cracks, voids, or pinhole formation were found on the film surface when the films were coated in two and three layers.

Keywords- PbS, Characterization, Materials, Thin Film, CBD

ÖZ

Bu çalışmada, kimyasal banyo biriktirme yöntemi kullanılarak tek, iki ve üç katmanlı (Kurşun Sülfür) PbS ince filmler üretilmiştir. Literatür taramasında görüldüğü gibi, PbS ince filmlerin katman katman üretimi ilk kez gerçekleştirilmiştir. Kristal yapılarını araştırmak için X-ışını difraktometre (XRD) analizi kullanıldı. Yapısal analizler kristalit boyutunun tabaka sayısına bağlı olarak yaklaşık 40 nm'den 8-10 nm'ye düştüğünü göstermiştir. Filmlerin yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile incelenmiştir. PbS filmi tek kat olarak elde edildiğinde numune yüzeyinde bazı çatlaklar, iğne delikleri ve boşluklar gözlenmiştir. Ancak filmler iki ve üç kat kaplandığında film yüzeyinde herhangi bir çatlak, boşluk veya iğne deliği oluşumu görülmedi.

Anahtar Kelimeler- PbS, Karakterizasyon, Malzeme, İnce Film, KBB

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: hale.yildizay@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3896-9912>)

El Sanatları Bölümü, Kütahya Güzel Sanatlar Meslek Yüksek Okulu, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye

I. INTRODUCTION

Lead sulfide (PbS) is a very useful semiconductor material for various technological applications including absorber layers in thin-film solar cells [1,2], heterojunction photo voltaic cells [3,4], thermoelectric devices [5,6], infrared radiation detectors, [7,8] and chemical sensors [9]. Among the IV-VI semiconductors, PbS is an important direct narrow-gap semi-conductor material with a band gap energy of 0.4 eV and it has a cubic lattice with a unit cell face centre cube [10]. PbS thin films have been deposited by several methods, such as thermal evaporation [11], galvanic method [12], electro deposition [13], pulsed laser deposition [14], spray pyrolysis [15], successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) [16–18], atomic layer deposition [19], sol-gel [20], chemical vapour deposition (CVD), [21] and chemical bath deposition (CBD) [22]. The chemical bath deposition technique is quite simple compared to other techniques. It can be applied at low temperatures. It has a low process cost, and it can be easily applied to large surfaces [23]. The PbS precipitation process is as follows [24]:



Furthermore, the hydrolysis of thiourea (TU) $(NH_2)_2$, in the solution releases S^{2-} ions as below:



When the Pb^{2+} and S^{2-} ions exceed the solubility limit in solution, the insoluble solid PbS precipitate as below:



According to the literature, when the PbS was obtained by chemical bath deposition, there occurred an important problem, such as cracks and pinholes [25,26]. These problems were eliminated in this study, in which the PbS films were produced, two, and three times in a row. It was discovered that when the film was produced as two layers, the film surface was very compact and smooth.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Polycrystalline PbS thin films were produced by the chemical bath deposition (CBD) method onto glass substrates. In the experiment, thin films of PbS were obtained as one, two, and three layers. Before the depositions, the glass substrate surface and the bath container were washed with 10% HCl acid in order to remove the impurities and residuals. After that, they were rinsed with deionized water. Referring to the literature [27]; 0.0085 M $Pb(NO_3)_2$ and 0.1460 M NaOH were put in in 100ml deionized water, after then 0.510 M $SC(NH_2)_2$ thiourea added into the solution and mixed at 20 °C. The pH of the final solutions was measured as 11.5. The chemical reaction of the solution started in a short time, in about 30 seconds. The depositions were ended after 40 minutes. After precipitation, the samples were rinsed with deionized water.

The crystal structure of the PbS films was investigated by employing an X-ray diffractometer, which is a PANALYTICAL-EMPYREAN X-ray diffractometer, for 2θ in range 20°-70°. As a radiation source, we used $Cu-K\alpha$ radiation with a scan rate of 2 °/min. The surface morphologies of the samples were analyzed by a Zeiss Supra 40VP SEM.

III. RESULTS

A. Structural analysis

XRD analysis was carried out on PbS films and typical diffraction patterns of PbS thin films prepared by chemical bath deposition technique on glass substrates were analyzed with different thickness values. The XRD patterns are presented in Figure 1.

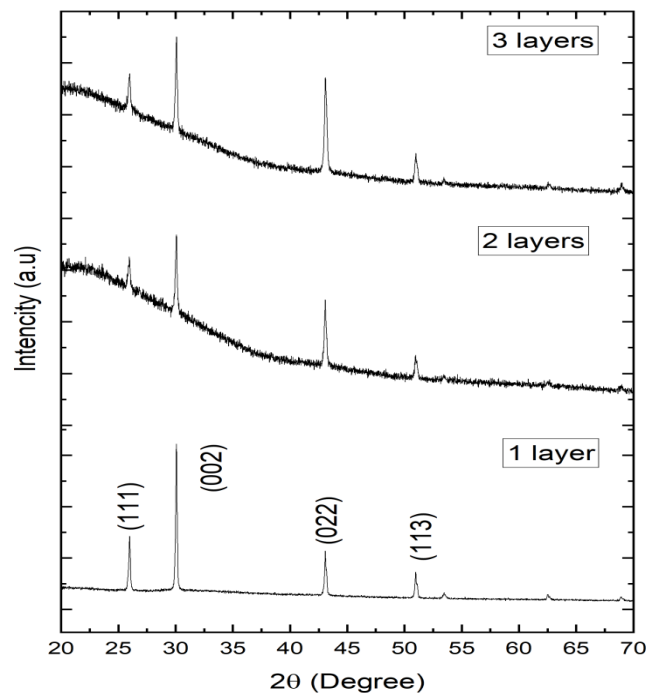


Figure 1. XRD Samples of the PbS films

The film thicknesses were calculated by the well-known gravimetric method. The film thicknesses were calculated as 620 nm, 950 nm, and 1200 nm for one layer, two layers, and three layers, respectively.

The XRD schema is presented in Figure1. According to Figure1, the good crystallization is seen in the one-layer film. Two and three-layers film patterns showed relatively low crystallization. All peaks were related to the galena type cubic crystals according to the 98-060-0243 ASTM card no.

For calculating crystallite, the Debye-Scherer equation which is given in Equation (4) was used;

$$CS = \frac{0.089 \cdot 180 \cdot \lambda}{314 \cdot \beta \cdot \cos \theta_c} \text{ nm} \quad (4)$$

where β is full width half maximum (FWHM), λ is the wavelength of X-ray radiation (1.54056 Å) and $2\theta_c$ is the peak centre (2 θ).

Table 1 presents the crystallite sizes of the samples. According to Table.1, the amazing results are noticed. When the thin films were produced as two and three layers, the crystallite sizes decreased about 5 times. Quantization effects are observed when the crystallite size of a semiconductor is near to or less than the bulk Bohr exciton radius [29,30]. Generally, when the crystallite size of PbS quantum dots decreases to 5–18 nm, it is seen [31].

Table 1. The thicknesses and crystallite sizes of the PbS films

| Experimental | Thickness | Average crystallite size |
|--------------|-----------|--------------------------|
| One Layer | 620 nm | 40.99nm |
| Two Layers | 950nm | 8.15nm |
| Three Layers | 1200nm | 10.20nm |

B. SEM images of the PbS films

The 10000 times magnified surface images are given in Figure 2. There can be seen plenty of cracks and pinholes on the surface of the one-layer PbS film. However, when the films were produced as two or three layers, the surface became compact and smooth.

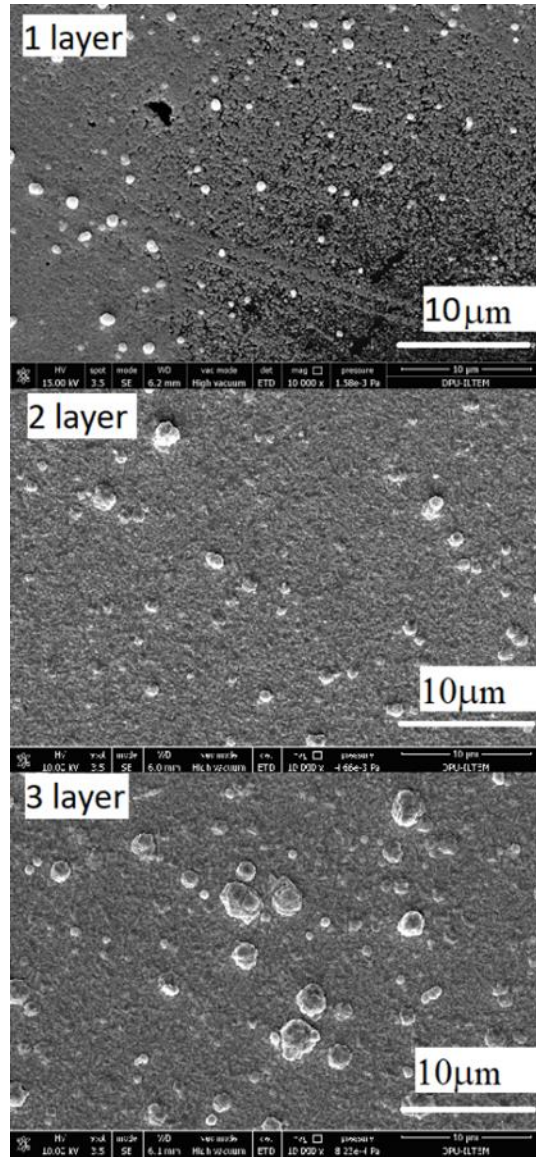


Figure 2. 10000 times magnified surface images of PbS films

In Figure 3, the surface images magnified 40000 times are given. According to these images, when the film was obtained as one layer, there were voids on the surface. On the other hand, when the films were obtained as two and three layers, the surfaces were quite compact and pinhole-free.

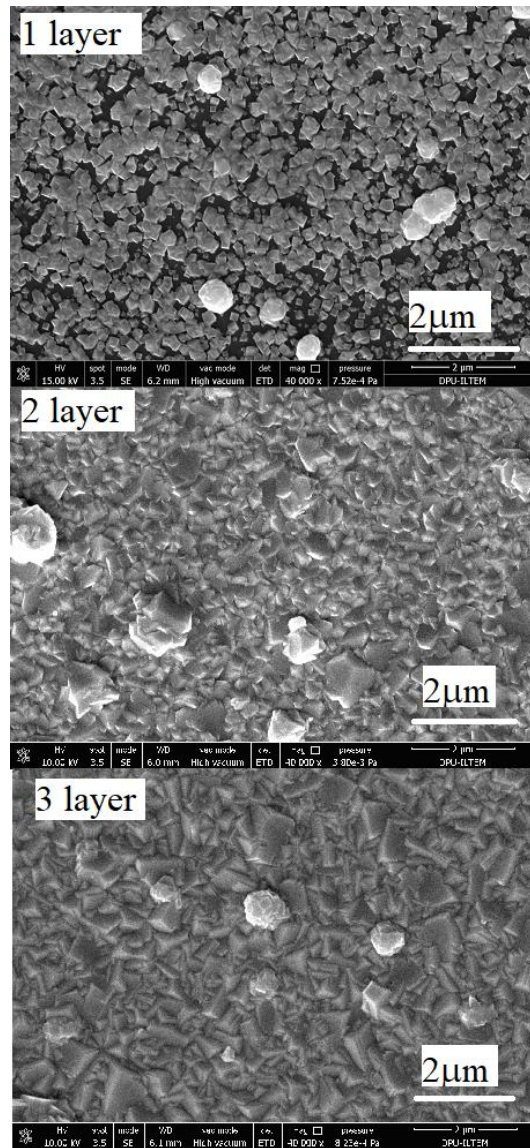


Figure 3. 40000 times magnified surface images of PbS films

C. The visual properties of the PbS films

The visual photos of the PbS thin films are given in Figure 4. According to the photos, the film obtained as one layer is relatively dark. On the other hand, the other samples are relatively weak. It was concluded that the differences in the colour could be due to crystallite sizes.

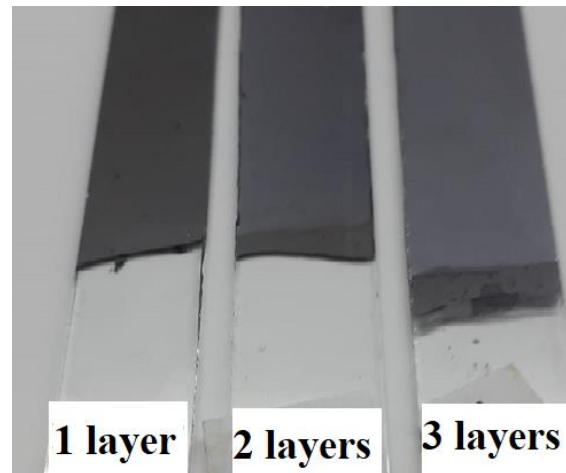


Figure 4. The surface photographs of the PbS films

IV. DISCUSSION

In this study, thin films of PbS were grown on glass substrates by using the CBD method. The PbS films were deposited as one, two, and three layers. The two and three layers of PbS films were obtained for the first time. The structural analysis was realized by using XRD pattern. All films were formed in galena type cubic structure. According to the patterns, the crystallite size was decreased from 40 nm to 8-10 nm. The morphologic characteristics were investigated by SEM images. According to the both 10000-times and 40000-times magnified SEM images, when film was obtained one layer, there were plenty of cracks and voids on surface. The problem of cracks and holes was solved by producing films in two and three layers on top of each other.

REFERENCES

- [1] Saikia, D., & Phukan, P. (2014). Fabrication and evaluation of CdS/PbS thin film solar cell by chemical bath deposition technique. *Thin Solid Films* 562, 239–243.
- [2] Mohamed, H.A. (2014). Theoretical study of the efficiency of CdS/PbS thin film solar cells. *Sol. Energy* 108, 360–369.
- [3] Xing, M., Zhang, Y., Shen, Q., & Wang, R. (2020). Temperature dependent photovoltaic performance of TiO₂/PbS heterojunction quantum dot solar cells. *Sol. Energy* 195, 1–5.
- [4] Yao, X., Song, Z., Mi, L., Li, G., Wang, X., Wang, X., & Jiang, Y. (2017). Improved stability of depletion heterojunction solar cells employing cation-exchange PbS quantum dots. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 164, 122–127.
- [5] Du, X., Wang, Y., Shi, R., Mao, Z., & Yuan, Z. (2018). Effects of anion and cation doping on the thermoelectric properties of n-type PbS. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 3512–3517.
- [6] Yang, J., Zhang, X., Liu, G., Zhao, L., Liu, J., Shi, Z., Ding, J. & Qiao, G., (2020). Multiscale structure and band configuration tuning to achieve high thermoelectric properties in n-type PbS bulks. *Nano Energy* 74, 104826.
- [7] Kim, J., Ampadu, E. K., Oh, E., Choi, H., Ahn, H.Y., Cho, S.H., Choi, W.J., & Byun, J.Y. (2020). Photocurrent spectra for above and below bandgap energies from photovoltaic PbS infrared detectors with graphene transparent electrodes. *Curr. Appl. Phys.* 20, 445–450.
- [8] Ampadu, E. K., Kim, J., Oh, E., Lee, D. Y., & Kim, K. S. (2020). Direct chemical synthesis of PbS on large-area CVD-graphene for high-performance photovoltaic infrared photo-detectors. *Mater. Lett.* 277, 128323.
- [9] Zarubin, I. V., Markov, V. F., Maskaeva, L. N., Zarubina, N. V., & Kuznetsov, M. V. (2017). Chemical sensors based on a hydrochemically deposited lead sulfide film for the determination of lead in aqueous solutions. *J. Anal. Chem.* 72, 327–332.
- [10] Faraj, M. G. (2015). Effect of Thickness on the Structural and Electrical Properties of Spray Pyrolysed Lead Sulfide Thin Films. *Am. J. Condens. Matter Phys.* 5, 51–55.
- [11] Cheragizade, M., Yousefi, R., Jamali-Sheini, F., Mahmoudian, M. R., Saaedi, A., & Ming Huang, N. (2014). Synthesis and characterization of PbS mesostructures as an IR detector grown by hydrogen-assisted thermal evaporation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26, 704–709.

- [12] Mondal, A., & Mukherjee, N. (2006). Cubic PbS thin films on TCO glass substrate by galvanic technique. *Mater. Lett.* 60, 2672–2674.
- [13] Gozalzadeh, S., Nasirpour, F., & Seok, S. II (2021). Dimethylformamide-free synthesis and fabrication of lead halide perovskite solar cells from electrodeposited PbS precursor films. *Chem. Eng. J.* 411, 128460.
- [14] Beatriceveena, T. V., Prabhu, E., Jayaraman, V., & Gnanasekar, K. I. (2019). X-ray photoelectron and Hall studies on nanostructured thin films of PbS grown by pulsed laser deposition. *Mater. Lett.* 238, 324–327.
- [15] Sarica, E., & Bilgin, V. (2017). Effect of Pb:S molar ratio in precursor solution on the properties of lead sulphide thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 71, 42–49.
- [16] Kumar, K. N. C., Pasha, S. K. K., Muhammad, G. S., Chidambaram, K., & Deshmukh, K. (2016). Influence of nickel on the structural, optical and magnetic properties of PbS thin films synthesized by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Mater. Lett.* 164, 108–110.
- [17] Güneri, E., Göde, F., & Çevik, S. (2015). Influence of grain size on structural and optic properties of PbS thin films produced by SILAR method. *Thin Solid Films*, 589, 578–583
- [18] Puišo, J., Tamulevicius, S., Laukaitis, G., Lindroos, S., Leskelä, M., & Snitka, V. (2002). Growth of PbS thin films on silicon substrate by SILAR technique. *Thin Solid Films*, 403–404, 457–461.
- [19] Dong, Y., Su, C., Pan, X., Zhao, Y., Wen, J., Pang, F., Huang, Y., Shang, Y., & Wang, T. (2020). Density functional theory investigation on formation of nanoscale PbS materials and its fabrication in silica optical fiber via atomic layer deposition. *Opt. Fiber Technol.*, 58, 102257.
- [20] Yang, P., Song, C. F., Lü, M. K., Yin, X., Zhou, G. J., Xu, D., & Rong Yuan, D. (2001). The luminescence of PbS nanoparticles embedded in sol-gel silica glass. *Chem. Phys. Lett.*, 345, 429–434.
- [21] Ketchemen, K. I. Y., Mlowe, S., Nyamen, L. D., Aboud, A. A., Akerman, M. P., Ndifon, P. T., O'Brien, P., & Revaprasadu, N. (2018). Heterocyclic lead (II) thiourea to complexes as single-source precursors for the aerosol assisted chemical vapour deposition of PbS thin films. *Inorganica Chim. Acta*, 479, 42–48.
- [22] Contreras-Rascón, J. I., Díaz-Reyes, J., Luna-Suárez, S., Carrillo-Torres, R. C., & Sánchez-Zeferino, R. (2019). Characterisation of chemical bath deposition PbS nanofilms using polyethyleneimine, triethanolamine and ammonium nitrate as complexing agents. *Thin Solid Films*, 692, 137609
- [23] Zarebska, K., & Skompska, M. (2011). Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution- Investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique. *Electrochim. Acta*, 56, 5731–5739.
- [24] Altioikka, B., Baykul, M. C., & Altioikka, M. R. (2013). Some physical effects of reaction rate on PbS thin films obtained by chemical bath deposition. *J. Cryst. Growth*, 384, 50–54.
- [25] Önal, M., & Altioikka, B. (2020a). Chemical deposition of CdS thin films in the hexagonal phase without annealing. *Emerg. Mater. Res.*, 9, 738–742.
- [26] Altioikka, B. (2015). Effects of Inhibitor on PbS Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition. *Arab. J. Sci. Eng.*, 40, 2085–2093.
- [27] Önal, M., & Altioikka, B. (2020b). Pinhole-free PbS thin film production using a low-temperature chemical bath deposition method. *J. Nano Res.*, 63, 1–9.
- [28] Bhowmik, R., Murty, M. N., & Srinadhu, E. S. (2008). Magnetic modulation in mechanical alloyed Cr_{1.4}Fe_{0.6}O₃ oxide. *PMC Phys. B*, 1, 20.
- [29] Altioikka, B., & Yıldırım, K. A. (2018). Electrodeposition of CdS Thin Films at Various pH Values, *Journal of the Korean Physical Society*, 72(6), 687-691.
- [30] Yıldırım, K. A., & Altioikka, B. (2017). An investigation of effects of bath temperature on CdO films prepared by electro deposition. *Appl Nanosci.*, 7, 513–518.
- [31] Kul, M. (2019). Characterization of PbS Film Produced By Chemical Bath Deposition At Room Temperature. *Eskişehir Tech. Univ. J. Sci. Technol. B- Theor. Sci.*, 7, 46–58.

Araştırma Makalesi – Research Article

ZM21 Magnezyum Alaşımına Lantan ve Kalsiyum İlavesinin Mikroyapı, Mekanik ve Hadde Özelliklerine Etkisi

The Effect of Lanthane and Calcium Additional to ZM21 Magnesium Alloy on Microstructure, Mechanical and Rolling Properties

Halil Ahmet Gören^{1*}, Mehmet Ünal², Yunus Türen³, Hayrettin Ahlatçı⁴

Geliş / Received: 02/10/2021

Revize / Revised: 01/11/2021

Kabul / Accepted: 04/11/2021

ÖZ

Bu çalışmada ZM21 Magnezyum (Mg) alaşımına La ve Ca ilavesinin döküm ve hadde sonrası mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Mikroyapı sonuçları incelendiğinde haddeleme sonrasında La ilaveli alaşımda taneler incelirken ikincil fazların bir miktar hadde yönünde uzadığı görülmüştür. Bundan farklı olarak Ca ilaveli alaşımda oluşan fazların haddeleme esnasında kırıldığı tespit edilmiştir. XRD sonuçlarına göre alaşımlarda MgZn, MgZn₂, MgZn₃, C5Zn₃, Ca₂Mg₆Zn₃, LaZn₂, LaMg₃ fazlarının oluştuğu görüldü. Daldırma korozyon özelliğine bakıldığında ZM21 Mg alaşımına kıyasla ZM21+0,5(La) Mg alaşımının hem döküm hem hadde olarak daha az ağırlık kaybı yaşanmıştır. Fakat döküm halinde ZM21+0,5(Ca) alaşımı daha düşük, haddelenmiş olarakta çok daha fazla ağırlık kaybı sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler- Mg Alaşımları, ZM21, Döküm, Hadde

ABSTRACT

In In this study, the microstructure, mechanical and corrosion properties of La and Ca addition to ZM21 Magnesium (Mg) alloy after casting and rolling were investigated. When the microstructure results were examined, it was observed that the secondary phases elongated a little in the rolling direction, while the grains were thinner in the La added alloy after rolling. Differently from this, it was determined that the phases formed in the Ca-added alloy were broken during rolling. According to XRD results, it was observed that MgZn, MgZn₂, MgZn₃, C5Zn₃, Ca₂Mg₆Zn₃, LaZn₂, LaMg₃ phases were formed in the alloys. Considering the immersion corrosion property, ZM21+0.5(La) Mg alloy experienced less weight loss in both casting and rolling compared to ZM21 Mg alloy. however, ZM21+0.5(Ca) alloy exhibited lower weight loss in cast form and much greater weight loss in rolled form.

Keywords- Mg Alloys, ZM21, Casting, Rolling

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: agoren@sinop.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4455-4024>)

Mekatronik Programı, Sinop Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Sinop, Türkiye

²İletişim: munal@karabuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3836-4566>)

İmalat Mühendisliği, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

³İletişim: yturen@karabuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8755-1865>)

Metaller ve Malzeme Mühendisliği, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

⁴İletişim: hahlatci@karabuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6766-4974>)

Metaller ve Malzeme Mühendisliği, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

I. GİRİŞ

Magnezyum mühendislik malzemesi olarak kullanılan metalik malzemelerin en hafifidir. Magnezyum alaşımları düşük yoğunluk, kolay geri dönüşüm, bol kaynak ve korozyon direnci gibi spesifik özellikleri ile bilinir [1]. Magnezyum spesifik olarak mukavemet ve işlenebilirlik gibi üstün özelliklerinden dolayı çok etkili bir malzeme olup kontrollü atmosfer altında iyi dökülebilirliğe sahiptir [2]. Mg-Zn alaşımları, orta düzeyde mukavemet ve korozyon direnci ile birlikte yüksek şekillendirilebilirlik ana avantajı ile en umut verici Mg alaşımları arasındadır [3]. Son zamanlarda, toksik olmayan elementler içerdiği için yüzey işlemi gerektirmeyen Mg-Zn serisi alaşımlar, implant malzemeleri olarak büyük potansiyel göstermiştir. Bununla birlikte, büyük miktarda alaşım elementinin eklenmesi, özellikle Zn içeriği ağırlıkça % 3' ten büyük olduğunda, korozyon direncinin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür [4]. ZM21 alaşımı, biyo-uyumluluk özelliklerinden dolayı implant için en uygun aday malzemelerden biri olup [5] şekillendirilebilirlik açısından iyidir [6]. Literatürde Ca gibi elementlerin ZM21'e eklenmesi ile ilgili az sayıda çalışma bulunurken, La elementinin ZM21 Mg alaşımının haddelenebilirliği üzerindeki etkisine dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu çalışma, La, Ca, katkılı ZM21 alaşımlarının özelliklerinin hem döküm hem de haddelenmiş durumda karşılaştırmalı bir incelemesini sunmaktadır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Alaşımlama Metodu

ZM21 Magnezyum alaşımlarına % 0,5 oranında La ve Ca elementleri ilave edilmiş ve indüksiyon ocağına yüklenerek 750 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Ergitme işlemi esnasında ortamın atmosferle temasını kesmek için koruyucu gaz olarak pota içerisinde sürekli Argon ve CO₂+SF₆ gazı akışı sağlanmıştır. Ergitme tamamlandıktan sonra Gravity yöntemi ile metal Y kalıba döküm yapılmıştır.

B. Haddelene Metodu

Ardından döküm parçalar kalıptan çıkarılmış ve uygun bölgelerden kesilerek haddelenecek kısımlar 400 °C 16 saat homojenleştirilmiştir. Böylece iç gerilmeler giderilmiştir. Sonrasında 350°C olarak seçilmiş haddelene sıcaklığında ve %80 haddelene oranı, 4,7 haddelene hızı, Numunelere geçiş başına yaklaşık olarak $\phi = 0.2$ 'lik sabit bir deformasyon derecesi uygulanmıştır. 10 mm'den 2 mm'ye kadar 8 paso ile haddelene işlemi yapılmıştır [7,8].

C. Numune Hazırlama Metodu

Sonrasında elde edilen numunelerden döküm ve hadde olarak optik mikroskop ile metalografik inceleme yapılması için numunelerin yüzeyleri sırası ile 400, 600, 800, 1200 ve 2000 mesh zımparalar ile saf su yardımıyla zımparalanmıştır. Ardından 1 µm alümina kullanılarak numunelerin yüzeyleri parlatılmış, saf su ve alkolle numunelerin yüzeyi durulanmış ardından kurutulmuştur.

D. Mikroyapı Gözlem Metodu

Daha sonra yüzeyi kurutulmuş numuneler pikrik asit ile dağlama işlemi yapılmış, dağlanan numuneler tekrar sırasıyla saf su, alkol ile temizlenip kurutulmuş ve Nikon marka optik mikroskopta inceleme yapılmıştır. Ardından Carl Zeiss Ultra Plus Gemini marka SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile SEM görüntüleri ve EDX analizleri alınmıştır. Döküm sonrası tüm numunelerin XRD profilleri Rigaku Ultima IV marka cihaz ile 10°-90° tarama açısı aralığında ve 3°/dakika tarama hızında yapılmıştır.

E. Sertlik Ölçme Metodu

Döküm, homojen ve haddelene numunelerinin sertlikleri Vickers sertlik testi ile ölçülmüştür. Vickers sertlik testinde 0,3 kg yük altında piramit şekilli batıcı uç ile 15 saniye bekletilmiş ve iz çapları ölçülerek sertlik değerleri belirlenmiştir.

F. Çekme Test Metodu

Döküm alaşımlarından 5 mm çapında ve 25 mm ölçü uzunluğunda köpek kemiği şeklindeki çekme numuneleri, EN ISO 6892-1'e göre işlenirken, haddelenmiş alaşımların çekme numuneleri, haddelene yönleri boyunca ASTM E8 M-04'e göre hazırlanmıştır. Numunelere yapılan Çekme testleri Zwick/Roell Z600 çekme cihazında, 1,67x10⁻³ s⁻¹ çekme hızında ve oda sıcaklığında uygulanmıştır. Her test koşulu en az üç kez tekrarlanmıştır.

G. Daldırma Korozyon Deney Metodu

%3,5 NaCl ile karıştırılmış saf su içerisinde 72 saat bekletilerek daldırma korozyon testi yapılmıştır. 3 saat ara ile numuneler kavanozlardan çıkarılarak sırasıyla saf su, kromik asit, alkol ile temizlendikten sonra ultrasonik titreşimli temizleme cihazında 10'ar dakika bekletilmiştir ve sonrasında tartılmış ardından tekrar %3,5 NaCl içine konmuştur. Bu işlemler 72 saat tamamlanıncaya kadar devam etmiştir.

H. Potansiyodinamik Korozyon Deney Metodu

Potansiyodinamik polarizasyon testleri %3,5 NaCl içerisinde, bilgisayar kontrollü DC105 korozyon analizine sahip Gamry model PC4/300 mA potansiyostat/galvanostat ile yapılmıştır. Deneyin yapılışında karşıt elektrot için grafit çubuk, referans elektrot için doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmış ve çalışma elektrodu olarak numune yüzeyinin kullanılarak klasik üç elektrotlu hücre kullanılarak yapılmıştır. Polarizasyon eğrileri, 1 mV.s⁻¹ tarama hızında, -0,25 V (vs. açık devre potansiyeli, Eoc) +0,25 V (vs. Eoc) aralığında tarama ile oluşturulmuştur. Her parametre için 3 tane potansiyodinamik polarizasyon testi yapılmış ve bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır.

III. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. XRF Sonuçları

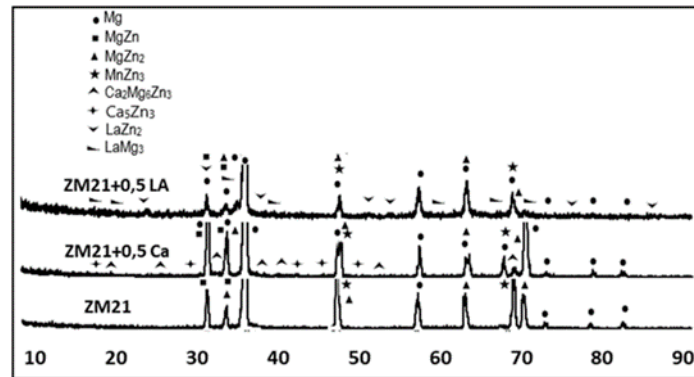
Üretilen alaşımların döküm sonrası kimyasal bileşimleri XRF X-Işınları Floresans yöntemi ile Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemde floresans adı verilen her bir elemente özgü farklı dalga boylarına sahip ikincil ışımalarından faydalanarak alaşım elementlerinin ağırlık % oranları belirlenmiştir. Alaşımların döküm sonrası yapılan XRF testleri sonucunda elde edilen kimyasal bileşimleri Tablo 1.'de görülmektedir.

Tablo 1. Alaşımın kimyasal kompozisyonu

| Alaşımlar | Kimyasal Bileşim (Ağırlıkça %) | | | | |
|--------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Zn | Mn | La | Ca | Mg |
| ZM21 | 2,053 | 0,512 | - | 0,031 | Kalan |
| ZM21+%0,5 Ca | 2,192 | 1,296 | - | 0,716 | Kalan |
| ZM21+%0,5 La | 2,027 | 1,146 | 0,679 | 0,063 | Kalan |

B. XRD Sonuçları

ZM21 alaşımının döküm olarak alınmış numuneden yapılan XRD testi sonuçları Şekil 1.'de verilmiştir. Alaşımların mikroyapısında Mg, MgZn, MgZn₂, MgZn₃, C₅Zn₃, Ca₂Mg₆Zn₃, LaZn₂, LaMg₃ ikili ve üçlü fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde çalışmamızda tespit edilen fazların benzer çalışmalarda da tespit edildiği gözlemlenmiştir [9-14].



Şekil 1. ZM21 Alaşımının XRD sonuçları.

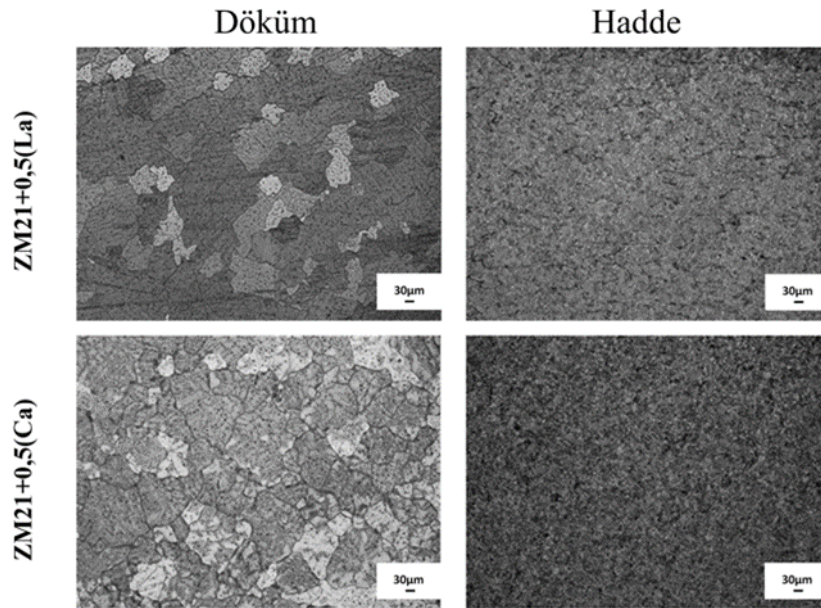
C. Mikroyapı ve SEM Sonuçları

Döküm ve haddelenmiş alaşımlara baktığımızda alaşımlardaki α -Mg ortalama tane büyüklüğü Şekil 2.'deki mikroyapılarda görülmektedir. Dökme alaşımlarda La ilavesi ile ortalama tane büyüklüğü, tane şekilleri ve matriste bir değişim olduğu görülmektedir. Ca ilavesi ile de tanelerde ve matriste bir değişim olmuştur. Haddelenmeden sonra tane boyutu incelmış ve hadde yönünde kesme bantları olduğu düşünülen izler meydana geldiği görülmüştür.

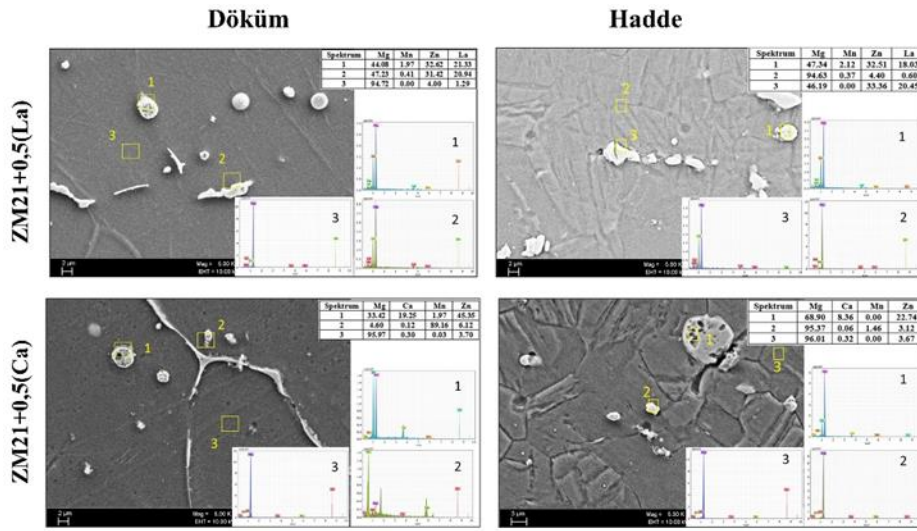
Şekil 3'de verilen sem görüntüleri incelendiğinde La ilavesi ile matris içerisinde oluşan fazların haddeme ile uzadığı görülmektedir. Ca ilaveli alaşıma baktığımızda matris ve tane sınırlarında fazların oluştuğu görülmektedir. Haddeme ile bu fazların kırıldığı açıkça görülmektedir. Bu duruma Ca ilavesi ile meydana gelen sertlik ve düşük akmanın neden olduğu düşünülmektedir.

Literatürdeki Mg-Zn-Mn alaşımlarının mikroyapısı ile ilgili benzer bir çalışmada farklı Zn içeriğine sahip Mg-Zn-Mn-Ca alaşımlarının optik mikrografları gösterilmiştir. Döküm halindeki Mg-Zn-Mn-Ca alaşımlarının Zn içeriği arttıkça tane boyutunun azaldığını göstermiştir. İkincil faz, tane sınırında esas olarak şerit benzeri dağılırken, bazı tanecikli fazlar matriste bulunmuştur. Zn içeriğinin artmasıyla ikincil fazların miktarının arttığı gözlenmiştir. EDX analizleri incelenen çalışmada, tane sınırındaki ve matristeki ikincil fazların her ikisinin de Mg, Zn ve Ca elementlerinden oluştuğu belirtilmiştir [15].

Diğer bir çalışmada haddeme sıcaklığı ve geçiş başına azalma, ZME200 alaşımının deformasyon mekanizması ve nihai mikro yapısı üzerinde büyük etkilere sahiptir. Deformasyon ikizlenmesi, daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek kalınlık azalmalarında daha aktiftir ve daha ince mikro yapıya yol açar. Haddelenmiş ZME200 alaşımında oluşturulan doku, enine yöne geniş yayılıma sahip tipik bir bazal dokudur. Tavlama sırasında statik yeniden kristalleşme nedeniyle ZME200 alaşımında çift pik yayılan bazal olmayan bir doku oluştuğu bildirilmiştir [16].



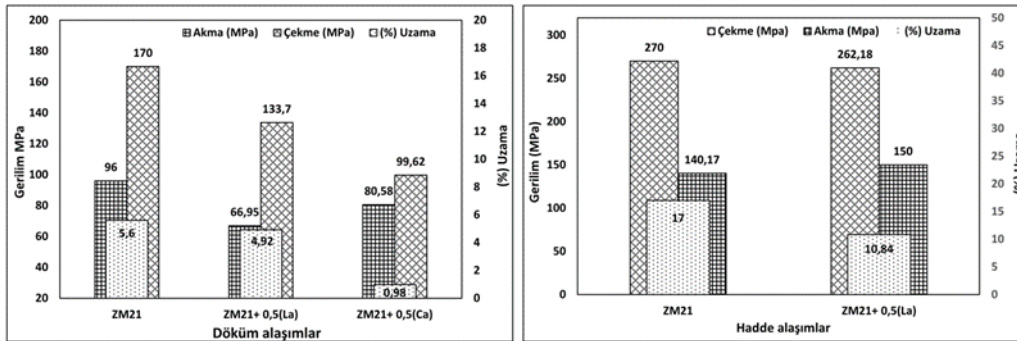
Şekil 2. ZM21 Döküm ve hadde olarak 100x mikroyapı görüntüleri



Şekil 3. Döküm ve hadde olarak SEM görüntüleri.

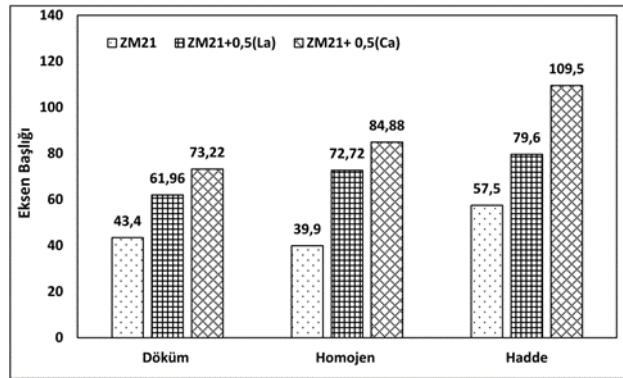
D. Mekanik Özellikler

Şekil 4'teki çekme deneyi sonuçlarına baktığımızda döküm halinde incelenen alaşımlarda element ilavesi ile çekme, akma ve uzama değerleri düşmüştür. Bu durum sertliğin artması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Özellikle Ca ilavesi ile % uzamanın çok alt seviyelere düşmesi, oluşan fazların sertliğini ne ölçüde arttırdığının göstergesidir. Haddelenmiş alaşımlara baktığımızda Ca ilaveli alaşımlar şekillendirme sırasında sertlikten dolayı parçalandığı için çekme numunesi alınamadı ve bu yüzden çekme sonucu elde edilememiştir. ZM21 ve %0,5 La ilaveli alaşımların haddelenme için elverişli olduğu tespit edilmiştir. % uzama değerleri de haddelenme ile yükselmiştir. Çekme değeri ve % uzamalar arasında iyi bir ilişki olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. Döküm ve hadde olarak Çekme, Akma, Uzama

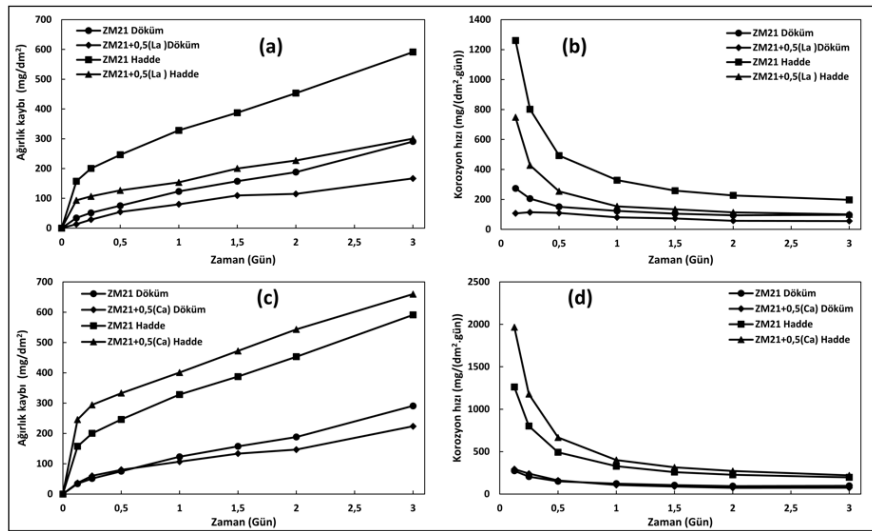
Şekil 5'teki sertlik sonuçları incelendiğinde en yüksek sertlik değeri Ca ilaveli alaşımda ortaya çıkmıştır. Bu durum hadde esnasında kırılan parçalarda ölçüldüğünde çok yükseldiği tespit edilmiştir. Kırılmanın nedeni olarak Ca ilavesi ile yapıda oluşan fazların sertliği çok arttırması hususu olduğu düşünülmektedir. Z. H. Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yapıda oluşan bu gibi fazların katı çözelti sertleşmesi ve dağılımlı dayanımı güçlendirdiğini bildirmişlerdir [17].



Şekil 5. Döküm, homojen ve hadde olarak %Uzama.

E. Daldırma korozyon deneyi

Şekil 6'daki daldırma korozyon deneyi sonuçlarına baktığımızda, ZM21+0,5(La) Mg alaşımının hem döküm hem hadde olarak ZM21 Mg alaşımına kıyasla daha az ağırlık kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. Korozyon hızlarının daha düşük olduğu görülmektedir. ZM21 Mg alaşımına oranla ZM21+0,5(Ca) alaşımı incelendiğinde döküm olarak daha düşük fakat hadde olarak çok daha fazla ağırlık kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. Hadde ZM21+0,5(Ca) alaşımının korozyon hızı çok yüksektir fakat döküm ZM21+0,5(Ca) alaşımının korozyon hızı daha düşüktür. Hadde alaşımında Ca ilavesiyle yapıda oluşan 2'li ve 3' lü fazların haddelemenin etkisiyle kırıldığı SEM resimlerinde görüldü ve bu durumda korozyon özellikleri üzerinde etki ettiği düşünülmektedir. Literatürdeki benzer bir çalışmada korozyon davranışı, %3,5 NaCl çözeltisi içinde daldırma testleri ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile değerlendirildi. Daldırma testleri ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlarda, AZ91 alaşımının korozyon direncinin, alaşımın Ti içeriğinin artmasıyla kademeli olarak arttığı rapor edilmiştir [18].



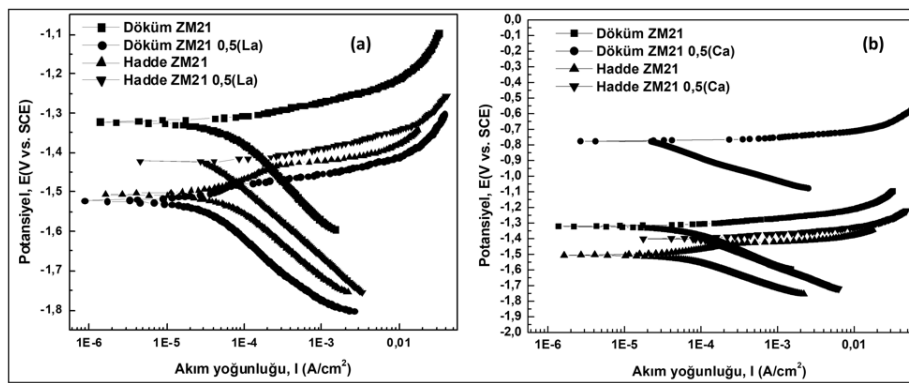
Şekil 6. ZM21 ve La ilaveli alaşımın (a) Ağırlık kaybı (b) Korozyon hızı ve ZM21 ve Ca ilaveli alaşımın (c) Ağırlık kaybı (d) Korozyon hızı.

F. Potansiyodinamik korozyon deneyi

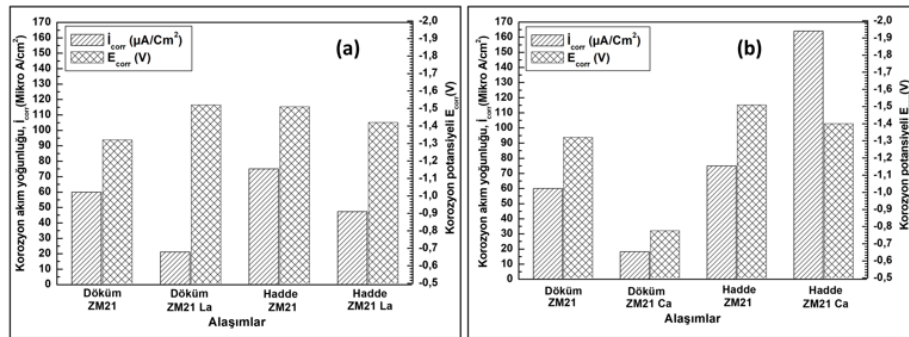
Şekil 7. (a)'ya bakıldığında elde edilen polarizasyon eğrilerinde ZM21+0,5(La) alaşımı döküm ZM21'e göre daha negatif değerde kalmıştır. Hadde ZM21'e göre daha pozitif değerde kalmıştır. Bunlardan hesaplanan korozyon akım yoğunlukları ve korozyon potansiyelleri Şekil 8 (a)'da gösterilmektedir ve korozyon potansiyellerine bakıldığında alaşımının ZM21'e göre korozyon akım yoğunluğu azalmış ve korozyon direnci artmıştır.

Şekil 7 (b) bakıldığında elde edilen polarizasyon eğrilerinde döküm ZM21+0,5(Ca) alaşımı döküm ZM21'e göre daha pozitif değerde kalmıştır. Hadde ZM21+0,5(Ca) alaşımı, hadde ZM21'e göre daha pozitif değerde kalmıştır. Bunlardan hesaplanan korozyon akım yoğunlukları ve korozyon potansiyelleri Şekil 8. (b)'de gösterilmektedir ve korozyon potansiyellerine bakıldığında döküm ZM21+0,5(Ca) alaşımının korozyon akım yoğunluğu azalmış ve korozyon direnci artmıştır. Hadde ZM21+0,5(Ca) alaşımının korozyon akım yoğunluğu artmış ve korozyon direnci düşmüştür.

Literatürdeki bir çalışmada ZM21 alaşımına Ca ilavesi ile α -Mg matris korozyonunu engelleyen tane inceltme, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ fazının oluşumu meydana gelmiş ve korozyon direnci artmıştır. Ağırlıkça %1.6 gibi fazla Ca ilavesi, alaşımın hem mekanik performansını hem de korozyon direncini zayıflatan Mg_2Ca fazının oluşmasına neden olduğu rapor edilmiştir [19]. Bu çalışmada da [19] döküm ZM21'e %0,5Ca ilavesi ile elde edilen sonuçlar uyusmaktadır.



Şekil 7. ZM21 alaşımı ile karşılaştırmalı olarak (a) La ilaveli ve (b) Ca ilaveli alaşımların potansiyel ve akım yoğunlukları gösterilmektedir.



Şekil 8. ZM21 alaşımı ile karşılaştırmalı olarak (a) La ilaveli ve (b) Ca ilaveli alaşımların korozyon akım yoğunlukları (I_{kor}) ve korozyon potansiyelleri (E_{kor}) gösterilmektedir.

IV. SONUÇLAR

Döküm ve sonrasında haddeleme ile üretilen ZM21, ZM21+0,5(La), ZM21+0,5(Ca) alaşımlarının mikroyapı, mekanik özellikleri ve korozyon davranışlarının karşılaştırılması sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir: Mikroyapı sonuçları incelendiğinde haddelenmeden sonra tane boyutu incelmış ve hadde yönünde kesme bantları olduğu düşünülen izler meydana geldiği görülmüştür. SEM, EDX sonuçları incelendiğinde haddeleme sonrası La ilavesiyle fazların uzadığı, Ca ilavesi ile oluşan sert fazların kesildiği SEM resimlerinde görülmektedir. XRD sonuçları incelenen alaşımların mikro yapılarında her iki alaşımda da Mg, MgZn, MgZn_2 , MgZn_3 fazları, Ca içeriği ile C_5Zn_3 , $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ fazları ve La içeriği ile LaZn_2 , LaMg_3 ikili fazlarının oluşumu tespit edilmiştir. Döküm halindeki numunelerin çekme test sonuçları incelendiğinde ZM21'e göre La ve Ca ilaveli alaşımların mekanik özellikleri çok az daha düşük değerlere sahiptir. Ayrıca Ca ilaveli döküm alaşımın % uzama değeri çok düşüktür. ZM21+0,5(La) Mg alaşımının hem döküm hem de hadde olarak ZM21 Mg alaşımına kıyasla korozyon deneyi sonrasında daha az ağırlık kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. ZM21 Mg alaşımına kıyasla ZM21+0,5(Ca) alaşımı incelendiğinde döküm olarak daha düşük fakat hadde olarak çok daha fazla ağırlık kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon test sonrası ZM21+0,5(La) ve ZM21+0,5(Ca) kalite döküm alaşımlarının ZM21'e

göre korozyon akım yoğunluğu azalmıştır ve bu da korozyon direncinin arttığı anlamına gelmektedir. Hadde ZM21+0,5(Ca) alaşımının korozyon akım yoğunluğu artmış dolayısıyla korozyon direnci düşmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Proje No: FDK-2019-2103 numaralı proje ile Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ünal, M., Gören, H. A., Koç, E., Türen, Y., Ahlatçı, H., & Sun, Y. (2017). Effect of cooling rate and 2 wt % silicon addition on microstructure and mechanical properties of AZ91 Mg alloys. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 5 (7), 25-28.
- [2] Mordike, B. L. & Ebert, T. (2001). Magnesium: properties application-potential. *Materials Science and Engineering: A*, 302, 37-45.
- [3] Ballam, L.R., Arab, H., Bestetti, M., Franz, S., Masi, G., Sola, R., Donati, L., & Martini, C. (2021). Improving the corrosion resistance of wrought ZM21 magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation and powder coating. *Materials*, 14, 2268.
- [4] Zhang, E., Yin, D., Xu, L., Yang, L. & Yang, K. (2009). Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Mn alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 29, 987–993.
- [5] Sriraman, N. & Kumaran, S. (2019). Improved bio-acceptability of thermomechanically processed ZM21 magnesium alloy. *Materials Research Express*, 6 (5).
- [6] Li, Q., Fan, S., Peng, J., Yang, J., Jiang, X. & Pan, F. (2014). Effects of Ce on microstructure and mechanical properties of ZM21 magnesium alloy. *Materials Research Innovations*, 18 (4), 178-182.
- [7] Thirumurugan, M., Kumaran, S., Suwas, S. & Rao T. S. (2011). Effect of rolling temperature and reduction in thickness on microstructure and mechanical properties of ZM21 magnesium alloy and its subsequent annealing treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (29-30), 8460-8468.
- [8] Zengin H. & Türen Y. (2018). Effect of La content and extrusion temperature on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Zr magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 214, 421-430.
- [9] Xie, Y. P., Wang, Z. Y., & Hou Z. F. (2013). The phase stability and elastic properties of MgZn₂ and Mg₄Zn₇ in Mg–Zn alloys. *Scripta Materialia*, 68: 495-498.
- [10] Alidoust, M., Kleiven, D. & Akola, J. (2020). Density functional simulations of pressurized Mg-Zn and Al-Zn alloys. *Physical Review Materials*, 4, 4: 045002.
- [11] Ghosh, P. & Medraj, M. (2013). Thermodynamic calculation of the Mg–Mn–Zn and Mg–Mn–Ce systems and re-optimization of their constitutive binaries. *Calphad*, 41, 89-107.
- [12] Alessia, P., Arjun, P., Vitalij, P., Marina, P., Carlo, F., Volodymyr, S., Anja, M. & Pietro, M. (2018). Effect of chemical and physical pressure on the superconducting properties of LaZn₂-xSn₂”, *APS March Meeting 1-2*.
- [13] Wang, M. H., Pan, R. K., Li, P. B., Bian, N., Tang, B.Y., Peng, L. M. & Ding, W. J. (2014). First-principles study on mechanical properties of LaMg₃ and LaCuMg₂. *Journal of Central South University*, 21(6), 2136-2142.
- [14] Sreejith, S. S., Mohan, N. & Kurup, M. R. P. (2018). Experimental and theoretical analysis of a rare nitrate bridged 3d-4f complex containing LaZn₂ core synthesized from a Zn(II) metallolig and. *Journal of Molecular Structure*, 1153, 85-95.
- [15] Fu, J., Liu, K., Du, W., Wang, Z., Li, S. & Du, X. (2017). Microstructure and mechanical properties of the as-cast Mg-Zn-Mn-Ca alloys. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 182, 012053.
- [16] Gao, L., Yan, H., Luo, J., Luo, A. A. & Chen R. (2013). Microstructure and mechanical properties of a high ductility Mg–Zn–Mn–Ce magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1(4), 283-291.
- [17] Chen, Z. H., Zhou, T., Chen, D., Yan, H. G., & Chen, J. H. (2008). Microstructure characterisation and mechanical properties of rapidly solidified Mg–Zn–Ca alloys with Ce addition. *Materials Science and Technology*, 24(7), 848-855.
- [18] Candan, S., Unal, M., Koc, E., Turen, Y. & Candan, E. (2011). Effects of titanium addition on mechanical and corrosion behaviours of AZ91 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5), 1958-1963.
- [19] Yang, J., Peng, J., Li, M., Nyberg, E. A. & Pan, F.S. (2017). Effects of Ca Addition on the Mechanical Properties and Corrosion Behavior of ZM21 Wrought Alloys. *Acta Metallurgica Sinica*, 30(1) 53-65.

Araştırma Makalesi - Research Article

Tarihi Eserlerin 3B Modellenmesi ve Artırılmış Gerçeklik ile Görselleştirilmesi

3D Modeling of Historical Artifacts and Visualization by Augmented Reality

Abdurahman Yasin Yiğit^{1*}, Murat Uysal²

Geliş / Received: 17/10/2021

Revize / Revised: 10/12/2021

Kabul / Accepted: 10/12/2021

ÖZ

Fotogrametri yöntemi; üç boyutlu modelleme, dijital belgeleme, görselleştirme, sanal müzeler oluşturma ve simülasyon alanında yeni fırsatlar sunmaktadır. Bu yöntem kullanılarak oluşturulan fotogerçekçi üç boyutlu model ile artırılmış gerçeklik ve görselleştirmenin kombinasyonu, tarihi eser ve kültürel mirasın sanal platformlarda etkileşimli sunumu için büyük bir potansiyele sahiptir. Mobil cihazların kullanımının oldukça artması ile birlikte ortaya çıkan mobil artırılmış gerçeklik uygulamaları, kullanıcılara hızlı ve kolay görsel sunum imkânları sunmuştur. Bu çalışmada fotogrametri yöntemi ile üretilen üç boyutlu model kullanılarak tarihi öneme sahip eserlerin mobil artırılmış gerçeklik uygulamalarında (aplikasyonlarında) etkileşimi araştırılmış ve örnek bir çalışma sunulmuştur. Öncelikle üç boyutlu model üretimi aktarılmış ardından iki farklı araç (Unity ve Augment) ile mobil artırılmış gerçeklik çalışması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca eserin kendisine ait mobil aplikasyon geliştirilerek kültürel miras anlamında sanal, interaktif ve sürükleyici yeni deneyim ve fırsatların sunulması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler- Kültürel Miras, Fotogrametri, Mobil Artırılmış Gerçeklik, Unity, Augment

ABSTRACT

Photogrammetry technique; offers new opportunities in three-dimensional modelling, digital documentation, visualization, creating virtual museums, and simulation. The combination of augmented reality and visualization with a photorealistic three-dimensional model created using this technique has great potential for the interactive presentation of historical artifacts and cultural heritage on virtual platforms. Mobile augmented reality applications, which emerged with the increase in the use of mobile devices, offered users quick and easy visual presentation opportunities. In this study, the interaction of historically important works in mobile augmented reality applications was investigated by using the three-dimensional model produced by the photogrammetry technique, and a sample study was presented. First of all, three-dimensional model production was represented, and then mobile augmented reality work was carried out with two different tools (Unity and Augment). In addition, it was aimed to create virtual, interactive, and immersive new experiences and opportunities in terms of cultural heritage by developing the mobile application of the work itself.

Keywords- Cultural Heritage, Photogrammetry, Mobile Augmented Reality, Unity, Augment

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: abdurahmanyasinyigit@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9407-8022>)

Harita Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

²İletişim: muysal@aku.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5202-4387>)

Harita Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye

I. GİRİŞ

Kültürel miraslar ve tarihi eserler, doğal afetler ve insan faktörüne karşı savunmasızdırlar. Bu mirasların gelecek nesillere aktarılabilmesi için öncelikle korunması gerekmektedir. Korumanın ilk aşaması mirasın belgelenmesi ve kayıt altına alınmasıdır [1,2]. Kültürel ve doğal miraslara konu olan tarihi eserler paha biçilmezdir gerçeği genellikle bu miraslar tehdit edildiğinde hatta yok edildiğinde fark edilir. Bu nedenle, herhangi bir nesnenin üç boyutlu (3B)modelinin üretilmesi ve kültürel mirasın korunması dijital dokümantasyon alanında özellikle önemlidir. Üç boyutlu modelleri kullanarak tarihi eserleri yenilemek veya kültürel miras nesnelere yeniden inşa etmek mümkündür. Bu eserlerin uzun süreli dijital olarak korunması ve belgelendirilmesinin yanı sıra, eserleri 3B modeller kullanarak etkileşimli olarak sunmak ve görselleştirmekte mümkündür [3].

Kültürel mirasın belgelenmesi konusunda disiplinler arası çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda tercih edilecek yöntemin seçiminin önemi kadar doğru ve güvenilir veri toplama araçları da önem arz etmektedir. Bu nedenle, kültürel mirasa ait her bir unsur önce tanımlanmalı, daha sonra depolanmalı ve gerekirse eser diğer temel bilgilerle ilişkilendirilmelidir. Belgeleme çalışmalarında doğru, hassas ve güvenilir veriye ulaşmak için yapılan araştırmalar, belgeleme çalışmalarında modern yöntemlerin ortaya çıkmasına katkı sağlamış ve gelişen teknolojiler ile geleneksel yöntemler yerini modern dijital belgeleme yöntemlerine bırakmıştır. Bu durum belgeleme tekniklerinin ilerlemesine olanak sağlamış ve günümüz teknoloji çağında, tarihi öneme sahip eserlerin daha hızlı ve hassas bir şekilde belgelenmesi ve gelecek nesillere aktarılması mümkün hale gelmiştir. Gelişen bu yöntemlerden biri de fotogrametri yöntemidir. Fotogrametri yöntemi; farklı açı ve konumlardan çekilmiş, sıralı ve üst üste binen iki boyutlu görüntülerden hızlı ve etkin bir şekilde 3B veri toplama sağlayarak görüntü tabanlı bir yöntemdir [4]. Teknik açıdan fotogrametri ise; fotoğrafik görüntü verilerinin ve yayılan elektromanyetik enerjinin şekillerinin kayıt ölçme ve yorumlama işlemleri sonucu fiziksel cisimler ve çevre hakkında güvenilir bilgileri ortaya koyan bir bilim dalıdır [5-7]. Fotogrametri, yerbilimcilerin çevrenin geometrisini daha iyi anlamak ve zaman içinde meydana gelen topoğrafik değişiklikleri tespit etmek için kullandıkları güçlü ve kullanışlı bir araç olarak da karşımıza çıkmaktadır [8,9]. Fotogrametri ayrıca, foto gerçekliğe entegreli miras belgelemelerinde geometrik doğruluk ve hassasiyet açısından yüksek oranda veri kalitesi sunabilen, düşük maliyetli ve kullanımı kolaylığı gibi avantajları olan yaklaşımlardan biridir [4-10]. Fotogrametri yöntemi, eserin özelliklerini nesneye temas etmeden 3B olarak yeniden belirlemeye yarayan bir yöntem [11] olmasının yanı sıra; hızlı, verimli, ekonomik ve güvenilir bir biçimde veri sağladığı için yıllardır arkeolojik ölçmeler, kültürel mirasın dokümantasyonu ve 3B modellenmesi uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır [12-15]. Son dönemlerde artırılmış gerçeklik (AG) ve fotogrametrinin birlikte kullanılması ile ortaya çıkan sinerji beraberinde, kültürel mirasa ait öznitelik ve gerçek doku ile kaplı 3B model bilgilerini sunmak için giderek yaygınlaşmasına katkı sağlamıştır [16]. Artırılmış gerçeklik ile sunum ve görselleştirme uygulamaları yalnızca basit imkânlar sağlamakla kalmaz aynı zamanda gerçek dünyadaki nesnelere aktarıldığı sanal modellerin, sürükleyici ve etkileşimli bir deneyimini aktarmaktadır.

Kültürel mirasa konu olan eserlerin gerçek ölçü değerlerinde kullanıcılara ve araştırmacılara aktarılması bu eserlerin hem korunması hem de gelecek nesillere aktarılması açısından önem arz etmektedir. 3B model uygulamaları ile tarihi eserleri arşivleme çalışmaları daha kolay hale gelmiştir ve bunun yanı sıra eserlerin sunumu, anlaşılabilirliği ve yorumlanmasında önemli derecede kolaylıklar sağlanmıştır. Bunlara ek olarak 3B modeller ile sanal müzeler oluşturulabilir ve kullanıcılara uzaktan erişim imkânı ile sunulmasıyla tanıtım çalışmaları teknolojik uygulamalar ile desteklenebilmektedir. Kültürel mirasın sayısal ortamlara aktarılarak belgelenmesi ve sanal müzelerin oluşturulmasında fotogrametri ve AG [17-19] görselleştirilmesinin entegreli uygulanması üzerine çalışmalar son dönemlerde artmıştır. Yapılan çalışmaların bazıları; dijital platformda yeniden modeli oluşturulan, erişilmesi zor tarihi alanlar ve tarihi öneme sahip eski eserler ile ilgilenerek sanal erişim imkânı ve kültürel değerlerin daha iyi anlaşılmasını amaçlamaktadır [20,21]. Diğer çalışmalar ise, kültürel miras dokümantasyonu için fotogrametri yöntemi ile elde edilen mimari objelerin ve tarihi eserlerin üç boyutlu modellerini kullanarak sanal müzeler aracılığıyla sunum amaçlanmıştır [16].

Bu çalışmada, kültürel mirasın sunumu için fotogrametri yöntemi kullanılarak Structure from motion/Hareket tabanlı yapısal algılama (SfM) yöntemiyle üretilen 3B modellerin yenilikçi mobil görselleştirme teknolojileri arasında bir kombinasyon oluşturulmuştur. Daha önceleri bu amaç doğrultusunda Höller (2004), kentsel çevreyi keşfetmeyi amaçlayan bir tur makinesi olan ilk mobil AG uygulamasını geliştirmiştir [46]. Haritos ve Macchiarella (2005) eğitim ve bakım amaçlı mobil AG bir sistem geliştirmiştir [22]. Papagiannakis ve ark. (2008), antik Pompeii, İtalya'da, bazı antik Roma karakterlerini resme dayalı hikayeleri yeniden canlandırmada görselleştirmek için bir AG sistemi geliştirmişlerdir [23]. Damala ve ark. (2008), Fransa'nın Rennes şehrindeki Güzel Sanatlar Müzesi'nde elde ettikleri 3B model ile AG teknolojisine dayalı bir müze rehberi geliştirmişlerdir

[24]. Tom Dieck ve ark. (2016) ve Tussyadiah (2014) ziyaretçilere zahmetsiz bir yaklaşımla erişme fırsatı sunan kültürel miras alanları için 3B modellerin akıllı gözlükler ile AG uygulamalarında kullanımını önermişlerdir [25].

Bu çalışmada ise diğer çalışmalardan farklı olarak 3B modeller fotogrametri tekniği ile oluşturulmuş ve gerçekçi dokular kaplanarak tam bir belgeleme çalışması yapılmıştır. Yapılan fotogerçekçi 3B model, artırılmış gerçeklik uygulamaları ile sunulması amacıyla aplikasyon geliştirilmiş ve ayrıca bulut tabanlı artırılmış gerçeklik uygulaması ile desteklenerek diğer çalışmalardan farklılık öne çıkarılmıştır. Çalışmanın amacı doğrultusunda; kültürel mirasın farklı platformlarda etkin kullanımı ve yaygınlaştırılması için interaktif, etkileyici ve sürükleyici deneyimlerle dijital platformların oluşturulması sağlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Mersin St. Paul Anıt Müzesi'nde sergilenen bir sütun kaidesi, fotogrametri yöntemi ile elde edilen foto gerçekçi 3B modelinin ayrıntılı analiz ve keşfi için mobil AG tabanlı görselleştirme ve dijital erişim teknolojileri ile birleşimi sağlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOD

A. Çalışma Objesi ve Materyalleri

Çalışmada Mersin St. Paul Anıt Müzesi'nde sergilenen Attika-ion tipi sütun kaidesi seçilmiştir (Şekil 1). Sütun, İki torus (dış bükey profil) üzerine bir trokhilos (iç bükey) ile biçimlendirilmiştir. Ana öğelerinde değişiklikler olabilmekte birlikte süreç içerisinde bölgelere ve kullanım yerlerine göre değişiklikler olmuştur. Bu sütun kaidesinin üzerinde profilli bir alt kısımdan sonra muhtemelen tek parçadan oluşan monolit bir sütun yükselmektedir. Sütun üzerinde yiv ve kanalisler bulunmaktadır. Özellikle sütunun ait olduğu yapının büyük bir deformasyona uğradığı düşünülmektedir.



Şekil 1. Farklı açılardan çekilmiş Attika-ion tipi sütun kaidesi

Çalışmada, materyal olarak arkeolojik eserin fotoğraflarının çekiminde Tablo 1'de özellikleri gösterilen mobil telefon kamerası; fotogrametrik işlemler ve foto gerçekçi 3B model oluşturmak için Context Capture yazılımı; artırılmış gerçeklik tabanlı görselleştirme ve mobil AG uygulaması için Unity Artırılmış gerçeklik geliştirme yazılımı ve Vuforia Engine aracı ayrıca Augment web tabanlı artırılmış gerçeklik geliştirme platformu kullanılmıştır.

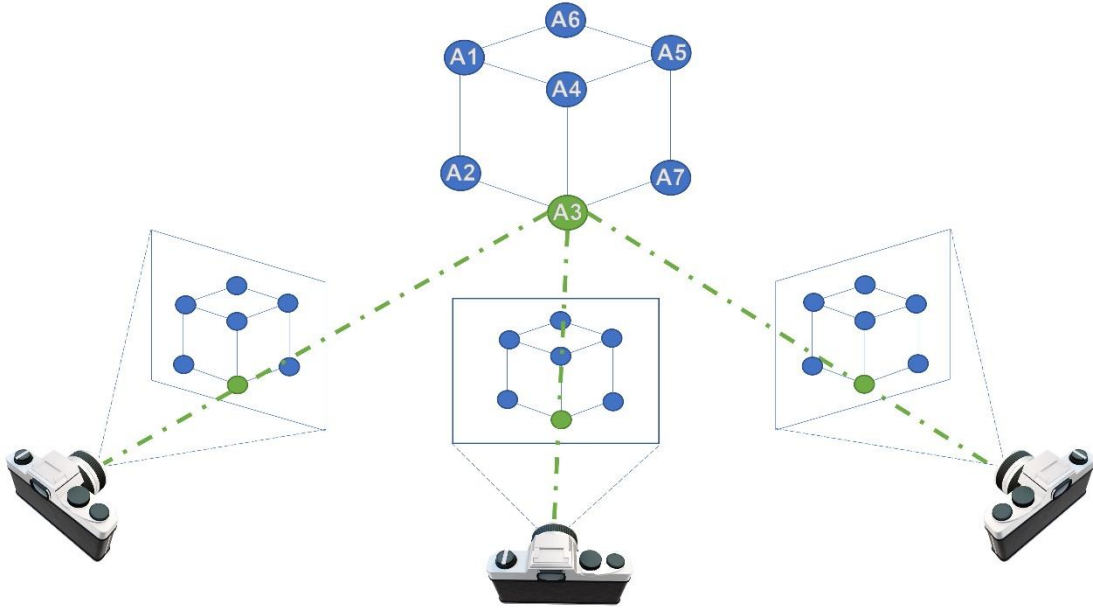
Tablo 1. Kullanılan kameranın teknik özellikleri

| Öznitelik | Değer |
|--------------------------|----------------|
| Kamera Modeli | Xiaomi Mi6 |
| Kamera Çözünürlüğü | 12 MP - 1.25µm |
| Renk Sayısı | 16 Milyon |
| Diyafram Açıklığı | F1.8 |
| Odak Uzaklığı | 27 mm |
| Coğrafi konum etiketleme | Var |

B. Fotogrametri ve Hareket tabanlı yapısal algılama (Structure from Motion/SfM)

Fotogrametri, objenin farklı açılardan çekilmiş fotoğraflardan yararlanarak yerini, konumunu ve şeklini hassas bir şekilde belirleyen bir bilim dalıdır [26]. Teknolojinin ilerlemesi ile fotogrametri ve bilgisayarlı görüntüleme teknolojisinin entegrasyonu, 3B modelleme çalışmalarında daha fazla esneklik ile 3B model üretim otomasyonunda ilerlemelere yol açmıştır [27]. Günümüzde, geleneksel kameralarla çekilmiş fotoğraflardan yüzeylerin 3B modellemesini yapmamızı sağlayan çeşitli yazılımlar bulunmaktadır. Bu yazılımların çoğu, Structure from Motion (SfM) [28-30] gibi özel algoritmalara dayanmaktadır. SfM; sahnenin geometrisini, kamera konumlarını ve oryantasyonu, bilinen 3B konumlara sahip bir hedef ağının önceden tanımlanmasını gerektirmeden otomatik olarak çözen bir fotogrametrik algoritmadır[30-32]. Bilgisayarla görselleştirme yöntemi kaynaklı bir

ölçüm yöntemi olan SfM; dijital kameralar, video kamera veya kameralı akıllı telefonlar kullanıldığından son zamanlarda popülerlik kazanan ve çok pahalı olmayan bir yöntemdir[30,33-36]. Bu sebepten dolayı bilimsel araştırmalarda kullanımı çok yaygın hale gelmiştir. SfM algoritması; düşük maliyeti, son derece hızlı sonuç vermesi ve kolay 3B ölçüm kabiliyeti sebebiyle yerbilimleri araştırmaları üzerinde dönüştürücü bir etkisi olmuştur. SfM algoritmasında 3B yapıları oluşturabilmek için birbiri üzerine binen bir dizi resim çerçeveleri kullanılmaktadır. Bir dizi örtüşen fotoğraf boyunca ortak noktaları bularak ve eşleştirerek çalışır (Şekil 2). SfM algoritmasının temel çalışma prensibi Şekil 2’de sunulmuştur.



Şekil 2. SfM resim çekim tekniği

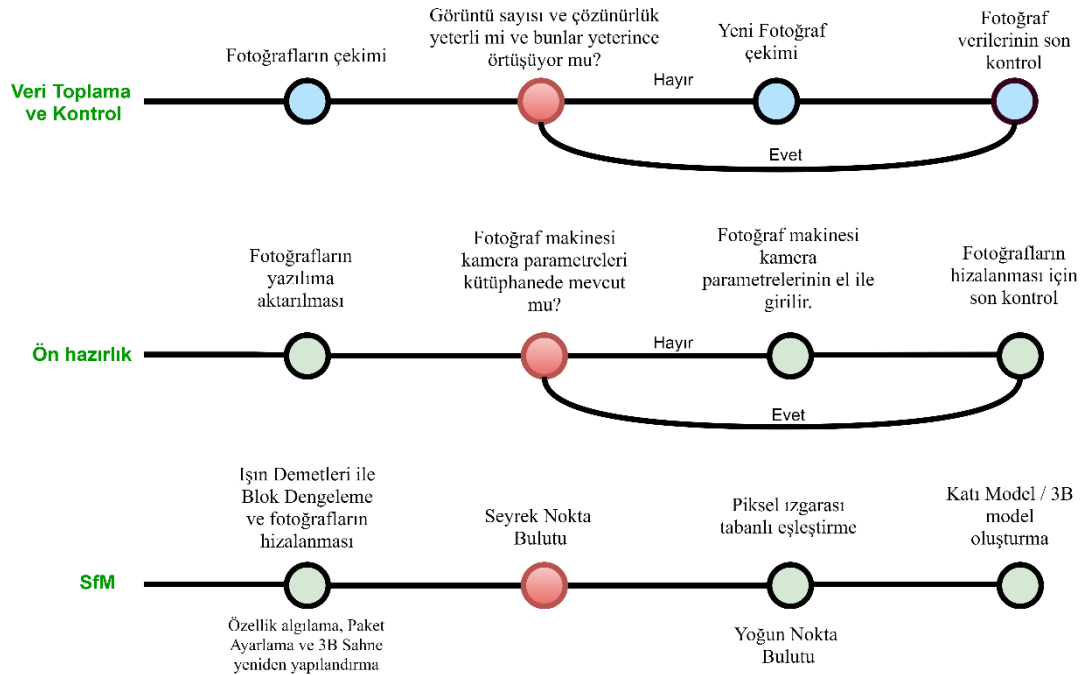
Bu yöntem stereoskopik fotogrametri yöntemi ile aynı ilkelere dayanmaktadır. Stereoskopik fotogrametri ile SfM algoritması arasındaki temel fark, üç boyutlu uzayda bir noktanın kesin konumunun elde edilmesi için gerekli hesaplamaların tam otomatik yapılması ve kameraların hassas konumlandırılmasına gerek olmamasıdır. Ayrıca, kameranın yönündeki değişiklik uzaydaki noktaların yeniden yapılandırılmasını etkilemediği için video kayıtlarını da SfM’de kullanmak mümkündür.

Fonstad vd. (2013), SfM'nin yalnızca maliyet tasarrufu ve yapım kolaylığı açısından yararlı olabileceğini belirtmiştir [28]. Carrivick vd. (2013), ise SfM iş akışının önemli ölçüde daha fazla otomasyona sahip olduğunu ve bu nedenle kullanıcılar tarafından fotogrametriden çok daha kolay ve basit olarak algılandığını öne sürmüşlerdir [37]. Gienko ve Terry (2013), SfM algoritması ile elde edilen foto gerçekçi 3B modellerin; doğru, hassas ve güvenilir bir simülasyonu olabileceğini aktarmışlardı. Ayrıca fotogrametri yönteminin ve SfM algoritmasının verimli ve hassas ölçüm için avantajlarından bahsetmişlerdir [38]. SfM algoritmasını kullanan fotogrametrik yazılımlarda, fotoğraf ile hesaplanan nokta konumları arasında oluşan projeksiyon hatalarını optimum seviyeye getirmek için ışın demetleri ile blok dengeleme algoritması kullanılmaktadır. Bu algoritma ve yöntemleri kullanan yazılımlar, ilk olarak fotoğrafları sıralayarak ön bir dengeleme yapar ve seyrek nokta bulutu (Sparse point cloud) oluşturur. Bunun için görüntüler arasında birbiri ile eşleşen noktaların otomatik olarak konumlandırılmasına yönelik algoritmalar ile çalışılmaktadır. SfM’deki bir diğer aşama ise yoğun nokta bulutu (dense point cloud) oluşturma işlemidir. Bu aşamada kullanılan algoritma ise yoğun çoklu görüntülü stereo (Dense Multi View Stereo-DMVS) algoritmasıdır. Yoğun nokta bulutunun üretildiği bu süreçte, birbiriyle eşleşmesi gereken pikseller ve onların sanal olarak 3B konumlarının tahmini ile katı model ve nokta bulutu oluşturulur. Son aşamada, sanal bir uzayda oluşan modele gerçek ve doğal bir yüzey kaplamak için görüntüler kullanılarak foto gerçekçi bir 3B model elde edilir.

III. UYGULAMA

A. SfM yöntemi ile 3B Model üretimi

Fotogrametrik değerlendirme yazılımları 3B modelleme çalışmaları için önemi büyüktür. Ticari olarak kullanılan pek çok yazılım günümüzde kullanılmaktadır. Fakat yapılacak olan çalışmanın içeriğine göre fotogrametrik yazılım seçimi büyük önem arz etmektedir. Her bir yazılımın ön plana çıkan yetenekleri bulunmaktadır. Burada en önemli hususlar; sonuç ürünün kalitesi ve işlemlerin kaç aşamada ve ne kadar sürede yapılacağıdır. Context Capture yazılımı; fotogrametrik veri üretiminde SfM algoritması kullanan yazılımlar arasında fotoğercçekçi model üretiminde daha etkin sonuçlar[39] verdiği için tercih edilmiştir. SfM ile 3B model üretimindeki temel iş akışı Şekil 3' te gösterilmiştir.



Şekil 3. Veri toplama ve SfM iş akışı

Context Capture yazılımında ilk olarak, projede kullanılacak tüm fotoğraflar içe aktarılır. Fotoğrafları toplamak için kullanılan kameranın sensör boyutu ve odak uzunluğu otomatik olarak kütüphaneden tanımlanır. Eğer kütüphanede kullanılan öznelikler bulunmuyor ise manuel olarak tanımlanması gereklidir. Daha sonra fotoğrafların çekim sırası dikkate alınarak hizalama işlemi yapılır. Burada temel amaç fotoğrafları sıralamak ve ön bir model oluşturmaktır. Yönlendirme/dengeleme işleminden sonra yoğun nokta bulutu ve 3B model gibi dijital ürünlerin üretimi için yeni iş akışı tanımı yapılır. Yeniden yapılandırma aşamasında, bilgisayar bellek alanını korumak için alanların ayrı ayrı işlenmesi sağlanarak bilgisayar performansı artırılabilir. Sonuç olarak mobil artırılmış gerçeklik tabanlı görselleştirme için “.obj ve .FBX” uzantılı gibi üç boyutlu fotoğercçekçi dokulu modeli oluşturulmuştur (Şekil 4).



Şekil 4. Attika-ion tipi sütun kaidesinin 3B modeli

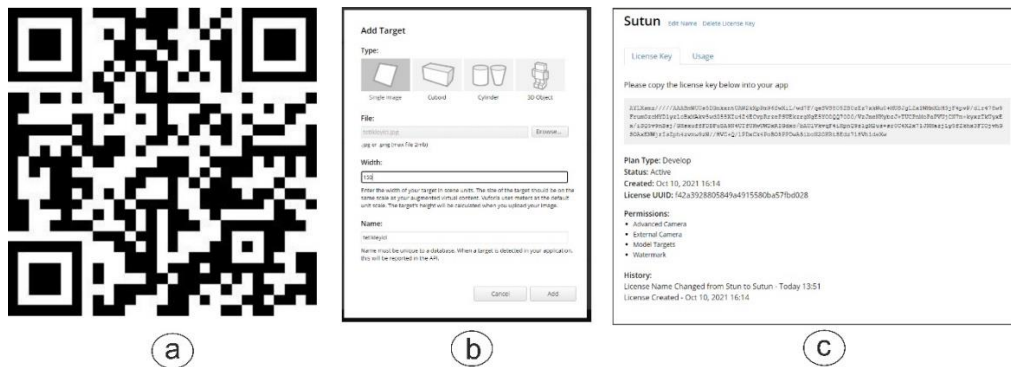
B. Artırılmış Gerçeklik

Artırılmış gerçeklik (AG) teknolojisi; çevrede algılanan fiziksel unsurlara ait görsel, işitsel ve dokunsal bilgileri bilgisayar ortamında oluşturulan 3B model ile gerçekliği zenginleştirerek farklı bir gerçeklik algısı sağlayan etkileşimli bir deneyim türüdür [21]. Bu şekilde, herhangi bir nesne yeniden oluşturulabilir ve AG uygulamaları için sanal içerik olarak kullanılabilir [3]. Klasik bir müze öğesinin 'sanal' bir temsili kullanmanın birçok avantajı vardır: dinamik unsurları içerebilir ve eserin aksi takdirde gizlenebilecek yönlerine erişime izin verir [40]. Bununla birlikte, dijital miras teknolojileri aracılığıyla eksiksiz ve karmaşık bir kültürel temsil oluşturmak için geliştiriciler, kullanıcıların sistem veya ara yüzle nasıl etkileşime girdiğini de anlamalıdır [41]. AG uygulamaları tasarlarlarken, kullanıcılara uygun elektronik bilgileri sunmak için en iyi teknik kombinasyonunu seçmek önemlidir. İçeriğin kabul edilebilmesi için ilgi ve ihtiyaçlarını karşılaması gerekir. Bu nedenle, AG uygulamalarının kullanılabilirlik değerlendirmesi birincil öneme sahiptir. AG nispeten yeni bir teknoloji olduğu için ve son yıllarda mobil teknolojilerde yaşanan gelişmelerle birlikte mobil cihazlarda AG uygulamalarının oluşturulması 'mobil artırılmış gerçeklik' kavramını ortaya çıkarmıştır [21,42]. Mobil cihazlarda AG teknolojisi uygulamaları mühendislik, sağlık, eğitim, pazarlama, endüstri ve oyun sektörü gibi çeşitli alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [42].

Artırılmış gerçeklik yazılımları yapabilmek için birçok geliştirme aracı bulunmaktadır. Bunların bazıları ücretsiz ve açık kaynak kodlu olarak bulunmaktadır bazıları ise ücretlidir. Kullanım kolaylığı, ücretsiz olması ve zengin kaynak desteği açısından gerçekleştirilen çalışmada Unity oyun motoru yazılımı [43] ve Vuforia aracı kullanılmış ve artırılmış gerçekliğin gerçekleştirilmesinin yanında söz konusu esere ait uygulama/aplikasyon geliştirilmiştir. Ayrıca çalışmada artırılmış gerçeklik çalışması için web tabanlı çalışan ve kolay kullanım imkânı veren Augment platformu ile de çalışılmıştır.

Unity ve Vuforia Aracı: AG uygulamasını (aplikasyonunu) geliştirmek için tercih edilen ilk araç Unity3B oyun motorudur. Bu oyun motoru aracılığıyla geliştirilen bir aplikasyonun farklı mobil işletim sistemlerine yönelik yenilikçi sürümleri üretebilme açısından önemli bir desteği bulunmaktadır [44]. Unity yazılımı ilk olarak oyun yapmak amacıyla ortaya çıkmıştır. Bu oyun motorunun en büyük avantajları; programlama dillerini, çeşitli kütüphaneleri içinde bulundurması ve diğer birçok yazılımların ürettiği eklentiler ve modeller ile kolaylıkla çalışma alanı sağlayan bir yapıya sahip olmasıdır. Ek olarak Unity'i kullanan kişilere sağlanan başka bir büyük kolaylık da geliştirilen bir aplikasyonun ya da oyunun herhangi bir altyapı değişikliğine ihtiyaç olmadan farklı ara yüzler ve araçlarla (PC, Mac, Web, iOS, Android, Windows Phone) uygun olarak derlenip çalışabilmesidir. Unity 3B oyun motorunun diğer muadili oyun motorlarından üstün kılan taraflarından biri de geliştiriciye program kodu yazma olanağı vermesidir. Diğer oyun motorlarının ekserisi grafik ile kodu ayırmışken, Unity ile grafik ve kod birlikte entegreli bir şekilde çalışmaktadır. Bu çalışma mantığı uygulama ve oyun geliştiricisine esneklik sağlamanın yanında süreci önemli ölçüde kısaltmaktadır.

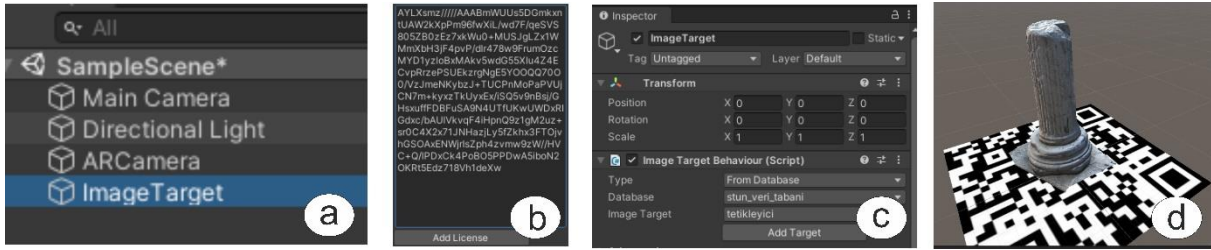
Unity 3B oyun motoru, 3B modelleri de desteklemektedir ve başka programlarda oluşturulan 3B modeller Unity 3B içine aktarılabilir. Proje kapsamında Fotogrametri yöntemi ile Context Capture yazılımında oluşturulan 3B modeller Unity ara yüzüne aktarılarak bu araç ile artırılmış gerçeklik uygulaması/aplikasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Vuforia veri tabanına artırılmış gerçeklik için tetikleyici oluşturma. Tetikleyici için hazırlanan karekod (a). Tetikleyici için öz nitelik tablosu oluşturma (b). Tetikleyicinin çalıştırılması için oluşturulan lisans kod (c).

Mobil cihaz için aplikasyon uygulaması Unity programı ile geliştirilmiştir. Vuforia ise kamerası çevirdiğimizde etrafta bizim önceden belirlediğimiz yapay işaretçiyi arayarak Unity üzerinde tariflenen modelleri video akışı üzerine yerleştirir. Özetleyecek olursak Unity uygulama geliştirme amaçlı Vuforia ise artırılmış gerçeklik kütüphanesi olarak çalışmaktadır. Vuforia: resim veya herhangi bir nesne (Şekil 5a) ile 3B modelin bir sahnede gösterimi için tetikleyici (Şekil 5b) olarak veri tabanı oluşturabileceğimiz bir platformdur. Bu araç sayesinde çevrimiçi veri tabanı oluşturabilmektedir. Bu veri tabanları sayesinde tetikleyici olarak kullanılacak objeye lisans kodları (Şekil 5c) alınmakta ve Unity’de kullanılmaktadır. Öncelikle bir fotoğraf veya nesnenin üzerinde bir 3B simülasyonu gösterebilmek için bu veri tabanı içerisine bir tetikleyici yüklememiz gerekmektedir. Bu tetikleyici herhangi bir resim veya oluşturulmuş karekod (Şekil 5a) olabilir. Bu sayede bu tetikleyici algılandığı an 3B modeli ekranda sunulmaktadır.

Tetikleyici oluşturmaya imkân veren, kullanıcıya sunan ve görüntülenmesine yarayan yardımcı farklı platformlar mevcuttur. Vuforia tercih edilmesinin sebebi hem Unity ile birebir entegre çalışması hem de ücretsiz olarak hizmet vermesidir. Vuforia veri tabanından tetikleyici hazırlandıktan sonra Unity 3B oyun ve artırılmış gerçeklik geliştirme ara yüzüne bir artırılmış gerçeklik kamerası (ARCamera), tetikleyici (ImageTarget) ve sahne eklenir (Şekil 6a). Ardından tetikleyici aktifleştirmek için oluşturulan lisans kodu girilir (Şekil 6b), tetikleyici ölçeklendirilir (Şekil 6c) ve son olarak 3B katı model eklenir (Şekil 6d).



Şekil 6. Unity 3B oyun ve artırılmış gerçeklik geliştirme ara yüzüne; sahnelerin (a) ve tetikleyici lisans kodu (b) eklenmesi, tetikleyici ölçek ayarı (c) ile katı modelin eklenmesi (d).

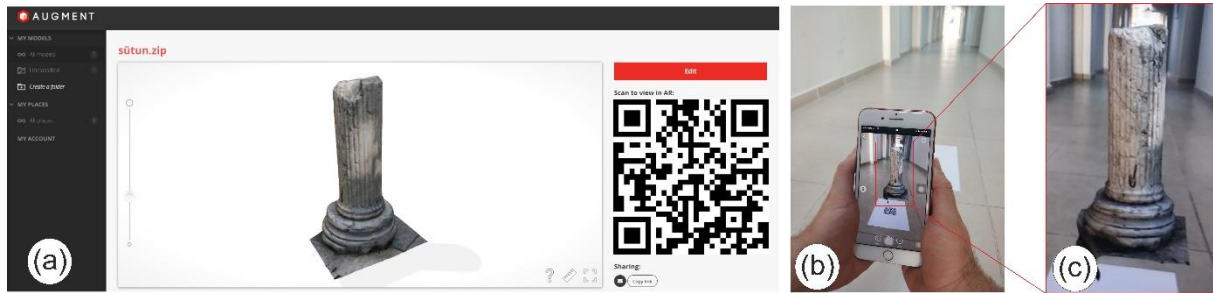
Unity 3B oyun ve artırılmış gerçeklik geliştirme ara yüzüne eklenen tetikleyici ve 3B katı model ile artırılmış gerçeklik simülasyonu sanal sahnede oluşturulur ve mobil uygulama geliştirilir. Geliştirilen mobil uygulama [47] indirilebilir ve tetikleyici ile (Şekil 5a, Şekil 7) açılan uygulamada kamera ekranına yansıtılarak artırılmış gerçeklik ile söz konusu tarihi eser sunulabilmektedir.



Şekil 7. Unity 3B oyun ve artırılmış gerçeklik geliştirme ara yüzü ile oluşturulmuş mobil uygulama (aplikasyon), uygulamada karekod aktifleştirence 3B modelin artırılmış gerçeklik ile sunulması ve görselleştirilmesi (b) ve Vuforia çevrimiçi platformunda oluşturulan tetikleyici.

1) *Augment*: Çalışmada ayrıca, bulut tabanlı olarak hizmet veren ve mobil artırılmış gerçeklik uygulaması olan Augment yazılımında da artırılmış gerçeklik gerçekleştirilmiştir.

Augment, gerçek boyutlarında ve ortamlarında gerçek zamanlı olarak entegre edilmiş 3B modelleri Artırılmış Gerçeklikte görselleştirmek için çevrimiçi tabanlı bir mobil uygulamadır. Augment, kullanıcıların ürettiği 3B modelleri gerçek ortamda ve gerçek zamanlı olarak tabletler veya akıllı telefonlar aracılığıyla 3B olarak görselleştirme imkânı sağlayan artırılmış gerçeklik platformudur. Yazılım Perakende, E-Ticaret, mimari ve diğer amaçlarla kullanılmaktadır [45-48]. Fotogrametrik yöntem ve SfM algoritması ile oluşturulan 3B modelin “.obj” uzantılı model dosyası, yüksek kalitede yüzey kaplaması ve öznetelik içeren materyal dosyası Augment uygulamasına aktarılarak (Şekil 8) hem web tabanlı görsel sunum hem de Augment mobil uygulaması ile mobil artırılmış gerçeklik geliştirilmiştir.



Şekil 8. Attika-ion tipi sütun kaidesi Augment uygulamasında görselleştirilmesi (a), tetikleyici karekodun taratılması ile sütun kaidesinin 3B modelinin mobil AG tabanlı görselleştirilmesi (b) ve artırılmış gerçeklik olarak görselleştirilmesi ve sunulması (c).

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Son on yılda teknolojinin gelişimi, insanlar ve bilgisayarlar arasında yeni etkileşim yollarının uygulanmasına imkân vermiştir. Dijital platformlarda bilginin ilerlemesi, kültürel mirasın bu platformda yayılmasının gelişimini de önemli ölçüde etkilemiştir. Özellikle turizm hizmetleri alanını geliştirmek için yeni olanaklar sunulmaktadır. Bu anlamda bir mobil uygulama, çevrimiçi katalog veya sosyal medya olsun, bu yeni paradigmalara hayatımızın tüm yönlerini etkilemektedir. Yeni etkileşim yolları sunan bu teknolojilerden biri de artırılmış gerçekliktir. Bu teknoloji, kültürel mirasın tanıtımı ve korunması için muazzam bir potansiyele sahiptir.

Araştırmalara göre insanlar, öğrenmeyi eğlenmekle birleştiren sosyal ve işbirlikçi deneyimler istiyorlar [49]. Kültürel miras alanı ile ilgili çalışan kuruluşların önceliğinde, yenilikçi uygulamaları bu alanda kullanmak amacıyla artırılmış gerçeklik ve sanal gerçeklik çalışmalarına ağırlık verilmeye başlanmıştır [50]. Kültürel mirasın alanında, kurumlar ve şirketler bu teknolojiyi turistlere ve müze ziyaretçilerine daha gerçekçi deneyimler sunabilmek için kullanmaya başlamışlardır. Bu bağlamda artırılmış gerçeklik teknolojisinin koruma ve/veya belgelemenin sürdürülebilirliği için uygun bir ortam olduğunu düşünmekteyiz. Artırılmış gerçeklik, önümüzdeki yıllarda farklı disiplinlerin ortak kullanımı ile daha erişilebilir hale gelecek ve insanlar bu tarz uygulamaları kullanmaya daha açık hale gelecektir.

Artırılmış gerçeklik sunumlarında en önemli ve ilk adım olan 3B modelin oluşturulması önemli bir aşamadır. Bu anlamda uzun zamandır farklı disiplinlerce kullanılan fotogrametri yöntemi bu çalışmada tercih edilmiştir [51]. Fotogrametri; 3B modelleme yapımında, web tabanlı görselleştirme ve artırılmış gerçeklik teknolojileri alanlarında kültürel mirasla ilgili insanlara deneyimini geliştirme potansiyeli bakımında önemli avantajlar sağlamaktadır. Fotogrametri yönteminin tercih edilmesindeki en birincil faktör SfM algoritmasının bu teknoloji ile entegre olmasıdır. Bu algoritma ile kamera parametreleri, sıralı çekilen fotoğraf çiftleri kullanılarak otomatik hesaplanabilmektedir [52]. Son zamanlarda mobil telefonlar aracılığıyla çekilen fotoğrafların fotogrametri yönteminde kullanılması da SfM algoritmasının bu alanda kullanılmasına dayanmaktadır. SfM algoritması kullanan çeşitli fotogrametrik yazılımlar mevcuttur. Bu yazılımlar içinde çalışmaya uygun olanın seçilmesi önemlidir. Biz yazarlar olarak belgeleme ve artırılmış gerçeklik uygulaması yapacağımız için doku sayısı ve piksel kalitesi bakımında yüksek istatistiksel değerler [53] veren context capture yazılımı tercih ettik.

Bu çalışmada artırılmış gerçeklik uygulaması için iki farklı platform kullanılmıştır. Çalışmada; açık kaynak kodlu oyun motoru olan ve web tabanlı kütüphaneler ile entegreli çalışan artırılmış gerçeklik uygulaması (aplikasyonu) yapılabilen Unity oyun motoru ayrıca bulut tabanlı çalışan hem web tabanlı görselleştirme hem de

mobil artırılmış gerçeklik sunumu yapılan ve kendi mobil uygulamasında görselleştirme imkânı veren Augment yazılımı tercih edilmiştir.

Çalışmada kullanılan ve diğer oyun motorlarının çoğunda yerleşik arazi düzenleyicileri bulunmaktadır. Unity gibi oyun motorlarında, kullanıcı için yoğun kodlamaya ihtiyaç duyulmadan araziye veya 3B modeli oluşturmak daha kolaydır. Ancak oyun içi 3B model ve coğrafi bilgi sistemleri verilerini kullanmak, kodlamanın kendisinde birkaç çalışma gerektirse de oyun motorlarından bazıları farklı eklentiler sağlamaktadır. Green tarafından yapılan çalışmada, 3B model ve sayısal arazi modeli gibi verileri görüntülemek için gerekli kodlamalar ve eklentilerin nasıl kullanılabileceği araştırılmıştır [54]. Bu anlamda fotogrametri yöntemi ile elde edilen modellerin oyun motorlarında etkin olarak kullanılması ve bir tetikleyici vasıtası ile çalıştırılması gerekmektedir. Unity oyun motoru Vuforia web tabanlı kütüphane ve tetikleyici hizmeti veren platform ile çalışmaktadır. Çalışmada Unity oyun motoru aracılığıyla mobil uygulama geliştirilmiş ve kullanıcıların erişimine imkân verilmiştir. Bu tarz uygulama sayesinde üçüncü parti yazılımlara gerek duyulma zorunluluğu ve herhangi bir ücret ödeme gereksinimi ortadan kalkmıştır. Artırılmış gerçeklik çalışması ayrıca web tabanlı çalışan artırılmış gerçeklik ara yüzü Augment tercih edilmiştir. İki farklı platformda artırılmış gerçeklik uygulamasının gerçekleştirilmesi ile beraber araştırmacılara hazır paket programların kullanımı ile tamamen araştırmacıların geliştirebileceği mobil uygulama geliştirme arasındaki farklılıklar sunulmaya çalışılmıştır. Augment, diğer artırılmış gerçeklik yazılımlarına göre daha kolay bir ara yüze sahiptir. Ayrıca kullanıcıların ürünlerini gerçek zamanlı olarak akıllı mobil cihazlar aracılığıyla 3B olarak görselleştirmelerini sağlayan hem bulut tabanlı hem de kendi mobil uygulamasında sunan bir artırılmış gerçeklik platformudur.

İki farklı platform ile oluşturulan artırılmış gerçeklik uygulaması avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Augment gibi hem bulut tabanlı hem de mobil sunum imkânı veren platformlar, erişim ve kullanım kolaylığı açısından avantaja sahip olsa da uygulamanın kitle kaynaklı olarak gelişime açık olmaması ve ücretsiz model sayısının sınırlı olması büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Unity gibi açık kaynak platformlarda artırılmış gerçeklik uygulaması geliştirilmesinde önemli bir tecrübe ve bilgiye gereksinim duyulması dezavantaj gibi görünse de sürekli güncellemeye ve geliştirmeye açık olması, farklı yazılımlar ile entegreli çalışması, hazır kütüphanelere erişim imkânı olması, kod geliştirme ara yüzü olması gibi avantajlarının yanında operatör tarafından uygulama geliştirilebilmesi ve ücretsiz olması en büyük avantaj olarak görülmektedir.

3B modellerin kullanıldığı artırılmış gerçeklik uygulamalarda farklı model uzantıları çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Örneğin, Unity 3B'ye eklenecek 3B modeller “.FBX” formatında olmasını tavsiye ediyoruz. FBX formatı içerisinde modele ait oluşturulmuş fotogerçekçi kaplamaları barındırabilen bir formattır. Diğer format türlerindeki modelleri Unity 3B içerisine aktarırken modelin gerçek dış yüzeylerde ve renklendirmesinde bozukluklar oluşabilmektedir bu durumda bu format türleri otomatik doku kaplamaktadır. Bu yüzden veri kaybı ve bozulmasını önlemek amacıyla “.FBX” seçilmesi önemlidir. Augment platformunda ise “.obj” formatında olmasını tavsiye etmekteyiz. Ayrıca bu platforma model dosyası aktarılmasında dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise; model dosyası, yüzey kaplama ve öznitelik materyal dosyasının sıkıştırılarak Augment uygulamasına aktarılmalıdır.

Bu çalışma ile fotogrametri yöntemi ve SfM algoritmasının özellikle profesyonel olmayan kameraların 3B model üretimindeki avantajı ortaya konulmuştur. Bu sayede dijital platformda oluşturulan 3B modellerin artırılmış gerçekliğe aktarılması ile kültürel eserlere erişmek isteyenlerin sayısı artırılabilir buna ek olarak ekonomik kalkınmaya katkı sağlamak için araç olarak kullanılabilir. Tarihi eserlere herhangi bir zarar vermeden tanıtılması ve sunulması önemli olduğu için bu çalışmada da olduğu gibi artırılmış gerçeklik ve web tabanlı görselleştirme ile oluşturulan uygulamalar ve sanal ortamlar kolay bir şekilde ziyaretçilere sunulabilir. Çalışmada tanımlanan yaklaşım ile sanal turizm aktiviteleri desteklenmektedir. Bu tarz çalışmalar ile kültürel mirasa hızlı ve etkin erişimlere olan engeller ortadan kaldırılarak akıllı ve dinamik kültürel miras hizmetlerinin gelişimi sağlanmış olmaktadır. Sonuç olarak; fotogrametri, artırılmış gerçeklik ve web tabanlı görselleştirmenin birlikte kullanılması ile kültürel mirasın etkileşimli sunumu ve görşelliği için erişilebilir uygulamaların geliştirilmesine önemli fırsatlar sağladığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Çalışmada 3B modeli ve artırılmış gerçekliği yapılan Attika-ion tipi sütun kaidesine erişim imkânı veren Mersin St. Paul Anıt Müzesi'ne ve sütun kaidesi hakkında bilgi veren Öğretim Görevlisi Bilhan Subaşı'ya katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Styliadis, A. D. (2008). Historical photography-based computer-aided architectural design: Demolished buildings information modeling with reverse engineering functionality. *Automation in construction*, 18(1), 51-69.
- [2] Ulvi, A. (2021). Documentation, Three-Dimensional (3D) Modelling and visualization of cultural heritage by using Unmanned Aerial Vehicle (UAV) photogrammetry and terrestrial laser scanners. *International Journal of Remote Sensing*, 42(6), 1994-2021.
- [3] Boboc, R. G., Duguleană, M., Voinea, G. D., Postelnicu, C. C., Popovici, D. M., & Carrozzino, M. (2019). Mobile augmented reality for cultural heritage: Following the footsteps of Ovid among different locations in Europe. *Sustainability*, 11(4), 1167.
- [4] Remondino, F., & El-Hakim, S. (2006). Image-based 3D modelling: a review. *The photogrammetric record*, 21(115), 269-291.
- [5] Kasser, M., & Egels, Y. (2002). *Digital photogrammetry*.
- [6] Korumaz, A. G., Dülgerler, O. N., & Yakar, M. (2011). Kültürel Mirasın Belgelemesinde Dijital Yaklaşımlar. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 26(3), 67-83.
- [7] Rinaudo, F., Chiabrando, F., Lingua, A., & Spanò, A. (2012). Archaeological site monitoring: UAV photogrammetry can be an answer. *International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 39(B5), 583-588.
- [8] Mikhail, E. M., Bethel, J. S., & McGlone, J. C. (2001). *Introduction to modern photogrammetry*. New York, 19.
- [9] Luhmann, T., Fraser, C., & Maas, H. G. (2016). Sensor modelling and camera calibration for close-range photogrammetry. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 115, 37-46.
- [10] Bot, J. A., Irschick, D. J., Grayburn, J., Lischer-Katz, Z., Golubiewski-Davis, K., & Ikeshoji-Orlati, V. (2019). Using 3D photogrammetry to create open-access models of live animals: 2D and 3D software solutions. *Grayburn et al., eds. D*, 3, 54-72.
- [11] Kraus, K. (2007). *Photogrammetry: geometry from images and laser scans*. Walter de Gruyter, Berlin. ISBN: 978-3-11-019007-6.
- [12] Uslu, A., Polat, N., Toprak A. S., & Uysal, M. (2016). Kültürel Mirasın Fotogrametrik Yöntemle 3B Modellenmesi Örneği. *Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8, 2, 165-176.
- [13] Uslu, A., & Uysal, M. (2017). Arkeolojik Eserlerin Fotogrametri Yöntemi İle 3 Boyutlu Modellenmesi: Demeter Heykeli Örneği. *Geomatik*, 2(2), 60-65.
- [14] Şenol, H., Memduhoglu, A., & Ulukavak, M. (2020). Multi instrumental documentation and 3D modelling of an archaeological site: a case study in Kizilkoyun Necropolis Area. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 11 (3), 1241-1250.
- [15] Zeybek, M., & Kaya, A. (2020). Tarihi Yığma Kiliselerde Hasarların Fotogrametrik Ölçme Tekniğiyle İncelenmesi: Artvin Tibeti Kilisesi Örneği. *Geomatik*, 5 (1), 47-57.
- [16] Obradović, M., Vasiljević, I., Đurić, I., Kićanović, J., Stojaković, V., & Obradović, R. (2020). Virtual Reality Models Based on Photogrammetric Surveys—A Case Study of the Iconostasis of the Serbian Orthodox Cathedral Church of Saint Nicholas in Sremski Karlovci (Serbia). *Applied Sciences*, 10(8), 2743.
- [17] Marques, L., Tenedório, J. A., Burns, M., Romão, T., Birra, F., Marques, J., & Pires, A. (2017). Cultural Heritage 3D Modelling and visualisation within an Augmented Reality Environment, based on Geographic Information Technologies and mobile platforms. *Architecture, City and Environment*, 11(33), 117-136.
- [18] Panou, C., Ragia, L., Dimelli, D., & Mania, K. (2018). An architecture for mobile outdoors augmented reality for cultural heritage. *ISPRS International Journal of Geo-Information*, 7(12), 463.
- [19] Carrión-Ruiz, B., Blanco-Pons, S., Weigert, A., Fai, S., & Lerma, J. L. (2019). Merging photogrammetry and augmented reality: The Canadian Library of Parliament. *International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 42(2/W11), 367-371.
- [20] Paladini, A., Dhanda, A., Reina Ortiz, M., Weigert, A., Nofal, E., Min, A., & Santana Quintero, M. (2019). Impact of virtual reality experience on accessibility of cultural heritage. *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 42, 929-936.
- [21] Uslu, A., & Uysal, M. (2020). Kültürel Mirasın Etkileşimli Keşfi İçin Mobil Artırılmış Gerçeklik ve Web Tabanlı Görselleştirme Teknolojilerinin Kullanılması: Sfenks Heykeli Örneği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(6), 1024-1031.
- [22] Şenol, H. İ., Ernst, F. B., & Akdağ, S. (2018). Kentsel Dönüşüm Alanlarının Geotasarım Yöntemi ile Planlanması: Eyyübiye Örneği. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3), 63-69.

- [23] Papagiannakis, G., Gurminder, S., & Nadia, M. T. (2008). A survey of mobile and wireless technologies for augmented reality systems. *Comput. Animat. Virtual Worlds*, vol. 19(1), 3-22, 2008.
- [24] Damala, A., Cubaud, P., Bationo, A., Houlier, P., & Marchal, I. (2008). Bridging the gap between the digital and the physical: design and evaluation of a mobile augmented reality guide for the museum visit. *in Proc. 3rd Int. Conf. on Digital Interactive Media in Entertainment and Arts (DIMEA '08)*, ACM, New York, NY, USA, pp. 120-127, 2008
- [25] Tom Dieck, M.C., Jung, T., & Han, D. (2016). Mapping requirements for the wearable smart glasses augmented reality museum application. *Journal of Hospitality and Tourism Technology*, 7, 3
- [26] Şasi, A., & Yakar, M. (2018). Photogrammetric modelling of hasbey dar'ülhuffaz (masjid) using an unmanned aerial vehicle. *International Journal of Engineering and Geosciences*, 3(1), 6-11.
- [27] Fernández-Hernandez, J., González-Aguilera, D., Rodríguez-González, P., & Mancera-Taboada, J. (2015). Image-based modelling from unmanned aerial vehicle (UAV) photogrammetry: an effective, Low-cost tool for archaeological applications. *Archaeometry*, 57, 128-145.
- [28] Fonstad, M. A., Dietrich, J. T., Courville, B. C., Jensen, J. L., & Carbonneau, P. E. (2013). Topographic structure from motion: a new development in photogrammetric measurement. *Earth surface processes and Landforms*, 2013, 38, 421-430.
- [29] Memduhoglu, A., Şenol, H. İ., Akdağ, S., & Ulukavak, M. (2020). 3D Map Experience for Youth with Virtual/Augmented Reality Applications. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 5(3), 175-182.
- [30] Polat, N., & Kaya Y. (2021). Investigation of the Performance of Different Pixel-Based Classification Methods in Land Use/Land Cover (LULC) Determination. *Türkiye İnsansız Hava Araçları Dergisi*, 3(1), 1-6.
- [31] Snavely, N., Seitz, S. M., & Szeliski, R. (2008). Modeling the world from internet photo collections. *Int. J. Comput. Vis.* 80, 189-210. <http://dx.doi.org/10.1007/s11263-007-0107-3>.
- [32] Vasuki, Y., Holden, E.J., Kovesi, P., & Micklethwaite, S. (2014). Semi-automatic mapping of geological structures using UAV-based photogrammetric data: an image analysis approach. *Comput. Geosci.* 69, 22-32.
- [33] Alsadik, B., Remondino, F., Menna F., Gerke, M., & Vosselman, G. (2013). Robust extraction of image correspondences exploiting the image scene geometry and approximate camera orientation. 3D-ARCH 2013 - 3D Virtual Reconstruction and Visualization of Complex Architectures, Trento, Italy. *International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*. XL-5/W1
- [34] Korumaz, A. G., Dülgerler, O. N., & Yakar, M. (2011). Kültürel Mirasın Belgelenmesinde Dijital Yaklaşımlar. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 26(3), 67-83.
- [35] Gomez, Ch., Hayakawa, Y., & Obanawa, H. (2015). A study of Japanese landscapes using structure from motion derived DSMs and DEMs based on historical aerial photographs: New opportunities for vegetation monitoring and diachronic geomorphology. *Geomorphology*, 2015, 242, 11-20,
- [36] Niethammer, U., James, M. R., Rothmund, S., Travelletti, J., & Joswig, M. (2011). UAV-based remote sensing of the Super-Sauze landslide: Evaluation and results. *Engineering Geology*, 128, 2-11.
- [37] Carrivick, J. L., Geilhausen, M., Warburton, J., Dickson, N. E., Carver, S. J., Evans, A.J., & Brown, L.E. (2013). Contemporary geomorphological activity throughout the proglacial area of an alpine catchment. *Geomorphology*, 188, 83-95.
- [38] Gienko, G.A., & Terry, J. P. (2013). Three-dimensional modeling of coastal boulders using multi-view image measurements. *Earth surface processes and Landforms*, 39, 853-864.
- [39] Yakar, M., & Dogan, Y. (2018). 3D Reconstruction of Residential Areas with SfM Photogrammetry. *In Conference of the Arabian Journal of Geosciences*, 73-75.
- [40] Malpas, J. (2008). Cultural heritage in the age of new media. In *New Heritage: New Media and Cultural Heritage*; Kalay, Y.E., Kvan, T., Affleck, J., Eds.; Routledge: London, UK, 2008, 13-26
- [41] Thwaites, H. (2013). Digital Heritage: What Happens When We Digitize Everything? In *Visual Heritage in the Digital Age*; Ch'ng, E., Gaffney, V., Chapman, H., Eds.; Springer London: London, UK, 327-348.
- [42] Van Krevelen, D. W. F., & Poelman, R. (2010). A survey of augmented reality technologies, applications and limitations. *International journal of virtual reality*, 9(2), 1-20.
- [43] Noh, Z., Sunar, M. S., & Pan, Z. A. (2009). Review on Augmented Reality for Virtual Heritage System. In *Learning by Playing. Game-based Education System Design and Development: 4th International Conference on E-Learning and Games*, Edutainment 2009, Banff, Canada, 9-11 August 2009; Springer: Berlin, Germany, 2009.
- [44] Gürel, U. (2021). Artırılmış Gerçeklik Yardımı İle Öğrenme Deneyimi. *Eskişehir Türk Dünyası Uygulama ve Araştırma Merkezi Bilişim Dergisi*, 2(1), 42-45.

- [45] Uslu, A., & Uysal, M. (2021). Kitle Kaynaklı Fotoğraflar Kullanılarak Kültürel Mirasın Üç Boyutlu Modellenmesi ve Web Tabanlı Görselleştirilmesi: Afrodisias - Tetrapylon Örneği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(3), 632-639.
- [46] Höllerer, T., & Feiner, S. (2004). Mobile augmented reality. *Telegeoinformatics: Location-based computing and services*, 21.
- [47] Yiğit, A. Y., & Uysal, M. (2021). *Mobil Arttırılmış gerçeklik uygulaması indirme bağlantısı*. https://drive.google.com/file/d/1JonYSYX_MFpd0nM65_-IOFFaaIRYfntG/view?usp=sharing (13.10.2121)
- [48] Augment. (2021). *Augment provides everything you need from 3D content to optimized AR experiences*. <https://www.augment.com>, (14.10.2021)
- [49] Creed, C., Sivell, J., & Sear, J. (2013). Multi-Touch Tables for Exploring Heritage Content in Public Spaces. In *VisualHeritage in the Digital Age*; Ch'ng, E., Gaffney, V., Chapman, H., Eds.; Springer London: London, UK, 67–90.
- [50] Thwaites, H. (2013). Digital Heritage: What Happens When We Digitize Everything? In *Visual Heritage in the DigitalAge*; Ch'ng, E., Gaffney, V., Chapman, H., Eds.; *Springer London: London, UK*, 327–348.
- [51] Alptekin, A., & Yakar, M. (2020). Mersin Akyar Falezî'nin 3B modeli. *Türkiye Lidar Dergisi*, 2 (1), 5-9.
- [52] Şenol, H. İ., & Kaya, Y. (2019). İnternet Tabanlı Veri Kullanımıyla Yerleşim Alanlarının Modellenmesi: Çiftlikköy Kampüsü Örneği. *Türkiye Fotogrametri Dergisi*, 1(1), 11-16.
- [53] Hamal, S. N. G., Sarı, B., & Ulvi, A. (2020). Using of Hybrid Data Acquisition Techniques for Cultural Heritage a Case Study of Pompeiopolis. *Türkiye İnsansız Hava Araçları Dergisi*, 2(2), 55-60.
- [54] Green, D. (2012). Terrains from DEMs: Using Digital Elevation Models

Araştırma Makalesi - Research Article

Kereste Fabrikası Atığından Açık-Hücreli Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu

Production and Characterization of Open-Celled Carbon Foams from Sawmill Waste

Adife Şeyda Yargıç^{1*}, Gamze Gündüz Meriç², Yunus Dolaş³, Nurgül Özbay⁴

Geliş / Received: 22/10/2021

Revize / Revised: 09/11/2021

Kabul / Accepted: 02/12/2021

ÖZ

Son yıllarda, yenilenemeyen fosil yakıt-esaslı hammaddelere alternatif olarak yenilenebilir atık biyokütleden düşük maliyetli karbon köpük hazırlanması üzerindeki çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmada, *i*) kereste fabrikası atığı olan gürgen talaşının katranından karbon köpük üretilmesi; *ii*) ürünün elementel bileşiminin, yapısal, morfolojik ve kristalografik özelliklerinin kimyasal aktivasyon işlemi ile çeşitlendirilmesi amaçlanmıştır. Hammaddenin elementel karbon içeriği (%45,99) ile kıyaslandığında %78,88-88,37 oranında daha yüksek karbon içeriğine sahip karbon köpükler hazırlanmıştır. Aktivasyon işlemi ile karbon köpüğün gözenek boyut dağılımının daha homojen olduğu ve yüzey alanının 59,821 m²/g değerinden 1004,184 m²/g'a yükseldiği, buna rağmen kristal yapının korunduğu ve benzer x-ışını kırınım profillerine sahip köpüklerin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca, kimyasal aktivasyon işlemi ile yapıda oluşan çatlaklara ve kırılmalara bağlı olarak artan yüzey alanına karşılık basma dayanımı değerinin düştüğü gözlenmiştir. Özetle, uygulama alanı göz önünde bulundurularak odun-esaslı karbon köpük hazırlanmasında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işleminin ürün özelliklerini önemli derecede etkileyebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler-Biyozift, Gürgen Talaşı, Karbon Köpük, Piroliz

ABSTRACT

In recent years, studies on the preparation of low-cost carbon foam from renewable waste biomass as an alternative to non-renewable fossil fuel-based raw materials have attracted considerable attention. In this study, it is aimed *i*) to produce carbon foam from the tar of hornbeam sawdust, which is a sawmill waste; *ii*) to diversify the elemental composition, structural, morphological, and crystallographic properties of the product with the chemical activation process. Carbon foams with 78.88-88.37% higher carbon content were prepared compared to the elemental carbon content of the raw material (45.99%). It was determined that the pore size distribution of the carbon foam was more uniform with the activation process, and the surface area increased from 59,821 m²/g to 1004,184 m²/g, after all the crystal structure was preserved and foams with similar x-ray diffraction profiles were produced. In addition, it was observed that the compressive strength value decreased in response to the increased surface area due to cracks and breaks in the structure with the chemical activation process. In summary, it was concluded that the

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: seyda.guler@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8671-5896>)

²İletişim: gamze.gunduz@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9487-4267>)

³İletişim: yunusdolas95@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7220-4454>)

⁴İletişim: nurgul.ozbay@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0666-3417>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

chemical activation process performed in the preparation of wood-based carbon foam considering the application area can significantly affect the product properties.

Keywords-Biopitch, Carbon Foam, Hornbeam Shavings, Pyrolysis

I. GİRİŞ

Gözenekli karbon malzemeler, katalizör destekleri [1,2], adsorbanlar [3] ve elektrot malzemeleri [4-8] olarak kullanım için oldukça ilgi çekici malzemelerdir. Farklı uygulamalar için lazer ablasyon [9], elektrik arkı [10], kimyasal-buhar ayrıştırma [11], nanodöküm [12,13], kimyasal veya fiziksel aktivasyon [14] dahil olmak üzere çeşitli yöntemler [9-15] karbon malzemeleri hazırlamak için kullanılmaktadır. Birçok doğal malzeme genellikle bol bulunur, yenilenebilir, ucuzdur ve yapay öncü maddelere kıyasla çevreye zararsızdır. Karbon malzemeleri üretmek için doğal biyolojik bileşenlerin kullanılması [16-18] ile düşük değerli karbon kaynaklarından yüksek kaliteli karbon malzemelerin hazırlanması, atık karbon kaynaklarının yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi sağlanmıştır [19].

Fonksiyonel karbon malzemelerin yeni bir türü olan karbon köpük, özel üç boyutlu ağısı yapısı ile üstün özellikler sergilemektedir. Genellikle kömür, kömür katranı zifti ve petrol ziftinden hazırlanan karbon köpük, hafif, iyi ısı kararlılık, yüksek sıcaklık/korozyon/şok/gürültü direnci, ayarlanabilir ısı ve elektriksel iletkenlik ve mikrodalga emilimi gibi özelliklere sahip, rasgele şekilli ve açık hücre yapısı ile yüzey alanı geniş olan gözenekli bir karbon malzemedir [20,21]. Başlangıçta karbon köpükler, termoset fenolik köpüklerin ısı bozunmasıyla üretilmiş olup, ilk karbon köpüklerin hazırlanmasında hammadde olarak organik polimer kullanılmıştır [22]. Ancak, bu tür karbon köpüğün homojen bir ağısı yapıya sahip olmasına rağmen sınırlı mekanik mukavemet sergilediği bulunmuştur. Sonrasında gerçekleştirilen çalışmalarda ise, yüksek karbon içeriğine sahip ve iyi akışkan özelliği olan mezofaz ziftlerin karbon köpük öncüsü olarak kullanılabilir uygun bir aday olduğu keşfedilmiştir [23]. Son yıllarda araştırmacılar, köpürme yöntemleri (kendiliğinden-kabarıklı köpürme [24], şablon [25] ve süper kritik köpürme [26]), karbonlu öncü maddeler (mezofaz zift [24], fenol-formaldehit reçinesi [27] ve karbon köpükler için potansiyel uygulamalar [24,28-30] üzerindeki çalışmalara odaklanmıştır. Kömür katranının, uygun aktivasyon koşulları ile gözenekli malzeme üretiminde kullanılmasına ilişkin çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [31,32]. Örneğin, He vd. [33] potasyum hidroksit (KOH) aktivasyonu ile kömür katranı ziftinden 1050 m²/g mikro gözenekli alana sahip hiyerarşik gözenekli karbonlar elde etmiştir (spesifik yüzey alanı 1330 m²/g'a kadar ulaşmaktadır). Wang vd. [32] kömür katranı ziftinden 3400 m²/g'a kadar spesifik yüzey alanına sahip nanogözenekli karbon üretmiştir. Biyokütle katranı yüksek karbon içeriğine, düşük kül içeriğine ve termoplastik özelliklere sahip olduğundan karbonlu malzeme üretimi için umut verici bir öncü maddedir [34-36].

Karbon köpük üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle fosil yakıt-esaslı öncü maddelerin kullanılması hem çevresel açıdan hem de gereken ön işlemler (kükürt giderimi, polimerleşme derecesinin ayarlanması) ve uygulanan zorlayıcı çalışma koşulları (yüksek sıcaklık/basınç) göz önünde bulundurulduğunda maliyet açısından dikkat çeken kısıtlamalara sahiptir. Yenilenebilir kaynakların değerlendirilmesi kapsamında, ileri teknoloji malzemelerden biri olan karbon köpük üretiminde atık biyokütle-esaslı öncü maddelerin kullanımı ile bahsi geçen dezavantajların sınırlandırılması mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmanın özgün yönü, literatürde yer alan fosil yakıt-esaslı karbon köpüklerin üretimine alternatif olarak kereste fabrikası atığı olan gürgen ağacı talaşından üretilen biyo-poliollerin öncü madde olarak kullanıldığı çevre dostu üretim prosedürünün uygulanması ve ürün özelliklerinin kimyasal aktivasyon işlemi ile çeşitlendirilebilmesidir. Bu çalışmada, endüstriyel atık olan gürgen ağacı talaşından sırasıyla piroliz, zift üretimi, köpükleşme ve karbonizasyon aşamaları sonrasında ayarlanabilir özelliklere sahip karbon köpük üretimi gerçekleştirilmiştir. Karbon köpük özellikleri üzerinde kimyasal aktivasyon işleminin etkisinin incelenmesi kapsamında, köpükleşme işleminden sonra potasyum hidroksit ile aktivasyon uygulanarak gözenekliliğin artırılması amaçlanmıştır. Son aşamada ise, yapı-özellik ilişkileri hakkında bilgi edinmek amacıyla karbon köpüklerin elementel analizi ile CHN içeriğinin tespiti, yapısal, morfolojik ve kristalografik özelliklerinin incelenmesi, gözeneklilik ve basma dayanımı değerlerinin hesaplanması için kapsamlı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

A. Atık Biyokütlenin Özellikleri

Endüstriyel atık olarak kereste fabrikasından temin edilen gürgen ağacı talaşı (GT) öncelikle distile su ile yıkanmış ve laboratuvar ortamında kurumaya bırakılmıştır. Ardından, Armfield FT-7A marka öğütücü

kullanılarak hammaddenin parçacık boyutu küçültülmüş ve parçacık boyut analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu 0,497 mm olarak belirlenmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere, parçacık boyutu $0,425 > D_p > 0,25$ mm aralığında olacak şekilde *GT* elenmiştir. Hammaddenin nem (ASTM E 871-82), kül (ASTM D 1102-84), uçucu madde (ASTM E 872-82) ve sabit karbon (ASTM E 870-82) miktarlarını kapsayan kısa analizi ile holoselüloz (TS 4431), hemiselüloz, ekstraktif madde (ASTM D 1107-96), lignin (ASTM D 1106-96) ve selüloz miktarlarını belirleyen bileşen analizleri ASTM standart test yöntemleri temel alınarak gerçekleştirilmiştir [37]. Elementel analiz cihazında (Leco CNH628 S628) 950 °C'de gerçekleştirilen organik numune yakma işlemi ile *GT*'nin yapısında bulunan karbon, hidrojen ve nitrojen içerikleri incelenerek bileşen analizi yapılmış ve Denklem (1)'de verilen Dulong formülüne göre kalorifik değeri belirlenmiştir. Elementel analiz işleminden elde edilen ağırlıkça %CHN miktarlarının toplamı 100'den çıkarılarak oksijen içeriği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, termogravimetrik analiz (TGA, Setaram Labsys Evo) ile *GT*'nin ısıl bozunma davranışı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP 40) ile yüzey morfolojisi incelenmiş, Fourier geçirimli kızılötesi spektroskopisi (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100) ile fonksiyonel grupları belirlenmiştir. SEM analizi için hammadde Quorum Q 150 R ES DC Sputter cihazında vakum altında platin kaplanmıştır. FT-IR spektrumları ise $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığında 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğü ile azaltılmış toplam reflektans (ATR) tekniği kullanılarak alınmıştır.

$$\text{Üst ısıl değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8[H - (O/8)] + 94,2S \quad (1)$$

B. *GT*'nin Piroliz ve Katrandan Biyozift Üretim Süreci

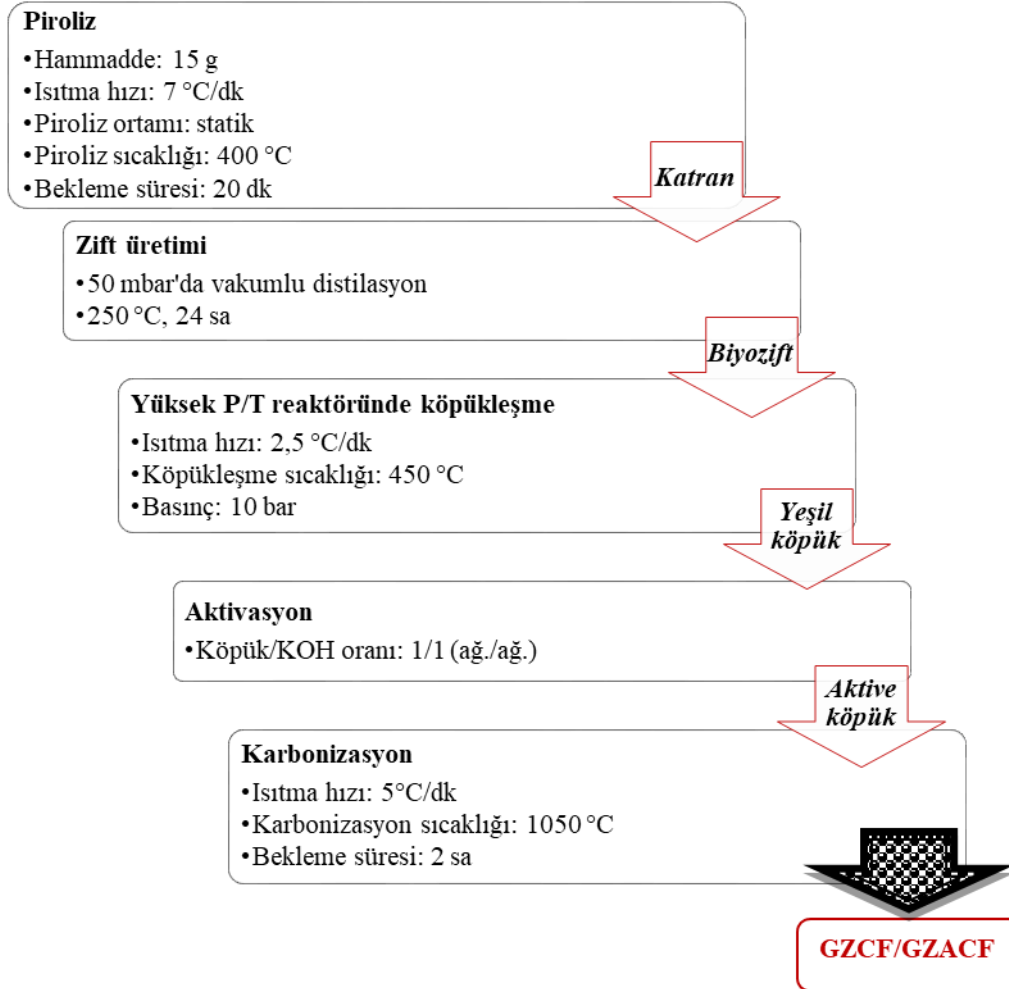
Piroliz işlemi paslanmaz çelikten (#316) üretilmiş Heinze reaktörde, ısıtma hızı 7 °C/dk olacak şekilde statik ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığı ısı-çift ile ölçülerek reaktörün çevresinde bulunan rezistanslı fırının sistemi ısıtması kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre yerleştirilen *GT* (15 g) 400 °C'lik son piroliz sıcaklığına ısıtılmış ve belirgin bir gaz çıkışı görülmeyene kadar bu sıcaklıkta 20 dk beklenmiştir. Katran ve sulu faz karışımı 0 °C'de bulunan sıvı toplama kaplarında yoğunlaştırıldıktan sonra diklorometan ile yıkanmış, organik fazdaki çözücü döner buharlaştırıcıda ayrılarak katran verimi hesaplanmıştır. Katı ürün verimi reaktörde kalan kısım tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden belirlenmiştir. Piroliz ürün dağılımı belirlenirken, kuru külsüz baz (kbb) üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve üç deneyin ortalaması alınmıştır. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı, gaz ürünler ile oluşan sulu faz verimleri hesaplanmıştır. Buna göre, 400 °C'de katı ürün verimi %30,32 iken gaz ürün verimi %22,37 olarak elde edilmiştir. Piroliz sıvı ürünü %27,36 oranında asidik sulu faz içerirken, biyozift üretiminde kullanılacak olan katran (*GT*_{@400 °C}) verimi ise %19,95 olarak belirlenmiştir. Hammaddenin yapısında bulunan lignin selüloz ile kıyaslandığında daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. Bu nedenle lignin içeriğinin yüksek olması halinde, piroliz sonucu elde edilen katı ürün veriminin de fazla olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe karbon köpük üretiminde öncü madde olarak kullanılacak biyozift, 250 °C'de 50 mbar vakum basıncında 24 sa boyunca gerçekleştirilen vakumlu distilasyon işlemi ile katran yapısında bulunan ağır fazdaki aromatik yapılardan elde edilmiştir. Biyoziftin yapısı aydınlatılırken kül miktarı (ASTM D 2415) ve yumuşama noktası (Mettler Toledo FP90-83 HT) tayini yapılmış, elementel analiz (Leco CNH628 S628), helyum gaz piknometresi (Micromeritics, Accupyc II 1340), termogravimetrik analiz (TGA, Setaram Labsys Evo) ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100) yöntemleri uygulanmıştır.

C. Köpükleşme, Karbonizasyon ve Aktivasyon İşlemleri, Ürün Karakterizasyonu

Parr 4575B model reaktörde (Parr Instrument Company, USA) 450 °C'de gerçekleştirilen biyoziftin köpükleşme işlemi ile sentezlenmiş-yeşil köpük üretilmiştir. Sentezlenmiş-yeşil köpüğün yüzey alanının artırılması amacıyla köpük: aktivasyon ajanı oranı 1:1 olacak şekilde potasyum hidroksit (KOH) ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır [38]. Potasyum hidroksit yardımıyla yüzey alanının iyileştirilmesi sırasında uygulanan ısıl işlem süresince gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ayrıntılı olarak açıklanmıştır [35]. Son aşamada, sentezlenmiş-yeşil köpük ve aktive köpük tüp fırında azot ortamında (akış hızı 100 mL/dk) 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1050 °C'ye ısıtılmış ve 2 sa boyunca karbonize edilmiştir. Karbonize edilen köpükler gürgen ağacı talaşı-esaslı biyoziftten sentezlenmiş (*GZCF*) veya aktive edilmiş (*GZACF*) olmasına bağlı olarak kodlanmıştır. Karbon köpük üretim sürecine ait şematik diyagram Şekil 1'de sunulmuştur.

Karbon ve aktive köpüklerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi amacıyla elementel analiz, x-ışını kırınımı (XRD, PANalytical Empyrean, $2\theta = 0-80^\circ$ aralığında), taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra VP 40), azot sorpsiyonu (Micromeritics ASAP 2020, @77 K) teknikleri uygulanmıştır. Buna ek olarak, 0,5 mm/dak yükleme hızına sahip Shimadzu AG-IC 100KN ile basma dayanımı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Son olarak,

köpüklerin yığın yoğunluğu belirlenmiş ve helyum piknometresi (Micromeritics, Accupyc II 1340) ile gerçek yoğunluk değerleri ölçülerek % gözeneklilik hesaplanmıştır.



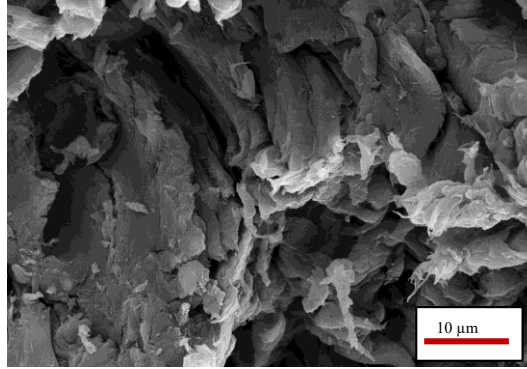
Şekil 1. Karbon köpük üretim sürecinin şematik diyagramı

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Hammadde Özellikleri

Piroliz işlemi uygulanacak hammadde havada kurutulmuş, öğütülmüş, altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutundaki hammaddenin elementel, kısa ve bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir. Gürgeç ağacı talaşının temel analizi ve yaklaşık analizine ait sonuçlar Tablo 1’de sunulmuştur. Elementel analiz sonuçlarına göre, Denklem (1)’de verilen Dulong formülü kullanılarak hammaddenin kalorifik değeri 16,33MJ/kg olarak hesaplanmıştır [39]. *GT*’nin sahip olduğu yüksek uçucu madde (%85,21) ve düşük kül (%0,45) miktarları ile karbon (%45,99) ve lignin içeriği (%30,92) seçilen biyokütlenin karbon köpük üretiminde uygulanacak piroliz ve biyozift hazırlama işlemleri için uygun olduğunun bir göstergesidir. Biyokütlenin yapısının aydınlatılması için gerçekleştirilen kısa analiz kapsamında nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri incelenmekte, bununla birlikte bileşen analizi için ekstraktif madde, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları tayin edilmektedir. Biyokütle yapısındaki mineral maddeleri kapsayan kül miktarının yüksek olması atık maliyetini yükseltmekte, ısı bozunma verimini etkilemektedir. Uçucu madde miktarı katran verimi ile doğrudan ilişkili olup biyokütle ısıtıldığında ortaya çıkan yoğunlaşabilen/yoğuşamayan gazların varlığını göstermektedir. Piroliz işlemi sırasında katran veriminin yüksek olması için yüksek uçucu madde içeriğine sahip biyokütle tercih edilmektedir. Biyozift eldesi için ise fenolik bileşiklerce zengin olan katranın kullanılması tercih edilmekte, bu kapsamda seçilecek biyokütlenin ısı bozunma sonrasında fenolik bileşiklerin oluşumunu sağlayacak lignini bünyesinde

barındırması gerekmektedir. Hammaddenin fiziksel morfolojisi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu tekniği kullanılmış olup, Şekil 2’de 5000x büyütme oranında alınan görüntüye göre gürgen talaşının gözenekli olmayan lifli bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Gürgen talaşının SEM görüntüsü

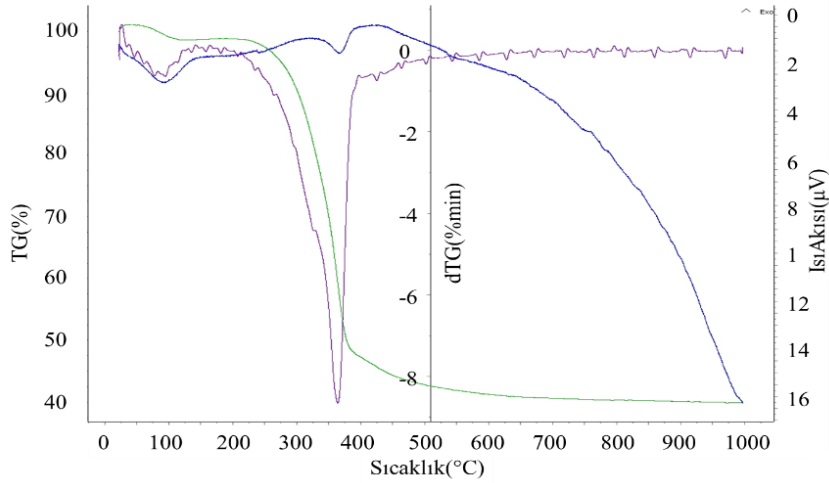
Tablo 1. Temel ve yaklaşık analiz sonuçları

| <i>Temel Analiz</i> | | |
|-------------------------------------|-----------|-----------------------------|
| | <i>GT</i> | <i>GT_{@400 °C}</i> |
| Bileşen (%) | | |
| C | 45,99 | 59,94 |
| N | 4,58 | 4,56 |
| H | 5,97 | 6,97 |
| O ^a | 43,46 | 28,53 |
| H/C | 1,56 | 1,40 |
| O/C | 0,71 | 0,36 |
| HHV (MJ/kg) | 16,33 | 24,82 |
| <i>GT'nin Yaklaşık Analizi</i> | | |
| Kısa Analiz | | %ağ. |
| Nem | | 5,72 |
| Kül | | 0,45 |
| Uçucu Madde | | 85,21 |
| Sabit Karbon ^a | | 8,62 |
| Bileşen Analizi | | %ağ. |
| Holoselüloz | | 67,92 |
| Hemiselüloz | | 32,58 |
| Ekstraktif Madde | | 0,72 |
| Lignin | | 30,92 |
| Selüloz ^a | | 35,34 |
| Yığın Yoğunluk (g/cm ³) | | 0,26 |

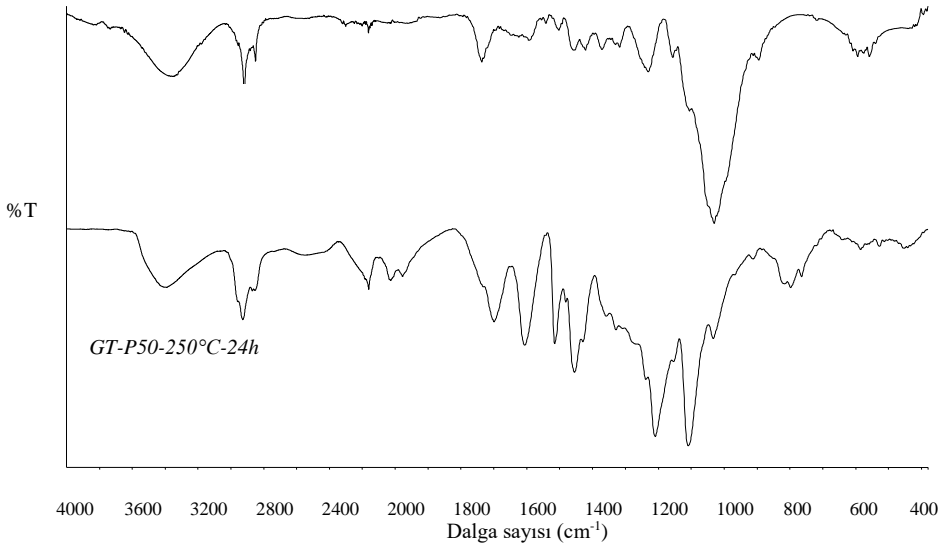
^a Farktan hesaplanmıştır.

GT'nin ısı ve pirolitik davranışını belirlemek için uygulanan termogravimetrik analiz sonucu elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 3’te gösterilmiştir. Biyokütelerin ısı bozunmaları kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır ve genel olarak biyokütlenin ısı bozunma eğrisi üç ana bölüme ayrılabilir. Termogravimetrik analiz sonucuna göre, ilk aşamada 100 °C civarında *GT*'nin yapısındaki nem uzaklaşmış, 200 °C’den sonra piroliz reaksiyonuna bağlı olarak selüloz ve hemiselülözün parçalanması ile yüksek kütle kaybı oluşmuş, son aşamada ise 450-550 °C aralığında ligninin yavaş bozunmasına bağlı bir kütle kaybı tespit edilmiştir [40]. Uçucu bileşiklerin oluşumundan sorumlu olan selüloz ve hemiselülöz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaştıktan sonra ani kütle kayıplarının 550 °C civarında sonlandığı bulunmuştur. Hammadde yapısındaki kül ve bozunmayan karbonun miktarı ise termogravimetrik analiz sonucunda kalan kalıntıdan belirlenmektedir.

GT yapısında bulunan fonksiyonel grupların incelenmesi amacıyla alınan FT-IR spektrumuna (Şekil 4) göre, 3600-3300 cm^{-1} civarında alkol/fenol veya karboksilik asitlerin varlığını gösteren geniş ve yayvan -OH bandı [41] ile 2950-2800 cm^{-1} aralığında alifatik yapıların ve asimetric/simetric C-H titreşimlerinin bulunduğu işaret eden pikler belirlenmiştir. Esterler, ketonlar, karboksilik asitler ve aldehitlerin bulunduğunu gösteren 1770-1500 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler ise aromatik yapılardaki olefinik C=C titreşimleri ve C=O titreşimlerini işaret etmiştir [42]. 1480-1420 cm^{-1} bant aralığındaki pikler alifatik yapılardaki C-H eğilme titreşimlerini, doyurulmamış eterlerin ve fenollerin varlığının bir göstergesi olan 1430-1200 cm^{-1} aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini tanımlamıştır. Son olarak, biyokütlenin yapısında bulunan lignine ait C-O gerilim bandı 1060-1020 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler ile tespit edilmiştir [43].



Şekil 3. GT'nin termogravimetrik analizi



Şekil 4. Biyoküt ve biyoziptin FT-IR spektrumları

B. Biyoziptin Özellikleri

GT₄₀₀ °C katranı kullanılarak üretilen biyozipte (GT-P50-250°C-24sa) ait elemental (CHN) analiz, yumuşama noktası (SP) tayini, helyum piknometresi ile gerçek yoğunluk ölçümü, %kül ve %verim hesabı sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Buna göre, 50 mbar vakum basıncında 250 °C sıcaklıkta 24 sa boyunca gerçekleştirilen vakumlu distilasyon işlemi sonucunda C içeriği %73,927 olan biyoziptin %17,02 verim ile

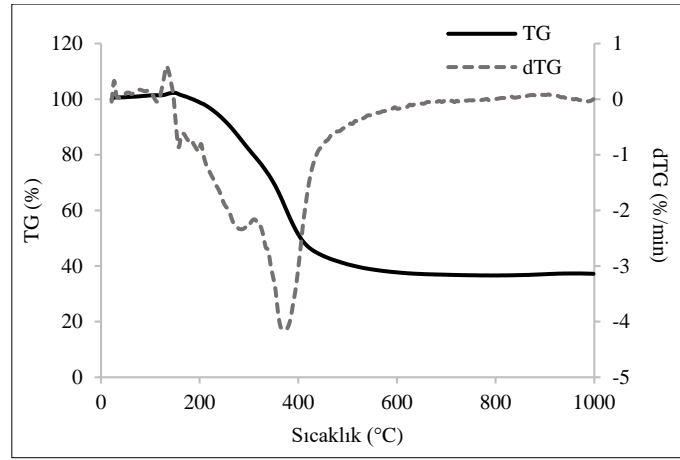
üretmiştir. Hammaddenin C içeriği (%45,99) göz önünde bulundurulduğunda, biyoziftin C içeriğinin hammaddeye göre ~%61 oranında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz sonucuna göre biyoziftin H/C ve O/C oranı sırasıyla 1,13 ve 0,19 olarak hesaplanmıştır, bu durum üretilen katran ziftinin fosil ziftlerin aksine yüksek oksijenli ve alifatik karbonlar içerdiğini desteklemiştir [44]. Ayrıca, GT yapısında bulunan kül içeriği %0,45 iken, biyozift yapısında %0,104 oranında bulunan külün ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. Biyoziftin yumuşama noktası literatürdeki biyokütle-esaslı ziftlerin yumuşama noktaları ile uyumlu olup 125,2 °C olarak ölçülmüştür [35,45]. Helyum piknometresi analiz sonucuna göre, biyoziftin gerçek yoğunluk değeri 1,19 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Odun katranı ziftleri için polimerizasyon derecesi ile ilgili bir terim olan asetonunda çözünmeyen kısım (%AI) %32,3 olarak bulunmuştur [46].

Tablo 2. Biyozift özellikleri (T=250 °C, P=50mbar, t=24 sa)

| Öncü Madde | GT-P50-250°C-24sa |
|--------------------------------------|-------------------|
| C (%) | 73,927 |
| H (%) | 6,952 |
| O (%) | 18,304 |
| N (%) | 0,817 |
| Zift Verimi (%) | 17,02 |
| Kül (%) | 0,104 |
| Gerçek Yoğunluk (g/cm ³) | 1,19 |
| AI (%) | 32,3 |
| SP (°C) | 125,2 |

Kompleks bir bileşime sahip olan ve lignin türevli bileşikler içeren [44] biyozifte ait FT-IR spektrumu incelenerek yapısında bulunan fonksiyonel gruplar aydınlatılmıştır (Şekil 4). Termoplastik davranışa ve makromoleküler yapıya sahip olan biyoziftin yapısında alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, fenoller, eterler, esterler ve ketonların karakteristik absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan H/C (1,13) ve O/C (0,19) oranları ile uyumlu bir şekilde %18,304 O içeriğine sahip olduğu belirlenen biyoziftin yapısındaki hidroksil ve karboksil gruplarının varlığı desteklenmiştir. FT-IR spektrumuna göre, 3600-3200 cm⁻¹ aralığında serbest alkol ve fenolik bileşikler için -OH ve -COOH, 2900 cm⁻¹ civarında ise alkan yapısı ile ilgili olarak CH gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. C≡CH alkin gerilme titreşimlerinin varlığı 2100 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen pik ile ispat edilmiştir. Konjuge olmayan C=O (aldehit, keton, karboksilik asit) gerilme titreşimine ait pikler 1700 cm⁻¹ yakınında, aromatik yapıların varlığına işaret eden C=C_{ar} gerilme bandı 1600-1400 cm⁻¹ aralığında, gayasil ve siringil türevlerine ait CH bükülme bandı 1115 cm⁻¹ ve son olarak C=C sis bükülme bandına ait pik 750 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir [47-50].

Termogravimetrik analiz ile biyoziftin yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe köpükleşme işlemi süresince uygulanan ısıtma işlemine karşı nasıl bir davranış sergileyeceği incelenmiş olup, TG ve dTG eğrileri Şekil 5'te gösterilmiştir. TG eğrisi incelendiğinde, 200 °C'de başlayan ve 620 °C'ye kadar sürekli olarak devam eden bozunma reaksiyonları sonucunda %37 kalıntı oluştuğu belirlenmiştir. Elementel analiz sonucuna göre %18,304 oranında olduğu belirlenen oksijen, köpükleşme işlemi sırasında aromatik bileşenler bakımından zengin ve kompleks biyozift yapısından ayrılarak kendiliğinden-yanmayı desteklediği için biyoziftin %63 oranında bozulmasına neden olmuştur.



Şekil 5. GT-P50-250°C-24sa kodlu biyozifte ait TG ve dTG eğrileri

C. Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu

GT-esaslı biyoziftten sentezlenen veya aktivasyon işleminden sonra karbonize edilen köpüklerin (GZCF ve GZACF) elementel analiz sonuçları Tablo 3'te gösterilmiştir. GT-P50-250°C-24sa biyoziftinin %73,327 C ve %18,304 O içeriğine sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda, karbonizasyon işleminden sonra biyozift-esaslı karbon köpüklerin C içeriğinin GZCF ve GZACF için sırasıyla %86,630 ve %82,267 olacak şekilde arttığı, O içeriğinin ise ters orantılı bir şekilde %10,812 ve %15,464 olacak şekilde azaldığı belirlenmiştir. Buna göre, köpükleşme basamağından sonra aktivasyon işlemi uygulandığında doğrudan sentezlenmiş olan karbon köpüğe oranla O içeriği daha yüksek ve C içeriği daha düşük köpük üretilmiştir.

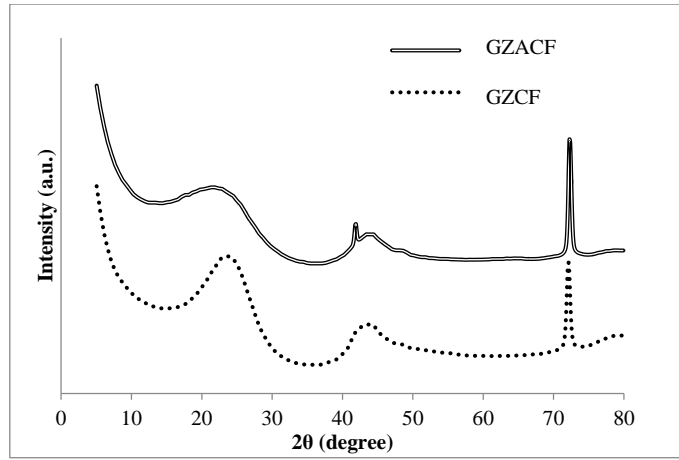
Tablo 3. Karbon köpüklerin elementel analiz sonuçları

| Köpük Kodu | C (%) | H (%) | O (%) | N (%) | HHV(MJ/kg) | H/C | O/C |
|------------|--------|-------|--------|-------|------------|------|------|
| GZCF | 86,630 | 0,591 | 10,812 | 1,967 | 28,201 | 0,08 | 0,09 |
| GZACF | 82,267 | 0,818 | 15,464 | 1,451 | 26,214 | 0,12 | 0,14 |

X-ışını kırınım desenlerine göre GZCF ve GZACF karbon köpükleri için belirlenen XRD parametreleri Tablo 4'te sunulmuştur. Gürgeç biyozifti-esaslı karbon köpüklerin x-ışını kırınım desenlerinde (Şekil 6), karbon esaslı malzemelere özgü $2\theta=10^{\circ}$ - 30° aralığında gözlenen ve maksimum değeri $2\theta=23^{\circ}$ civarında olan geniş bant yığılmış grafitik bazal düzlemin (0 0 2) varlığı tespit edilmiştir [37,41,51-54]. Ayrıca, grafit-benzeri malzemelerdeki karbon tabakalarının iki-boyutlu diziliminin karakteristik yansımasının ise $2\theta = 41$ - 45° aralığında (1 0 0) ve (1 0 1) yansıması olarak gözlemlendiği bilinmektedir [55,56]. Bu kapsamda, XRD profillerinde yer alan $2\theta=23^{\circ}$ ve 43° civarındaki kırınım pikleri sırasıyla hegzagonal karbonun (0 0 2) ve hegzagonal grafitin (1 0 0) düzlemlerine [57-61]; $2\theta=72^{\circ}$ civarındaki pik ise ortorombik grafitin [62] varlığına işaret etmektedir.

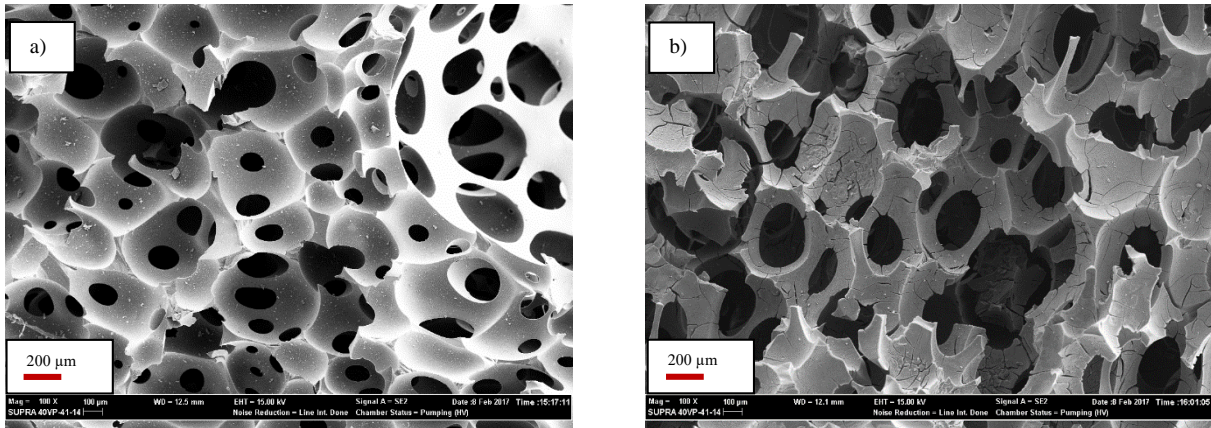
Tablo 4. GZCF ve GZACF karbon köpükleri için XRD parametreleri

| Köpük Kodu | 2θ (002) ($^{\circ}$) | d_{002} (nm) | 2θ (100) ($^{\circ}$) | d_{100} (nm) |
|------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|
| GZCF | 23,43 | 0,3794 | 43,38 | 0,2084 |
| GZACF | 21,33 | 0,4162 | 41,91 | 0,2154 |



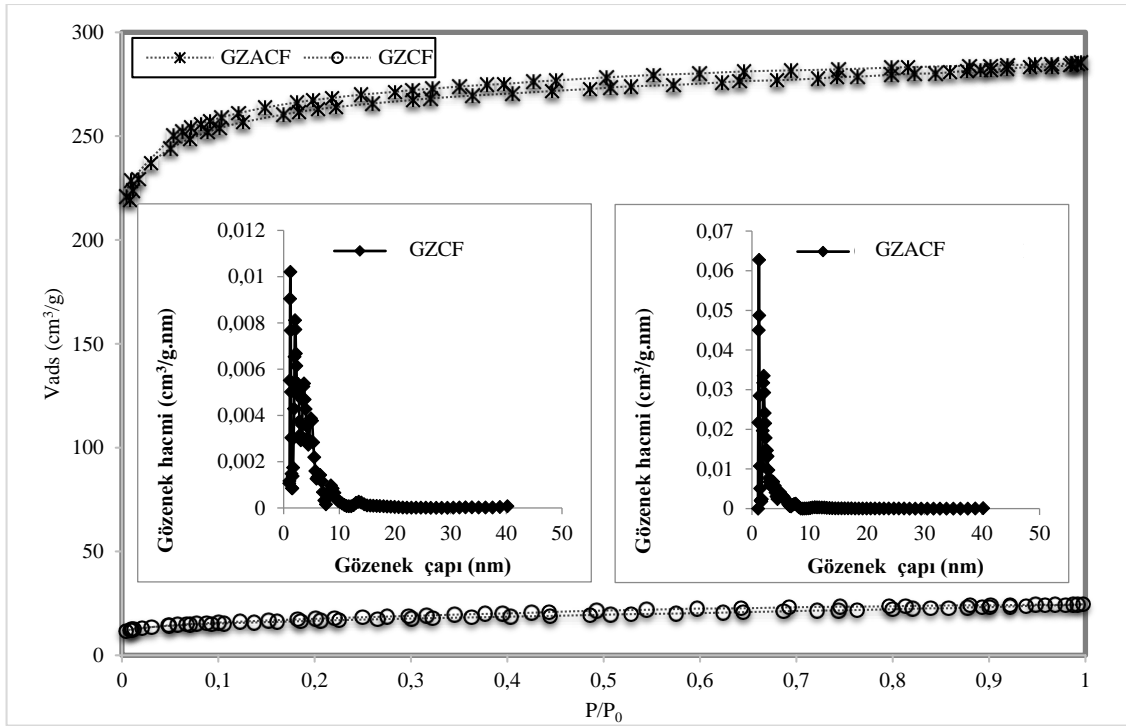
Şekil 6. GZCF ve GZACF karbon köpüklerine ait x-ışını kırınım desenleri

Şekil 7’de sunulan GZCF ve GZACF köpüklerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 100x büyütme oranında her iki karbon köpüğün de gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. GZCF karbon köpüğü KOH kullanılarak aktive edildiğinde üretilen GZACF köpüğünün hücre duvarlarında ve boğum noktalarında meydana gelen kırılmalara ek olarak yapıda mikro-çatlakların oluştuğu saptanmıştır. Yapıda oluşan bu değişim yüzey alanını arttırmakta ancak basma dayanımının düşmesine neden olmaktadır. Karbon köpüklerin yapısında 50-400 µm aralığında çeşitli boyutlarda hücrelerin bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 7. SEM görüntüleri a) GZCF ve b) GZACF

Gözenekli malzemeler için önemli parametreler arasında yer alan yüzey alanı ve gözenek özellikleri azot sorpsiyon analizi uygulanarak belirlenmiştir. Karbon köpüklerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri Tablo 5’te, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafiği ise Şekil 8’de verilmiştir. SEM analizinin desteklediği üzere, oldukça düşük bir değere sahip GZCF karbon köpüğünün yüzey alanı (59,821 m²/g), KOH ile kimyasal aktivasyon sonucu yapıda oluşan çatlaklara bağlı olarak GZACF için 1004,184 m²/g değerine yükselmiştir. Bu durum, GZCF için 0,0366 cm³/g olan yapıdaki gözenek hacminin, GZACF aktive karbon köpüğünde 0,4226 cm³/g değerine ulaşması ile uyum içindedir. IUPAC sınıflandırmasına göre mikro ve mezo gözeneklerin varlığını gösteren IV. tip izoterme ait eğilim karbon köpüklerin azot sorpsiyon izotermelerinde gözlenmiş ve her iki köpüğün de ortalama gözenek çapı değerlerinin 1,22 nm değerinde olduğu bulunmuştur. Gözenek boyut dağılımı grafiklerine göre, aktive edilen karbon köpüğün gözenek boyut dağılımının daha homojen olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8. Karbon köpükler için azot sorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyut dağılım grafikleri

Tablo 5. Karbon köpüklerin yapısal özellikleri

| Köpük | S_{BET} (m^2/g) | V_{toplam} (cm^3/g) | V_{mikro} (cm^3/g) | V_{mezo} (cm^3/g) | Ortalama gözenek çapı (nm) |
|-------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| GZCF | 59,821 | 0,0366 | 0,0177 | 0,0189 | 1,22 |
| GZACF | 1004,184 | 0,4226 | 0,3919 | 0,0307 | 1,22 |

Karbon köpüğün gözenek yapısı ve yoğunluğu ile ilişkili olan basma dayanımı değerlerine ait ölçüm sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Gözenekliliğin ve dolayısıyla yapıdaki gözenek hacminin artması ile basma dayanımı değerlerinde gözlenen düşüş literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ile örtüşmektedir [35,63]. Yığın yoğunluk ve helyum piknometresi ile ölçülen gerçek yoğunluğa göre hesaplanan % gözeneklilik değerlerine göre, kimyasal aktivasyon sonucu üretilen GZACF karbon köpüğünün GZCF'ye oranla %4,2 daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Basma dayanımı testine göre 1,681 MPa dayanıma sahip GZCF karbon köpüğü kimyasal aktivasyona uğradığında basma dayanımı değeri 0,258 MPa'a düşmüştür.

Tablo 6. Karbon köpüklerin yoğunluk, dayanım ve % gözeneklilik değerleri

| Köpük | Dayanım (MPa) | Yığın yoğunluk (g/cm^3) | Gerçek yoğunluk (g/cm^3) | Gözeneklilik (%) |
|-------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| GZCF | 1,681 | 0,1879 | 1,6413 | 88,55 |
| GZACF | 0,258 | 0,1545 | 1,9907 | 92,24 |

IV. SONUÇLAR

İleri teknoloji malzemeler arasında yaygın kullanım alanına sahip karbonlu malzemelerin üretiminde sürdürülebilir öncü maddelerin seçimi ve ürün özelliklerinin amaca uygun biçimde geliştirilmesine yönelik çalışmalar oldukça ilgi çekmektedir. Yapılan çalışmada, endüstriyel biyokütle atığı gürgen talaşının 400 °C'de pirolizi ile üretilen katranın hafif bileşenlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilen biyoziftin karbon köpük hazırlanmasında öncü madde olarak kullanılması amaçlanmıştır. Ayrıca, KOH kullanılarak uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin karbon köpüğün elementel içeriği, morfolojik, kristalografik ve yapısal özellikleri üzerinde yaptığı değişiklikler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Karbon köpük üretim sürecinde kullanılan gürgen talaşının C içeriği (%45,99) göz önünde bulundurulduğunda, piroliz-zift üretimi-karbon köpük sentezi olmak üzere uygulanan

her işlem sonrasında elde edilen ürünlerin hammaddeye kıyasla C içeriği açısından giderek artan bir eğilime sahip olduğu bulunmuştur. Buna karşılık, üretilen karbon köpüğe kimyasal aktivasyon işlemi uygulandığında %5,04 oranında C içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. X-ışını kırınımı analizine göre, karbon köpüklerin kırınım desenlerinin benzer olduğu ve karbonlu malzemelere ait karakteristik pikleri kapsadığı sonucuna ulaşılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu görüntülerinden görüldüğü üzere, kimyasal aktivasyon sonucu yapıda oluşan değişimin yüzey alanını ve gözenek hacmini önemli derecede iyileştirdiği; buna bağlı olarak %88,55 olan % gözeneklilik değerinin %92,24'e ulaştığı bulunmuştur. Buna karşılık, kimyasal aktivasyon işlemi ile malzemenin basma dayanımının %84,65 oranında azaldığı, dolayısıyla daha kırılğan bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleri ile biyo-esaslı karbon köpüklerin üretim sürecinde uygulanan çalışma koşullarının düzenlenmesi ile kullanım amacına uygun özelliklerde malzemelerin hazırlanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Üretilen karbon köpüklerin katalizör destek malzemesi, adsorban ya da ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliği göz önünde bulundurulduğunda karakteristik özelliklerinin ayarlanabilir olması önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ürün özellikleri dikkate alınarak, ilerleyen çalışmalarda köpükleşme sürecinde farklı şablon malzemelerinin kullanılması ile karbon köpük yapısında meydana gelecek özelliklerin araştırılması planlanmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK 219M104 no'lu projenin bir parçası olarak desteklenmiş olup, yazarlar TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirler.

KAYNAKLAR

- [1] Suda, H., & Haraya, K. (1997). Alkene/alkane permselectivities of a carbon molecular sieve membrane. *Chemical Communications*, (1), 93-94.
- [2] Velasco, L. F., Tsyntarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Parra, J. B., & Ania, C. O. (2010). Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 843-848.
- [3] Rodriguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3), 159-175.
- [4] Lv, Y., Liu, M., Gan, L., Cao, Y., Chen, L., Xiong, W., Xu, Z., Hao, Z., Liu, H., & Chen, L. (2011). Synthesis of sodium-vanadate-doped ordered mesoporous carbon foams as capacitor electrode materials. *Chemistry Letters*, 40(3), 236-238.
- [5] Wang, D. W., Li, F., Liu, M., Lu, G. Q., & Cheng, H. M. (2008). 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(2), 373-376.
- [6] Rolison, D. R. (2003). Catalytic nanoarchitectures--the importance of nothing and the unimportance of periodicity. *Science*, 299(5613), 1698-1701.
- [7] Morishita, T., Soneda, Y., Tsumura, T., & Inagaki, M. (2006). Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors. *Carbon*, 44(12), 2360-2367.
- [8] Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., & Taberna, P. L. (2006). Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313(5794), 1760-1763.
- [9] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C. H., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., & Smalley, R. E. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274), 483-487.
- [10] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de La Chapelle, M. L., Lefrant, D. S., Deniard, P., Lee, R., & Fischer, J. E. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644), 756-758.
- [11] Zheng, B., Lu, C., Gu, G., Makarovski, A., Finkelstein, G., & Liu, J. (2002). Efficient CVD growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using carbon monoxide precursor. *Nano Letters*, 2(8), 895-898.
- [12] Liu, M., Gan, L., Tian, C., Zhu, J., Xu, Z., Hao, Z., & Chen, L. (2007). Mesoporous carbon foams through surfactant templating. *Carbon*, 15(45), 3045-3046.
- [13] Kim, T. W., Park, I. S., & Ryou, R. (2003). A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls. *Angewandte Chemie*, 42(36), 4375-4379.
- [14] Xu, B., Wu, F., Chen, R., Cao, G., Chen, S., & Yang, Y. (2010). Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 195(7), 2118-2124.

- [15] Jang, Y. I., Dudney, N. J., Tiegs, T. N., & Klett, J. W. (2006). Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries. *Journal of Power Sources*, 161(2), 1392-1399.
- [16] Liu, H. J., Wang, X. M., Cui, W. J., Dou, Y. Q., Zhao, D. Y., & Xia, Y. Y. (2010). Highly ordered mesoporous carbon nanofiber arrays from a crab shell biological template and its application in supercapacitors and fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 20(20), 4223-4230.
- [17] Raymundo-Piñero, E., Leroux, F., & Béguin, F. (2006). A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. *Advanced Materials*, 18(14), 1877-1882.
- [18] Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., & Tour, J. M. (2011). Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS Nano*, 5(9), 7601-7607.
- [19] Lv, Y., Gan, L., Liu, M., Xiong, W., Xu, Z., Zhu, D., & Wright, D. S. (2012). A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 209, 152-157.
- [20] Sun, L., Wan, S., Yuan, D., & Yu, Z. (2019). Adsorption of nitroimidazole antibiotics from aqueous solutions on self-shaping porous biomass carbon foam pellets derived from Vallisnerianatans waste as a new adsorbent. *Science of the Total Environment*, 664, 24-36.
- [21] Song, S. A., Lee, Y., Kim, Y. S., & Kim, S. S. (2017). Mechanical and thermal properties of carbon foam derived from phenolic foam reinforced with composite particles. *Composite Structures*, 173, 1-8.
- [22] Liu, M., Gan, L., Zhao, F., Fan, X., Xu, H., Wu, F., Xu, Z., Hao, Z., & Chen, L. (2007). Carbon foams with high compressive strength derived from polyarylacetylene resin. *Carbon*, 15(45), 3055-3057.
- [23] Zhou, P., & Chen, Q. L. (2016). Preparation and characterization of carbon foam derived from coal pitch. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 370-376.
- [24] Fawcett, W., & Shetty, D. K. (2010). Effects of carbon nanofibers on cell morphology, thermal conductivity and crush strength of carbon foam. *Carbon*, 48(1), 68-80.
- [25] Mochida, I., Korai, Y., Ku, C. H., Watanabe, F., & Sakai, Y. (2000). Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. *Carbon*, 38(2), 305-328.
- [26] Li, J., Wang, C., Zhan, L., Qiao, W. M., Liang, X. Y., & Ling, L. C. (2009). Carbon foams prepared by supercritical foaming method. *Carbon*, 47(4), 1204-1206.
- [27] Lei, S., Guo, Q., Shi, J., & Liu, L. (2010). Preparation of phenolic-based carbon foam with controllable pore structure and high compressive strength. *Carbon*, 48(9), 2644-2646.
- [28] Min, G., Zengmin, S., Weidong, C., & Hui, L. (2007). Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams. *Carbon*, 45(1), 141-145.
- [29] Zhang, C., Wang, C., Zhan, L., Wang, C., Wang, Y., & Ling, L. (2011). Synthesis of carbon foam covered with carbon nanofibers as catalyst support for gas phase catalytic reactions. *Materials Letters*, 65(12), 1889-1891.
- [30] Li, T. Q., Wang, C. Y., An, B. X., & Wang, H. (2005). Preparation of graphitic carbon foam using size-restriction method under atmospheric pressure. *Carbon*, 43(9), 2030-2032.
- [31] Petrova, B., Tsintsarski, B., Budinova, T., Petrov, N., Velasco, L. F., & Ania, C. O. (2011). Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 102-108.
- [32] Wang, L., Wang, J., Jia, F., Wang, C., & Chen, M. (2013). Nanoporous carbon synthesised with coal tar pitch and its capacitive performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33), 9498-9507.
- [33] He, X., Zhao, N., Qiu, J., Xiao, N., Yu, M., Yu, C., Zhang, X., & Zheng, M. (2013). Synthesis of hierarchical porous carbons for supercapacitors from coal tar pitch with nano-Fe₂O₃ as template and activation agent coupled with KOH activation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33), 9440-9448.
- [34] Li, D., Li, Y., Liu, H., Ma, J., Liu, Z., Gai, C., & Jiao, W. (2019). Synthesis of biomass tar-derived foams through spontaneous foaming for ultra-efficient herbicide removal from aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 673, 110-119.
- [35] Yargic, A. S., & Ozbay, N. (2019). Effect of chemical activation on the cellular structure of biopitch-derived green carbon foam. *Diamond and Related Materials*, 96, 58-66.
- [36] Yargic, A. S. (2021). *Current Engineering Sciences Research, Chapter-1-Conversion of Biopitch to Carbon Foam with Tunable Properties: The Role of Chemical Activation*, Livre de Lyon, Lyon, 1-22.
- [37] Ozbay, N., & Yargic, A. S. (2019). Carbon foam production from bio-based polyols of liquefied spruce tree sawdust: Effects of biomass/solvent mass ratio and pyrolytic oil addition. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(11), 47185.
- [38] Tondi, G., Pizzi, A., Delmotte, L., Parmentier, J., & Gadiou, R. (2010). Chemical activation of tannin-furanic carbon foams. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 327-334.

- [39] Harker, J. H., & Backhurst, J. R. (1981). *Fuel and energy*. Academic Press Limited, London.
- [40] Yargıç, A. Ş., Şahin, R. Z. Y., & Özbay, N. (2021). Biyo-poliol-esaslı karbon köpüğün yapısal özellikleri üzerinde çözücü türü etkisinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 36(1), 133-146.
- [41] Apaydın-Varol, E., & Erülken, Y. (2015). A study on the porosity development for biomass based carbonaceous materials. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 37-44.
- [42] Xu, G., Yang, T., Fang, Z., Wang, Q., Yang, C., & Zhao, X. (2018). Preparation and characterization of coal-based carbon foams by microwave heating process under ambient pressure. *Diamond and Related Materials*, 86, 63-70.
- [43] Sun, Y., & Webley, P. A. (2011). Preparation of activated carbons with large specific surface areas from biomass corncob and their adsorption equilibrium for methane, carbon dioxide, nitrogen, and hydrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15), 9286-9294.
- [44] Prauchner, M. J., Pasa, V. M., & de Menezes, S. M. (2001). Solid-state ¹³C NMR quantitative study of Eucalyptus tar pitches. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 21(4), 371-385.
- [45] Prauchner, M. J., Pasa, V. M., Otani, C., Otani, S., & de Menezes, S. M. (2004). Eucalyptus tar pitch pretreatment for carbon material processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(3), 1604-1611.
- [46] Prauchner, M. J., Pasa, V. M., Otani, C., & Otani, S. (2001). Characterization and thermal polymerization of Eucalyptus tar pitches. *Energy & Fuels*, 15(2), 449-454.
- [47] Araujo, R. C. S., & Pasa, V. M. D. (2003). Mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers based on hydroxyl-terminated polybutadienes and biopitch. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(3), 759-766.
- [48] Araújo, R. C. S., & Pasa, V. M. D. (2004). New Eucalyptus tar-derived polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 51(1), 6-14.
- [49] Melo, B. N., & Pasa, V. M. (2003). Composites based on eucalyptus tar pitch/castor oil polyurethane and short sisal fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(14), 3797-3802.
- [50] Gamlen, P. H., & White, J. W. (1976). Structure and dynamics of microcrystalline graphite, graphon, by neutron scattering. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72, 446-455.
- [51] Girgis, B. S., Yunis, S. S., & Soliman, A. M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57(1), 164-172.
- [52] Lopez, F. A., Centeno, T. A., Garcia-Diaz, I., & Alguacil, F. J. (2013). Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 551-558.
- [53] Tushar, M. S. H. K., Mahinpey, N., Khan, A., Ibrahim, H., Kumar, P., & Idem, R. (2012). Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw. *Biomass and Bioenergy*, 37, 97-105.
- [54] Zhang, S., Zheng, M., Lin, Z., Li, N., Liu, Y., Zhao, B., Pang, H., Cao, J., He, P. & Shi, Y. (2014). Activated carbon with ultrahigh specific surface area synthesized from natural plant material for lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15889-15896.
- [55] Prauchner, M. J., Pasa, V. M., Molhallet, N. D., Otani, C., Otani, S., & Pardini, L. C. (2005). Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization. *Biomass and Bioenergy*, 28(1), 53-61.
- [56] Wang, M. X., Wang, C. Y., Li, T. Q., & Hu, Z. J. (2008). Preparation of mesophase-pitch-based carbon foams at low pressures. *Carbon*, 46(1), 84-91.
- [57] Hull, A. (1926). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 59, 2433-2444.
- [58] Li, W., Huang, Z., Wu, Y., Zhao, X., & Liu, S. (2015). Honeycomb carbon foams with tunable pore structures prepared from liquefied larch sawdust by self-foaming. *Industrial Crops and Products*, 64, 215-223.
- [59] Lipson, H., & Stokes, A. R. (1942). A new structure of carbon. *Nature*, 149(3777), 328-328.
- [60] Wang, R., Li, W., & Liu, S. (2012). A porous carbon foam prepared from liquefied birch sawdust. *Journal of Materials Science*, 47(4), 1977-1984.
- [61] Strano, M. S., Zydney, A. L., Barth, H., Wooler, G., Agarwal, H., & Foley, H. C. (2002). Ultrafiltration membrane synthesis by nanoscale templating of porous carbon. *Journal of Membrane Science*, 198(2), 173-186.
- [62] Fayos, J. (1999). Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *Journal of Solid State Chemistry*, 148(2), 278-285.
- [63] Luo, X., Mohanty, A., & Misra, M. (2013). Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane. *Industrial Crops and Products*, 47, 13-19.

Araştırma Makalesi - Research Article

A Study on the Structural, Morphological and Optical Properties of $Cu_{2-x}Se$ Thin Films Deposited by Thermal Evaporation

Termal Buharlaştırma ile Üretilen $Cu_{2-x}Se$ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri Üzerine Araştırma

Makbule Terlemezoglu^{1*}

Geliş / Received: 16/11/2021

Revize / Revised: 14/12/2021

Kabul / Accepted: 15/12/2021

ABSTRACT

In this work, the influence of post-annealing on the structural, morphological, and optical properties of copper selenide thin films deposited on glass substrate by thermal evaporation was investigated in detail. The post-annealing process at different ambient temperatures in a nitrogen atmosphere was applied to thin films deposited at room temperature. The X-ray diffraction (XRD) patterns showed the presence of cubic $Cu_{2-x}Se$ phase, and it was observed that the crystallinity improves with increasing annealing temperature. In addition, it was deduced that the average crystallite size increased with the annealing temperature. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were employed to investigate the surface morphology of thin films. It was seen that all samples have compact and densely packed surface morphology and grains on the surface become larger. Surface roughness increased from 11 nm to 53 nm as the annealing temperature increased. On the other hand, the optical properties of as-deposited and annealed thin films were investigated by utilizing a UV-Visible spectrophotometer. The direct bandgap energies of as-deposited and annealed samples were estimated to be 2.34 eV, 2.31 eV, and 2.29 eV by using the well-known Tauc relation, respectively. The direct bandgap energy of thin films was also calculated using the derivative spectroscopy technique.

Keywords- *Thin Film, Characterization, Post-annealing, Semiconductor, Thermal Evaporation*

ÖZ

Bu çalışmada, termal buharlaştırma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine kaplanmış bakır selenür ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine, üretim sonrası ısıtma işleminin etkisi detaylı olarak araştırıldı. Oda sıcaklığında üretilen ince filmlere, azot gazı altında farklı sıcaklıklarda üretim sonrası ısıtma işlemi uygulandı. X ışını kırınım (XRD) deseni analizi, üretilmiş filmlerin kübik yapıda $Cu_{2-x}Se$ fazında olduğunu ve ısıtma işlemi sıcaklığı arttıkça filmlerin kristalleşme seviyesinin arttığını gösterdi. Ayrıca, artan sıcaklıkla ortalama kristal boyutunun arttığı sonucu elde edildi. Filmlerin yüzey morfolojisini araştırmak için taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu kullanıldı. Filmlerin kompakt ve sıkı paketlenmiş yüzey morfolojisine sahip olduğu ve artan ısıtma işlemi sıcaklığı ile yüzeydeki tanelerin boyutlarının arttığı görüldü. Isıtma işlemi sıcaklığı arttıkça, yüzey pürüzlülüğü 11 nm'den 53 nm'ye yükseldi. Diğer yandan, üretilen ve ısıtma işlemi uygulanan ince filmlerin optik özellikleri, ultraviyole- görünür ışık spektrofotometre kullanılarak incelendi. Filmlerin direkt bant aralıkları, iyi bilinen Tauc bağıntısı kullanılarak sırasıyla 2.34 eV, 2.31 eV ve 2.29 eV olarak bulundu. Ayrıca, ince filmlerin direkt bant aralıkları türev spektroskopisi tekniği kullanılarak da hesaplandı.

Anahtar Kelimeler- *İnce Film, Karakterizasyon, Üretim Sonrası Isıtma İşlemi, Yarıiletken, Termal Buharlaştırma*

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: tmakbule@nku.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7912-0176>)
Department of Physics, Tekirdağ Namik Kemal University, Tekirdağ, Turkey

I. INTRODUCTION

Fabrication and characterization of metal chalcogenide thin films including metal sulfides and metal selenides have gained attention in the last decades due to their superior properties for various applications[1,2]. Particularly, copper selenide thin films have received considerable attention due to their potential in solar cells, gas sensors, supercapacitors, nano switches, medical devices, and photocatalysis applications[3–6]. Copper selenide is a p-type semiconductor having low electrical resistance, and it has suitable bandgap energy and absorption coefficient, as well as earth-abundant and low-cost material [7,8]. Copper selenide can exist in many phases and crystal structures (hexagonal, cubic, tetragonal, orthorhombic, etc.) having different bandgaps, which are stoichiometric (CuSe , Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe_2) and non-stoichiometric (Cu_{2-x}Se) phases. Among them, non-stoichiometric Cu_{2-x}Se having a face-centered cubic (FCC) structure (space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) is often achieved during the synthesizing process[9,10]. Cu_{2-x}Se thin films have a high potential to use in Schottky diodes and absorber layers for solar cells. Besides, it is used as a precursor for copper gallium indium diselenide (CIGS) thin film solar cells and it is frequently encountered as a secondary phase in CZTSe thin film solar cells. Therefore, it is necessary to investigate the physical properties of Cu_{2-x}Se thin films [10–12].

There are many techniques for the growth of copper selenide films which are chemical bath deposition [1], the hydrothermal method [13], electrodeposition [14], atomic layer deposition [3], thermal evaporation [15,16], magnetron sputtering [7], and pulsed laser deposition method [17]. Among these methods, thermal evaporation has some advantages in terms of controllability and suitability for large-scale production.

The present study aims to elucidate the effect of the post-annealing process on the physical properties of the Cu_{2-x}Se thin films. Cu_{2-x}Se thin films were thermally evaporated on glass substrates at room temperature as single-step deposition. The post-annealing process was applied to samples at different temperatures. The structural, morphological, and optical parameters of as-deposited and annealed Cu_{2-x}Se thin films were investigated utilizing several characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), and transmission/reflection measurements.

II. MATERIAL AND METHODS

To deposit the copper selenide thin films on soda-lime glass substrates (SLG), a thermal evaporation technique was applied. Copper (I) selenide powder having 99.95% purity was used as a deposition source. Before the deposition process, glass substrates were cleaned chemically in the ultrasonic bath. Subsequently, all samples were dried in an N_2 atmosphere at room temperature. Then, samples were mounted on a substrate holder and loaded into the evaporation system. During the deposition, substrates temperature was kept at room temperature and the chamber pressure was kept at 1×10^{-6} Torr nearly. The deposition rate was controlled by Inficon XTM/2 thickness monitor and it was in the range of $2\text{--}5 \text{ \AA s}^{-1}$. The total thickness of films was adjusted to be 700 nm nearly. After the deposition, samples were exposed to post-annealing under a nitrogen atmosphere to determine the effect of heat treatment on the physical properties of deposited thin films. The annealing temperatures were adjusted to be 200°C and 300°C for half an hour as a result of the optimization process since it was observed that annealing temperatures above 300°C were degrading the film adhesion to the glass substrate. The as-deposited sample was labeled as S1 while the annealed samples at 200°C and 300°C were labeled as S2 and S3, respectively.

A horizontal Lindberg furnace was utilized for the post-annealing process. After the fabrication of thin-film, the total thickness of as-deposited and annealed samples was measured by Dektak 6M profile meter within the error limit of 5nm. The morphological investigations and elemental atomic compositions of as-deposited and annealed samples were carried out by using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM, Zeiss EVO16 SEM attached to the EDX detector). The phase compositions of the samples were determined by X-ray diffraction measurements (Rigaku Miniflex diffractometer having $\text{CuK}\alpha$ radiation source). The surface topography of all samples was further characterized by atomic force microscopy (AFM, Nanomagnetic Instruments) in tapping mode. The spectral transmission and reflection of samples were conducted with a UV-Vi-NIR spectrophotometer in the wavelength range of 300-1100 nm (Perkin-Elmer Lambda 45).

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns of all samples. All diffraction peaks of samples were well matched with the standard pattern of cubic Cu_{2-x}Se phase (JCPDS No. 06-0680). According to the standard card for Cu_{2-x}Se phase, diffraction peaks at $20^\circ\sim 27.1^\circ$, 44.8° , 53.1° were labeled as (111), (022) and (113) crystal planes in Figure 1, respectively [9,18].

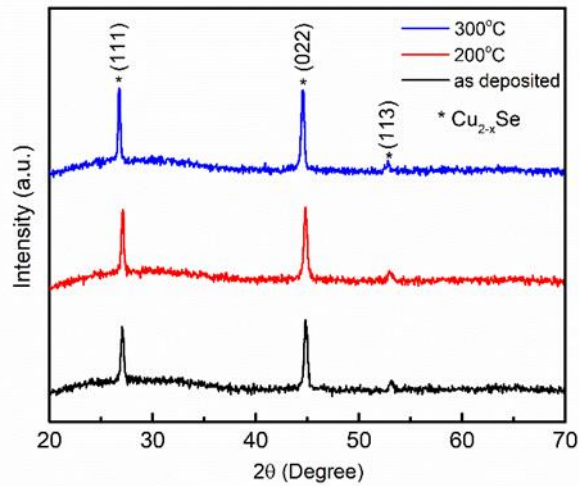


Figure 1. XRD patterns of the S1, S2 and S3 samples

It was observed that there are no characteristic peaks that belong to other phases of copper selenide in the patterns. Higher intensity of diffraction peaks was observed with increasing annealing temperatures, which indicates the improvement in crystallinity. The (022) plane is the most intense peak in the XRD pattern of all samples and this peak was utilized to the estimation of the average crystallite size (D) taking into consideration of Scherrer's relation [19,20]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength of X-ray, K is the shape factor, β is the full-width half maximum (FWHM) of diffraction peak in radian, θ is the half of the Bragg diffraction angle. The average crystallite sizes were estimated to be 24 nm, 25 nm, and 27 nm for the S1, S2 and S3 samples, respectively (as shown in Table 1). This indicates the formation of larger grains with increasing post-annealing temperature.

Table 1. Structural parameters of S1, S2, and S3 samples

| Samples | Peak | Diffraction | Crystallite | Dislocation | Lattice Strain |
|---------|------------|-------------|-------------|-----------------------------------|----------------|
| | Degree (°) | Plane | size (nm) | Density (δ) (m^{-2}) | (LS) |
| S1 | 44.8 | (022) | 24 | 1.7×10^{15} | 0.0037 |
| S2 | 44.8 | (022) | 25 | 1.6×10^{15} | 0.0036 |
| S3 | 44.5 | (022) | 27 | 1.3×10^{15} | 0.0034 |

dislocation density (δ) and lattice strain (LS) values were also found to compare the structural parameters of samples by using the following expressions [21],

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

$$LS = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (3)$$

A decreasing trend was observed in dislocation density and lattice strain with increasing annealing temperatures. It means that the annealing process improves the crystalline level of deposited films. All calculated structural parameters from the XRD measurement were given in Table 1. Table 2 demonstrates the atomic percentages of the S1, S2, and S3 samples obtained by EDS measurements. It is seen that the ratio of the atomic percentages (Cu/Se) of samples confirmed the presence of the $Cu_{2-x}Se$ phase. It was also observed that atomic percentages of Se in S3 decreased, which may be attributed to the re-evaporation of the selenium at high

temperatures. Thus, it can be deduced that post-annealing under argon atmosphere leads to a decrease in selenium content when compared to the atomic composition of as-deposited film.

The top-view SEM images of S1, S2, and S3 samples were presented in Figure 2. The surface of all samples has well-covered, uniform, and dense-packed morphology. It can be seen that annealing temperature affects the surface morphology of thin films directly. While the surface of sample S1 has relatively smooth, that of S2 has a columnar structure. On the other hand, the surface of S3 has some voids which may be due to the re-evaporation of selenium with the increasing annealing temperature. As seen in Table 2, EDX results justify this explanation.

Table 2. Atomic percentages of Cu and Se in the S1, S2 and S3 samples.

| Elements | S1 | S2 | S3 |
|----------|----|----|----|
| Cu(at%) | 63 | 65 | 66 |
| Se (at%) | 37 | 35 | 34 |

The morphological features of as-deposited and annealed samples were also studied by AFM measurements. Figure 3 shows the three-dimensional AFM images in the size of $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ of S1, S2, and S3 samples. It was seen that surface morphology changes with the annealing process. The grains on the surface increased with the annealing temperatures. The root mean square surface roughness (σ_{RMS}) for S1, S2, and S3 samples were determined as 11nm, 19nm, and 53 nm, respectively. It was obtained that the surface roughness increases as the annealing temperature increases. The increase in surface roughness can provide optical gain in some applications. For this reason, surface roughness is an important parameter for device applications. On the other hand, the optical properties of samples were determined by transmission and reflection measurements in the range of 300-1100 nm. Transmittance (T) and reflectance (R) plots as a function of wavelength of S1, S2, and S3 samples were given in Figure4a. It was observed that there is a sharp increase in transmittance in the vicinity of 550 nm, corresponding to the bandgap of Cu_{2-x}Se phase. The transmittance and reflectance of S2 in the visible region were less than the other samples. This is consistent with the SEM and AFM results since S2 has a columnar structure on the film surface which causes the decrease in reflectance. Using the transmittance and reflectance spectra, the absorption coefficient of samples was calculated employing the following equation [22],

$$T = (1 - R^2)e^{-\alpha t} \quad (4)$$

where α is the absorption coefficient, t is the total thickness of the thin film. The most common method to estimate the optical bandgap (E_g) of a material is the Tauc relation and the expression for direct transition is as follows [19,23],

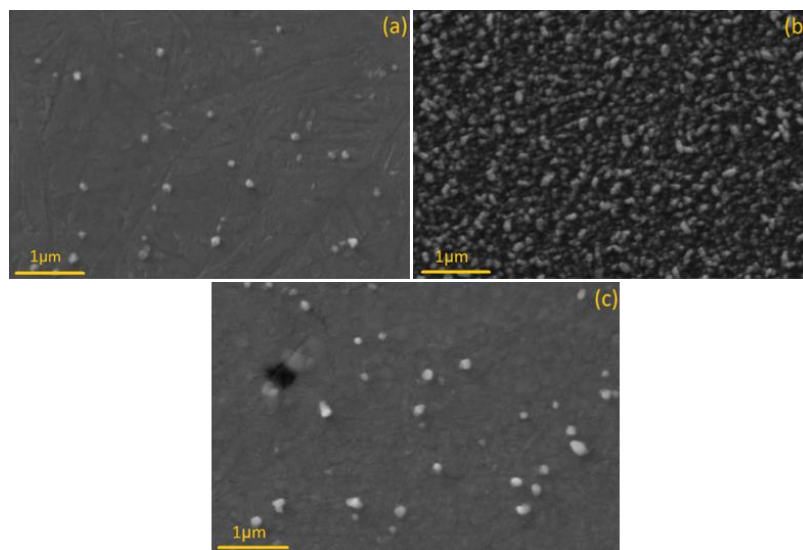


Figure 2. SEM micrographs of (a) S1, (b) S2 and (c) S3 samples

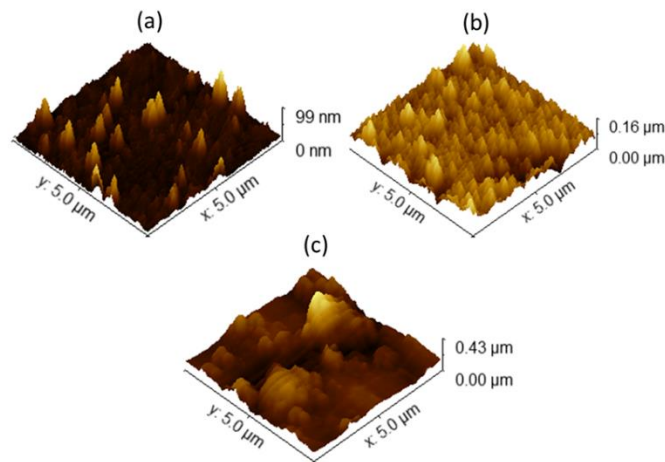


Figure 3. 3D AFM images of S1, S2 and S3 sample from 5μm x 5μm scan area

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

In strong absorption region, the plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ gives the linear region. The intercept point to the energy axis of the linear part is the bandgap energy. According to Figure 4(b), using the linearity of the strong absorption region, the bandgap energy of S1, S2, and S3 samples were found to be 2.34, 2.31, and 2.29 eV, respectively. This is in good agreement with previously reported research [7]. In addition, the derivative spectroscopy technique was employed to expand this work on the estimation of the value of E_g . In this technique, the plot of the first-order derivative of the transmittance with respect to wavelength $\left(\frac{dT}{d\lambda}\right)$ gives a peak, corresponding to the optical bandgap energy [24]. The peak positions were illustrated in the inset of Figure 4 (b). The bandgap energy of S1, S2, and S3 samples were found around to be 2.28, 2.23, and 2.21 eV, respectively. There was observed a slight difference in the peak position as the annealing temperature increased, that is, there was a bandgap shift slightly. This can be attributed to several reasons such as improvement in crystallinity, variation in density of impurities, and the Burstein-Moss effect [25-26].

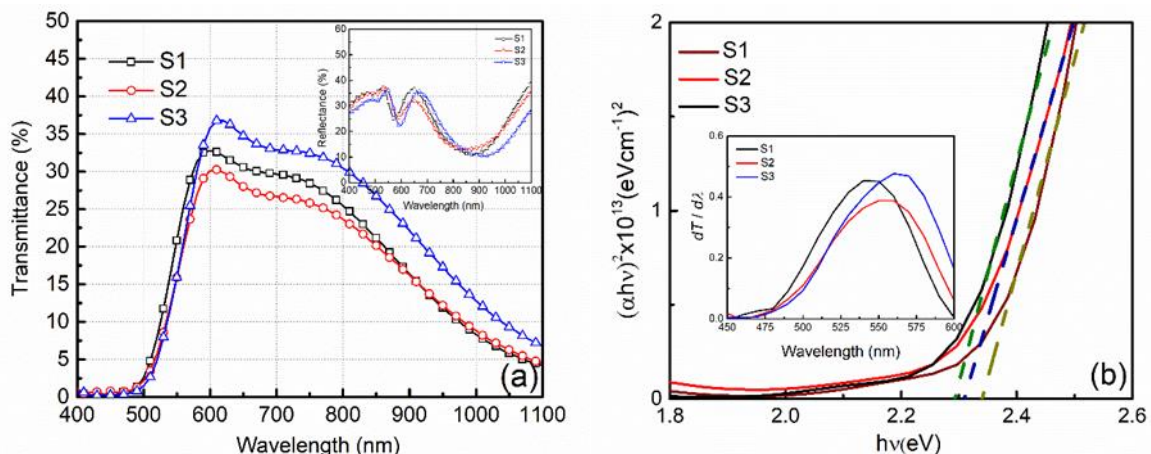


Figure 4. (a) Transmittance spectra (inset shows the reflectance spectra), (b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ plots (inset is the first-order derivative of transmittance spectra) of S1, S2, and S3 samples.

IV. CONCLUSION

In this study, the effect of the post-annealing process on the structural, morphological, and optical properties of Cu_{2-x}Se thin films on glass substrates that were deposited by thermal evaporation. The post-annealing processes were carried out at 200°C and 300°C for half an hour. The XRD patterns of samples demonstrated preferential orientation along the (022) plane and cubic phase of Cu_{2-x}Se . With increasing annealing temperature,

it was observed that the XRD peak related to preferential orientation becomes more intense. According to the results of SEM and AFM measurements, although grains on the surface increased with increasing annealing temperatures, deterioration was observed on the surface of the sample which was annealed at 300°C. Using the transmission and reflectance spectra of samples, the direct bandgap energies of samples were found to be 2.34, 2.31, and 2.29 eV, respectively. As a result of all measurements, it was observed that the annealing process at 200°C paves the way for enhancement in all physical properties of Cu_{2-x}Se films while higher annealing temperature leads to deterioration in the surface morphology and related physical features.

ACKNOWLEDGMENT

The author gratefully acknowledges Prof. Dr. Raşit Turan and Prof. Dr. Mehmet Parlak for using their facilities to carry out the measurements in the Centre for Solar Energy Research and Applications (GÜNAM) in Middle East Technical University.

REFERENCES

- [1] Pathan, H., Desai, J., & Lokhande, C. (2002). Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu_2S) thin films. *Applied Surface Science*, 202(1), 47–56.
- [2] Zhang, Y., Zhou, Q., Zhu, J., Yan, Q., Dou, S. X., & Sun, W. (2017). Nanostructured Metal Chalcogenides for Energy Storage and Electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 27(35), 1702317.
- [3] Lee, K., & Lee, S. (2021). A nanoscale Cu_{2-x}Se ultrathin film deposited via atomic layer deposition and its memristive effects. *Nanotechnology*, 32(24), 245202.
- [4] Ambade, S. B., Mane, R. S., Kale, S. S., Sonawane, S. H., Shaikh, A. V., & Han, S. H. (2006). Chemical synthesis of p-type nanocrystalline copper selenide thin films for heterojunction solar cells. *Applied Surface Science*, 253(4), 2123–2126.
- [5] Ni, S., Su, Y., Ai, Z., Hu, J., Yang, Z., Kong, E. S. W., & Zhang, Y. (2016). Bandgap tuning and photocatalytic activities of $\text{CuSe}_{1-x}\text{S}_x$ nanoflakes. *Ceramics International*, 42(1), 211–219.
- [6] Vinod, T. P., Jin, X., & Kim, J. (2011). Hexagonal nanoplatelets of CuSe synthesized through facile solution phase reaction. *Materials Research Bulletin*, 46(3), 340–344.
- [7] Li, Y. Z., Gao, X. D., Yang, C., & Huang, F. Q. (2010). The effects of sputtering power on optical and electrical properties of copper selenide thin films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), 623–627.
- [8] Li, Y. D., Fan, P., Zheng, Z. H., Luo, J. T., Liang, G. X., & Guo, S. Z. (2016). The influence of heat treatments on the thermoelectric properties of copper selenide thin films prepared by ion beam sputtering deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 880–884.
- [9] Quiao, L. N., Wang, H. C., Shen, Y., Lin, Y. H., & Nan, C. W. (2017). Enhanced Photocatalytic Performance under Visible and Near-Infrared Irradiation of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ Composite via a Phase Junction. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 7(1).
- [10] Gu, Y., Su, Y., Chen, D., Geng, H., Li, Z., Zhang, L., & Zhang, Y. (2014). Hydrothermal synthesis of hexagonal CuSe nanoflakes with excellent sunlight-driven photocatalytic activity. *Cryst Eng Comm*, 16(39), 9185–9190.
- [11] Bayraklı, Ö., Terlemezoglu, M., Güllü, H. H., & Parlak, M. (2017). Investigation of precursor sequence and post-annealing effects on the properties of $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$ thin films deposited by the elemental thermal evaporation. *Materials Research Express*, 4(8), 086411.
- [12] Tanaka, T., Sueishi, T., Saito, K., Guo, Q., Nishio, M., Yu, K. M., & Walukiewicz, W. (2012). Existence and removal of Cu_2Se second phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 111(5), 053522.
- [13] Zhang, G., Zhu, L., & Ba, N. (2016). Hydrothermal synthesis of hexagonal Cu_{2-x}Se microplates and optical properties. *Materials Engineering and Environmental Science*, 158–164.
- [14] Lippkow, D., & Strehblow, H. H. (1998). Structural investigations of thin films of copper–selenide electrodeposited at elevated temperatures. *Electrochimica Acta*, 43(14–15), 2131–2140.
- [15] Okimura, H., Matsumae, T., & Makabe, R. (1980). Electrical properties of Cu_{2-x}Se thin films and their application for solar cells. *Thin Solid Films*, 71(1), 53–59.
- [16] Peranatham, P., Jeyachandran, Y. L., Viswanathan, C., Praveena, N. N., Chitra, P. C., Mangalaraj, D., & Narayandass, S. K. (2007). The effect of annealing on vacuum-evaporated copper selenide and indium telluride thin films. *Materials Characterization*, 58(8–9), 756–764.
- [17] Xue, M. Z., Zhou, Y. N., Zhang, B., Yu, L., Zhang, H., & Fu, Z.-W. (2006). Fabrication and Electrochemical Characterization of Copper Selenide Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical*

- Society*, 153(12), A2262.
- [18] Astam, A., Akaltun, Y., & Yildirim, M. (2016). Conversion of SILAR deposited Cu_3Se_2 thin films to Cu_{2-x}Se by annealing. *Materials Letters*, 166, 9–11.
- [19] Surucu, O., Isik, M., Terlemozoglu, M., Gasanly, N. M., & Parlak, M. (2021). Structural and temperature-tuned bandgap characteristics of thermally evaporated $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2021 32:12, 32(12), 15851–15856.
- [20] Terlemozoglu, M., Bayraklı Sürücü, O., Colakoğlu, T., Abak, M. K., Güllü, H. H., Ercelebi, C., & Parlak, M. (2019). Construction of self-assembled vertical nanoflakes on CZTSSe thin films. *Materials Research Express*. 6(2),026421.
- [21] Erturk, K., Isik, M., Terlemozoglu, M., & Gasanly, N. M. (2021). Optical and structural characteristics of electrodeposited $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanostructured thin films. *Optical Materials*, 114, 110966.
- [22] Terlemozoglu, M., Bayraklı Sürücü, Ö., Dogru, C., Güllü, H. H., Ciftpinar, E. H., Ercelebi, Ç., & Parlak, M. (2019). CZTSSe thin films fabricated by single step deposition for superstrate solar cell applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 11301–11306.
- [23] Surucu, O., Isik, M., Gasanly, N. M., Terlemozoglu, M., & Parlak, M. (2020). Temperature-tuned band gap properties of MoS_2 thin films. *Materials Letters*, 275, 128080.
- [24] Caglar, Y., Caglar, M., Ilican, S., & Ates, A. (2009). Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6), 065421.
- [25] Akin, N., Kinaci, B., Ozen, Y., & Ozcelik, S. (2017). Influence of RF power on the opto-electrical and structural properties of gallium-doped zinc oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7376–7384.
- [26] López-Suárez, A., Acosta, D., Magaña, C., & Hernández, F. (2020). Optical, structural and electrical properties of ZnO thin films doped with Mn. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(10), 7389–7397.

Araştırma Makalesi - Research Article

Bor Katkılı ZnO Nanopartiküllerin Sentezi ve Yapısal, Morfolojik, Optik Özelliklerinin Deneysel/Kuramsal İncelenmesi

Synthesis of Boron Doped ZnO Nanoparticles and Experimental/Theoretical Investigation of Structural, Morphological, Optical Properties

Yunus Kaya^{1*}, Enver Baydır², Ömür Aras³

Geliş / Received: 23/10/2021

Revize / Revised: 08/12/2021

Kabul / Accepted: 13/12/2021

ÖZ

Bu çalışmada, sprej piroliz yöntemi ile farklı molar oranlarda (%0, 0.2, 0.5, 1, ve 2) bor katkılı ZnO nanoparçacıkları elde edilmiştir. Katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıklarının karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD) tekniği, yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve optik özellikler ultraviyole-görünür bölge spektrumu ölçülerek yapılmıştır. XRD analiz sonuçları, wurtzite kristal yapıda ZnO nanoparçacıklarının elde edildiğini göstermektedir. Bant aralığı enerjisi (E_g) her bir numune için 2.98 –3.15 eV aralığında bulunmuş ve katkı maddelerinin bant enerjisini artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 10 metal ve oksijen atomundan oluşan küme yapıları yarı deneysel/pm6 yöntemi ile optimize edilmiş, kuramsal band boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Bor Doplu ZnO Nanoparçacık, XRD, Bant Aralığı, DFT*

ABSTRACT

In this study, boron doped ZnO nanoparticles in different molar ratios (% 0, 0.2, 0.5, 1, and 2) were obtained by spray pyrolysis method. Characterization of pure and doped ZnO nanoparticles was performed by X-ray diffraction (XRD) technique, Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-vis region spectrum. XRD analysis results show that ZnO nanoparticles in wurtzite crystal structure were obtained. The band gap energy (E_g) was found in the range of 2.98 - 3.14 eV for each sample, and it was observed that the additives increased the band energy. In addition, cluster structures consisting of 10 metal and oxygen atoms were optimized by the quasi-experimental/pm6 method, and the theoretical band gap energy was calculated.

Keywords- *Boron Doped ZnO Nanoparticle, XRD, Band Gap, DFT*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: yunus.kaya@btu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7228-2340>)

Kimya Bölümü, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, 16310, Türkiye

²İletişim: enver.baydir@btu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-1840-5797>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, 16310, Türkiye

³İletişim: omur.aras@btu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4577-028X>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, 16310, Türkiye

I. GİRİŞ

İndiyum kalay oksit (ITO) ve flor kalay oksit (FTO), şeffaf ve iletken elektrot malzemeleri olarak güneş pillerinde, düz panel ekranlarda ve enerji tasarruflu pencerelerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4]. Bununla birlikte, indiyum metalinin maliyeti ve flor metalinin az bulunması son zamanlarda genişleyen optoelektronik cihaz pazarı için sorun yaratmaktadır. Bu nedenle, yeni ve uygun maliyetli alternatif şeffaf iletken oksitlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır [4,5]. Bu ihtiyacı karşılama potansiyeline sahip olan ZnO, şeffaf iletken oksit olarak kullanılabilir birkaç metal oksitten birisidir [6]. ZnO, UV bölgesinde yeni nesil optoelektronik cihazların, optik veya görüntüleme cihazlarının üretimi için en umut verici malzemelerden birisidir [7]. Ayrıca yüksek optik geçirgenlik, yüksek kırılma indeksi ($n \approx 2.0$) ve geniş bant aralığı (3.37 eV) gibi yüksek optik özellikler sergilemektedir. Yüksek dielektrik sabitine sahip olması, çip kapasitörler veya karmaşık devrelerde kullanılan gecikme hatları için oldukça ilgi çekicidir. Bu nedenle, ZnO, yüksek termal, mekanik ve kimyasal kararlılığı nedeniyle optoelektronik ve mikroelektronik cihazlar için giderek daha önemli hale gelmektedir [8-11].

Yarı iletken malzeme yüzeylerin farklı elementler ile katkılanması sonucunda meydana gelen etkileşim ile yüzeyler oldukça değişmektedir. Bu değişim farklı elektronik özellikler kazandırabilmektedir. ZnO iletken filmler üretmek için kullanılan tipik katkı maddeleri, periyodik tablonun grup III (B, Al, In, Ga) ve grup IV (Pb, Sn) elementleridir [12]. Ayrıca, ZnO'e indiyum [13], alüminyum [14], bor [4,5,15] gibi grup III iyonların katkılanması, malzemenin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir.

ZnO ince filmleri elde etmek için, kimyasal buhar biriktirme [16,17], magnetron püskürtme [18], darbeli lazer biriktirme [19-20], elektrokimyasal biriktirme [21,22], sol-jel tekniği [23-25] ve sprej piroliz yöntemi [7, 26-28] gibi teknikler vardır. Sprej piroliz (SP) tekniğinin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bu yöntem basit, ucuz bir tekniktir. Ayrıca bu teknik kullanılarak yüksek vakuma ihtiyaç duyulmadan geniş alanlı filmler üretilebilmekte ve üretilen filmler adım adım kontrol edilebilmektedir. SP kullanılarak üretilen ZnO ince filmler, çeşitli uygulamaların taleplerini karşılamak için çok çeşitli iyonlarla katkılanabilir [6].

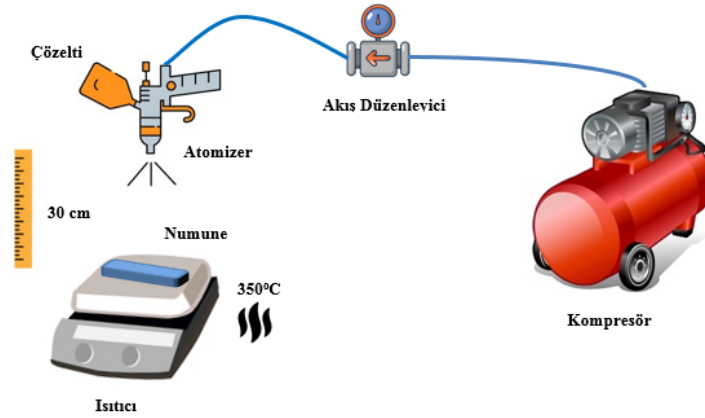
Bu çalışmada, taşıyıcı gaz atomizer kullanarak farklı molar oranlarda bor katkılı ZnO ince filmler elde edilmiştir. Sprej piroliz tekniği ile hazırlanan Bor katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen hegzagonal yapılı ZnO molekülleri yarı deneysel yöntem ve pm6 taban kümesi kullanılarak modellenmiş, optik özellikleri kuramsal olarak da ortaya konulmuştur.

II. MATERYAL VE METOT

A. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, alüminyum altlık üzerine bor katkılı ZnO ince filmler sprej piroliz yöntemi ile hazırlanmıştır. Bor ve çinko kaynağı olarak sırasıyla borik asit (H_3BO_3) ve çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) kullanılmıştır. Sprej piroliz uygulamasından önce alüminyum yüzeyindeki safsızlıklar aseton, etanol ve deiyonize su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Sprej solüsyonlarının bileşimlerinin molaritesi %0, 0.2, 0.5, 1, ve 2 bor içerecek şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan solüsyonlar sırasıyla ZB0, ZB1, ZB2, ZB3, ZB4 olarak adlandırılmıştır. ZB0 olarak atfedilen ZnO ince film 0.2 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinden sprej piroliz ile elde edilirken, aynı molaritedeki borik asit çözeltisinden farklı oranlarda bor katkılanması ile diğer ince filmler elde edilmiştir (ZB1-ZB4). Toplam hacmi 50 mL olarak hazırlanan çözeltilerin homojenliğinin sağlanması için 1000 rpm'de 20 dakika karıştırılmıştır. Tamamen homojen hale gelen çözeltiler Şekil 1'de gösterilen çözelti tankına alınmıştır.

Püskürtme, yaklaşık 0.3 mm çapa sahip bir püskürtme memesi ile gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 2.5 mL/dk akış hızında ve 3 bar basınçta hava kullanılmıştır. Meme ile alt tabaka arasındaki mesafe yaklaşık 30 cm olarak ayarlanmıştır. Sistemdeki sıcaklığı kontrol etmek için bir sıcaklık kontrolörü kullanılmış ve sıcaklık 350°C'de sabitlenmiştir [29]. Alt tabakanın çok hızlı soğumasını önlemek için 10-15 saniyelik püskürtmeden sonra 10-15 saniye püskürtme durdurulmuştur. Böylece kaplamanın çatlamasına neden olan ani termal şokların önüne geçilmeye çalışılmıştır.



Şekil 1. Sprey piroliz kaplama sisteminin şeması

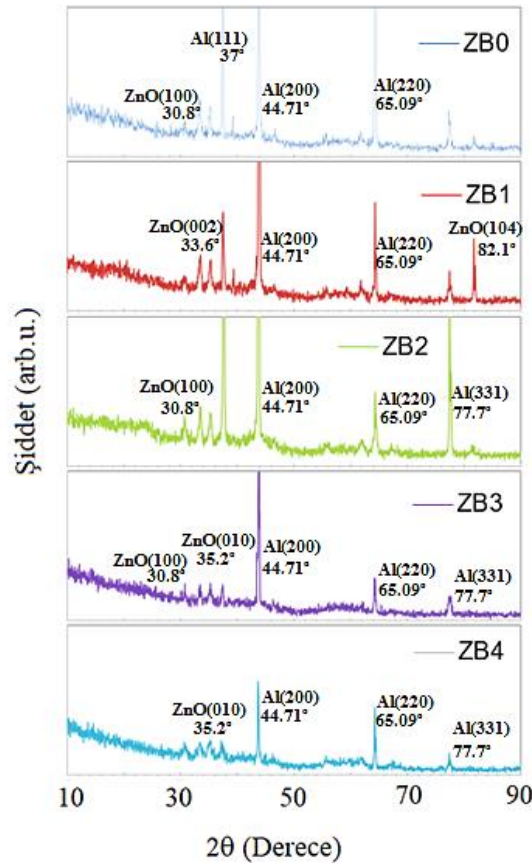
Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile yapılmıştır. Yüzey morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile elde edilmiştir. Filmlerin optik geçirgenliği ise ultraviyole görünür bölge spektroskopisi kullanılarak ölçülmüştür.

B. Kuramsal Çalışmalar

Bu çalışmada, yapısal, optik ve HOMO-LUMO analizi için yarı deneysel yöntem ve pm6 temel seti [30] kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar Gaussian 09 programı kullanılarak yapılmıştır [31]. Kümeler Zn₁₀O₁₀ ve Bor katkılı ZnO olarak modellenmiştir. Bor katkılı ZnO kümeleri, iki bor atomunun çinko yerine, oksijen yerine ve oktahedral boşluklara yerleştirilmesi ile 3 farklı model olarak oluşturulmuştur (Zn₈B₂O₁₀, Zn₁₀O₈B₂ ve Zn₁₀O₁₀B₂). Kümelerin yükünü etkisizleştirmek için moleküllerdeki tüm Zn ve O atomlarının serbest bağlarına hidrojen atomu eklenmiştir. Literatürde yapılan küçük ZnO kümeleri gibi çeşitli metal oksitlerin teorik yapısal ve optik özellikleri olumlu sonuçlar vermiştir. Bu nedenle teorik hesaplamalarda bant aralığı değerlerinin hesaplanmasında güvenilir olduğu düşünülmektedir [32,33]. Moleküllerin geometri optimizasyonu, frekans ve moleküler orbital hesaplamaları aynı yöntem ve taban kümesi ile yapılmıştır. Ayrıca bant aralığı arasındaki farkın belirlenmesinde kullanılan sınır molekül orbitalleri, HOMO ve LUMO, Gauss view yazılımı kullanılarak görselleştirilmiştir [34].

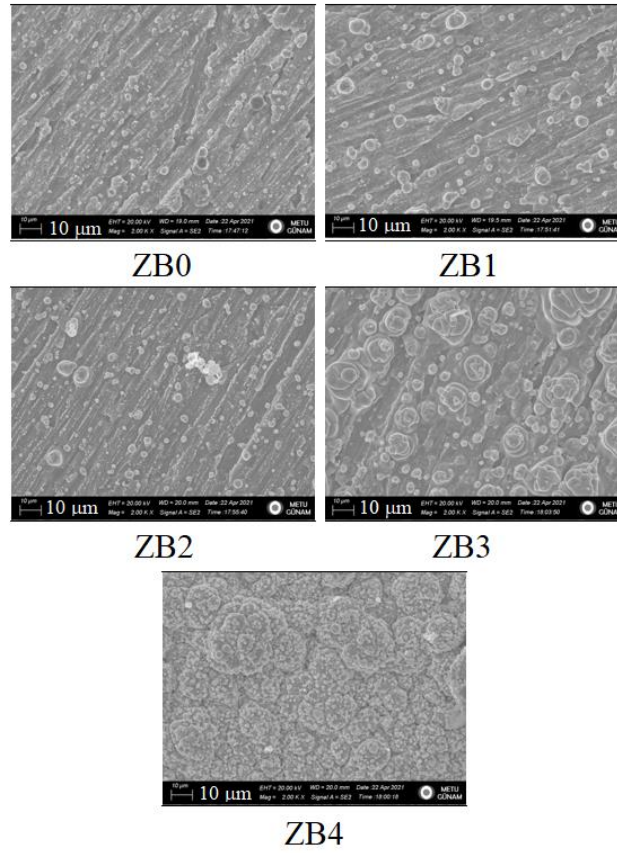
III. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Alüminyum metal yüzey üzerine sprej piroliz yöntemi ile kaplanmış farklı derişimlerde bor katkılı ve katkısız ZnO nanoparçacıklarının XRD desenleri Şekil 2'de sunulmuştur. Alüminyum metalin XRD pikleri 37, 44, 65.1 ve 77.7 derecelerde gözlenmiştir. Bu çok şiddetli piklerin dışındaki pikler katkılı ve katkısız ZnO nanoparçacıklarına aittir. Tüm nanoparçacıkların XRD spektrumlarında 30.8, 33.6, 35.2 ve 82.1 derecede gözlenen pikler ZnO wurtzite yapısına bağlanabilir (Ref. Kodu: 00-036-1451). d değerleri ve bitişik kristal düzlemler arasındaki mesafeler (hkl) gibi wurtzite kafes parametreleri Bragg denkleminde $\lambda = 2d\sin\theta$ hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ZnO nano parçacıklarının oluştuğunu göstermektedir. ZnO nanoparçacıklarının bor ile katkılanmasında derişimin artması, özellikle Z3 ve Z4 numunelerinde gözlemlendiği gibi XRD piklerinin yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur.



Şekil 2. ZB0, ZB1, ZB2, ZB3 ve ZB4 nanopatiküllerin XRD spektrumları

Katkısız ve bor katkılı ZnO nanoparçacıklarının yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3). SEM görüntüleri, alüminyum plakaların yüzeyinin nano yapı ile iyi bir şekilde kaplandığını göstermektedir. ZB0 nanopartikülün SEM görüntüleri ZnO partiküllerinin küreler halinde tabaka üzerine kaplandığını ve homojen dağıldığını göstermektedir. Bor katkılarının miktarı arttıkça ZnO kümelerin morfolojisindeki değişim açıkça görünmektedir. Genel olarak, kendiliğinden gelişen nano yapının oluşumu, termodinamik ortam ve kristal büyümesi gibi parametrelere bağlıdır. Bu çalışmadaki tüm numuneler, sabit sıcaklıkta aynı büyüme parametreleri kullanılarak elde edilmiştir. Borun yarıçapı çinko iyonununkinden farklı olması nedeniyle ZnO'nun kristalleşme özellikleri bor katkı miktarına bağlı olarak değişmiştir. Artan bor katkısı ile taneciklerin boyutları küçülmüş ve yüzeyde bir miktar gözenekler gözlenmiştir. Özellikle %2 bor katkısının kullanıldığı ZB4 numunesinde ortalama tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiş ve daha düşük ışık saçılım özelliklerine sahip daha az dokulu filmler elde edilmiştir.

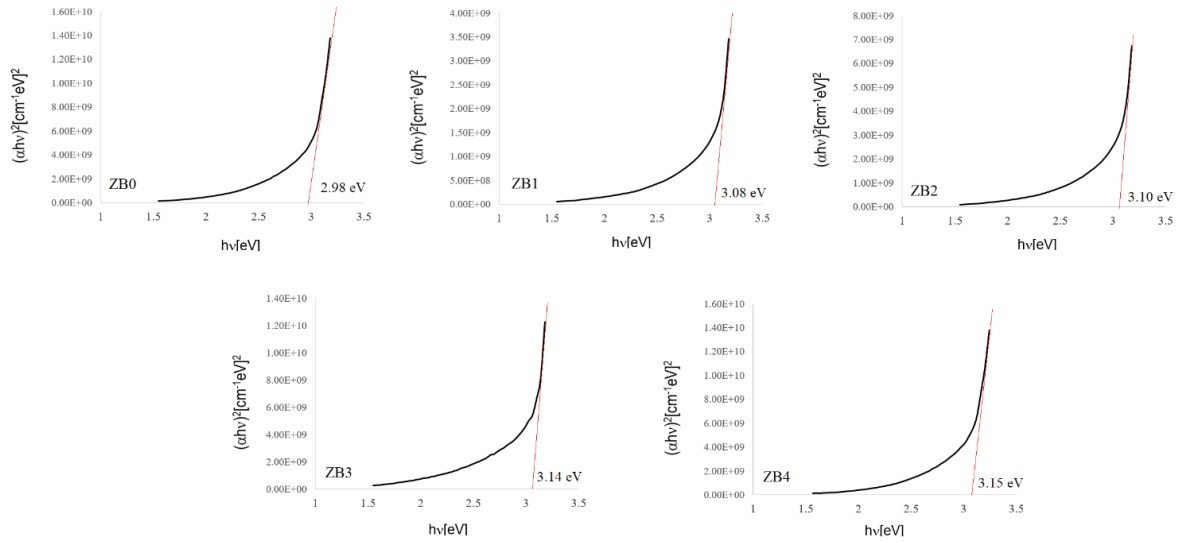


Şekil 3. ZB0, ZB1, ZB2, ZB3 ve ZB4 nanopatiküllerin SEM görüntüleri

Ultraviyole-görünür bölge spektrumları, alüminyum tabakadan her numune kazınarak toz üzerinden 200-800 nm aralığında ölçülmüştür. Ultraviyole-görünür bölge spektrum ölçümlerinden elde edilen veriler Denklem (1)'de yerine konarak ZnO nanokristalin optik aralığının analizi elde edilmiştir.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta(h\nu - E_g) \quad (1)$$

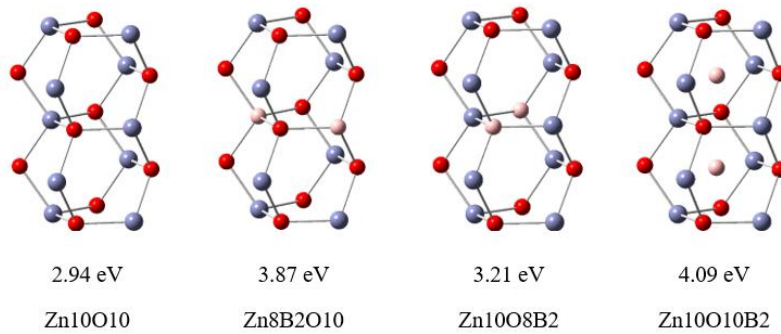
α ve β sırasıyla absorpsiyon sabiti ve bant kuyruk parametresidir, E_g optik bant aralığı enerjisidir ve $n = 1$ 'dir (doğrudan bant aralığı) [35]. Bant aralığı değerleri, $(\alpha h\nu)^2$ ve $h\nu$ arasında elde edilen eğrinin lineer kısmının ekstrapolasyonu ile hesaplanır. ZB0, ZB1 ve ZB3 numuneleri için çizilen grafiklerden her bir numune için bant boşluğu değerleri belirlenmiştir ve ilgili spektrumlar Şekil 4'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katkısız ZnO numunesinde (ZB0) gözlenen bant aralığı 2.98 eV olarak ölçülmüştür. Katkılı numunelerde (ZB1, ZB2, ZB3 ve ZB4) bant boşluğu değerleri sırasıyla 3.08, 3.10, 3.14 ve 3.15 eV olarak gözlenmiştir.



Şekil 4. ZB0, ZB1, ZB2, ZB3 ve ZB4 nanopatiküllerin optik band boşluğu

Elde edilen deneysel XRD sonuçlarından ZnO nanoparçacıklarının wurtzite kristal yapısında kristalleştiğini göstermiştir. Bu nedenle kuramsal hesaplamalarda wurtzite kristal yapısı kullanılmıştır. Katkısız, Zn10010 kümesi ile çinko ve oksijen yerine bor atomunun yerleştirildiği Zn8B2O10 ve Zn1008B2 kümeleri ile oktahedral boşluklara yerleştirilmiş Zn10010B2 kümesi yarı deneysel/pm6 seviyesinde optimize edilmiştir [37]. Moleküllerin çıkış geometrisi olarak atomların X-ışını deneysel x, y, z koordinatlarından elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Katkılı ve katkısız ZnO moleküllerinin optimize edilmiş yapıları Şekil 5'te verilmiştir.

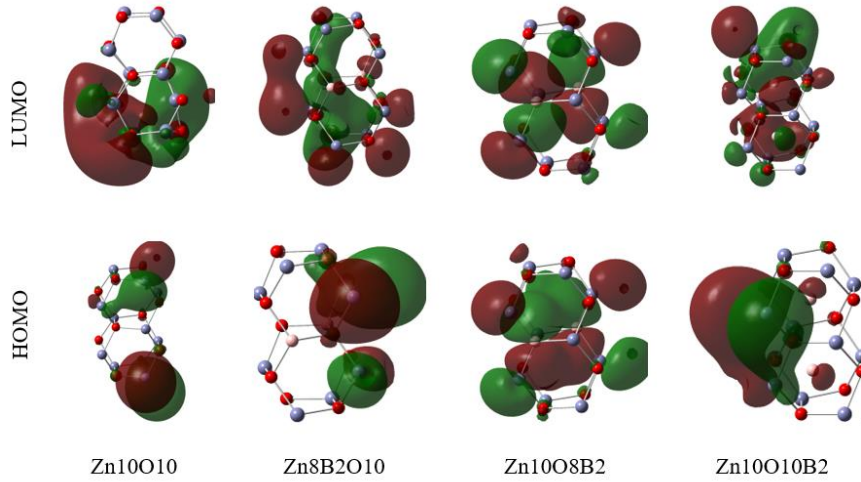
Tüm optimize edilmiş hesaplamalarda, tüm kümelerdeki Zn ve O atomlarının serbest bağları hidrojen (H) atomları ile tamamlanmıştır. Hidrojen atomları dışındaki diğer atomlar serbest bırakılarak hesaplamalar yapılmıştır. Sınır moleküler orbitalleri, HOMO ve LUMO, moleküllerin reaktivitesini belirlemek için çok önemli parametrelerdir. HOMO'lar bir elektron sunabilen ve bu yeteneği gösterebilen parametre iken, LUMO'lar bir elektron elde etme yeteneğini temsil eden elektron alıcılarıdır [36]. Yarı deneysel / pm6 düzeyinde hesaplanan Zn10010, Zn8B2O10, Zn1008B2 ve Zn10010B2 kümelerinin HOMO ve LUMO orbital enerjileri arasındaki fark band boşluğunu vermektedir [38]. Katkısız ZnO için hesaplanan band boşluğu 2.98 eV tur. İki çinko atomu ile borun yer değiştirilerek hesaplanan molekülün band boşluğu 3.87 eV, iki oksijen atomu ile yer değiştirilerek hesaplanan molekülün band boşluğu 3.21 eV ve oktahedral boşluklara yerleştirilerek hesaplanan molekül kümesinin band boşluğu 4.09 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, ZnO nanoparçacıklarına bor atomu katkılanması ile elde edilen taneciklerin band boşluğunun arttığını desteklemektedir. Ayrıca, bor iyonları, wurtzite yapısında nanokristal yapıyı değiştirmeden oksijen atomlarının yerini aldıkları düşünülmektedir.



Şekil 5. ZnO ve bor katkılı ZnO kümelerinin optimize molekül yapıları

Zn10010, Zn8B2O10, Zn1008B2 ve Zn10010B2 kümelerinin aynı yöntem ve taban kümede yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 6'da resmedilmiştir. Elektron yoğunluğu

Zn10010 kümesinin HOMO orbitalleri Zn atomunda lokalize olurken, bu yoğunluk LUMO orbitalinde O atomlarında doymuştur. HOMO ve LUMO molekül orbitallerinde elektron yoğunluğu, deneysel band boşluğu değerine yakın hesaplanan Zn1008B2 kümesinde ise daha çok Zn ve B atomları üzerinde yer almaktadır.



Şekil 6. Zn10010, Zn8B2O10, Zn1008B2 ve Zn10010B2 kümelerinin HOMO ve LUMO şekilleri

IV. SONUÇLAR

Sprey piroliz yöntemi ile B katkı ZnO nanoparçacıkları alüminyum plakalar üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiş, bor ilavelerinin band boşluğu üzerine etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. XRD sonuçları tüm nanoparçacıkların wurtzite yapıda kristalize olduğunu göstermektedir. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi sonuçlarında elde edilen band boşluğu değerleri, deneysel olarak 2.98 – 3.15 eV aralığında bulunmuş ve katkı maddelerinin bant enerjisini artırdığı gözlemlenmiştir. Katkı ZnO için kuramsal band boşluğu 2.98 eV olarak hesaplanırken, iki oksijen atomu ile yer değiştirilerek hesaplanan molekülün band boşluğu 3.21 eV ve oktehdral boşluklara yerleştirilerek hesaplanan molekül kümesinin band boşluğu 4.09 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, ZnO nanoparçacıklarına bor atomu katılanması ile elde edilen taneciklerin band boşluğunun arttığını desteklemektedir. SEM görüntülerinden katkı maddelerinin homojen ve düzenli dağıldığı tespit edilmiştir. Kuramsal olarak bor katkısı için üç model önerilmiş ve hesaplanan band boşluğu değerlerinden iki oksijen atomu yerine geçen bor atomu modelinde deneysel değere en yakın sonuç elde edilmiştir. Bu deneysel ve teorik çalışma, metal oksit kümelerinin optik davranışını analiz etmek için faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Yakuphanoglu, F., Caglar, Y., Ilican, S., & Caglar, M. (2007). The effects of fluorine on the structural, surface morphology and optical properties of ZnO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 394(1), 86-92
- [2] Katusic, S., Albers, P., Kern, R., Petrat, F. M., Sastrawan, R., Hore, S., ... & Gutsch, A. (2006). Production and characterization of ITO-Pt semiconductor powder containing nanoscale noble metal particles catalytically active in dye-sensitized solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 90(13), 1983-1999.
- [3] Zaouk, D., Al Asmar, R., Podlecki, J., Zaatar, Y., Khoury, A., & Foucaran, A. (2007). X-ray diffraction studies of electrostatic sprayed SnO₂: F films. *Microelectronics journal*, 38(8-9), 884-887.
- [4] Gaikwad, R. S., Bhande, S. S., Mane, R. S., Pawar, B. N., Gaikwad, S. L., Han, S. H., & Joo, O. S. (2012). Roughness-based monitoring of transparency and conductivity in boron-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4257-4262.
- [5] Kim, G., Bang, J., Kim, Y., Rout, S. K., & Woo, S. I. (2009). Structural, electrical and optical properties of boron doped ZnO thin films using LSMCD method at room temperature. *Applied Physics A*, 97(4), 821-828.
- [6] Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A., & Troyon, M. (2003). Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 80(2), 438-445.
- [7] Caglar, Y., Aksoy, S., Ilican, S., & Caglar, M. (2009). Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films. *Superlattices and microstructures*, 46(3), 469-475.

- [8] Ahmad, A. A., Alsaad, A. M., Al-Bataineh, Q. M., & Al-Naafa, M. A. (2018). Optical and structural investigations of dip-synthesized boron-doped ZnO-seeded platforms for ZnO nanostructures. *Applied Physics A*, 124(6), 1-13.
- [9] Han, L. F., Fu, C. F., Liu, C., Liu, X. B., & Xie, R. H. (2019). Influence of working pressure on the structural, optical and electrical properties of Cr-doped ZnO thin films. *Journal of Electronic Materials*, 48(5), 3317-3323.
- [10] Goktas, A., Tumbul, A., Aba, Z., & Durgun, M. (2019). Mg doping levels and annealing temperature induced structural, optical and electrical properties of highly c-axis oriented ZnO: Mg thin films and Al/ZnO: Mg/p-Si/Al heterojunction diode. *Thin Solid Films*, 680, 20-30.
- [11] Alsaad, A. M., Al-Bataineh, Q. M., Ahmad, A. A., Al-Bataineh, Z., & Telfah, A. (2020). Optical band gap and refractive index dispersion parameters of boron-doped ZnO thin films: A novel derived mathematical model from the experimental transmission spectra. *Optik*, 211, 164641.
- [12] Chahmat, N., Souier, T., Mokri, A., Bououdina, M., Aida, M. S., & Ghers, M. (2014). Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films. *Journal of alloys and compounds*, 593, 148-153.
- [13] Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., & Demirci, B. (2008). Polycrystalline indium-doped ZnO thin films: preparation and characterization. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 10(10), 2592-2598.
- [14] Dghoughi, L., Ouachtari, F., Addou, M., Elidrissi, B., Erguig, H., Rmili, A., & Bouaoud, A. (2010). The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9), 2277-2282.
- [15] Dai, Z., Shi, F., Zhang, B., Li, M., & Zhang, Z. (2011). Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science*, 258(5), 1894-1894.
- [16] Liu, Y., Li, Y., & Zeng, H. (2013). ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing. *Journal of Nanomaterials*, 196521.
- [17] Fang, X. S., Ye, C. H., Zhang, L. D., Li, Y., & Xiao, Z. D. (2005). Formation and optical properties of thin and wide tin-doped ZnO nanobelts. *Chemistry Letters*, 34(3), 436-437.
- [18] Wen, B., Liu, C. Q., Wang, N., Wang, H. L., Liu, S. M., Jiang, W. W., & Chai, W. P. (2015). Properties of boron-doped ZnO thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering at different substrate temperatures. *Applied Physics A*, 121(3), 1147-1153.
- [19] Kaur, G., Mitra, A., & Yadav, K. L. (2015). Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(1), 12-21.
- [20] Holmelund, E., Schou, J., Tougaard, S., & Larsen, N. B. (2002). Pure and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition. *Applied surface science*, 197, 467-471.
- [21] Tsin, F., Venerosy, A., Vidal, J., Collin, S., Clatot, J., Lombez, L., & Rousset, J. (2015). Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell. *Scientific reports*, 5(1), 1-8.
- [22] Erturk, K., Isik, S., Aras, O., & Kaya, Y. (2021). Investigation of structural, spectral, optical and nonlinear optical properties of nanocrystal CdS: Electrodeposition and Quantum Mechanical Studies. *Optik*, 243, 167469.
- [23] Goktas, A. (2018). High-quality solution-based Co and Cu co-doped ZnO nanocrystalline thin films: Comparison of the effects of air and argon annealing environments. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2038-2045.
- [24] Tsay, C. Y., Cheng, H. C., Tung, Y. T., Tuan, W. H., & Lin, C. K. (2008). Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 517(3), 1032-1036.
- [25] Wen, B., Liu, C. Q., Wang, N., Wang, H. L., Liu, S. M., Jiang, W. W., ... & Chai, W. P. (2016). Crystallization behavior and properties of B-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method with different pyrolysis temperatures. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 29(2), 229-233.
- [26] Mhamdi, A., Ouni, B., Amlouk, A., Boubaker, K., & Amlouk, M. (2014). Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers. *Journal of alloys and compounds*, 582, 810-822.
- [27] Ajili, M., Castagné, M., & Turki, N. K. (2013). Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 53, 213-222.
- [28] Chahmat, N., Haddad, A., Ain-Souya, A., Ganfoudi, R., Attaf, N., & Ghers, M. (2012). Effect of Sn doping on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Modern Physics*, 3(11), 1781-1785.

- [29] Studenikin, S. A., Golego, N., & Cocivera, M. (1998). Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *Journal of Applied Physics*, 83(4), 2104-2111.
- [30] Stewart, J. J. P., (2007). Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *J. Mol. Model.* 13, 1173-1213.
- [31] Frisch, M.J. Trucks, G.W. Schlegel, H.B. Scuseria, G.E. Robb, M.A. Cheeseman, et al. (2009). Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [32] Matxain, J. M., Fowler, J. E., & Ugalde, J. M. (2000). Small clusters of II-VI materials: Zn_iSi_i, i= 1–9. *Physical Review A*, 61(5), 053201.
- [33] Muscat, J., Wander, A., & Harrison, N. M. (2001). On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chemical Physics Letters*, 342(3-4), 397-401.
- [34] Carbajo, J., Tolosana-Moranchel, A., Casas, J. A., Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2018). Analysis of photoefficiency in TiO₂ aqueous suspensions: effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 1-8.
- [35] Khatoon, S., & Ahmad, T. (2012). Synthesis, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2(6), 325-333.
- [36] Xiong, D. He, M. Zhang, W. Zhao, W. Wang, Q. & Feng, Z. (2019). Ab initio study on the electronic and optical properties of B-doped ZnO. *Journal of Optoelectronics Advance Materials*, 21, 129-135.
- [37] Zhao, Z. W., Tay, B. K., Chen, J. S., Hu, J. F., Sun, X. W., & Tan, S. T. (2005). Optical properties of nanocluster-assembled ZnO thin films by nanocluster-beam deposition. *Applied Physics Letters*, 87(25), 251912.

Derleme Makalesi -Review Article

A Review on Edible Film and Coating Applications for Fresh and Dried Fruits and Vegetables

Taze ve Kuru Meyve ve Sebzelerde Yenilebilir Film ve Kaplama Uygulamaları

Ece Giray Tufan^{1*}, Alev Akpınar Borazan², Ömer Mete Koçkar³

Geliş / Received: 20/09/2021

Reviz / Revised: 14/10/2021

Kabul / Accepted: 21/10/2021

ABSTRACT

Techniques in food packaging are varying depending on the global trends, changes in technology, sense of responsibility for nature, and consumer expectations. One of the new techniques using in the packaging industry in recent years is edible films and coatings. Edible films and coatings are biomaterials that are applied as a thin layer on food and can be consumed with food. Films and coatings obtained from different sources are applied to foods with different application techniques. Films and coatings can be applied to fresh fruits and vegetables, as well as dried foods. However, the investigation on the application operations of films and coating on food particularly fresh fruits and vegetables are taking a very important role. In this review, according to research in the last 20 years, not only the effects of the films and coatings on food (fresh and dried fruits and vegetables) properties but also applied procedures are summarized and discussed.

Keywords- *Edible Film, Edible Coating, Fruit, Vegetable*

ÖZ

Gıda paketlemede kullanılan teknikler küresel trendlere, teknolojideki değişimlere, doğaya karşı sorumluluk bilincine ve tüketici beklentilerine bağlı olarak değişmektedir. Ambalaj endüstrisinde son yıllarda kullanılan yeni tekniklerden biri de yenilebilir film ve kaplamalardır. Yenilebilir film ve kaplamalar, yiyeceklerin üzerine ince bir tabaka halinde uygulanan ve yiyeceklerle birlikte tüketilebilen biyomalzemelerdir. Farklı kaynaklardan elde edilen film ve kaplamalar farklı uygulama teknikleri ile gıdalara uygulanmaktadır. Filmler ve kaplamalar, taze meyve ve sebzelerin yanı sıra kuru gıdalara da uygulanabilir. Bununla birlikte, özellikle taze meyve ve sebzeler olmak üzere gıdaların üzerine film ve kaplama uygulama operasyonlarının araştırılması çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu derlemede, son 20 yılda yapılan araştırmalara göre film ve kaplamaların sadece gıda (taze ve kuru meyve ve sebzeler) özelliklerine etkileri değil, uygulanan prosedürler de özetlenmiş ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Yenilebilir Film, Yenilebilir Kaplama, Meyve, Sebze*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: egiray@istinye.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2885-4230>)

Gıda Teknolojisi Bölümü, İstinye Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, İstanbul, Türkiye

²İletişim: alev.akpinar@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3815-2101>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

³İletişim: mkoçkar@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8860-9309>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir, Türkiye

I. INTRODUCTION

The fact that foods are made up of living tissues affects their ability to maintain their quality against time, temperature, and physical effects. Food spoilage occurs due to physical, chemical, and biological reasons. The purpose of food packaging is to protect the food from mechanical, chemical, and microbiological effects. Foods are packaged and a separate environment is created around them in order to minimize the spoilage of foods and extend their shelf life. The purpose of edible film and coating application is to separate the food from its surrounding environment, prevent food spoilage and losses, and extend the shelf life of the food [1]. The transfer and storage process of perishable fruits and vegetables is important. In these processes, it is necessary to deliver the food to the consumer with a minimum loss of quality. Edible films and coatings are beneficial during transfer and storage as they can reduce respiration rate, enzymatic browning, and water loss [2].

Edible films and coatings are layers of material applied to the product as a thin film which can be consumed with the product. Edible film technology is one of the latest techniques used in food safety, developed as an alternative for commercial packaging materials, such as glass, tin and polymers used in active packaging. Edible films and coatings have been accepted as GRAS (Generally Recommended as Safe) with the approval of the U.S. Food and Drug Administration [3].

Edible films and coatings can be produced from various products. Basically, a film-forming material such as carbohydrate, protein or lipid can be used, and water, ethanol and acetone can be used as solvents. Plasticizers, surfactants and additives (essential oils, antioxidants, antimicrobial agents, flavoring agents, colorants, vitamins and chemical preservatives) can be added to film or coating solution [4-6].

The feature that distinguishes between films and coatings is that the edible coating (EC) is a coating applied directly on the food, whilst, edible film (EF) is the material that is formed as a thin film layer and put on the food. The difference between EC and EF is that EC is prepared as a solution and applied on food in liquid form by various methods, while EC is applied by wrapping on food after casting or extrusion and forming a solid layer [7]. Due to the simple production technology of edible films and coatings, also being cheap, biodegradable and obtaining from natural compounds, a lot of studies have been performed on the packaging, in the recent years.

The function of edible film and coatings is to protect the product from mechanical damages, physical, chemical and microbiological negative activities [8]. In other words, they make foods more durable. Edible films or coatings cover the food surface and act as a barrier against moisture, oxygen, carbon dioxide, flavor and lipid transfer [9]. Edible film coatings prevent mechanical damage and enzymatic browning reactions on food [10,11] and protect their phenolic content and antioxidant activities [12]. Song et al. [13] reported that the edible coating slowed the respiration rate and microbial growth. Some researchers observed that the edible films and coatings improve the color in foods [14]. Edible films and coatings preserve the textural, sensory and mechanical properties of the food, as well as improving food quality and shelf life [15].

In recent years, edible coating and films have been used with modified atmosphere packaging technique (MAP). The successful applications of combinations of MAP technique and edible coating have been reported in the literature [16-18]. With the application of edible film, the modified atmosphere is formed inside the fruit and vegetable. Thus, maturation and browning of the coated fruit and vegetable is prevented and the permeability of the packaging material is also lessened [19].

Since fresh fruits and vegetables are sensitive, perishable food products, spoilage due to many mechanical, microbial and chemical effects occur from their harvesting process until coming to consumer's table. This spoilage not only harm the quality of the food, but also cause food losses to a large extent. Approximately one third (1.3 billion tons) of food produced in the world each year is being lost or wasted [20]. It is remarkable that %21.6 percentage of fruit and vegetable is being lost from post-harvest up to the retail level in 2019 [21]. In order to prevent food losses, it is necessary to take precautions to protect food in ensuring food safety.

In this review study, edible films and coating types formed with various natural sources on fresh and dried fruits and vegetables in literature, application techniques and effects of these applications on the final product have been analyzed and compared with each other.

II. COATING MATERIALS

Most polysaccharides, proteins and lipids can be classified as matrix surface portion for edible films and coatings.

A. Polysaccharide

Polysaccharides used for edible films or coatings include cellulose and derivatives, starch and derivatives, pectin derivatives, seaweed extracts (alginates, carrageenan and agar), dextrin, exudate gums (acacia gum, gum tragacanth, gum ghatti, gum karaya), seed gums, microbial fermentation gums (Xanthan gum, Gellan gum and exopolysaccharides), and chitosan [22,23].

Polysaccharides are coatings that are predicted to be an effective oxygen barrier, mainly due to their hydrogen-bond network form. Polysaccharides are usually very hydrophilic, therefore have poor water vapor and gas barrier properties. Although polysaccharide polymer coatings do not provide a good water vapor barrier, these coatings function as agents that retard moisture loss from food products [24]. Polysaccharide coatings are colorless, oil-free and have low calorie content. It can be applied for extending the shelf life of fruits, vegetables, shellfish or meat products, significantly reduce dehydration, darkening, and spoilage from oxidation [25,26].

B. Lipid

The main function of lipid coatings is to prevent moisture transport due to their low polarity. Lipid films are excellent barriers against water due to their hydrophobic structure. In contrast, the hydrophobic property of lipids creates thicker and more brittle films. Therefore, lipid films and coatings should be used together with film-forming substances, such as proteins or cellulose derivatives. Lipids also increase the visual appeal of food products and provide brightness to the food. Lipid-based films have poor mechanical properties. Production of edible films and coatings from lipids requires solvents and high temperatures. Lipids in the liquid phase show less resistance than solids in gas and steam transmission [24,25].

Lipid edible films and coatings are of great interest for their ability to provide a barrier against moisture, oxygen, carbon dioxide, oil, and flavor/aroma migration between food and the environment. Lipid films also enable mechanical integrity or processing properties of the food to be improved. It gains extra functionality by the inclusion of food additives such as antioxidants, antimicrobials or flavorings [27]. Lipid coatings are divided into three groups: lipids, waxy substances and resins [28]. Beeswax, mineral oil, vegetable oil, surfactants, acetylated monoglycerides, shellac, terpene, carnauba, candelilla wax and paraffin wax, vegetable wax, triglycerides are sources of lipid-based edible films and coatings [29-31].

C. Protein

Protein coatings are usually hydrophilic, sensitive to moisture absorption, therefore, can be affected by relative humidity and temperature [32]. Mechanical and barrier properties of protein-based films are better than polysaccharide and lipid-based films. Protein films exhibit poor water barrier properties similar to polysaccharide films. Protein-based films and coatings are brittle materials. Also, protein-based films are prone to cracking due to biopolymers' strong cohesive energy. Adding plasticizers to the film can increase the extensibility and viscoelasticity of the films [33].

Protein films and coatings are obtained from the proteins that are divided into two groups as fibrous and globular. Fibrous proteins are insoluble in water and obtained from animal tissues (e.g. casein, whey protein, collagen, gelatin, and keratin). On the other hand, globular proteins are soluble in water or in aqueous solutions of acids, bases or salts and are obtained from plant origin (e.g. wheat gluten, soy protein, peanut protein, corn zein, cotton seed protein) [32].

D. Composite

Composite coatings are formed as multi-layer structures having two or more biopolymers [8]. Composite coatings are combinations of biomolecules where proteins, polysaccharides and lipids come together, and polysaccharide, lipid and protein coatings as the matrix give the structure its own unique properties. Other components can be added to the coating for other targeted properties such as crosslinkers, reinforcements etc. The best way for a coating to have the desired properties is to combine them to form a composite solution with the desired properties. Binary film combinations used for forming films can be in the form of protein-protein,

carbohydrate-carbohydrate, protein-carbohydrate, protein-lipid or carbohydrate-lipid [34]. Triple film combinations can consist of carbohydrates, proteins and lipids [35].

III. COATING METHOD

A. Edible Coating Formation Method

The method of dipping is the most widely used film forming method [36]. It is carried out by dipping and taking the foods off the coating solution. Dipping process is carried out in three steps as immersion of food in the coating solution, draining the food taken off from the solution, drying the coating [37]. Coating solution forms a thin film layer on the food surface. This method is the best for foods with rough and uneven surfaces. It is also a method that allows the recovery of excessive coating material [38].

The method of spraying is used when a thin layer of coating is required and only one surface is desired to be coated. It is a more controllable coating application method than pan or fluidized bed coating. However, spray coating requires that the lower surface of the product to be covered with a separate process after coating and drying of the upper surface. The product must be rotated for covering the lower part of the food during coating application. Spray coating is preferred for foods with large surface areas. The spray nozzle plays a critical role in the coating process for design data such as flow rate, droplet size, spray distance and angle, and overlap speed. The coating fluid pressure, fluid viscosity, temperature, surface tension, and nozzle shape or design all affect spraying efficiency [39].

Fluidized bed coating is a technique which is used to apply a very thin layer on very small or very low-density particles. Agglomeration of the powder rising in the system with fluidized bed coating technique increases the dispersion and solubility of the coating material. The powder is fluidized by hot air and liquid binder is sprayed at the same time. This process causes particles to stick, agglomerate and dry the agglomerates in both batch and continuous processing systems [39].

Pan coating is being used to apply thin or thick layers on hard and almost-spherical particles. It prevents moisture and lipid loss and provides additional flavor to the food that is coated. The pan coating method is one of the methods preferred by the pharmaceutical and confectionery industries to cover their products with the coating material. The product to be coated is placed in a large, rotating bowl which is called as pan. Coating solution is added to the rotating pan with a ladle or sprayed. The product is rotated in the pan to distribute the coating solution evenly over the surface of the food [38]. Schematic models of edible coating and film forming methods are seen in Figure 1 and Figure 2.

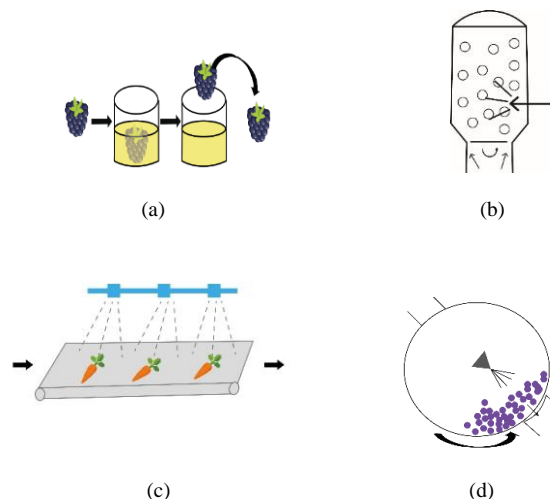


Figure 1. Schematic models of edible coating methods (a) dipping, (b) fluidized bed, (c) spraying, (d) pan coating

B. Edible Film Formation Method

Casting method is the most widely used film coating method in laboratory and pilot scale. Polymer and a solvent are used to create a coating solution. Film is prepared from biopolymers in three steps as dissolving the biopolymer in a suitable solvent, pouring the solution into a container, drying the casting solution. Casting

method was developed more than a hundred years ago. By using this method, solutions are spread on flattened plates such as acrylic, silicone or teflon plates, followed by a drying process under ambient or controlled conditions. Hot air oven, microwave dryer and vacuum drying methods are used to easily evaporate the solvent and peel off the film [37].

Biopolymers are plasticized in the extrusion process. It is the process of heating and plasticizing extrusion polymers under glass transition temperature under low water content conditions based on their thermoplastic properties [40]. Extrusion process is used to produce flexible films [41]. Biopolymers are plasticized by heat pressure and cutting force in the barrel of the extruder to form a homogeneous melt in the extruder. In addition to film formation, this soft and rubbery melt can be formed into other forms using heat and pressure after cooling or shaped using conventional processing techniques such as thermal pressure molding or injection molding [42].

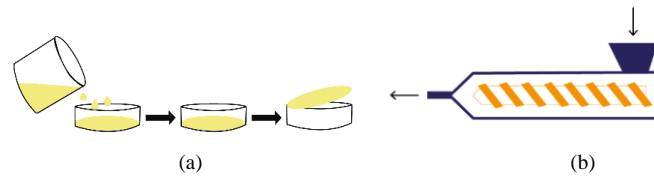


Figure 2. Schematic models of edible film forming methods (a) casting, (b) extrusion.

IV. APPLICATION OF EDIBLE FILMS AND COATINGS TO FRUITS AND VEGETABLES

Which people applied edible film applications to fresh and dried fruits and vegetables between 1999 and 2020, and which materials were used and their preferred coating method are summarized in Table 1 and Table 2. Among the examples of edible films and coatings applied to fresh vegetables and fruits in recent years in the literature; carrots, potatoes, peppers, tomatoes, pomegranates, strawberries, apples, guava, broccoli, pumpkin, avocado, apricot, pear, banana, mushroom, blackberry and pineapple can be mentioned. Coating can be applied to fresh cut or whole fruits and vegetables.

Table 1. Edible film applications for fresh fruits and vegetables

| Food product | Coating material | Coating Method | Important Effects | Source |
|------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Baby carrot | Chitosan | Spraying and dipping | Preventing whitening, Ensuring surface color preservation, protecting product texture and sensorial properties during storage | [43] |
| Banana | Rice starch | Spraying | Extending shelf life, reducing weight loss, increasing hardness, affecting gas mass transfer | [44] |
| Carrot/zucchini | Whey protein/pectin | Dipping | Preventing spoilage during storage, reducing weight loss, preventing microbial growth, protecting antioxidant activity | [12] |
| Tomato | Iodide-doped chitosan | Dipping | Providing valuable nutritional elements without any change in antioxidant activity, extending shelf life of tomatoes | [45] |
| Guava | Chitosan-cassava starch | Dipping | Excellent microbiological properties | [46] |
| Pomegranate aril | Chitosan | Dipping | Visual color quality, extending shelf life, protecting nutritional and sensorial quality | [47] |
| Mango | Corn starch | Extrusion | Providing mechanical and barrier properties, maintaining physical and chemical quality | [11] |
| Pumpkin | Modified starch | Dipping | Better color, high pro-vitamin A content | [48] |
| Broccoli | Chitosan | Dipping | Decrease in total mesophilic and psychotropic bacteria | [49] |
| Apricot | Protein isolate-chitosan | Dipping | Beneficial effect on weight loss and protecting hardness | [50] |
| Peach | Mango peelflour | Casting | Providing water vapor permeability barrier feature, increasing antioxidant activity and polyphenol content. Blocking gas transfer | [51] |
| Tomato | Mango kernel starch | Dipping | Extending shelf life | [52] |
| Avocado | Moringa leaf extract, chitosan and carboxymethyl cellulose | Dipping | Lower respiratory rates, progressive higher quality values, keeping fruit quality, long shelf life | [53] |
| Huanghua pears | Shellac and Semperfresh (sucrose-polyester based coating) | Dipping | Changes in brittleness and hardness, lower activities of cell wall hydrolases | [54] |
| Cashew apples | Corn starch | Dipping | Delaying loss quality, extending shelf life in cold storage | [55] |
| Strawberry | Chitosan | Casting | Physical and microbiological protection of fruit, excellent bactericide fungicide activity | [56] |
| Guava | Hydroxypropyl methylcellulose and beeswax | Dipping | Preventing maturation, extending shelf life | [57] |
| Blueberry | Sodium alginate, pectin | Dipping | Positive effect on hardness and microbial growth, reducing growth kinetics of yeast and mesophilic aerobic bacteria | [58] |
| Mushroom | Chitosan/Zein | Casting | Extending shelf life, delaying weight loss, preventing darkening, maintaining color and reducing respiration rate | [59] |
| Apple | Soy protein isolate | Dipping | Extending shelf life by controlling weight loss and firmness | [60] |
| Pineapple | Chitosan, pullulan, flaxseed, nopal cactus and aloe gum | Dipping | Maintaining quality, extending shelf life, reducing weight loss, delaying the change of total soluble solid content and color | [61] |

Along with the dehydration and drying processes, the water in the food is moved away and perishable products become durable. However, all drying techniques damage the structure of fruits and vegetables that are sensitive to heat and reduce their quality [13]. Researchers have stated that the application of edible film or coating applied to dried food before the drying process improved the nutritional and sensory properties of the food, and, vitamin losses and oxidation is prevented, as such [62,63].

Among the examples of edible films and coatings applied to dried fruits and vegetables in the literature; apple, strawberry, apricot, papaya, pineapple, pumpkin and mango can be mentioned. Vegetables and fruits are dried in sliced form or cut as cubes or by applying a coating as a whole.

Table 2. Edible film applications for dried fruits and vegetables

| Food product | Drying method | Coating Material | Coating Method | Important Effects | Source |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Dried apple slices | Osmotic dehydration/convective Drying | Pectin | Dipping | Reducing shrinkage, lowering water content at the surface and increasing water activity | [64] |
| Dried strawberry | Osmotic dehydration/chamber drier | Sodium alginate/carrageenan / guar gum | Dipping | Preventing comprehensive intake of soluble substances, high dehydration efficiency, prevent leakage losses | [65] |
| Dried apple cubes | Osmotic dehydration/oven drying | Maltodextrin | Dipping | Negative dry substance gaining, reducing mass transfer rate, barrier against solute intake, better barrier to moisture loss, brittleness, springiness and cohesiveness change significantly | [66] |
| Dried apple cubes and slices | Osmotic dehydration/chamber drier | Low methyled pectin | Dipping | Effect on the mass transfer | [67] |
| Dried apricot | Sun drying | Corn zein | Dipping | Microbialdevelopment and delaying color changes, oxygen barrier effect | [68] |
| Dried papaya cubes | Osmotic dehydration/oven drying | Chitosan | Dipping | Increasing water loss and reducing solid acquisition, increasing the efficiency of the drying process, Extending shelf life | [69] |
| Partially dehydrated pineapple slice | Osmotic dehydration/vacuum impregnation | Caseinate/chitosan | Dipping | | [70] |
| Pried pumpkin slices | Forced air oven | Native and modified maize and cassava starch | Dipping | Better color, high pro-vitamin A content | [48] |
| Dried apple Slices | Osmotic dehydration/tray drier | Carboxymethyl cellulose | Dipping | Decrease in color change | [71] |
| Dried papaya slices | Convective drying | Pectin | Dipping | Increased vitamin C preservation and color protection | [63] |
| Dried pineapple slices | Osmotic dehydration/convective drying | Pectin/whey protein isolate | Dipping | Oxygen barrier, vitamin preservation, protecting biologically active nutritional elements | [72] |
| Dried apple cubes | Fluidized bed dryer | Hydroxyethylcellulose/polyethylene glycol | Fluidized bed | Decrease in color and phenolic compound loss | [73] |
| Dried pumpkin slices | Osmotic dehydration/microwave vacuum dryer | Starch | Dipping | Delaying color change, reducing carotenoid loss, oxygen barrier | [62] |
| Dried apple, melon mango and pineapple slices | Oven drying | Pectin/honey | Dipping | Higher dehydration efficiency, polyphenol concentration, antioxidant activity, high vitamin C content, microbiological quality improvement | [74] |

| | | | | | |
|-------------------|-----------------------------------------------|-----------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Dried carrot | Vacuum drying | Chitosan | Dipping | Maintain color,affect rehydration properties | [75] |
| Dried apple cubes | Osmotic dehydration/Convective hot-air drying | Pectin | Dipping | Improving color properties, increased vitamin C retention, total phenolic content and total antioxidant activity | [76] |
| Raisin | | Chocolate | Pan coating | | [77] |

Any film and coating technique can be applied to fresh vegetables and fruits. Dried fruits and vegetables are generally coated by the dipping method because of their irregular shape. However, the dipping technique has some disadvantages. In the dipping method, much more covering solution is spent than spraying. Spraying can be used if thinner coating is desired. Spray coating also may be preferred for foods with a large surface area. Fluidized bed coating may be preferred instead of panning to reduce the formation of clusters on the coating surface.

V. PROPERTIES OF FILMS AND COATINGS AND THEIR IMPORTANT EFFECTS ON FOOD PROPERTIES

Edible films and coatings have been accepted as safe substances (GRAS) by the U.S. Food and Drug Administration, and do not contain any toxic ingredients or indigestible substances that could affect human health. It protects the food from mechanical impacts by covering the food surface evenly. It has oxygen permeability. It reduces the respiration rate, acts as a barrier preventing the transfer of water vapor preventing moisture loss in food. Coating does not adversely affect the taste of the food, it contributes to the development of these properties by preventing the loss of aroma, taste and nutrient components. It protects the color, sensory and textural properties of food. It provides biochemical and microbial surface stability on the food surface, prevents decay by ensuring protection against microorganism and pest contamination. Coating properties can be improved by adding flavor, odor, aroma, vitamins, nutrients, antimicrobials and antioxidants to the coating [3,78].

VI. CURRENT AND FUTURE TRENDS

Nowadays, interest in the use of natural food ingredients with antimicrobial and antioxidant properties, aiming to reduce the use of chemical compounds in the food industry, has recently increased. Extracts and essential oils obtained from herbs and spices show antimicrobial and antioxidant effects, being interesting ingredients in the food industry [34]. Xing et al. [78] and Aldana et al. [79] combined essential oil with edible films and coatings. Kalaycıoğlu et al. [80] and Tesfay and Magwaza [53] conducted a commercially available antimicrobial film and coating study using plant and spice extracts.

In the last decade, edible film production have been carried out by using biopolymers with food waste. The use of agricultural wastes as edible films provides advantages in both environmental and economic ways [31]. Dash et al. [81] produced edible film using lemon waste.

Nanotechnology has emerged as one of the most interesting and promising fields of study in the food industry. Nano-emulsions and nano-particles can contribute to the barrier properties and functionality of coatings for fruit and vegetable protection as they expand the surface area. Sub-micron structures provide higher dispersion and homogeneity in food pores and surface, allowing many applications [34]. Moghimi et al. [82] produced edible film coating using nano-emulsion and essential oil. Costa et al. [83] produced carrot coating using silver and montmorillonite nano-particles.

The latest techniques applied to edible films and coatings are the application of antioxidants, antimicrobials, functional ingredients, nutrients, bioactive compounds, flavors and additives by micro-encapsulation and nano-capsulation. Nanotechnology, nano-scale additives, nutrients and bioactive compounds are being used to improve food in terms of the nutrients. Micro and nano-encapsulation of active compounds with edible coatings helps in the controlled release of these compounds under certain conditions. In this way, foods can be protected from moisture, heat or other extreme conditions, and, their stability and vitality can be increased [26,32]. Bustos et al. [84] produced antimicrobial film with micro-capsulated essential oil. Mohkam et al. [85] examined the properties of the film created by vitamin nano-capsulation. Mendez et al. [86] developed an antimicrobial nano-laminate coating together with plant extract.

VII. CONCLUSIONS

Edible film and coating materials and technology play a very important role in the preservation of fresh and dried fruits and vegetables, as well as increasing their quality. Although edible films and coatings have been used for more than 700 years, studies on coating materials and techniques have been developing in the recent years, considerably. One of the challenges in this field is the problems encountered in operating laboratory scale applications to the industrial scale. Comprehensive economic analysis studies should be performed in order to solve these problems. Fresh cut food industry is expected to continue growing rapidly in the upcoming years, and, there is still a need for improved technologies for extending shelf life. In addition to extending shelf life of fresh cut products, it is necessary to increase the coating studies to prevent chemical and physical spoilage in dried fruits and vegetables. The production process of foods is a process that must be followed from the raw material stage to the consumer's table and its safety must be protected. Improper practices in the food supply chain adversely affects food safety and human health. The cold chain plays an important role in the production, storage and transportation of fresh or dried fruits and vegetables. Providing cold chain conditions is very important in controlling microbiological hazards. In order to preserve the quality properties of the food, the storage and packaging process can be supported by edible film. The protective property of edible film for foods should be utilized in storage and logistics operations. While the number of people suffering from hunger in the world is very high, food should be better preserved and food losses should be prevented. According to the latest reports released by the United Nations, %8.9 of the world's population (690 million people) suffers from hunger, and if the world's hunger continues at this pace, 840 million people (%9.8 of world's population) will starve by 2030 [87]. In order to prevent those food losses, applications should be provided for more food with a long shelf life. Factors such as the problems experienced due to climate changes, natural disasters, pandemic diseases and increasing energy need may decrease the supply of food and agricultural products, at the same time, food demand may increase with the increase of human population, increase in income and change in diet. All these factors will trigger food crisis and food supply will be difficult. With the greater problems humanity will face in the future, the production of durable foodstuffs will be inevitable. Applications that reduce food loss and waste need to be developed and expanded.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was produced from a part of the doctoral thesis that Ece Giray Tufan will complete at Eskişehir Technical University.

REFERENCES

- [1] Otoni, C. G., Avena- Bustillos, R. J., Azeredo, H. M. C., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H. C., & McHugh, T. H. (2017). Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16, 1151-1169.
- [2] Cemeroglu, B. (2003). Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, *Gıda Teknolojisi Derneği - Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü*, 1, 246-251.
- [3] Pavlath, A. E., & Orts, W. (2009). Edible Films and Coatings: Why, What, and How?. In K. Huber, M. Embuscado (Eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications* Springer, New York, 1-23.
- [4] Erkmen, O., & Barazi, A. O. (2018). General Characteristics of Edible Films. *Journal of Food Biotechnology Research*, 2(1).
- [5] Mellinas, C. Valdes, A., Ramos, M., Burgos, N., Garrigos, M. C., & Jimenez, A. (2016). Active edible films: Current state and future trends. *Journal of Applied Polymer Science*, 1-15.
- [6] Tural, S., Sarıcaoğlu, F. T., & Turhan, S. (2017). Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları. *Akademik Gıda*, 15(1), 84-94.
- [7] Falguera, V., Quintero, J. P., Jimenez, A., Munoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 292-303.
- [8] Han, J. H. (2014). Edible Films and Coatings: A Review, In J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging*, Plano, TX. Elsevier Ltd., 213-241.
- [9] Miller, K. S., & Krochta, J. M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science*, 8, 228-237.
- [10] Alvarez, M. V., Ponce, A. G., & Moreira, M. R. (2013). Antimicrobial efficiency of chitosan coating enriched with bioactive compounds to improve the safety of fresh cut broccoli. *LWT - Food Science and Technology*, 50, 78-87.

- [11] Calderon-Castro, A., Vega-Garcia, M. O., Zazueta-Morales, J. J., Fitch-Vargas, P. R., Carrillo-Lopez, A., Gutierrez-Dorado, R., Limon-Valenzuela, V., & Aguilar-Palazuelos, E. (2018). Effect of extrusion process on the functional properties of high amylose corn starch edible films and its application in mango (*Mangifera indica* L.) cv. Tommy Atkins. *J Food Sci Technol*, 55(3), 905–914.
- [12] Marquez, G. R., Pierro, P., Mariniello, L., Esposito, M., Giosafatto, C. V. L., & Porta, R. (2017). Fresh-cut fruit and vegetable coatings by transglutaminase crosslinked whey protein/pectin edible films, *LWT - Food Science and Technology*, 75, 124-130.
- [13] Song, Z., Li, F., Guan, H. Xu, Y., Fu, Q., & Li, D. (2017). Combination of nisin and ϵ -polylysine with chitosan coating inhibits the white blush of fresh-cut carrots. *Food Control*, 74, 34-44.
- [14] Ali, A., Noh, N. M., & Mustafa, M. A. (2015). Antimicrobial activity of chitosan enriched with lemongrass oil against anthracnose of bell pepper. *Food Packaging and Shelf Life*, 3, 56-61.
- [15] Gol, N. B., Patel, P. R., & Rao, T. V. R. (2013). Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan. *Postharvest Biology and Technology*, 85, 185–195.
- [16] Guimarães, I. C., dos Reis, K. C., Tavares Menezes, E. G., Siriano Borges, P. R., Costa Rodrigues, A., Leal, R., Hernandez, T., Nunes de Carvalho, E. H., & Vilas-Boas, E. V. B. (2016). Combined effect of starch/montmorillonite coating and passive MAP in antioxidant activity, total phenolics, organic acids and volatile of fresh-cut carrots. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 67, 141–152.
- [17] Mastromatteo, M., Mastromatteo, M., Conte, A., & Del Nobile, M. A. (2011). Combined effect of active coating and MAP to prolong the shelf life of minimally processed kiwifruit (*Actinidia deliciosa* cv. Hayward). *Food Research International*, 44, 1224–1230.
- [18] Sanchis, E., Ghidelli, C., Sheth, C. C., Mateos, M., Palou, L., & Pérez-Gago, M. B. (2017). Integration of antimicrobial pectin-based edible coating and active modified atmosphere packaging to preserve the quality and microbial safety of fresh-cut persimmon (*Diospyros kaki* Thunb. cv. Rojo Brillante). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97, 252–260.
- [19] Ghidelli, C., & Pérez-Gago, M. B. (2018). Recent advances in modified atmosphere packaging and edible coatings to maintain quality of fresh-cut fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(4), 662–679.
- [20] Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., van Otterdijk, R., & Meybeck, A. (2011). Global Food Losses and Food Waste: Extent Causes and Prevention. Rome, Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations.
- [21] FAO. (2019). The State of Food and Agriculture, Moving Forward on food loss and waste reduction. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- [22] Soliva-Fortuny, R., Rojas-Graü, M. A., & Martín-Belloso, O. (2012). Polysaccharide coatings, In E. A. Baldwin, R. Hagenmaier, J. Bai (Eds.), *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 103-127.
- [23] Zhang, Y., Rempel, C., & McLaren, D. (2014a). Edible Coating and Film Materials: Carbohydrates, In J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging* Plano, TX. Elsevier Ltd., 305-323.
- [24] Bourtoom, T. (2008). Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 15(3), 237-248.
- [25] Tural, S., Sarıcaoğlu, F. T., & Turhan, S. (2017). Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları. *Akademik Gıda*, 15(1), 84-94.
- [26] Vargas, M., Pastor, C., Chiralt, A., McClements, D. J., & González-Martínez, C. (2008). Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(6), 496-511.
- [27] Perez-Gago, M. B., & Rhim, J. W. (2014). Edible Coating and Film Materials: Lipid Bilayers and Lipid Emulsions, J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging* Plano, TX. Elsevier Ltd., pp. 325-350.
- [28] Hall, D. J. (2012). Edible Coatings from Lipids, Waxes and Resins, In E. A. Baldwin, R. Hagenmaier, J. Bai (Eds.), *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group., 79-101.
- [29] Ansorena, M. R., Pereda M., & Marcovich, N. E. (2018). Edible Films. In T. Gutiérrez (Eds.), *Polymers for Food Applications*, Springer, Cham., 335-368.
- [30] Baldwin, E. A., & Hagenmaier, R. D. (2011). Introduction. In E. A. Baldwin, R. Hagenmaier, J. Bai (Eds.), *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, 2nd ed., CRC Press., 1-12.
- [31] Dubey, N. K., & Dubey, R. (2020). Edible films and coatings: an update on recent advances, In K. Pal, I. Banerjee, P. Sarkar, D. Kim, W. P. Deng, N. K. Dubey, K. Majumder (Eds.), *Biopolymer-Based Formulations*, Elsevier, 675-695.

- [32] Dhall, R. K. (2013). Advances in Edible Coatings for Fresh Fruits and Vegetables: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53, 435–450.
- [33] Lin, D., & Zhao, Y. (2007). Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 6, 6–75.
- [34] Hassan, B., Chatha, S. A. S., Hussain, A. I., Zia, K. M., & Akhtar, N. (2018). Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1095–1107.
- [35] Dhumal, C. V., & Sarkar, P. (2018). Composite edible films and coatings from food-grade biopolymers. *Journal of Food Science and Technology*, 55(11), 4369–4383.
- [36] Parreidt, T. S., Schmid, M., & Müller, K. (2018). Effect of Dipping and Vacuum Impregnation Coating Techniques with Alginate Based Coating on Physical Quality Parameters of Cantaloupe Melon. *Journal of Food Science*, 83(4), 929-936.
- [37] Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A. T., & Upadhyay, A. (2020). Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. *Food Research International*, 136, 109582.
- [38] Dangaran, K., Tomasula, P. M., & Qi, P. (2009). Structure and Function of Protein-Based Edible Films and Coatings. In K. Huber, M. Embuscado (Eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications* Springer, New York, NY. 25-56.
- [39] Debeaufort F., & Voilley A. (2009). Lipid-Based Edible Films and Coatings. In K. Huber, M. Embuscado (Eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications* Springer, New York, NY., 135-168.
- [40] Dhanapal, A., Sasikala, P., Rajamani, L., Kavitha, V., Yazhini, G., & Banu, M. S. (2012). Edible films from Polysaccharides. *Food Science and Quality Management*, 3, 9-17.
- [41] Zhang, Y., Rempel, C., & McLaren, D. (2014b). Thermoplastic Starch, In J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging*, TX. Elsevier Ltd., Plano, 305-323.
- [42] Janjarasskul, T., & Krochta, J. M. (2010). Edible Packaging Materials. *The Annual Review of Food Science and Technology*, 1, 415-448.
- [43] Leceta, I., Molinaro, S., Guerrero P., Kerry, J. P., & Caba, K. (2015). Quality attributes of map packaged ready-to-eat baby carrots by using chitosan-based coatings. *Postharvest Biology and Technology*, 100, 142–150.
- [44] Thakur, R., Pristijono, P., Bowyer, M., Singh, S. P., Scarletta, C. J., Stathopoulos, C. E., & Vuong, Q. V. (2019). A starch edible surface coating delays banana fruit ripening. *LWT - Food Science and Technology*, 100, 341–347.
- [45] Limchoonwong, N., Sricharoen, P., Techawongstien, S. & Chanthai, S. (2016). An iodine supplementation of tomato fruits coated with an edible film of the iodide-doped chitosan. *Food Chemistry*, 200, 223–229.
- [46] Aquino, A. B., Blank, A. F., & Santana, L. C. L. A. (2015). Impact of edible chitosan–cassava starch coatings enriched with *Lippiagracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. *Food Chemistry*, 171, 108–116.
- [47] Özdemir, K. S., & Gökmen V. (2017). Extending the shelf-life of pomegranate arils with chitosan-ascorbic acid coating. *LWT - Food Science and Technology*, 76, 172-180.
- [48] Lago-Vanzela, E. S., Nascimento, P. Fontes, E. A. F., Mauro, M. A., & Kimura, M. (2013). Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. *LWT - Food Science and Technology*, 50, 420-425.
- [49] Moreira, M. R., Roura, S. I., & Ponce, A. (2011). Effectiveness of chitosan edible coatings to improve microbiological and sensory quality of fresh cut broccoli. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 2335-2341.
- [50] Zhang, L., Chen, F., Lai, S., Wang, H., & Yang, H. (2018). Impact of soybean protein isolate-chitosan edible coating on the softening of apricot fruit during storage. *LWT - Food Science and Technology*, 96, 604–611.
- [51] Torres-León, C., Vicente, A. A., Flores-López, M. L., Rojas, R., Serna-Cock, L., Alvarez-Pérez, O. B., & Aguilar, C. N. (2018). Edible films and coatings based on mango (var. Ataulfo) by-products to improve gas transfer rate of peach. *LWT - Food Science and Technology*, 97, 624–631.
- [52] Nawab, A., Alam, F., & Hasnain, A. (2017). Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 581–586.

- [53] Tesfay, S. Z., & Magwaza, L. S. (2017). Evaluating the efficacy of moringa leaf extract, chitosan and carboxymethyl cellulose as edible coatings for enhancing quality and extending postharvest life of avocado (*Persea americana* Mill.) fruit. *Food Packaging and Shelf Life*, 11, 40–48.
- [54] Zhou, R., Li, Y., Yan, L., & Xie, J. (2011). Effect of edible coatings on enzymes, cell-membrane integrity, and cell-wall constituents in relation to brittleness and firmness of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) during storage. *Food Chemistry*, 124, 569–575.
- [55] Sena, E. O. A., Silva, P. S. O., Batista, M. C. A., Sargent, S. A., Oliveira Junior, L. F. G., Pagani, A. A. C., & Carnellosi, M. A. G. (2019). Calcium application via hydrocooling and edible coating for the conservation and quality of cashew apples. *Scientia Horticulturae*, 256, 108531.
- [56] Pavinatto, A., Mattos, A. V. A., Malpass, A. C. G., Okura, M. H., Balogh, D. T. & Sanfelice, R. C. (2020). Coating with chitosan-based edible films for mechanical/biological protection of strawberries. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 1004–1011.
- [57] Formiga, A. S., Junior, J. S. P., Pereira, E. M., Cordeiro, I. N. F., & Mattiuz, B. H. (2019). Use of edible coatings based on hydroxypropyl methylcellulose and beeswax in the conservation of red guava ‘Pedro Sato’. *Food Chemistry*, 290, 144–151.
- [58] Mannozi, C., Cecchini, J. P., Tylewicz, U., Siroli, L., Patrignani, F., Lanciotti, R. Rocculi, P., Rosa, M., & Romani, S. (2017). Study on the efficacy of edible coatings on quality of blueberry fruits during shelf-life. *LWT - Food Science and Technology*, 85, 440-444.
- [59] Zhang, L., Liu, Z., Wang, X., Dong, S., Sun, Y., & Zhao, Z. (2019). The properties of chitosan/zein blend film and effect of film on quality of mushroom (*Agaricus bisporus*). *Postharvest Biology and Technology*, 155, 47–56.
- [60] Alves, M. M., Gonçalves, M. P., & Rocha, C. M. R. (2017). Effect of ferulic acid on the performance of soy protein isolate-based edible coatings applied to fresh-cut apples. *LWT - Food Science and Technology*, 80, 409-415.
- [61] Trevino-Garza, M. Z., García, S., Heredia, N., Alanís-Guzmán, M.G., & Arévalo-Niño, K. (2017). Layer-by-layer edible coatings based on mucilages, pullulan and chitosan and its effect on quality and preservation of fresh-cut pineapple (*Ananas comosus*). *Postharvest Biology and Technology*, 128, 63–75.
- [62] Song, J., Wang, X., Li, D., Liu, C., Yang, Q. & Zhang, M. (2018). Effect of starch osmo-coating on carotenoids, colour and microstructure of dehydrated pumpkin slices. *Journal of Food Science and Technology*, 55(8), 3249–3256.
- [63] Garcia, C. C., Caetano, L. C., Silva, K. S., & Mauro, M. A. (2014). Influence of Edible Coating on the Drying and Quality of Papaya (*Carica papaya*). *Food Bioprocess Technol*, 7, 2828–2839.
- [64] Lenart, A., & Piotrowski, D. (2001). Drying Characteristics of Osmotically Dehydrated Fruits Coated with Semipermeable Edible Films. *Drying Technology*, 19(5), 849–877.
- [65] Matuska, M., Lenart, A., & Lazarides, H. N. (2006). On the use of edible coatings to monitor osmotic dehydration kinetics for minimal solids uptake. *Journal of Food Engineering*, 72, 85–91.
- [66] Khin, M. M., Zhou, W., & Yeo, S. Y. (2007). Mass transfer in the osmotic dehydration of coated apple cubes by using maltodextrin as the coating material and their textural properties. *Journal of Food Engineering*, 81, 514–522.
- [67] Lenart, A., & Dabrowska, R. (1999). Kinetics of Osmotic Dehydration of Apples with Pectin Coatings. *Drying Technology*, 17(7&8), 1359-1373.
- [68] Baysal, T., Bilek, S. E., & Apaydın, E. (2010). The effect of corn zein edible film coating on intermediate moisture apricot (*prunusarmenica* l.) quality. *Gıda*, 35(4), 245-249.
- [69] Garcia, M., Díaz, R., Martínez, Y., & Casariego, A. (2010). Effects of chitosan coating on mass transfer during osmotic dehydration of papaya. *Food Research International*, 43, 1656–1660.
- [70] Talens, P., Pérez-Masía, R., Fabra, M. J., Vargas, M., & Chiralt, A. (2012). Application of edible coatings to partially dehydrated pineapple for use in fruit–cereal products. *Journal of Food Engineering*, 112, 86–93.
- [71] Hossein, E., Farzaneh, P., Fatemian H., & Asadi, H. (2013). Influence of Edible Coating and Drying Methods on Quality and Thermal Properties of Apple Slices. *World Applied Sciences Journal*, 28(12), 2182-2187.
- [72] Silva, K. S., Garcia, C. C., Amado, L. R., & Mauro, M. A. (2015). Effects of Edible Coatings on Convective Drying and Characteristics of the Dried Pineapple. *Food Bioprocess Technol*, 8, 1465–1475.
- [73] Galvao, A. M. M. T., Rodrigues, S., & Fernandes, F. A. D. (2020). Probiotic dried apple snacks: Development of probiotic coating and shelf-life studies. *Journal of Food Processing Preservation*, 14974, 1-10.

- [74] Santagata, G., Mallardo, S., Fasulo, G., Lavermicocca, P., Valerio, F., Biase, M., Stasio, M., Malinconico, M., & Volpe, M. G. (2018). Pectin-honey coating as novel dehydrating bioactive agent for cut fruit: Enhancement of the functional properties of coated dried fruits. *Food Chemistry*, 258, 104–110.
- [75] Giray, E., Akpınar Borazan, A., & Koçkar, Ö. M. (2019). Effect of Edible Coating on Rehydration Kinetics and Color of Dried Carrot, 5th International Congress on Natural and Engineering Sciences, 13-17.
- [76] Sakooei-Vayghan, R., Peighamardoust, S. H., Hesaria, J., & Peressini, D. (2020). Effects of osmotic dehydration (with and without sonication) and pectin based coating pretreatments on functional properties and color of hot-air dried apricot cubes. *Food Chemistry*, 311, 125978.
- [77] Avelar, M. H. M., Silva, L. B., Azevedo, F. B., & Efraim, P. (2019). A byproduct of uvaia (*Eugenia pyriformis*) processing as a natural source for coloring sugar hard-panning confections. *Journal of Food Process Engineering*, 13250, 1.
- [78] Xing, Y., Li, X., Xu, Q., Yun, J., Lu, Y., & Tang, Y. (2011). Effects of chitosan coating enriched with cinnamon oil on qualitative properties of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). *Food Chemistry*, 124, 1443–1450.
- [79] Aldana, D. S., Ochoa, S. A., Aguilar, C. N., Esquivel, J. C. C., & Moorillon, G. V. N. (2015). Antibacterial activity of pectic-based edible films incorporated with Mexican lime essential oil. *Food Control*, 50, 907-912.
- [80] Kalaycıoğlu, Z., Torlak, E., Akın-Evingür, G., Özen, İ, F., & Erim, F. B. (2017). Antimicrobial and physical properties of chitosan films incorporated with turmeric extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 882–888.
- [81] Dash, K. K., Ali, N. A., Das, D., & Mohanta, D. (2019). Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 449–458.
- [82] Moghimi, R., Aliahmadi, A., & Rafati, H. (2017). Antibacterial hydroxypropyl methyl cellulose edible films containing nanoemulsions of *Thymus daenensis* essential oil for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 175, 241–248.
- [83] Costa, C., Conte, A., Buonocore, G. G., Lavorgna, M., & Nobile, M. A. (2012). Calcium-alginate coating loaded with silver montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf-life of fresh-cut carrots. *Food Research International*, 48, 164–169.
- [84] Bustos, C. R. O., Alberti, R. F. V., & Matiacevich, S. B. (2016). Edible antimicrobial films based on microencapsulated lemongrass oil. *J Food Sci Technol*, 53(1), 832–839.
- [85] Mohkam, A. M., Garavand, F., Dehnad, D., Keramata, J., & Nasirpour, A. (2020). Physical, mechanical, thermal and structural characteristics of nanoencapsulated vitamin E loaded carboxymethyl cellulose films. *Progress in Organic Coatings*, 138, 105383.
- [86] Mendez, E. J. S., Vicente, A., Pinheiro, A. C., Ballesteros, L. F., Silva, P., García, R. R., Castillo, F. D. H., Jiménez, M. L. V. D., López, M. L. F., Quintanilla, J. A. V., Ramos, F. M. P., Lomeli, D. A. C., & Rodríguez, D. J. (2019). Application of edible nanolaminate coatings with antimicrobial extract of *Flourensia cernua* to extend the shelf-life of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 150, 19–27.
- [87] United Nations Sustainable Development Goals (2021). Retrieved from <https://www.un.org/sustainabledevelopment/hunger/>, 05.03.2021.