



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXIII

SAYI / NUMBER: 4

AĞUSTOS / AUGUST 2023

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Ahmet Necdet Sezer Kampüsü
Fen Bilimleri Enstitüsü
AFYONKARAHİSAR
Tel: 444 03 03 / 1460-1470
Belgegeçer: 0 272 218 14 62
E-posta: fmbd@aku.edu.tr

Afyon Kocatepe Üniversitesi FEN ve MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and
Engineering



<http://fmbd.aku.edu.tr>

<http://fmbd.aku.edu.tr>

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ
DERGİSİ**

*Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering*

Cilt / Volume 23
Sayı / Number 4

e – ISSN: 2149-3367

AĞUSTOS 2023

AUGUST 2023

Derginin Amacı ve İÇeriği

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi (AKÜ FEMÜBİD), fen ve mühendislik bilimleri alanlarındaki güncel gelişmeleri takip etmek, meslek kuruluşları ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişmelerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda nitelikli bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, özgün bilimsel araştırmalar ile uygulama çalışmalarına yer veren bir dergidir. Dergide, fen ve mühendislik bilimlerinde yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri içeren bilimsel ve özgün araştırma makalesi türündeki çalışmalara yer verilir.

Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi; Afyon Kocatepe Üniversitesi tarafından 1999'dan bu yana yılda 2 sayı (Haziran ve Aralık) Türkçe veya İngilizce olarak hazırlanan çalışmaları yayınlanan, bilimsel ve hakemli bir dergidir.

Dergimizde makale değerlendirme sürecinin daha şeffaflaştırılması ve hızlandırılması için Şubat 2013 itibarıyla online makale değerlendirme ve takip sistemi uygulamaya alınmıştır.

Ocak 2015 itibaren dergimiz; yayınlanma süreci ile yazarlara ve gerekse yapılan çalışmalara pratik ulaşma imkânları nedeniyle okuyuculara birçok avantajlar sağlayan; elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yılda 3 sayı (Nisan, Ağustos ve Aralık) Türkçe ve İngilizce makaleleri kabul edecek ve çift taraflı kör hakemlik esasına göre en az iki hakemli olarak değerlendirilmektedir. Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi sayfamızdan (<https://fenbildergi.aku.edu.tr/> yada <https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Özellikle lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak yapılan özgün bilimsel çalışmalar teşvik edilmektedir.

Ocak 2020 yılından itibaren dergimiz; yılda 6 sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olmak üzere özgün araştırma makalelerini kabul etmektedir.

Dergimizde yayımlanan makaleler izin alınmaksızın başka bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Makalelerin bir kısmı veya tamamı dergimiz kaynak gösterilmeden kullanılamaz.

Dergimize hem hakem hem de yazar olarak katkılarınızı beklemekteyiz. Dergimize olan desteğiniz için şimdiden teşekkür eder, çalışmalarınızda başarılar dilerim.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ
Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

İbrahim EROL, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ierol@aku.edu.tr

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Tamer BAYBURA, Survey Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: tbaybura@aku.edu.tr

YARDIMCI EDİTÖR/ ASSOCIATE EDITOR

Hakan ÖZTÜRK, Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: hozturk@aku.edu.tr

ALAN EDİTÖRLERİ / EDITORIAL BOARD

Afife Binnaz HAZAR, Metallurgy and Materials Engineering, Yıldız Teknik University, (Turkey)
e-mail: afife.hazar@gmail.com

Ahmet ÇETKİN, Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: acetkin@aku.edu.tr

Ahmet SERTESER, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: aserteser@aku.edu.tr

Ahmet YILDIZ, Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ayildiz@aku.edu.tr

Atilla EVCİN, Material Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: evcin@aku.edu.tr

Ahmet YÖNETKEN, Mechatronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: yonetken@aku.edu.tr

Bojan Zlender, Civil Engineering, University of Maribor, (Slovenia)
e-mail: bojan.zlender@um.si

Cevat İNAL, Survey Engineering, Konya Teknik University, (Turkey)
e-mail: cinal@ktun.edu.tr

Engin TAŞ, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: engintas@aku.edu.tr

Ersin KIVRAK, Department of Science Education, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ekivrak@aku.edu.tr

Ertuğrul ERGÜN, Internet and Information Technologies Management, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: ertugrulergun@gmail.com, ertue@aku.edu.tr.

Fatih Onur HOCAOĞLU, Electrical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: fohocaoglu@gmail.com

Hüseyin Ali YALIM, Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: hayalim@aku.edu.tr

Hüseyin BAYRAKÇEKEN, Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: bceken@aku.edu.tr

İbrahim Hakkı CİĞERCİ, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: cigerci@aku.edu.tr

İsmail DEMİR, Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: idemir@aku.edu.tr

İsmail Sedat BÜYÜKSAĞIŞ, Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: sbsagis@aku.edu.tr

İsmail ZORLUER, Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: izarluer@aku.edu.tr

Levent ÖZCAN, Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: leventozcan@aku.edu.tr

Mehmet ÇAKMAKKAYA, Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: cakmakkaya@aku.edu.tr

Mehmet KAHRAMAN, Computer, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: kahraman@aku.edu.tr

Mehmet ÖZKAN, Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: mozkan@aku.edu.tr

Meltem DİLEK, Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: mdilek@aku.edu.tr

Muhammed YÜRÜSOY, Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: yurusoy@aku.edu.tr

Mustafa Kemal YILDIZ, Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: myildiz@aku.edu.tr

Mustafa Serhat BAŞPINAR, Metallurgy and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: sbaspinar@aku.edu.tr

Mustafa YILMAZ, Survey Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mustafayilmaz@aku.edu.tr

Mustaque Hossain, Civil Engineering, Kansas State University, (USA)
e-mail: mustak@k-state.edu

Ömer HAZMAN, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ohazman@aku.edu.tr

Ramazan ŞEVİK, Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ramazansevik03@yahoo.com

Regita Bendikiene, Department of Production Technologies, Kaunas University of Technology,
(Lithuania)
e-mail: regita.bendikiene@ktu.lt

Yüksel OĞUZ, Electrical Electronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: yukseloguz@aku.edu.tr

ADRES/ADDRESS:

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Ahmet Necdet Sezer Kampusu, 03200, AFYONKARAHİSAR
Telefon: 444 03 03 / 1460-1470
Belgegeçer: 0 272 218 14 62
e-posta: fmbd@aku.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

BİYOLOJİ / BIOLOGY (10)

Araştırma Makalesi / Research Article Türkiye'deki Monotipik <i>Pallenis spinosa</i> (L.) Cass. Türü Üzerine Anatomik ve Karyolojik Bir Araştırma An Anatomical and Caryological Investigation On Monotypic <i>Pallenis spinosa</i> (L.) Cass. in Turkey Bahattin BOZDAĞ	041001 (820-827)
Araştırma Makalesi / Research Article Endemik Soğanın inhibe edici etkisinin değerlendirilmesi: Hesaplamalı çalışma ile fenolik bileşik ve enzim inhibisyonu analizi Evaluation of inhibitory potency of endemic Onion bulbs: Analysis of phenolic compounds and enzyme inhibition with the computational study Dursun KISA	041002 (828-836)
Araştırma Makalesi / Research Article Ticari <i>Bombus terrestris</i> Kolonilerinin <i>Prunus avium</i> bahçelerindeki Polen Toplama Davranışlarına Yönelik Gözlemler Observations on the Foraging Behaviors of Commercial Bumble Bee Colonies in <i>Prunus avium</i> Orchards Çiğdem ÖZENİRLER	041003 (837-842)

FİZİK / PHYSICS (11)

Araştırma Makalesi / Research Article Basınç Altında Soğutulan Sıvı Pd Elementinin Mikro Yapısal Gelişiminin Moleküler Dinamik Benzetimi ile İncelenmesi The Investigation of Microstructural Development of Liquid Pd Element Cooled under Pressure by Molecular Dynamics Simulation Sefa KAZANÇ	041101 (843-857)
Araştırma Makalesi / Research Article Kübik $HfZnO_3$ Bileşiğinin Yapısal, Mekanik ve Termodinamik Özelliklerinin ab Initio Yöntemi ile İncelenmesi Investigation of Structural, Mechanical and Thermodynamic Properties of Cubic $HfZnO_3$ Compound Tahsin ÖZER, Nihat ARIKAN, Ali İHSAN	041102 (858-864)

Araştırma Makalesi / Research Article Üçlü Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Dörtlü Al-Cu-Mg-Si Alaşım Sistemlerinin Viskozite Değerleri Viscosity Values of Ternary Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si and Quaternary Al-Cu-Mg-Si Alloy Systems Hüseyin ARSLAN	041103 (865-873)
---	-------------------------

KİMYA / CHEMISTRY (12)

Araştırma Makalesi / Research Article Ametal Katkılama ile Titanyum Dioksit Nanomalzemelerin Fotokatalitik Bozunmasının İyileştirilmesi Improvement of Photocatalytic Degradation of Titanium Dioxide Nanomaterials by Non-metal Doping Funda AK AZEM, Işıl BİRLİK, Özgür Yasin KESKİN, Tülay KOÇ DELİCE	041201 (874-882)
Araştırma Makalesi / Research Article Yeni Bir Schiff Bazı Molekülüne in Siliko Tıbbi ve Hesaplamalı Yöntemlerle Bir Bakış A Perspective with in Silico Medicinal and Computational Methods to A New Schiff Base Molecule Songül ŞAHİN, Necmi DEGE	041202 (883-897)
Araştırma Makalesi / Research Article PPy/SbOx-SnO2 Anot Aktif Malzemesinin Tek Basamakta Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması One-step Electrochemical Synthesis of PPy/SbOx-SnO2 Anode Active Material and Supercapacitor Application Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ, Meliha Gözde ÇEKİÇ, Erhan KARACA	041203 (898-913)

Araştırma Makalesi / Research Article İki Lucas Sayısının Birleşimi Olan Mulatu Sayıları Mulatu Numbers That Are Concatenations of Two Lucas Numbers Fatih ERDUVAN	041301 (914-920)
Araştırma Makalesi / Research Article Rüzgâr Enerji Santrali Yatırımının Reel Opsiyon Yöntemleri ve Esneklik Türleri ile Değerlemesi Evaluation of Wind Power Plant Investment with Real Option Methods and Types of Flexibility Duygu BIYIKLI, Faik Ahmet SESLİ, Pelin KASAP	041302 (921-932)
Araştırma Makalesi / Research Article Laplace Dağılımının Ölçek Parametresi için Daraltıcı Tahmin ve Bootstrap Güven Aralığı Shrinkage estimation and bootstrap confidence interval for scale parameter of Laplace distribution Şenay ÖZDEMİR, Meral EBEGİL	041303 (933-940)

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

Araştırma Makalesi / Research Article Mikrodizi Veri Kümesi Üzerinde Doğadan İlham Alan Optimizasyon ile Birleştirilen Uyarlanabilir Ağ Tabanlı Bulanık Çıkarım Sistemi Kullanılarak T-ALL, B-ALL ve T-LL Malignitelerinin Sınıflandırılması Classification of T-ALL, B-ALL and T-LL Malignancies Using Adaptive Network-Based Fuzzy Inference System Approach Combined with Nature-Inspired Optimization on Microarray Dataset Fatma AKALIN, Nejat YUMUŞAK	045101 (941-954)
Araştırma Makalesi / Research Article Otistik Spectrum Bozukluğunun Yapay Sinir Ağları ile Tespiti Detection of Autistic Spectrum Disorder Using Artificial Neural Network Kazım YILDIZ, Şeyma Nur ÖZDEMİR	045102 (955-961)

Araştırma Makalesi / Research Article Farklı Yapay Sinir Ağları Yöntemlerini Deneysel Olarak Ölçülen Güneş Işınım Tahminine Etkisi Effects of Artificial Different Neural Network Methods on Experimentally Measured Solar Radiation Estimation Enes YILDIZ, Fatih SERTTAŞ	045201 (962-972)
Araştırma Makalesi / Research Article Anahtarlama Relüktans Makinanın Fiziksel Modeli ve Performans Analizi Physical Model and Performance Analysis of Switched Reluctance Machine Eyyüp ÖKSÜZTEPE	045202 (973-983)

Araştırma Makalesi / Research Article Uyarı-Cevap Akrilamid/Sodyum Metakrilat/Kaolin Yarı-İç İç Geçmiş Polimer Ağ Kompozit Hidrojellerinin Karakterizasyonu Characterization of Stimuli-Responsive Acrylamide/Sodium Methacrylate/Kaolin Semi-Interpenetrating Polymer Network Composite Hydrogels Gülcihan GÜZEL KAYA, Hüseyin DEVECİ	045701 (984-990)
Araştırma Makalesi / Research Article Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretilen Karbon Fiber Kumaş Katkılı ZrB ₂ -SiC Kompozitlerinin Yapısal ve Mekanik Özellikleri Structural and Mechanical Properties of Carbon Fiber Fabric Reinforced ZrB ₂ -SiC Composites Produced by Spark Plasma Sintering Method Aslı Asiye AĞIL, Erhan AYAS	045702 (991-1000)
Araştırma Makalesi / Research Article Halid Aktive Edilmiş Kutu Sementasyon Yöntemi İle Paslanmaz Çeliğin Yüzey Modifikasyonunun Modellenmesi Modeling of Surface Modification of Stainless Steel by Halide Activated Pack Cementation Method Fulya KAHRIMAN	045703 (1001-1009)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Dinamik Termokimyasal Yöntem ile Si3N4/SiC Kompozit Tozunun Üretilmesi</p> <p>Production of Si3N4/SiC Composite Powder by Dynamic Thermochemical Method</p> <p>Nuray CANIKOĞLU, Betül ARSLAN, Nazlı ERKEN</p>	<p>045704 (1010-1018)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Filament Eritme Yöntemiyle Üretilen PA12 ile Ticari PA12'nin Morfolojik, Termal ve Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması</p> <p>Comparison of Morphological, Thermal and Mechanical Properties of PA12 Produced by Filament Melting Method and Commercial PA12</p> <p>Münir TAŞDEMİR, Serbay BEKTAŞ</p>	<p>045705 (1019-1028)</p>

MADEN & JEOLJİ / MINES, & GEOLOGICAL (58)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Salda Gölü Hidroloji Parametrelerinin Değerlendirilmesi</p> <p>Evaluation of Salda Lake Hydrology Parameters</p> <p>Ayşen DAVRAZ, Fatma AKSEVER</p>	<p>045801 (1029-1044)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Best-Worst Yöntemi ile Arazilerin Tarımsal Kullanıma Uygunluklarının Belirlenmesi</p> <p>Determining the Suitability of Lands for Agricultural Use with the Best-Worst Method</p> <p>Şükran YALPIR, Gamze AKYÜZ, Ela ERTUNÇ</p>	<p>045802 (1045-1055)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Guleman Kromit Yatağı Çevresindeki İnci Çayı Sedimentlerindeki Metal Kirliliğinin Temel Değer ve Ortalama Yerkabuğu Değerleri Tarafından Değerlendirilmesi (Alacakaya-Elazığ), Türkiye</p> <p>Evaluation Metal of Contamination by Natural Background and Average Earth's Crust Values in The Inci Stream Sediments Around Chromite Deposits in Guleman (Alacakaya-Elazığ), Turkey</p> <p>Hatice KARA</p>	<p>045803 (1056-1071)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Emet Espey Konsantratör Tesisi Düşük Tenörlü Kolemanit Konsantresinin Hidrosiklon ile Bor İçeriğinin Yükseltilmesi</p> <p>Increasing Boron Content of Low Grade Colemanite Concentrate at Emet Espey Concentrator Plant by Hydrocyclone</p> <p>Zehra Ebru SAYIN, Ayşegül YİĞİT, Mehmet SAVAŞ</p>	<p>045804 (1072-1080)</p>

Araştırma Makalesi / Research Article

An Anatomical and Caryological Investigation On Monotypic *Pallenis spinosa* (L.) Cass. in Türkiye**Bahattin Bozdağ¹**¹Şehit Ahmet Özsoy Science High School- Türkiye

e-mail: bbozdag2@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4466-3901>

Geliş Tarihi: 23.03.2023

Kabul Tarihi: 17.08.2023

Abstract

Pallenis spinosa (L.) Cass., which has an annual and herbaceous life form, is represented by a single species (monotypic) in Turkey. There are 1-2 rows of epidermis cells in the root cross section of the taxon. Between the epidermis and the central cylinder is the cortex, which consists of parenchymatic cells. Root has a radial vascular bundle. The cross-section of the stem has a round shape with single row and regular lined of cortex cell over the vascular bundle as a starch sheath. The sclerenchyma cells is cover the top of floem cells in the collateral vascular bundle. The leaves is a bifacial type. There are stomas and eglandular hairs both side of the leaves. Sclerenchyma cells are both side of vascular bundles in the leaves. We determined $2x = 2n = 10$ chromosome number and made chromosome measurement and haploid idiogram of species.

Keywords

Asteraceae; Anatomy;
Caryology; *Pallenis spinosa*

Türkiye'deki Monotipik *Pallenis spinosa* (L.) Cass. Türü Üzerine Anatomik ve Karyolojik Bir Araştırma**Öz**

Pallenis spinosa (L.) Cass. Türkiye için monotipik bir türdür. Tek yıllık otsu bitkilerden oluşur. Türün kök enine kesiti 1-2 sıra epidermis hücrelerine sahiptir. Korteks hücreleri epidermis ile merkezi silindirin arasını doldurur. Kökte radyal iletim demetleri bulunur. Gövde enine kesiti yuvarlak şekle sahiptir. İletim demetlerini saran tek sıralı, düzenli dizilmiş, nişasta kınını oluşturan parankima hücreleri mevcuttur. Sklerankima hücreleri, kolleteral iletim demetlerindeki floem hücrelerinin üzerini kaplar. Yapraklar bifasiyal tiptedir. Yaprığın her iki yüzünde de örtü tüyleri ve stomalar bulunur. Yapraklarda iletim demetlerinin her iki yüzünde de sklerankima hücreleri vardır. Türün kromozom sayısı $2x = 2n = 10$ olarak belirlendi ve kromozom ölçümleri yapılarak haploid idiogramları ilk kez hazırlandı.

Anahtar Kelimeler

Asteraceae; Anatomi;
Karyoloji; *Pallenis spinosa*

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Known as the largest family of flowering plants, Asteraceae includes 1600-1700 genera and about 24 000 species (Funk et al. 2009). *Pallenis spinosa* (L.) Cass. belongs to the Asteraceae family, and the tribe Inuleae and monotypic for Türkiye.

P. spinosa (Spiny Starwort), is an annual herbaceous plant and distribution area is the Mediterranean region (Al-Eisawi, 1982). The taxon has large yellow-orange flowers and spiny involucre bracts below the flowers (Zareh, 2005).

Medicinally, different part of the plant as leaves and flowers have been used mouth infections, gastralgia, skin injuries and inflammatory contusions (Agelet and Valles, 2003; Chermat and Gharzouli, 2015). *P. spinosa* have some chemical compounds as sesquiterpenes, oxygenated sesquiterpenoids, oplopanone, eudesmane, flavonoids patuletin, quercetin, sterol components, (Appendino et al. 1997; Senatore and Bruno, 2003; Sanz and Marco, 1991; Ahmed et al. 1990; Ahmed et al. 1992; Dibi et al. 2014) and these compounds have taxonomic and potential

medicinal importance. Essential oils of *P. spinosa* have antioxidant and anticancer effects (Al-Qudaha et al. 2017).

There are some chromosome investigation about this species (Löve 1981, 1982) but in these studies they gave only the number of chromosomes of the species but we determined chromosome parameters and made haploid idiograms and anatomical features and measurements of species for the first time.

2. Materials and Methods

The plant samples used in this study were collected from the localities in Table 1.

Table 1. The collection area and herbarium information of *P. spinosa*

Species	Locality – Date	Herbarium Number
<i>P. spinosa</i>	Near The Menemen Anatolian High Scholl Menemen-İzmir-Turkey 15.06.2013	BBOZDAG95

Herbarium samples of specimens are kept in the department of Biology at Celal Bayar University. The taxonomic description of the species was made according to Flora of Turkey (Davis 1975). Different part of plant samples were keep in 70% alcohol for anatomical investigations. Handle-blade cross sections were taken from root, stem, leaf and stained with Bozdağ et al.(2016).

Caryological investigation were made according to method of Elçi (Elçi, 1994). Chromosome measurements of the taxon were made on 5 different cells at metaphase stage. Anatomical and caryological photographs were taken with Leica DM 3000 LB photomicroscope and photos were analyzed. Karyotype analysis was performed according to the method developed by Levan et al. (1964).

3. Results



Figure 1. General appearance of *P. spinosa*

3.1. Anatomical results

In the cross section of root of species, we determined that one layer epidermis cells and one layer eksodermis cells where are under the epidermis cells. Epidermis and endodermis cells have rounded or rectangular shape and epidermis cells size are bigger than exodermis cells. Corteks is composed of 5-7 layer paranchymatic cells which have rectangular shape. There is a single layer endodermis cells surround of the vascular bundle. Root has a radial vascular bundle like other dicotil plants. Xylem elements has a wide range of center of section and these elements have triangular shape and have three arm. Phoem elements are located between the arm of the xylem. There are sclerancymatic cells between the phloem cells area. (Figure 2. A,B. Table 2.)

The stem of species has pentagonal shape. Under the cuticle, there is a single or double layer epidermis cells which has oval or round shape. Between the epidermis cells, there are stomata cells and a lot of eglandular hairs. In the cortex, there are 5-13 layer parancymatic cells which have rectangular shape. These cells are big size middle

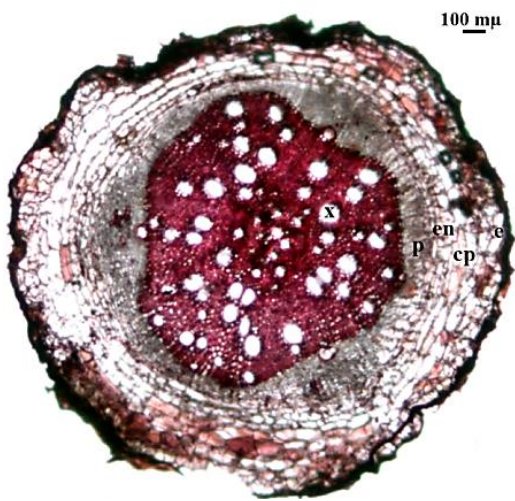
of the cortex and small size near the epidermis and vascular bundle. Vascular bundle is surrounded by a single layer starch sheath cells. There is no gap between the closed collateral bundles. The top of phloem elements is covered by the sclerenchyma cells. While phloem elements has narrow area in the bundle, xylem elements has wide area. Center of the section, there are paranchymatic cells which has thin walled, live, big size and ovoid shape. (Figure 2. C,D. Table 2.)The out side of section, there are single layer epidermis cells under the thick cuticle layer on both side of leaves. Cuticle layer is thick abaxial side. Epidermis cells width is big from length. And these cells has

thin walled rectangular shape. There are a lot of eglandular hairs and anomocytic stoma cells which are hygromorphic state both side of leaves. Leaves are bifacial and palisade paranchymatic cells which has oblong to square shape has different shape from spongy cells which has close size. There are leaf veins in the spongy paranchymatic layer. Upper and lower side of leaf vascular bundle has scleranchymatic cells layer which is big adaxial side of leaf. These cells are protect the xylem and phloem cells from mechanical effects. There are different number secondary veins left and right side of mid vein. (Figure 2. E, F, G, H. Table 2.)

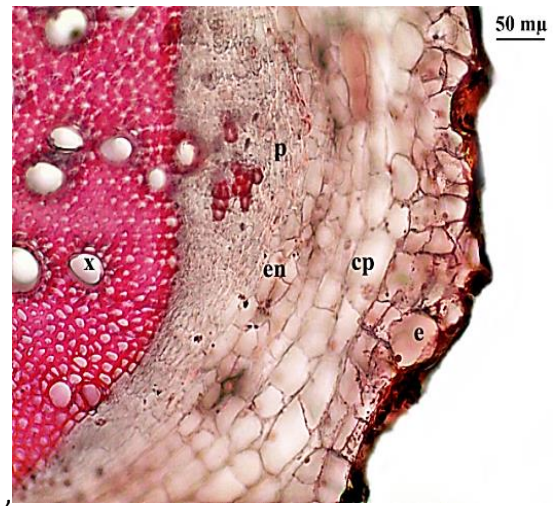
Table 2. Anatomical measurements of various tissue of *P. spinosa*

	Width		Length	
	Min –max	Mean ±std dev.*	Min –max	Mean ±std dev.*
Root				
Epidermis	19,05 - 59,52	40,53 ± 13,60	14,29 – 54,76	38,75 ± 12,02
Exodermis cells	11,90 – 47,62	31,05 ± 09,77	14,45 – 42,86	30,63 ± 10,69
Cortex cells	23,81 – 76,19	49,23 ± 16,63	19,05 – 38,10	30,88 ± 04,73
Endodermis cells	14,29 – 50,00	31,37 ± 10,60	11,90 – 19,05	15,25 ± 02,25
Scleranchymatic cells diameter			09,52 – 20,24	16,31 ± 03,57
Trachea cells	23,81 – 52,38	34,03 ± 07,95	25,24 – 59,52	43,64 ± 10,55
Tracheid cells	04,76 – 09,52	07,33 ± 01,42	07,14 – 13,10	10,39 ± 02,06
Phloem cells	08,10 – 26,67	14,31 ± 05,62	03,57 – 12,62	07,42 ± 02,52
Stem				
Cuticle length			01,43 – 04,29	02,69 ± 01,04
Epidermis cells	11,43 – 34,29	24,04 ± 07,52	07,14 – 32,86	20,75 ± 07,92
Cortex cells	08,57 – 71,43	41,75 ± 22,82	08,57 – 45,71	30,62 ± 11,70
Starch sheath cells	08,86 – 31,43	20,84 ± 08,33	06,86 – 25,71	17,35 ± 06,09
Central cells diameter			11,43 – 94,29	54,16 ± 26,90
Xylem cells diameter			05,71 – 13,71	10,05 ± 02,63
Scleranchymatic cells diameter			02,29 – 14,57	09,02 ± 03,33
Leaf				
Adaxial cuticle length			05,26 – 09,65	07,55 ± 01,25
Adaxial epidermis cells	14,91 – 52,63	32,59 ± 13,03	09,65 – 26,32	19,38 ± 05,06
Palisade paranchymatic cells	11,40 – 28,07	20,15 ± 04,75	17,54 – 28,95	22,21 ± 03,53
Spongy paranchymatic cells	10,53 – 24,56	18,60 ± 04,20	13,16 – 27,19	19,62 ± 04,23
Xylem cells diameter			02,63 – 07,89	05,04 ± 01,69
Scleranchymatic cells diameter			07,02 – 19,30	13,52 ± 04,17
Abaxial cells	18,42 – 53,07	35,45 ± 11,85	10,53 – 30,70	20,72 ± 05,98
Abaxial cuticle length			06,14 – 11,40	08,73 ± 01,78

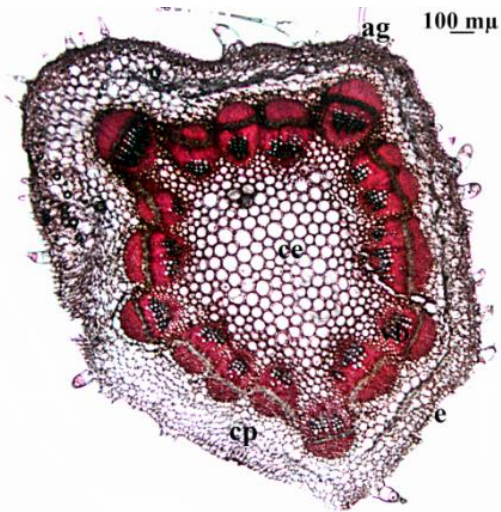
* Standard Deviation



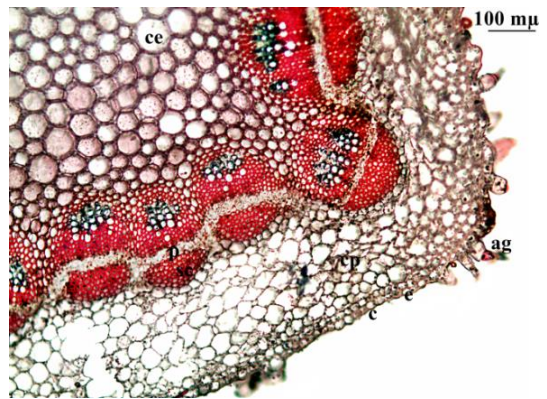
A



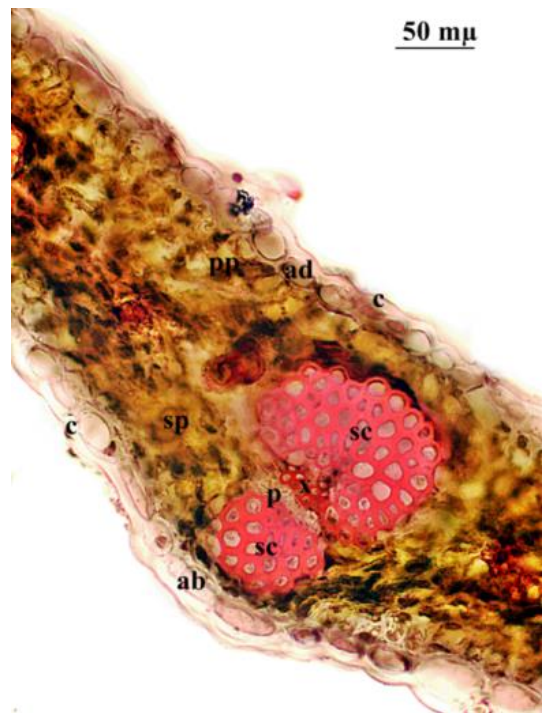
B



C



D



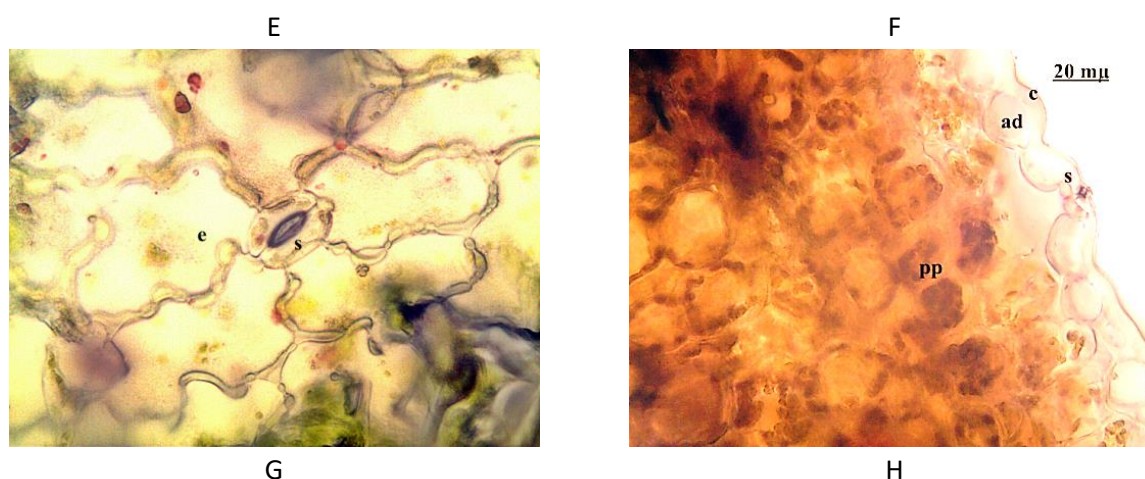


Figure 2. Cross sections of different anatomical tissue of *P. spinosa*. Root (A,B), stem (C, D), leaf (E, F, G, H). e. epidermis, ad. adaxial epidermis cells, ab. abaxial epidermis cells, p. phloem cells, x. xylem cells, sc. sclerancymatic cells, pp. palisade parancymatic cells, sp. spongy parancymatic cells, c. cuticle, ag. egladular hairs, cp. cortex cells, ce. pith region cells, en. endodermis cells.

3.2. Caryological results

In this study, the chromosome number of *P. spinosa* was found as the basic number $x = 5$ and $2n = 2x = 10$. The karyotype was prepared by using chromosomes of the species. We determined five couple median region (m) chromosomes but didn't observe satellites on chromosomes of species. Chromosome sizes vary from 1,35 to 2,15 μm . The longest arm is 1,22 μm and the shortest arm is 0,54 μm (Figure 3, 4; Table 3)

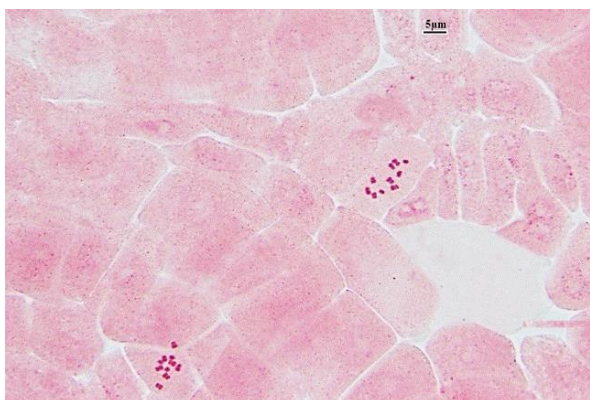


Figure 3. Microphotograph of somatic metaphases. *P. spinosa*

Table 3. Parameters of mitotic metaphase chromosomes of *P. spinosa*

Cn	C (μm)	L (μm)	S (μm)	R	I (μm)	RS	CP
1	2,15	1,22	0,93	1,31	43,25	24,26	Median region (m)
2	1,98	1,15	0,83	1,38	41,91	22,34	Median region (m)
3	1,76	1,04	0,72	1,44	40,90	19,86	Median region (m)
4	1,62	0,90	0,72	1,25	44,44	18,28	Median region (m)
5	1,35	0,81	0,54	1,50	40,00	15,23	Median region (m)

Total chromosome size: 8,86 μm

Abbreviations: Cn, chromosome number; C, total chromosome length; L, long arm length; S, short arm length; R, arm ratio = L/S ; I, centromeric index = $(S/C) \times 100$; RS, relative size; CP, centromeric position.

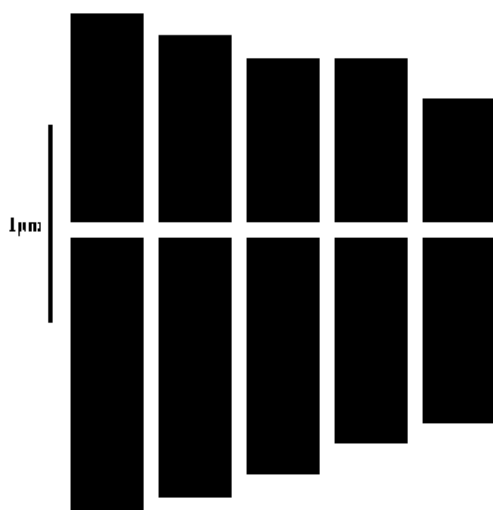


Figure 4. Haploid idiograms of *P. spinosa*.
Scale bars: 1 µm

4. Discussion

In this study, we aim to determine anatomical and cytological properties of *P. spinosa* which is a monotypic species for Turkey.

Most of Asteraceae taxa as *Mikania glomerata* Spreng., *Porophyllum ruderale* Cass., *Vernonia condensata* Bakerhave, *Vernonia psilophylla* and *V. sessilifolia* have stomata both side of leaf as in *P. spinosa* leaves but some taxa as *V. linearis* has stomata only on the abaxial epidermis (Milan et al. 2006, Sajo 1994). While *M. glomerata*, *V. condensata* and *P. spinosa* have anomocytic stomata, *P. ruderale* have anomocytic and anisocytic stomata (Milan et al. 2006). According to mesophyle layer and palisade-spongymatic cells, *M. glomerata*, *V. condensata*, *P. ruderale*, *V. sessilifolia* have bifacial and *V. psilophylla* has unifacial leaves (Milan et al. 2006, Sajo 1994). *P. spinosa* has bicafial leaves. There are hydatods, glandular and eglandular hairs, secretory cavities a lot of Asteraceae members leaves or stems. These features are very important for in term of classification of taxa (Castro et al. 1997, Lersten and Curtis 1985, Milan et al. 2006). *P. spinosa* leaves and stems have eglandular hair. But we didn' t observe any hydatods on *P. spinosa*. This

fact could be related to different habits of the species. According to Metcalfe and Chalk (1950), Asteraceae taxa show some different anatomical structures and ecological specialization due to the diversity of habits.

According to Zareh (2005), *P. spinosa* leaves have trichomes, sclerenchymatic cells both side of main bundle, four veinlets, four lateral veins and differentiation of mesophyll into palisade and spongy tissues. These results are similiar to this study results. *P. spinosa* has a scleranchymatic cells layer in the stem and leaf vascular bundle. There are single layer eksodermis cells in the root section. Leaves and stem of *P. spinosa* have a lot of eglandular hairs. Species has bifacial leaves.

Ambrosia trifida, *Rudbeckia laciniata*, *Erigeron annuus*, *Arctium minus*, *Silphium perfoliatum*, *Eupatorium rugosum*, *Lactuca scariola* taksons have hidatods on the leaves (Lersten and Curtis, 1985). We did not observe any hidatod on *P. spinosa* leaves.

Artemisia L. taksons has glandular and eglandular hairs. Foliar hairs is an important properties for taksonomy. We didn't see any foliar or glandular hair on the stem and leaves of *P. spinosa* (Hayat at al. 2009).

Duan et al. 2015 determined chromosome features of *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC subsp. *luotianensis*. They reported that this taxon have $2n = 24 = 12 m + 12 sm + (2 SAT)$. Bozdağ et al. (2011) worked on chromosome numbers of *Bellis* L. species in Turkey and they determined as *Bellis sylvestris* Cyr. $2n = 36$, *B. perennis* L. $2n = 18$ and *B. annua* L. $2n = 18$. Watanabe et al. 2001) determined chromosome number of *Stevia* as between $2n=8$ to $2n= 24$ in Mexico. An other study, Watanabe et al. (2007) determined chromosome numbers in 51 genera and 119 taxa. In that study, first chromosome datas were given that for 45 Asteraceae taxa. Among these taxa, the chromosome number of *Epitriche* Turcz. was determined as $2n=10$. We determined that *P.*

spinosa have $2x=2n=10$ chromosome too and we didn't observe any satellite.

P. spinosa is well known and very popular species in the Mediterranean area but there is no any investigation about detailed anatomical and caryological investigation. We hope that this study will fill a gap about *P. spinosa* in the literature.

5. References

- Agelet, A. and Valles, J., 2003. Studies on pharmaceutical ethnobotany in the region of Pallars (Pyrenees, Catalonia, Iberian Peninsula). Part II. New or very rare uses of previously known medicinal plants. *J. Ethnopharmacol*, **84**: 211-227.
- Ahmed, A.A., Jakupovic, J. and Bohlmann, F., 1990. Dihydroxypallene, a sesquiterpene with a new carbon skeleton from *Pallenis spinosa*. *Phytochemistry*, **29**: 3355-3358.
- Ahmed, A.A., Spaller, M. and Mabry, T.J., 1992. Flavonoids of *Pallenis spinosa* (Asteraceae). *Biochem. Syst. Ecol*, **20**: 785-786.
- Al-Eisawi, D., 1982. List of Jordan vascular plants. *Mitt Bot Munchen*, **18**: 79-182.
- Al-Qudaha, M.A., Salehb, A.M., Alhawsawib, N.L., Al-Jaberc, H.I., Rizvid, S.A. and Afifi, F.U., 2017. Composition, antioxidant and anticancer activities of the essential oil from fresh and air-dried aerial parts of *Pallenis spinosa*. *Chemistry & Biodiversity*, **14**(8).
- Appendino, G., Jakupovic, J. and Jakupovic, S., 1997. Sesquiterpenoids from *Pallenis spinosa* (L.) Cass.. *Phytochemistry*, **46**:1039-1043.
- Bozdağ, B., Kocabaş, O., Akyol, Y. and Özdemir, C., 2016. Bitki Anatomisi Çalışmalarında El Kesitleri İçin Yeni Boyama Yöntemi. *Marmara Pharmaceutical Journal* **20**: 184-190.
- Bozdağ, B., Özdemir, C. and Sepet, H., 2011. Karyotype analysis on the species of *Bellis* L. (Asteraceae) in Turkey. *CARYOLOGIA*, **64**(3): 251-255.
- Castro, M.D.M., Leitão-Filho, H.D.F. and Monteiro, W.R., 1997. Utilização de estruturas secretoras na identificação dos gêneros de Asteraceae de uma vegetação de cerrado. *Rev. bras. Bot.* **20**(2).
- Chermat, S. and Gharzouli, R., 2015. Ethnobotanical study of medicinal flora in the North East of Algeria- An Empirical Knowledge in Djebel Zdimm (Setif). *J Mater Sci Eng*, **5**:50-59.
- Davis PH 1975. Flora of Turkey and The East Aegean Islands Vol. 5. Edinburg University Press, Edinburg.
- Dibi, A., Jebara, A., Bitam, F. and Aberkane, M.C., 2014. Secondary Metabolites from *Pallenis Spinosa*. Presented at the International Conference on Emerging Trends in Computer and Image Processing, Pattaya, Thailand.
- Duan, Y.S., Zhu, B., Shu, S.H., Li, Z.Y. and Wang, M., 2015. Karyotypes and fish detection of 5s and 45s Rdna loci in Chinese medicinal plant *Atractylodes lancea* subsp. *luotianensis*: cytological evidence for the new taxonomic unit. *Pak. J. Bot.*, **47**(1): 103-107.
- Elçi, Ş., 1994. *Sitogenetikte Araştırma Yöntemleri ve Gözlemler*. 100. Yıl Üniversitesi Yayınları. No: 18 Fen Edebiyat Fak. Yayın No: 16. Van.
- Hayat, M.Q., Ashraf, M., Mir Ajab Khan, M.A., Yasmin, G., Shaheen, N. and Jabeen, S., 2009. Phylogenetic analysis of *Artemisia* L. (Asteraceae) based on micromorphological traits of pollen grains. *African Journal of Biotechnology*, **8** (23): 6561-6568.
- Lersten, N.R. and Curtis, J.D., 1985. Distribution and Anatomy of *Hydathodes* in Asteraceae. *Bot. Gaz.* **146**(1): 106-114.
- Levan, A., Fredga, K. and Sandberg, A.A., 1964. Nomenclature for centromeric position on chromosomes. *Hereditas*, **52**: 201-220.
- Löve, A., 1981. Chromosome Number Reports LXXIII. . *Taxon*, **30**(4) : 829-861.
- Löve, A., 1982. IOPB Chromosome Number Reports LXXVI *Taxon*, **31**(3): 574-598.

- Metcalfe, C.R. and Chalk, L., 1950. Anatomy of the Dicotyledons. Vols I and II. Clarendon Press, Oxford.
- Milan, P., Hayashi, A.H. and Appezzato-da-Glória, B., 2006. Comparative leaf morphology and anatomy of three Asteraceae species. *Braz. arch. biol. technol*, **49** :1.
- Sajo, M.G. and Menezes, N.L., 1994. Considerações sobre a anatomia foliar de espécies de Vernonia Screb. (Compositae) da Serra do Cipó, MG. *Naturalia*, **19**:161-172.
- Sanz, J.F. and Marco, J.A., 1991. A germacrane derivative from *Pallenis spinosa*, *Phytochemistry*, **30**: 2788-2790.
- Senatore, F. and Bruno, M., 2003. Composition of the essential oil of *Pallenis spinosa* (L.) Cass. (Asteraceae). *Flavour Fragr J*, **18**: 195-197.
- Watanabe, K., Yahara, T., Soejima, A. and Ito, M., 2001. Mexican species of the genus *Stevia* (Eupatorieae, Asteraceae): Chromosome numbers and geographical distribution. *Plant Species Biology* **16**: 49–68.
- Watanabe, K., Yahara, T., Hashimoto, G., Nagatani, Y., Soejima, A., Kawahara, T. and Nakazawa, M., 2007. Chromosome numbers and karyotypes in Asteraceae. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, **94**(3):643-654.
- Zareh, M.M., 2005. Systematic and anatomical studies of Inuleae and Plucheeae in Egypt. *Feddes Repertorium*, **116**: 43-53.

Evaluation of inhibitory potency of endemic Onion bulbs: Analysis of phenolic compounds and enzyme inhibition with the computational study

Dursun KISA¹

¹Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science, Bartın University, 74100 Bartın, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: drsn57@hotmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7681-2385>

Geliş Tarihi: 07.03.2023

Kabul Tarihi: 17.08. 2023

Abstract

Numerous *Allium* species have been utilized in complementary medicine based on their biological activities. In the present work, the bulb extract of *A. kastambulense* was studied for its phenolic content and enzyme inhibition ability assisted by computer-aided molecular docking studies. The evaluation of enzyme inhibition activity of the bulb extract showed that it has 54.70 ± 1.74 134.3 ± 2.12 IC_{50} for six studied enzymes, respectively. In the reverse-phase HPLC analysis of methanol-chloroform bulb extract, catechin, chlorogenic acid, gentisic acid, vanillic acid, and apigenin were founded to be the represented group of phenolic components. Catechin flavonoid was extensively detected as the most abundant ingredient, and TPC and TFC were calculated at 6.86 ± 0.36 $mg\ g^{-1}$ and 3.22 ± 0.14 $mg\ g^{-1}$. Finally, the catechin ligand has low binding energy values against the studied enzymes with -5.778 - -8.872 kcal/mol.

Keywords

Allium kastambulense;
enzyme inhibition;
phenolic compound;
molecular docking

Endemik Soğanın inhibe edici etkisinin değerlendirilmesi: Hesaplamalı çalışma ile fenolik bileşik ve enzim inhibisyonu analizi

Öz

Çok sayıda *Allium* türü, biyolojik aktivitelerine dayalı olarak tamamlayıcı tıpta kullanılmaktadır. Bu çalışmada, *A. kastambulense* soğan ekstresinin fenolik içeriği ve enzim inhibisyon yeteneği bilgisayar destekli moleküler kenetlenme çalışmaları incelenmiştir. Soğan ekstraktının enzim inhibisyonu aktivitesi, çalışılan altı enzim için 54.70 ± 1.74 - 134.3 ± 2.12 aralığında IC_{50} 'ye sahiptir. Metanol-kloroform soğan ekstresinin ters faz HPLC analizinde kateşin, klorojenik asit, gentisik asit, vanilik asit ve apigenin fenolik bileşenleri temsil eden metabolitler olarak bulunmuştur. Bir flavonoid olan kateşin flavonoid en bol bulunan bileşen olarak tespit edildi. TPC ve TFC değerleri sırasıyla 6.86 ± 0.36 $mg\ g^{-1}$ ve 3.22 ± 0.14 $mg\ g^{-1}$ olarak hesaplandı. Son olarak, kateşin ligandı, üzerinde çalışılan enzimlere karşı düşük bağlanma enerjisi değerlerine ($-5,778$ - $-8,872$ kcal/mol) sahiptir.

Anahtar kelimeler

Allium kastambulense;
fenolik bileşik; enzim
inhibisyonu; moleküler
kenetlenme

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Allium L. is a member of Amaryllidaceae with more than 900 species. *Allium kastambulense* is an endemic wild onion that grows between Bartın and Kastamonu provinces in the Northwest Anatolian region (Türkiye). Some *Allium* members such as onion and garlic are used in food and cooking. Ethnobotanical studies have also shown that members of *Allium* have different uses beyond their nutritional value due to their biological activities. To

develop novel food ingredients with health-promoting properties, studies on nutraceuticals for researching possible raw materials in the scientific community and food industry are gaining importance (Zeng *et al.* 2017; Armağan 2021; Rocchetti *et al.* 2022). The genus mainly produces organosulfur compounds and various secondary metabolites, including polyphenols, flavonoids, saponins, alkaloids, and peptides. Several preclinical trials have been surveyed on the beneficial effect of cultivated and wild *Allium* plants for biological

activities such as antimicrobial, antioxidant, anticancer, antidiabetic, hypertension, hypercholesterolemia, neuroprotective, and cardioprotective effects (Maccelli *et al.* 2020; Emir and Emir 2021).

Herbal extracts have conventionally been used for nutritional values and medicinal purposes. The survey for plant-derived candidate compounds to remedy various diseases such as Alzheimer's, obesity, and hyperpigmentation, which still lack an exact cure, has proceeded for decades (Ocal *et al.* 2022). Some *in vitro* and *in vivo* experimental studies show that phytochemical ingredients play a crucial role in preventing these ailments (Gonçalves and Romano 2017; Zengin *et al.* 2018). Some enzymes are among the selected targets to treat various diseases and inhibitory substances have been administered to inhibit these target enzymes such as AChE, collagenase, lipase, and urease. For example, cholinesterase inhibitors such as donepezil used to treat dementia bind to the active site of the target enzymes and reduce the hydrolysis of substrate acetylcholine iodide (Li *et al.* 2016; Takim *et al.* 2021; Makarian *et al.* 2022). Studies on bioactive molecules as traditional, complementary, and functional molecules have continued in medicinal chemistry regarding the easy availability of herbal constituents and leading chemical synthesis. Research on the new active extracts has become requisite in traditional and complementary medicine practices (Baydoun *et al.* 2015; Dutta *et al.* 2021).

The phytochemical ingredients and metabolite quantity of plants vary according to the plant tissues as well as geographical conditions and soil characteristics where plants grow. Surveys on the genus *Allium* collected from diverse ecological environments have been performed on plant secondary metabolites and biological activities. Nonetheless, the bulbs of *A. kastambulense* have been opted to reveal its complementary medicinal importance as no studies on phenolic components and biological activity could be reached on the onion. In the current work; phenolic components, and enzyme inhibition potency of the bulb extracts were investigated with the addition of computational studies.

2. Experimental section

2.1 Plant sample and extraction procedure

The bulbs for *Allium kastambulense* Kollmann were obtained from the plant in Kurucaşile district-Bartın (Türkiye) and the samples were dried at room conditions. The bulbs were granulated with a mechanic grinder and the powder was extracted in methanol-chloroform (4:1) solvent at ambient temperature. The obtained mixture was sonicated for 30 min at 37°C and centrifuged at 4500 x g for 12 min. The upper layer of the sample was filtered with a 0.22 µm pore-sized syringe filter and the organic phase was evaporated lower than 50 °C. The crude bulb extract was kept at -20 °C for following studies.

2.2 Analysis of the total phenolic compound (TPC) and total flavonoid contents (TFC)

The quantification of TPC and TFC in the bulb extracts was achieved by the Folin-Ciocalteu reagent and aluminum chloride (AlCl₃) colorimetric method, respectively described by the previous studies (Singleton and Rosi 1965; Peşkal and Pырzyska 2014).

2.3 Phenolic compounds profile of bulb extract

The phenolic compound composition of bulb extract was quantified using the HPLC system coupled with an LC 20AT pump and UV-Vis detector (Shimadzu Scientific Instruments, Japan). The sample solution (20 µL) was loaded onto the equipment set to 1 mL min⁻¹ with automatic injection and phenolic compounds in the extracts were identified in comparison with the chromatographic profile, retention times, and UV-vis spectra of standard external metabolites (Elmastaş *et al.* 2017). The quantification of phenolic compounds in the bulbs was computed using the equation for the calibration curve of the obtained compound and the results were specified as mg g⁻¹ of dried bulb extract.

2.4 Enzymes inhibition studies

Enzyme inhibitory ability of bulb extract in the work was evaluated using 96-wellplate spectrophotometric method referred in the

following sentences (MultiskanGO Microplate Reader, Thermo Scientific). The cholinesterase (AChE and BChE) inhibitory potency was evaluated using the well-known Ellman's method (Ellman *et al.* 1961). Briefly, both enzymes in Tris-HCl buffer (pH 8.0, 100 mM) were incubated with the extract solutions at 25 °C for 10 min, and substrates (AChI and BChI) were added to wells. The absorbance of the colored mixture was read at 412 nm. The inhibitory assay for collagenase was carried out using synthetic substrate FALGPA (N-[3-(2-furyl)acryloyl]-Leu-Gly-Pro-Ala) in tricine buffer (pH 7.5) according to the previously described. The change in absorbance due to hydrolysis of FALGPA was recorded 340 nm (Thring *et al.* 2009). The inhibitory study of pancreatic lipase was performed using substrate p-nitrophenylpalmitate (p-NPP) with referred research (Mohamed El-Korany *et al.* 2020). The wells comprised Tris-HCl (100 mM, pH 8.2), 20 µL of enzyme and bulb extract was incubated for 10 min at 37 °C was incubated and then the absorbance of the reaction by adding p-NPP was monitored at 410 nm. The urease inhibition method was achieved using indophenols technique by measuring the liberated ammonia (Ikram *et al.* 2017). Briefly, urease enzyme from jack bean prepared in KH₂PO₄ buffer (100 mM, pH 8.2) was incubated with the test extracts for 15 min at 37 °C, and then phenol reagent and alkali reagents were added to react with liberated ammonia. The absorbance of colored complex was measured at 630 nm. Tyrosinase inhibition study was done using substrate L-DOPA, mushroom tyrosinase prepared in phosphate buffer (pH 6.8, 100 mM), and bulb extracts. The increased absorbance of the colored compound dopachrome was recorded at 475 nm (Masuda *et al.* 2005).

2.6 Computational molecular docking study

The molecular docking simulation was implemented on studied enzymes to evaluate the in-silico inhibition ability of catechin, which is the most abundant in the bulb extract, for learning protein-ligand interactions by using Autodock vina v.1.2.0 (Trout and Olson 2010; Eberhardt *et al.* 2021). Three-dimensional structure of target proteins AChE, BChE, collagenase, lipase, tyrosinase, and

urease were uploaded the PDB protein data bank (<https://www.rcsb.org/>). The geometry optimization of catechin were realized using Chimera software (Pettersen *et al.* 2004). Undesired and water molecules were removed, and polar hydrogen bonds were added to molecular docking process. The grid box of ligand complexes was defined with the previous literature. The binding energy, visualization, and interaction for catechin were evaluated via Discovery Studio (DS) 3.5 (San Diego: Accelrys Software Inc. 2012).

3. Results and Discussion

3.1 Phenolic components and evaluation of biochemical inhibitory potency of the bulb extract

The quantification of phenolic components was assayed in the bulb extract of *A. kastambulense* with reverse-phase HPLC analysis, and these compounds are given in Table 1. Catechin, chlorogenic acid, gentisic acid, vanillic acid, and apigenin were profiled as the main phytochemical ingredients. Catechin was extensively defined to be the most abundant antioxidant secondary metabolite in the bulb extracts, and its quantity was calculated as 25.21±0.98 µg g⁻¹. The TPC and TFC of the bulbs were computed as 6.86 ± 0.36 mg g⁻¹ and 3.22 ± 0.14 mg g⁻¹ equilibrated with gallic acid and quercetin, respectively (Table 1). In the study examining metabolomics profiles in different organs of *A. ampeloprasum* L. in İzmir (Türkiye) using LC-MS/MS technique, they have detected phenolic compounds like benzoic acid, catechin, and vanillic acid and have suggested a link between bioactive ingredients and the locality where plants are collected (Emir *et al.* 2022). Phytochemical ingredient analyses are carried out in various plant taxa to correlate with the biological potency of plants. Đorđevski *et al.* (2022) identified with the UHPLC system that flower extract *A. scorodoprasum* has 18 phenolic constituents including apigenin, depending on the extraction solvents such as ethanol, ethanol:water, butanol and botanol:water (Đorđevski *et al.* 2023). In similar works, researchers investigated phenolic profiles by LC-ESI-MS/MS in bulb extract of *A. nigrum* L. and *A. subhirsutum* L.

and they have determined about thirty phenolic compounds such as benzoic acids, p-coumaric acid, vanillic acid, quercetin, and catechin. They have expressed that the TPC of both plants was 45.6 ± 1.9 and $15.8 \pm 0.9 \text{ mg g}^{-1}$, and TFC for them was 8.2 ± 0.7 and $5.7 \pm 0.8 \text{ mg g}^{-1}$, respectively (Emir *et al.* 2020).

Table 1. The main components, TPC and TFC in the bulb extract of *A. kastambulense*

Compounds	Retention time (min)	Amount ($\mu\text{g/g}$)
Cathecin	10.558	25.21 ± 0.22
Chlorogenic acid	11.627	6.34 ± 0.11
Gentisic acid	11.771	8.42 ± 0.13
Vanillic acid	13.583	9.50 ± 0.15
Apigenin	47.475	2.71 ± 0.01
TPC (mg/g DW)		6.86 ± 0.36
TFC (mg/g DW)		3.22 ± 0.14

In the current work, the enzyme inhibitory potency of the bulb extract was examined against six medicinal enzymes to uncover its complementary herbal medicinal importance. In the screening work, the bulb extract exhibited inhibitory effects, and the obtained IC_{50} values were 59.93 ± 1.77 , 78.00 ± 1.89 , 54.76 ± 1.73 , 54.70 ± 1.74 , 134.3 ± 2.12 , and $91.05 \pm 1.95 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ for collagenase, lipase, tyrosinase, urease, AChE, and BChE, respectively (Table 2, Figure 1). The evaluation of enzyme inhibition potential of various plants in pharmaceutical research and traditional medicine has been investigated in previous studies. The literature survey indicated that the extract of *Allium ampeloprasum* L. has inhibitory effects against AChE, BChE, and tyrosinase with IC_{50} values in the range of 34.55 ± 1.8 - 42.975 ± 3.2 , 30.075 ± 1.7 - 41 ± 2.5 , 490.66 ± 6.2 - $207.85 \pm 7.2 \text{ } \mu\text{g/mL}$, respectively (Emir *et al.* 2022). The previous study conducted in two Kazakh species of *Allium* declared that the extracts of *A. galanthum* and *A. turkestanicum* have tyrosinase inhibitory activity at $100 \text{ } \mu\text{g/mL}$, and bulb ether extract of *A. galanthum* has the more efficient inhibitory ability (Kadyrbayeva *et al.* 2021). In various previous studies, it has been stated that plants such as *A. mongolicum*, *A. scabriflorum*, *A. cappadocicum*, *A. paniculatum*, *A. ascalonicum*, and *A. ursinum* belonging to the genus *Allium* have

inhibitory effects at different concentrations on the activities of some enzymes such as cholinesterase, urease, lipase, and tyrosinase (Kim 2007; Shabana *et al.* 2010; Nikkhahi *et al.* 2018; Wang *et al.* 2019; Phetmanee *et al.* 2020; Marrelli *et al.* 2022; Rocchetti *et al.* 2022). In comparison with the mentioned studies, the present results possessed the bulb extract of *A. kastambulense* has a reasonable inhibitory effect against the studied enzymes consistent with previous studies.

Table 2. IC_{50} values of bulb extract of *A. kastambulense*

Enzymes	Bulb extract ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
	IC_{50}	r^2
AChE	134.3 ± 2.12	0.985
BChE	91.05 ± 1.95	0.986
Collagenase	59.93 ± 1.77	0.983
Lipase	78.00 ± 1.89	0.987
Tyrosinase	54.76 ± 1.73	0.988
Urease	54.70 ± 1.74	0.984

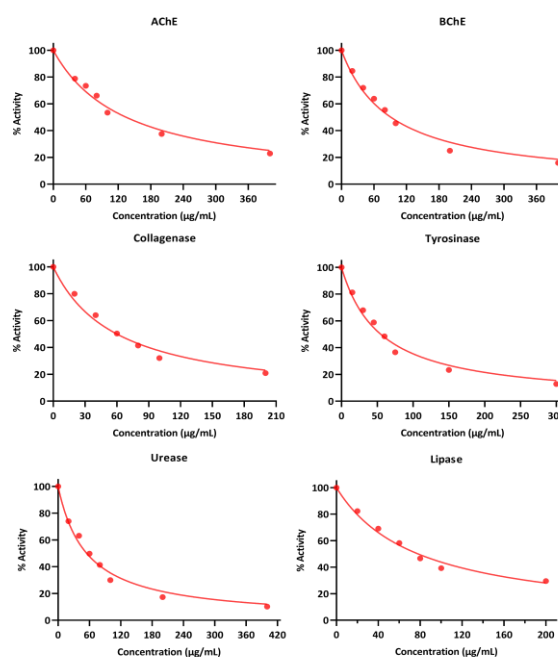


Figure 1. Inhibitory concentration of onion extracts

3.2 Molecular docking of catechin as a main chemical compound in the bulb extract

In the present work, molecular docking simulations were done to investigate the binding energy between catechin and six enzymes using Autodock Vina v1.1.2 (The Scripps Research Institute, USA). Three-dimensional structures were retrieved by using entry IDs for AChE, BChE, try, lipase,

collagenase, and urease, which the IDs are 4EY6, 1POI, 2Y9X, 6OBO, 7Z5U, and 3LA4, respectively (<https://www.rcsb.org/>, accessed on 24 February 2023). The structure of the target ligand, catechin (CID: 9064) was downloaded from PubChem. The molecular docking utilized to examine the interaction between the target ligand and proteins was used to explore the mechanisms of action of the catechin after the in vitro enzyme activity tests. For every simulation, the ligand is docked separately with the studied enzymes, and then the obtained lowest scores corresponding to the best binding affinity are given in Table 3.

The predicted binding motif indicates that the ligand binds within the catalytic cavity via conventional hydrogen bonds, carbon-hydrogen bonds, pi-pi stacked, and pi-alkyl. These interactions with amino acids in the targets play a key role in the inhibitory effect of the ligand. Alignment and position of substituents on compounds may be considered responsible for ligand binding with studied enzymes. In the binding model, the ligand was positioned with the active site of studied enzymes, and ligand-protein interactions showed various interactions such as H-bond, Pi-Pi, amide- π , alkyl, π -alkyl, and π -anion involved with amino acids in the protein structures (Figures 2-7).

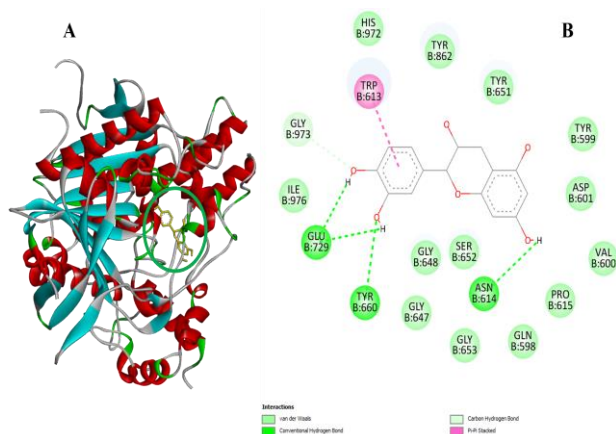


Figure 2. The interaction view of catechin with AChE

BChE	-8.221	H-bond: Try125, Glu194, Gly112, Ala325, Pro282, Trp79 π-π: Trp79, Phe326; π-Alkyl: Phe326,
Try	-7.038	H-bond: His262, His84; π-π: His262, Phe263; Amide-π: Ser281, Val282; π-Alkyl: Val282, Ala285, Val247
Lipase	-8.819	H-bond: Ser130, Trp833; π-π: Tyr92; Alkyl: Ile192; π-Alkyl: Trp53, Tyr92, Ile192
Collagenase	-8.832	H-bond: Glu95, Tyr93; π-Anion: Glu152; π-π: Trp136; Tyr196; π-Alkyl: His124
Urease	-8.324	H-bond: Gln81, Glu735, Asp723, Val80; π-π: Phe705; Alkyl: Val737; π-Alkyl: Lys709, Val737

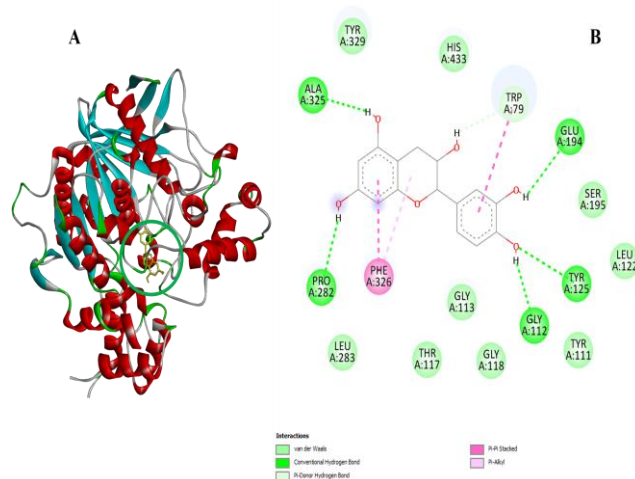


Figure 3. The interaction view of catechin with BChE

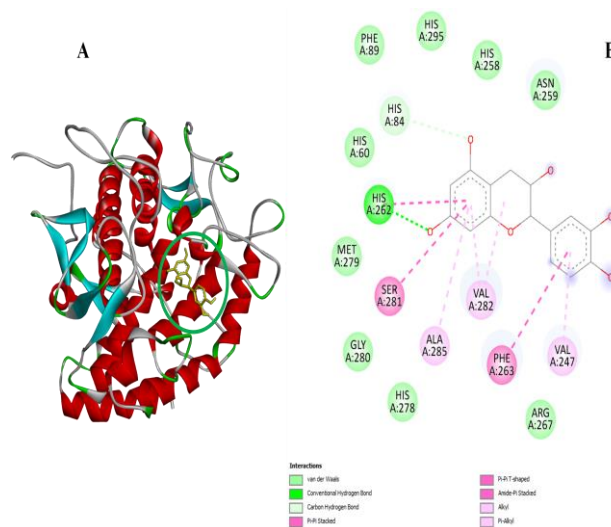


Figure 4. The interaction view of catechin with Try

Table 3. Docking score and interaction description of ligand catechin with studied enzymes

Enzymes	Score (Kcal/mol)	Interaction description
AChE	-8.836	H-bond: Try660, Glu729, Asn614, Glu973; π-π: Trp613

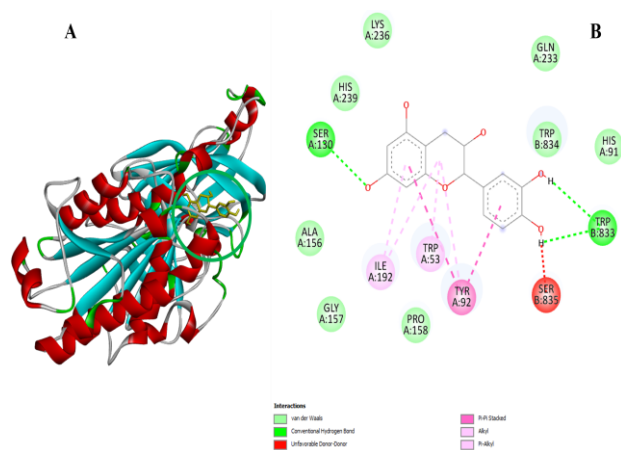


Figure 5. The interaction view of catechin with Lipase

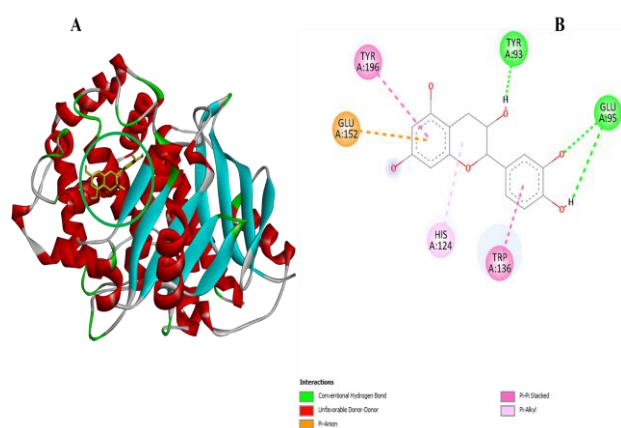


Figure 6. The interaction view of catechin with Collagenase

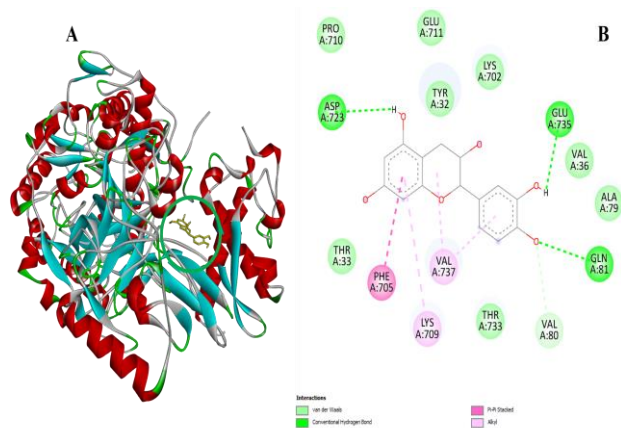


Figure 7. The interaction view of catechin with Urease

4. Conclusion

In the current work, phenolic contents and biological activity of bulb extract were investigated, and molecular docking study of catechin flavonoid - a type of secondary metabolite against the studied enzymes was performed. Briefly, the results of endemic bulb extract (*A. kastambulense*) owning enzyme inhibition capacity were explained for the first time in addition to computer-aided molecular

docking details. According to the obtained molecular docking scores, the catechin may be related to the inhibitory potency of the bulb extract. Overall, since these findings are the results of in vitro laboratory studies, the complementary medical importance of bulb extract can be further explored in the future with additional in vitro and in vivo pharmacological analyzes.

Acknowledgments

The present study was partially carried out with supplies funded with a research grant coded 120Z005 by TÜBİTAK.

5. References

- Armağan, M., 2021. *Allium shinasii* (Amaryllidaceae), a new species from Turkey. *Nordic Journal of Botany*, **39**,1–8. doi: 10.1111/njb.03145
- Baydoun, S., Chalak, L., Dalleh, H., Arnold, N., 2015. Ethnopharmacological survey of medicinal plants used in traditional medicine by the communities of Mount Hermon, Lebanon. *Journal of Ethnopharmacology*, **173**,139–156. doi: 10.1016/j.jep.2015.06.052
- Đorđevski, N., Uba, A.I., Zengin, G., Božunović, J., Gašić, U., Ristanović, E., Ćirić, A., Nikolić, B., Stojković, D., 2023. Chemical and Biological Investigations of *Allium scorodoprasum* L. Flower Extracts. *Pharmaceuticals*, **16**,1–20. doi: 10.3390/ph16010021
- Dutta, T., Anand, U., Saha, S.C., Mane, A.B., Prasanth, D.A., Kandimalla, R., Proćków, J., Dey, A., 2021. Advancing urban ethnopharmacology: A modern concept of sustainability, conservation and cross-cultural adaptations of medicinal plant lore in the urban environment. *Conservation Physiology*, **9**,1–20. doi: 10.1093/conphys/coab073
- Eberhardt, J., Santos-Martins, D., Tillack, A.F., Forli, S., 2021. AutoDock Vina 1.2.0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python Bindings. *Journal of Chemical Information and*

- Modeling*, **61**(8), 3891–3898 doi: 10.1021/acs.jcim.1c00203
- Ellman, G.L., Courtney, K.D., Andres, V., Featherstone, R.M., 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical Pharmacology*, **7**,88–95. doi: 10.1016/0006-2952(61)90145-9
- Elmastaş, M., Demir, A., Genç, N., Dölek, Ü., Güneş, M., 2017. Changes in flavonoid and phenolic acid contents in some Rosa species during ripening. *Food Chemistry*, **235**,154–159. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.05.004
- Emir, A., Emir, C., Yıldırım, H., 2020. Characterization of phenolic profile by LC-ESI-MS/MS and enzyme inhibitory activities of two wild edible garlic: *Allium nigrum* L. and *Allium subhirsutum* L. *Journal of Food Biochemistry*, **44**,1–14. doi: 10.1111/jfbc.13165
- Emir, C., Coban, G., Emir, A., 2022. Metabolomics profiling, biological activities, and molecular docking studies of elephant garlic (*Allium ampeloprasum* L.). *Process Biochemistry*, **116**,49–59. doi: 10.1016/j.procbio.2022.03.002
- Emir, C., Emir, A., 2021. Phytochemical analyses with LC-MS/MS and in vitro enzyme inhibitory activities of an endemic species “*Allium stylosum* O. Schwarz” (Amaryllidaceae). *South African Journal of Botany*, **136**,70–75. doi: 10.1016/j.sajb.2020.04.023
- Gonçalves, S., Romano, A., 2017. Inhibitory Properties of Phenolic Compounds Against Enzymes Linked with Human Diseases. In: Soto-Hernández M (ed) Phenolic Compounds Biological Activity. *IntechOpen*, 1-22.
- Ikram, M., Rehman, S., Subhan, F., Akhtar, M.N., Sinnokrot, M.O. 2017. Synthesis, characterization, thermal degradation and urease inhibitory studies of the new hydrazide based Schiff base ligand 2-(2-hydroxyphenyl)-3-[[E)-(2-hydroxyphenyl)methylidene]amino}-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one. *Open Chemistry*, **15**,308–319. doi: 10.1515/chem-2017-0035
- Kadyrbayeva, G., Zagórska, J., Grzegorzczak, A., Gawęł-Bęben, K., Strzępek-Gomółka, M., Ludwiczuk, A., Czech, K., Kumar, M., Koch, W., Malm, A., Głowniak, K., Sakipova, Z., Kukula-Koch, W., 2021. The phenolic compounds profile and cosmeceutical significance of two kazakh species of onions: *Allium galanthum* and *A. turkestanicum*. *Molecules*, **26**(18),1-20. doi: 10.3390/molecules26185491
- Kim, H.Y., 2007. Effects of onion (*Allium cepa*) skin extract on pancreatic lipase and body weight-related parameters. *Food Science, Biotechnology*. **16**,434–438
- Li, F., Wang, Z.M., Wu, J.J., Wang, J., Xie S.S., Lan, J.S., Xu, W., Kong, L.Y., Wang, X.B., 2016. Synthesis and pharmacological evaluation of donepezil-based agents as new cholinesterase/monoamine oxidase inhibitors for the potential application against Alzheimer’s disease. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **31**,41–53. oi: 10.1080/14756366.2016.1201814
- Maccelli, A., Cesa, S., Cairone, F., Secci, D., Menghini, L., Chiavarino, B., Fornarini, S., Crestoni, M.E., Locatelli, M., 2020. Metabolic profiling of different wild and cultivated *Allium* species based on high-resolution mass spectrometry, high-performance liquid chromatography-photodiode array detector, and color analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, **55**,1–12. doi: 10.1002/jms.4525
- Makarjian, M., Gonzalez, M., Salvador, S.M., Lorzadeh, S., Hudson, P.K., Pecic, S., 2022. Synthesis, kinetic evaluation and molecular docking studies of donepezil-based acetylcholinesterase inhibitors. *Journal of Molecular Structure*, **1247**,1-10. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131425

- Marrelli, M., Russo, C., Statti, G., Argentieri, M.P., Meleleo, D., Mallamaci, R., Avato, P., Conforti, F., 2022. Phytochemical and biological characterization of dry outer scales extract from Tropea red onion (*Allium cepa* L. var. Tropea)—A promising inhibitor of pancreatic lipase. *Phytomedicine Plus*, **2**,100235. doi: 10.1016/j.phyplu.2022.100235
- Masuda T, Yamashita D, Takeda Y, Yonemori S (2005) Screening for tyrosinase inhibitors among extracts of seashore plants and identification of potent inhibitors from *Garcinia subelliptica*. *Biosci Biotechnol Biochem* 69:197–201 . doi: 10.1271/bbb.69.197
- El-Korany M., Mohamed Helmy, S., Mahmoud El-Halawany, O., El-Mohammadi Ragab, A., Hafez Zedan H., 2020. Kojic acid repurposing as a pancreatic lipase inhibitor and the optimization of its production from a local *Aspergillus oryzae* soil isolate. *BMC Biotechnology*, **20**,1–16 . doi: 10.1186/s12896-020-00644-9
- Nikkhahi, M., Soury, E., Sarkhail, P., Baeri, M., Mohammadhosseini, N., 2018. Evaluation of anti-tyrosinase activity of *Allium ursinum* extracts and their metal complexes. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, **17**,219–226. doi: 10.17306/J.AFS.0585
- Ocal, M., Altunoglu, Y.C., Angeloni, S., Mustafa, A.M., Caprioli, G., Zengin, G., Paksoy, M.Y., Baloglu, M.C., 2022. Comparative content, biological and anticancer activities of *Heracleum humile* extracts obtained by ultrasound-assisted extraction method. *Chemistry & Biodiversity*, e202101040. doi: 10.1002/cbdv.202101040
- Pękal, A., Pyrzyńska, K., 2014. Evaluation of Aluminium Complexation Reaction for Flavonoid Content Assay. *Food Analytical Methods*, **7**,1776–1782. doi: 10.1007/s12161-014-9814-x
- Pettersen, E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng E.C, Ferrin, T.E., 2004. UCSF Chimera – A visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, **25**(13),1605-12. doi: 10.1002/jcc.20084
- Phetmanee, T., Wunnakup, T., Lukkunaprasit, T., Madaka, F., Settharaksa, S., Kamkaen, N., Vipunnqeun, N., Charoenchai, L., 2020. Anti-tyrosinase and anti-melanogenic potential of shallots (*Allium ascalonicum*) from various cultivation sites in Thailand. *Thai Journal of Pharmaceutical Sciences*, **44**,107–116
- Rocchetti, G., Zhang, L., Bocchi, S., Giuberti, G., Ak, G., Elbasan, F., Yildiztugay, E., Ceylan, R., Picot-Allain, M.C.N., Mahomoodally, M.F., Lucini, L., Zengin, G. 2022. The functional potential of nine *Allium* species related to their untargeted phytochemical characterization, antioxidant capacity and enzyme inhibitory ability. *Food Chemistry*, **368**,1-12. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130782
- San Diego: Accelrys Software Inc. (2012) Discovery Studio odeling Environment, Release 3.5. In: Accelrys Softw. Inc.
- Shabana, S., Kawai, A., Kai, K., Akiyama, K., Hayashi, H., 2010. Inhibitory activity against urease of quercetin glycosides isolated from *Allium cepa* and *Psidium guajava*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **74**,878–880. doi: 10.1271/bbb.90895
- Singleton, V.L., Rosi, J.A., 1965. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**,144–158
- Takim, K., Yigin, A., Koyuncu, I., Kaya, R., Gülçin, İ., 2021. Anticancer, anticholinesterase and antidiabetic activities of tunceli garlic (*Allium tuncelianum*): determining its phytochemical content by LC–MS/MS analysis. *Journal of Food Measurement and Characterization*, **15**,3323–3335. doi: 10.1007/s11694-021-00912-y

Thring, T.S.A., Hili, P., Naughton, D.P., 2009. Anti-collagenase, anti-elastase and anti-oxidant activities of extracts from 21 plants. *BMC Complementary Medicine and Therapies*, **9**,1–11. doi: 10.1186/1472-6882-9-27

Troot, O., Olson, A., 2010. AutoDock Vina: Improving the Speed and Accuracy of Docking with a New Scoring Function, Efficient Optimization, and Multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, **31**,455–461

Wang, W., Li, J., Zhang, H., Wang, X., Fan, J., Zhang, X., 2019. Phenolic compounds and bioactivity evaluation of aqueous and methanol extracts of *Allium mongolicum* Regel. *Food Science & Nutrition*, **7**,779–787 . doi: 10.1002/fsn3.926

Zeng, Y., Li, Y., Yang, J., Pu, X., Du, J., Yang, X., Yang, T., Yang, S., 2017. Therapeutic Role of Functional Components in *Alliums* for Preventive Chronic Disease in Human Being. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 1-13. doi: 10.1155/2017/9402849

Zengin, M., Genc, H., Taslimi, P., Kestane, A., Guclu, E., Ogutlu, A., Karabay, O., Gulçin, İ., 2018. Novel thymol bearing oxypropanolamine derivatives as potent some metabolic enzyme inhibitors – Their antidiabetic, anticholinergic and antibacterial potentials. *Bioorganic Chemistry*, **81**,119–126. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.08.003.

Observations on the Foraging Behaviors of Commercial Bumble Bee Colonies in *Prunus avium* Orchards

Çiğdem ÖZENİRLER¹¹Department of Biology, Faculty of Science, Hacettepe University, Ankara, Turkeye-posta: cozenir@hacettepe.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0390-2416>

Geliş Tarihi: 22.03.2023

Kabul Tarihi: 18.08.2023

Abstract

Prunus avium blooming period starts in early spring. The uncertain climatic conditions in this period can cause mis-pollination syndromes. It could be directly because of the frozen days or non-forgeable conditions for the possible pollinators or indirectly the poor quality of surrounding habitat and lack of pollinators. When wild pollinators are scarce owing to one of these reasons, introduction of commercial pollinators can be a solution to ensure pollination. Within this context, commercial bumble colonies were chosen as insurance for the pollination of sweet cherries. In the blooming period of *Prunus avium*, for two years-with totally 120 transect observations, the daily foraging activities of these bumblebees were investigated in Sultandağı-Afyonkarahisar. Before the settlement of the hives in the field, trees were marked with different colored stripes every 10 meters which makes it possible to follow how far the bumblebees fly and forage in the field. Starting at 7:00, 9:00, 11:00, 14:00, 16:00, and 18:00, six times a day, with transect observations, the number of the foragers on cherries was recorded. The average number of flowers they visit per minute was calculated. The plants blooming simultaneously with cherry trees in the trial area were determined. Pollen preferences of foragers were examined with their cobicular pollen loads. The actual foraging range was found as 10-40 meters away from the hives, the maximum activities were recorded before the noon. The average number of visited flowers per minute for bumblebees was ~ 8 flowers. *Taraxacum* spp. and *Lamium* spp. pollen were found, but cherry preference was determined to be almost 90%. It is still an uncommon agricultural practice to use commercial bumble bees in open fields, especially for the plants which have very early blooming periods in early spring, it is thought that they are very good manageable pollinator agents according to their foraging capacities.

Keywords

Bombus terrestris;
foraging behavior;
Prunus avium;
pollination

Ticari *Bombus terrestris* Kolonilerinin *Prunus avium* bahçelerindeki Polen Toplama Davranışlarına Yönelik Gözlemler

Öz

Prunus avium çiçeklenme dönemi erken ilkbaharda başlar. Bu dönemdeki belirsiz iklim koşulları, tozlaşma sendromlarına neden olabilir. Bunun nedeni doğrudan donlu günler veya olası tozlayıcılar için uygun olmayan koşullar veya dolaylı olarak çevredeki yaşam alanlarının kalitesizliği ve tozlayıcı eksikliği olabilir. Bu sebeplerden biri nedeniyle yabancı tozlayıcıların az olduğu durumlarda, yönlendirilebilen ticari tozlayıcıların getirilmesi tozlaşmayı sağlamak için bir çözüm olabilir. Bu kapsamda, ticari bumble kolonileri kirazların tozlaşması için değerlendirilmiştir. Sultandağı-Afyonkarahisar'da *Prunus avium*'un çiçeklenme döneminde iki yıl boyunca toplam 120 transekt gözlem ile günlük polen toplama faaliyetleri incelenmiştir. Arı yuvaları bahçeye yerleştirilmeden önce, kiraz ağaçları her 10 metrede bir farklı renkte olacak şekilde ipler ile işaretlenerek bumble arılarının bahçede ne kadar uzağa uçtuğunu ve polen topladığının tespit edebilmek mümkün hale getirilmiştir. Saat 7:00, 9:00, 11:00, 14:00, 16:00, ve 18:00'de başlanan transekt gözlemler ile kiraz üzerinde polen toplayan arılar gözlemlenmiştir. Çiçekleri ziyaret eden bumble arılarının sayısı ortalama olarak hesaplanmıştır. Kiraz ile eş zamanlı çiçeklenen bitkiler örneklenmiştir. Bumble arılarının polen tercihleri korbikular polen yüklerinden alınan örneklerin değerlendirilmesi ile ortaya konmuştur. Arıların yoğunlukla buldukları alan 10-40 metre aralığıdır, maksimum aktivite öğleden önce kaydedilmiştir. Dakikada ortalama çiçek ziyaret sayısı yaklaşık 8 çiçek

Anahtar kelimeler

Bombus terrestris;
polen toplama; *Prunus avium*; tozlaşma

olarak bulunmuştur. %90 oranında kiraz poleni yanında *Taraxacum* spp. ve *Lamium* spp. bitkilerinin polenlerinin de tercih edildiği tespit edilmiştir. Açık alanlarda ticari bombus arılarının kullanımı hala yaygın olmayan bir tarımsal uygulamadır, özellikle erken ilkbaharda çok erken çiçeklenme dönemlerine sahip bitkiler için, polen toplama kapasitelerine göre çok iyi yönetilebilir tozlayıcı ajanlar oldukları düşünülmektedir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Prunus are members of the Rosaceae, which ranks as the third most agronomically important plant family in temperate regions. *Prunus* genus which includes economically important species such as *Prunus avium* L. (sweet cherry), *Prunus persica* (L.) Batsch (Peach), *Prunus cerasus* L. (sour cherry), *Prunus armeniaca* L. (apricot), *Prunus amygdalus* Batsch (almond), *Prunus domestica* L. (European plum), and *Prunus cerasifera* Ehrh (myrobalan plum) (Dirlewanger *et al.* 2002). *Prunus avium* L. (sweet cherry), is geographically distributed around the World, with greater prevalence in areas with a temperate climate, which encompasses much of Europe (Mediterranean and Central), north Africa, Near and Far East, South Australia, and New Zealand, and temperate zones of the American continent (USA and Canada, Argentina and Chile) (Mariette *et al.* 2010, Basanta *et al.* 2014, Bastos *et al.* 2015). According to FAO data, cherry production area in the World is about 416, 445 hectares. Turkey is in first place in the World with 627,132 tonnes of production and 85,401 hectares of cherry production area (FAO 2017, Çelik and Sarıaltın, 2019). Most sweet cherry cultivars are self-incompatible with many cross-incompatibility groups. In commercial orchards, cross-compatible cultivars belonging to different pollen incompatibility groups and flowering simultaneously must be co-cultured to ensure fruit set (Dirlewanger *et al.* 2002). *Prunus* species bloom in late winter or early spring (Kurokura *et al.* 2013, Fadon *et al.* 2018). The uncertain climatic conditions in this period can cause mis-pollination syndromes. It could be directly because of the frozen days or non-forgeable conditions for the possible pollinators or indirectly the poor quality of surrounding habitat and lack of pollinators. For one

of these reasons, where wild pollinators are scarce, the introduction of domesticated commercial pollinators may be a solution to achieve pollination. The use of honeybees (*Apis mellifera*) or other managed pollinator species (*Bombus* spp., *Osmia* spp. and *Megachile* spp.) are the most common management practices for pollination in agricultural crops (Osterman *et al.* 2021). Although Turkey is really an important “beekeeping” country in the World, with its 8.733.394 honey bee hives (new and old hives), 89361 agriculture holdings in apiculture, and 96344,201 tons of honey production (TÜİK 2021, FAO 2021), renting honey bee hives for pollination is still an unfamiliar practice in this country. According to the beekeepers and fruit producers, the most important factors are the cold weather conditions, lack of legal regulations compared to the European Union or USA (oral conversation with professional beekeepers and farmers). Using *Bombus terrestris* in greenhouse production is supported by the government in Turkey (with almost 50% of the cost of a bumblebee hive). First step of ensuring pollination by a manageable pollinator is to evaluate the relationship between the target plant and the pollinator in the frame of pollination services. The objective of this study is to determine the foraging behaviors of commercial *Bombus terrestris* in cherry orchards. Within this frame, one of the most important cherry producing areas -Afyonkarahisar- was chosen. With phenological observations in the area, the blooming period of the target species-*Prunus avium* and the possible settlement time of the hives were laid out. In the blooming period of *Prunus avium*, for two years- with totally 120 transect observations, the daily foraging activities were investigated. With entomopolynological studies, it was also proved that the foraging plant preferences of *Bombus terrestris* were 90% cherries.

2. Materials and Methods

The studies were conducted in 2009 and 2013, in Sultandağı, Afyonkarahisar-Turkey. 38°32' 28"N, 31°15' 07"E, and 980 m above sea level. The field studies were conducted between 19/04/2009-03/05/2009; 04/04/2009-19/04/2013. The transection observations were done 24-29/04/2009 and 9-14/04/2013. The *Prunus avium* L. cultivars in this field were "Ziraat 900" and "Gilli". The trees were 14-16 years old with a height of nearly five meters. The field was 230 m x 80 m. The plantation system was 8x8x8 meters. Commercial *Bombus terrestris* colonies were provided by Koppert Biological Systems-Turkey. The hives were settled at one side of the field with 5% of the flowers opened in the field. Before the settlement of the hives in the field, trees were marked with different colored stripes every 10 meters which makes it possible to follow how far the bumblebees fly and forage in the field. Starting at 7:00, 9:00, 11:00, 14:00, 16:00, and 18:00, six times a day, with transect observations, the number of the foragers on cherries was recorded. For two years, along the blooming period of *Prunus avium* the bumblebees were counted according to the marked trees and with these observations, the distribution of the bumblebees in such a field was examined. The average number of flowers they visit per minute was calculated. The plants blooming simultaneously with cherry trees in the trial area were collected. The more attractive vegetation can change the foraging behaviors of the pollinator insects. To understand whether the surrounding vegetation or the *Prunus avium* trees are more attractive, all the other plants were sampled and identified. Foragers were caught with insect nets while they were getting into their hives. Pollen loads of these individuals were taken from their corbiculas (just one pollen load) and then they were released from the net. For a day only two individuals were caught, one of them was at 9:30, the second one was at 16:30. Three sets of pollen preparations were made according to the Wodehouse method (Wodehouse 1935). The first one was cherry cultivars' pollen, the second one was from the pollen loads (bee pollen) and the last one was the collected plants (surrounding vegetation).

The comparisons were carried out with a Nikon Eclipse E400 microscope within the plant preparations and bee pollen. A total of 24 pollen loads (for two years) were classified as "cherry" and "not cherry". The hourly data set about the temperature and precipitation on the observed dates was obtained from the Republic of Turkey, Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change- Turkish State Meteorological Service. The data was summarized with line charts. Observation days (6 days) were included for each year. Diagram of bumblebee activities (Figure 1: 2009 and Figure 2:2013) according to temperature, humidity and observation hours (prepared by taking the average values of 6-day observations) were given.

3. Results

List of other plants blooming simultaneously with cherry trees in the study area: *Thlaspi perfoliatum* L., *Taraxacum scaturiginosum* G.Hagl., *Lamium purpureum* L. var. *purpureum*, *Lamium amplexicaule* L., *Veronica triloba* (Opiz) Kerner, *Hypocoum procumbens* L., *Barbarea vulgaris* R.Br., *Muscari neglectum* Guss, *Androsace maxima* L., *Erophila verna* (L.) Chevall. subsp. *verna*, *Veronica hederifolia* L., *Caltha polypetalata* Hochst. ex Lorent, *Lamium purpureum* L. var. *purpureum*, *Hymenolobus procumbens* (L.) Nutt. ex Torrey & Gray, *Hymenolobus procumbens* (L.) Nutt. ex Torrey & Gray, *Fumaria officinalis* L., *Descurainia sophia* (L.) Webb ex Prantl, *Gagea peduncularis* (J. & C. Persl) Pascher, *Chorispora syriaca* Boiss., *Senecio vernalis* Waldst. & Kit., *Ceratocephalus falcatus* (L.) Pers., *Asperugo procumbens* L., *Fumaria asepala* Boiss., *Tripleurospermum* sp., *Veronica campylopoda* Boiss., *Adonis aestivalis* L. subsp. *aestivalis*, *Ornithogalum umbellatum* L., *Malcolmia africana* (L.) R.Br.

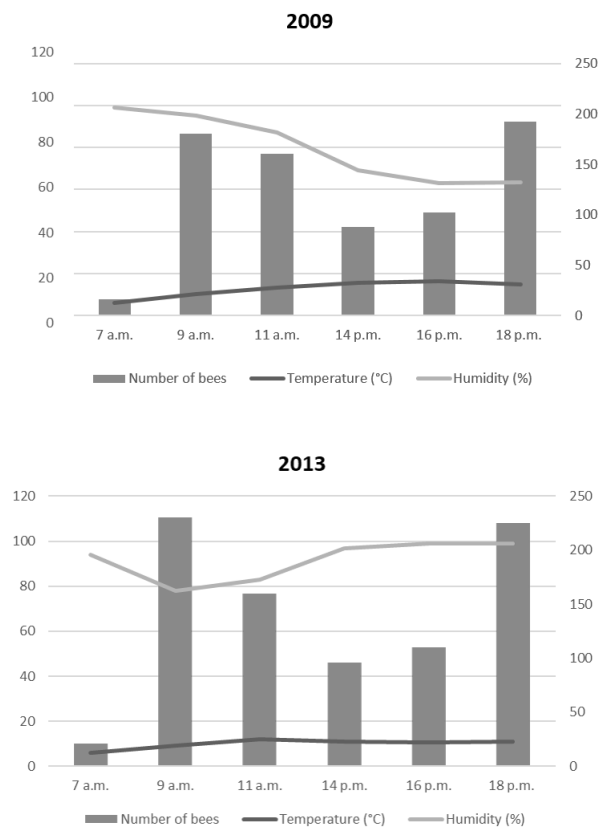


Figure 2. Diagram of bumblebee activity (2013) according to temperature, humidity and observation hours (prepared by taking the average values of 6-day observations)

The maximum foraging distance was found 150 meters from the hives, but the actual spatial distribution area was 10-40 meters. The maximum foraging activity occurred while the flowering was 100% in the field. The average number of visited flowers per minute for bumblebees is ~ 8 flowers. *Taraxacum* and *Lamium* pollen were found, but cherry preference was determined to be almost 90%. The maximum activities were recorded before the noon.

4. Discussion and Conclusion

Considering the relatively short flowering times of cherry trees, we can say that flowering begins, pollination and fertilization take place in about 5-8 days. The realization of efficient pollination in this short period of time depends on many abiotic and biotic factors. Improper pollination is thought to be one of the key factors responsible for the low

Figure 1. Diagram of bumblebee activity (2009) according to temperature, humidity and observation hours (prepared by taking the average values of 6-day observations)

productivity of many cross-pollinated crops (Hanif *et al.* 2022). Mis-pollination syndrome can be caused because of weather conditions (e.g. frozen days), lack of pollinators or the un-synchronization of the flowering periods of the plants with pollinators. With this study, a research was conducted on the behavior of *Bombus terrestris* on the target plant in open areas. Observations were made about the weather, other species blooming with cherries, the pollen preferences of the bumblebees, and their flight distances. Although we see with weather data that there are no frosty nights and days, it is known that there are microclimatic areas in the basin, which includes the study area, and frost is experienced in some gardens (personnel conversations with farmers). In this context, data collection with relatively small weather stations in the garden will be more suitable for pollinator behavior studies in future studies. Detection of flowers that bloom simultaneously with cherry is important in many different ways. The target plant and other plants are known to influence the behavior of pollinators (Spiesman and Gratton 2016, Nakamura *et al.* 2020). Certain mass flowering crops in the landscape can attract pollinators during their short time of bloom. When these crops are very abundant and widespread in the landscape the pollinator populations become diluted over the landscape (Holzschuh *et al.* 2011, Montero-Castaño *et al.* 2016, Eeraerts *et al.* 2017). However, another point to consider here is providing additional flowering and nesting resources – both as flower-rich field margins as small to medium sized patches of semi-natural habitat – in intensified landscapes is vital to support both wild and managed pollinator

populations (Eeraerts *et al.* 2017). In the study, a list of other species distributed in the area is given. During the flowering period of the cherry, the pollen collected from the corbiculas of the bees returning to the nest twice a day for 6 days, starting from the day when 100% flowering was reached, were taken and examined. *Taraxacum* and *Lamium* pollen were found, but cherry preference was determined to be almost 90%. It is thought that one of the most important data obtained as a result of the study is the determination of the plant species that can keep the timing of the colonies to be brought to the area with maximum efficiency. It is thought that after the flowering of *Muscari neglectum*, a bulbous plant, the cherries begin to bloom, and the appearance of this species in the field and the arrival of colonies in the garden are very important in terms of the general behavior of the bees and their active participation in pollination. Observations have shown that bumblebees are once again a species with a short flight distance, and the actual foraging range is between 10-40 meters. Detection is also compatible with many studies with the *Bombus terrestris* (Goulson 2010). This region is really important for sweet cherry production, and has been evaluated for pollinator bee fauna (Güler *et al.* 2011, Güler *et al.* 2015, Güler and Dikmen 2017). Observations in the field have shown that queens of *Bombus terrestris* (wild population) start to forage simultaneously with the blooming of apple trees (personal observation-Ç.Ö.). It is important to try different alternative species in order to prevent the mis-pollination syndrome caused by the lack of pollinators during the short and intense cherry blooming period. In America and Europe, it is common practice to place honey bee hives in sweet cherry orchards during full bloom. However, in a big cherry producing country like Turkey, unfortunately, the hiring and use of honey bees for pollination is still an agricultural practice that has not been guaranteed by legal contracts. In addition, bumblebees are mostly preferred in greenhouse production. In this context, it is thought that the simultaneous presence of various species with different behavioral characteristics in the area may also be beneficial for cherry producers for species

where the weather conditions during flowering periods are harsh and cross-fertilization is essential for a relatively short period of flowering.

Acknowledgement

5. References

- Dirlwanger, E., Cosson, P., Tavaud, M., Aranzana, M. J., Poizat, C., Zanetto, A., Arus, P., Laigret, F., 2002. Development of microsatellite markers in peach [*Prunus persica* (L.) Batsch] and their use in genetic diversity analysis in peach and sweet cherry (*Prunus avium* L.). *Theoretical & Applied Genetics*, **105**,1.
- Mariette, S., Tavaud, M., Arunyawat, U., Capdeville, G., Millan, M., & Salin, F., 2010. Population structure and genetic bottleneck in sweet cherry estimated with SSRs and the gametophytic self-incompatibility locus. *Bmc Genetics*, **11**, 1-13.
- Basanta, M. F., de Escalada Plá, M. F., Raffo, M. D., Stortz, C. A., Rojas, A. M., 2014. Cherry fibers isolated from harvest residues as valuable dietary fiber and functional food ingredients. *Journal of Food Engineering*, **126**, 149-155.
- Bastos, C., Barros, L., Dueñas, M., Calhelha, R. C., Queiroz, M. J. R., Santos-Buelga, C., & Ferreira, I. C., 2015. Chemical characterisation and bioactive properties of *Prunus avium* L.: The widely studied fruits and the unexplored stems. *Food chemistry*, **173**, 1045-1053.
- Çelik, Y. and Sarıaltın, H. K., 2019. Türkiye’de kiraz üretiminin yapısal analizi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, **6(4)**, 596-607.
- FAO, 2017. Food and Agricultural Organization, Bitkisel Ürünler İstatistikleri, <http://www.fao.org>, (Erişim tarihi: 12.03.2020).
- Kurokura, T., Mimida, N., Battey, N. H., Hytönen, T., 2013. The regulation of seasonal flowering in the Rosaceae. *Journal of Experimental botany*, **64(14)**, 4131-4141.
- Fadón, E., Rodrigo, J., Herrero, M., 2018. Is there a specific stage to rest? Morphological changes in flower primordia in relation to endodormancy in sweet cherry (*Prunus avium* L.). *Trees*, **32**, 1583-1594.

- Osterman, J., Aizen, M. A., Biesmeijer, J. C., Bosch, J., Howlett, B. G., Inouye, D. W., Jung, C., Martins J.D., Medel, R., Pauw, A., Seymour, C.L., Paxton, R. J., 2021. Global trends in the number and diversity of managed pollinator species. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **322**, 107653.
- TÜİK 2021. Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK <http://www.TÜİK.gov.tr>, Erişim: 01.07.2021.
- FAO, 2021. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO <http://www.fao.org/faostat/en/#data>, Erişim: 01.07.2021
- Wodehouse, R. P., 1935. Pollen grains. Their structure, identification and significance in science and medicine.
- Hanif, R., Yaqoob, M., Ayoub, L., Salma, S., Irshad, M. S., Wani, F. F., Bhat, S., Farook, B.U., Sheikh, A.M., Rasool, J., Farook, U. B., 2022. Role of insect pollinators in pollination of cucumber. *The Pharma Innovation Journal*, **11(4)**, 1348-1354.
- Spiesman, B. J. and Gratton, C., 2016. Flexible foraging shapes the topology of plant–pollinator interaction networks. *Ecology*, **97(6)**, 1431-1441.
- Nakamura, S., Yamamoto, S., Sawamura, N., Nikkeshi, A., Kishi, S., Kamo, T., 2020. Pollination effectiveness of European honeybee, *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae), in an Oriental persimmon, *Diospyros kaki* (Ericales: Ebenaceae), orchard. *Applied Entomology and Zoology*, **55**, 405-412.
- Holzschuh, A., Dormann, C. F., Tscharrntke, T., Steffan-Dewenter, I., 2011. Expansion of mass-flowering crops leads to transient pollinator dilution and reduced wild plant pollination. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **278(1723)**, 3444-3451.
- Montero-Castaño, A., Ortiz-Sánchez, F. J., Vilà, M., 2016. Mass flowering crops in a patchy agricultural landscape can reduce bee abundance in adjacent shrublands. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **223**, 22-30.
- Eeraerts, M., Meeus, I., Van Den Berge, S., Smagghe, G., 2017. Landscapes with high intensive fruit cultivation reduce wild pollinator services to sweet cherry. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **239**, 342-348.
- Goulson, D., 2010. *Bumblebees: behaviour, ecology, and conservation*. Oxford University Press on Demand.
- Güler, Y., Aytakin, A. M., Dikmen, F., 2011. Bombini and Halictidae (Hymenoptera: Apoidea) Fauna of Afyonkarahisar Province of Turkey. *Journal of the Entomological Research Society*, **13(1)**, 1-1.
- Güler, Y., Dikmen, F., Özdem, A., 2015. Evaluation of bee diversity within different sweet cherry orchards in the Sultandağı reservoir (Turkey). *Journal of Apicultural Science*, **59(2)**, 13-25.
- Güler, Y. and Dikmen, F., 2017. Potential bee pollinators of sweet cherry in inclement weather conditions. *Journal of the Entomological Research Society*, **19(1)**, 9-19.

Basınç Altında Soğutulan Sıvı Pd Elementinin Mikro Yapısal Gelişiminin Moleküler Dinamik Benzetimi ile İncelenmesi

Sefa KAZANÇ¹

¹Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Elazığ, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: skazanc@firat.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8896-8571>

Geliş Tarihi: 11.01.2023

Kabul Tarihi: 24.06.2023

Öz

Bu çalışmada sıvı fazdan farklı basınç değerleri altında hızlı soğutulan hacimsel (bulk) yapıdaki Paladyum (Pd) sisteminde meydana gelen mikro yapısal gelişimler Moleküler Dinamik (MD) yöntemi ile incelendi. Çok cisim etkileşmelerini içeren Gömülmüş Atom Metodu (GAM) atomlar arasındaki etkileşme kuvvetlerini hesaplama için kullanıldı. Model sistem içerisinde mikroyapısal değişimlerin belirlenmesi için radyal dağılım fonksiyonu (RDF), voronoi çok yüzlü analizi (VP), katlı simetrijlerin belirlenmesi, küresel periyodik düzen (SPO) ve ortak komşu analizi (CNA) yöntemlerinden yararlanıldı. Sıvı Pd sistemine 0-40 GPa aralığında uygulanan basınç değerleri için 1×10^{14} K/s soğutma hızında camsı yapı, 1×10^{13} K/s soğutma hızında ise kristal yapı dönüşümleri gözlemlendi. Ayrıca bu dönüşümlerin gerçekleştiği camsı ve kristal geçiş sıcaklıkları hesaplandı. Soğutma işlemleri sonucu elde edilen camsı yapılarda ikosaedral benzeri kısa mesafe düzenli kümeli yapıların, baskın çok yüzlü yapılar oldukları tespit edildi.

Anahtar kelimeler

Camsı oluşumu;
Hidrostatik basınç;
Voronoi analizi;
Moleküler dinamik.

The Investigation of Microstructural Development of Liquid Pd Element Cooled under Pressure by Molecular Dynamics Simulation

Abstract

In this study, the microstructural developments of the palladium (Pd) system in bulk structure, which is rapidly cooled under pressure values different from the liquid phase, were investigated by the Molecular Dynamics (MD) method. The Embedded Atom Method (EAM), which includes many-body interactions, was used to calculate the interaction forces between atoms. Radial distribution function (RDF), voronoi polyhedral analysis (VP), determination of folded symmetries, spherical periodic order (SPO) and common neighbor analysis (CNA) methods were used to determine the microstructural changes within the model system. For the pressure values applied to the liquid Pd system in the range of 0-40 GPa, glassy structure transformations were observed at 1×10^{14} K/s cooling rate and crystal structure transformations at 1×10^{13} K/s cooling rate. In addition, the glassy and crystalline transition temperatures at which these transformations take place were calculated. It was determined that icosahedral-like short-range ordered clustered structures were dominant polyhedral structures in the glassy structures obtained as a result of cooling processes.

Keywords

Glass formation;
Hydrostatic pressure;
Voronoi analysis;
Molecular dynamics.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Sıvı haldeki eriyikten hızlı soğutma işlemi sonucu elde edilen metalik camlar, kısa mesafe düzenine sahip amorf yapı ile karakterize edilen malzemeler olarak bilinmektedir (Donald and Davies 1978, Luo and Wang 2009). Metalik camlar yüksek mukavemet (Ashby and Greer 2006), iyi tokluk (Wondraczek *et al.* 2011), sürünme direnci (Yu *et al.* 2014), korozyon direnci (Wu *et al.* 2015), nispeten düşük Young modülü (Wang *et al.* 2004), mükemmel

termoplastik şekillendirilebilirlik (Schroers 2010) gibi benzersiz özelliklere sahip olduğundan dolayı son yıllarda ileri teknoloji ve biyomedikal uygulamalarında (Calin *et al.* 2013, Li and Zheng 2016) yer bulmaktadır. Ayrıca mükemmel elektrik ve manyetik özelliklerinden dolayı (Wang *et al.* 2016) kalıplama ve mikroeletromekanik sistemler (Chen *et al.* 2018) gibi mühendislik uygulamaları içinde önemli malzemelerdir. Çoğu metalik camların bu gelişmiş özelliklerinin, kristal halde bulunan

emsalleriyle karşılaştırıldığında tane sınırları, dislokasyonlar gibi yapılara sahip olmamalarından dolayı oluştuğu söylenebilir (Souza *et.al.* 2016, Yang *et.al.* 2014).

Metalik camların (metallic glass-MG) karmaşık atomik yapıları nedeniyle incelenmesi gereken birçok özelliği vardır. Bilindiği gibi soğutma hızı MG'lerin yapısal özelliklerini belirleyen ve kontrol eden en önemli faktörlerden biridir (Ryltsev *et.al.* 2016). Yavaş soğutma hızı atomların difüzyonu ve sistemin dengelenmesi için yeterli zamanı sağlar. Bununla birlikte yüksek soğutma hızları atomik difüzyonu sınırlayarak numuneyi sıvı fazda tutar ve amorf yapıya sahip bir katı oluşturur (Qi *et.al.* 2004).

Çok bileşenli metalik camların üretimi kalıba dökme (Inoue 2000), eriyik büküm (Greer 1995), sıvı sıçratmalı soğutma (Davies *et.al.* 1973), lazerle soğutma (Xie *et.al.* 2006), argon ve hava atmosferinde dökme (Wei *et.al.* 2005), kıvılcım plazma sinterleme (Li *et.al.* 2013) gibi çeşitli deneysel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ancak tek atomlu metalik sıvıların camsılaştırma işlemi, tek atomlu metalin düşük cam oluşturma kabiliyeti nedeniyle oldukça zordur ve son derece yüksek soğutma hızı gerektirir (Trady *et.al.* 2016). Amorf yapı oluşumu için alaşım sistemlerinin soğutma hızı deneysel olarak 10^6 K/s civarında iken monoatomik sistemlerde bu kritik hız 10^{12} K/s değerindedir (Solhjo *et.al.* 2012). Son zamanlarda Li Zhong ve ark. (Zhong *et.al.* 2014) 10^{14} K/s'lik yüksek bir soğutma hızı elde etmiş ve tek atomlu metalik sıvıların camsılaştırılmasına yol açan "ultra hızlı sıvı soğutma" adı verilen bir deneysel yöntem geliştirmişlerdir. Monoatomik metalik camları incelemek ve çeşitli özelliklerini belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Son çalışmalar saf metalik camlarda hızlı katılaşma süreci ve yapısal davranışın araştırılması üzerinedir. Örneğin Al'nin hızlı soğutulması ve yeniden eritilmesi (Wang 2012), farklı soğutma hızlarında elde edilen Cu metalik camın incelenmesi (Pang *et.al.* 2003), farklı basınçlar altında katılaşan Al'nin yapısal analizi (Li *et.al.* 2011), Ag'nin katılaşma çalışması (Tian *et.al.* 2008) gibi. Ta gibi bcc metallerde çok hızlı soğutma işlemiyle monoatomik metalik sıvının cama dönüşümünü bildiren çalışmalar vardır (Jiang *et.al.* 2016, Gan *et.al.* 2017). Bununla birlikte Zhong ve ark. fcc

monoatomik metalik sistemin cam geçişi için ultra hızlı soğutma işleminin bile yeterli olmadığını bildirmişlerdir (Zhong *et.al.* 2014). Metalik camlar yüksek elastik limiti ve akma mukavemeti gibi mekanik özelliklere sahip olsalar bile yüksek kırılgenlikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında kullanımları sınırlıdır. Böyle bir durumda amorf yapıdan kristal yapıya en azından kısmi bir dönüşüm, sünekliliği ve yorulma direncini arttırabilir (Carl *et.al.* 2008). Bundan dolayı amorf-kristal yapı dönüşüm sürecini araştırmak için çeşitli deneysel araştırmalar yapılmaktadır (Sultana *et.al.* 2016, Svoboda *et.al.* 2016).

Atomik ölçekte maddelerin termodinamik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde bilgisayar benzetim teknikleri önemli bir role sahiptir. Bu yöntemlerden MD benzetimi, sıvı fazdan elde edilen amorf ve kristal fazların oluşumundan, intermetalik alaşımlar, yarıiletkenler, polimerler, nano yapıların incelenmesine kadar birçok ileri teknoloji malzemelerin yapısal ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan etkili yöntemlerdendir (Cagin *et.al.* 1999, Zhang and Chen 2012, Tolpin *et.al.* 2012). Klasik MD yöntemi, MD hesaplama hücreindeki parçacıkların Lagrange veya Hamiltanyen fonksiyonları kullanılarak belirlenen hareket denklemlerinin uygun bir sayısal algoritma ile çözümünün yapılmasını amaçlar (Marque's *et.al.* 2005). Atomlararası etkileşimleri ifade eden potansiyellerin seçimi, deneysel verilere uyumlu sonuçların üretilmesi bakımından önemlidir. Literatürde tek atomlu ve çok bileşenli model sistemler için MD çalışmalarında kullanılan farklı potansiyel enerji fonksiyonları bulunmaktadır (Ercoc 1997, Grujicic and Dang 1995). Daw (Daw and Hatcher 1985) tarafından ileri sürülen GAM fonksiyonu metalik sistemlerin özelliklerinin yarı deneysel hesaplamalarını yapmak için MD benzetimlerinde en çok tercih edilen potansiyel enerji fonksiyonudur. GAM'ın başlıca avantajı hesaplama süresinin kısa olması ve çok sayıda parçacıkla çalışabilme imkanı sağlamasıdır. MD benzetim yönteminin yanı sıra ilk prensip metotları (first principles), modellenecek sistem için deneysel değerlere daha uygun sonuçlar üretmesine rağmen az sayıda parçacık ve çok sayıda işlemcili bilgisayarlara gerek duyulmaktadır.

Bu çalışmada atomlar arasındaki etkileşmelerin GAM potansiyel fonksiyonu ile belirlendiği ve iki farklı soğutma hızı için beş farklı basınç değerinde soğutulan 108000 atomlu sıvı Pd model sistemde meydana gelen mikroyapısal değişimler belirlendi. Çalışmada LAMMPS MD simülasyon programı kullanıldı. RDF, VP, katlı simetriklerin belirlenmesi, SPO ve CNA analizinden elde edilen atomik konumlar kullanılarak basınca bağlı sıvı-amorf ve sıvı-kristal faz geçişleri esnasındaki kısa mesafeli düzenine sahip atomik kümelerin mikroyapısal gelişimleri belirlendi.

2. Materyal ve Metot

MD benzetim yönteminde, hesaplama hücresi içerisindeki N atomdan oluşan parçacıklar topluluğunun Lagrange fonksiyonu

$$L_{PR}(\mathbf{r}^N, \dot{\mathbf{r}}^N, \mathbf{h}, \dot{\mathbf{h}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) \quad (1)$$

$$- \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - P_{ext} V \quad (1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada \mathbf{s}_i , \mathbf{h} , \mathbf{G} , m_i , P_{ext} , V ve M parametreleri sırasıyla i parçacığının koordinatını, MD hücre eksenlerini, metrik tensörü, i parçacığının kütlelerini, dış basıncı, MD hücre hacmini ve kütlelerini ifade etmektedir. Sırasıyla atomlar ve MD hesaplama hücresi için hareket denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (2)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1} (\mathbf{\Pi} - \mathbf{I} P_{ext}) \sigma \quad (3)$$

burada $\sigma = V (\mathbf{h}^t)^{-1}$ şeklindedir. $\mathbf{\Pi}$, mikroskobik zor tensörü denklem (4) te verilmiştir. (Parrinello and Rahman 1980).

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{F_{ij}}{r_{ij}} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] \quad (4)$$

Çalışmada N atomdan oluşan bir sistemin enerjisini hesaplamak için kullanılan çok cisim etkileşmelerini içeren GAM, yarı deneysel bir potansiyel enerji fonksiyonudur. Her atomun enerjisi, bir atomu metalin diğer atomları tarafından sağlanan yerel elektron yoğunluğuna gömmek için gereken enerjiden hesaplanır. Denklem (5), N atomdan meydana gelen sistemin toplam enerjisini ifade eder.

$$E_{top} = \sum_i^N F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij}) \quad (5)$$

$F_i(\rho_i)$, ρ_i yük yoğunluğuna sahip bir noktaya i atomunu gömmek için gerekli olan enerjiye, iki atom arasındaki ikili etkileşme enerjisine ise $\Phi(r_{ij})$ ifadesi karşılık gelmektedir (Guellil and Adams 1992). GAM' in detayları ve Pd elementi için potansiyel parametreleri literatürden bulunabilir (Zhou *et.al.* 2004).

Kristal, amorf ve sıvı faz yapılarını belirlemek için kullanılan RDF fonksiyonu Denklem (6) de verilmiştir.

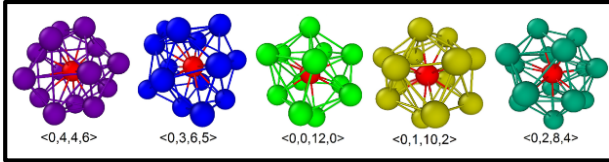
$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (6)$$

Burada atomlar arası mesafe r , i atomundan r kadar uzaklıkta bulunan Δr kalınlıktaki küre kabuğu içerisindeki parçacık sayısı $n(r)$, toplam parçacık sayısı N ve MD hücre hacmi V parametreleri ile ifade edilmektedir (Rigby *et.al.* 1986).

CNA analizi model sistemdeki yerel konfigürasyonların ayrıntılarını analiz etmek için kullanılan algoritmalarından bir diğeridir (Bonny *et.al.* 2013). Seçilen bir referans atomu ve onun çevresindeki komşuların analizi CNA analiz metodunun temelini oluşturmaktadır. Teknik olarak bir atoma yerel bir yapıyı atamak için (i, j, k, l) şeklinde 4 karakteristik tamsayı tanımlanır. İlk indeks i , iki atom bağlı olduğunda 1 olarak alınır, aksi halde 2 olarak tanımlanır. İkinci indeks j , atom çifti tarafından ortak olarak paylaşılan yakın komşuların sayısını vermektedir. k indeksi, paylaşılan komşular arasındaki bağların sayısını gösterir. Son indeks ise ortak komşular arasında en uzun zincirdeki bağ sayısıdır (Stukowski 2012). OVITO programı ile CNA

analizi yapılmış ve atomik konumlar belirlenmiştir. (Stukowski 2010).

Metalik camlardaki farklı topolojik kümeleri belirlemek için VP analizi $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$ şeklinde dört indis kullanır. n_i ($i=3,4,5,6$) Voronoi çokyüzlüsünün i -kenarlı yüzlerinin sayısını temsil eder (Cheng *et.al.* 2013). Hwang (Hwang 2011) tarafından Voronoi çokyüzlüsü kristal benzeri, ikosahedral benzeri ve karışık benzeri kümeler olarak üç gruba ayrılmıştır. $\langle 0,4,4,6 \rangle$, $\langle 0,4,4,7 \rangle$, $\langle 0,3,6,4 \rangle$, $\langle 0,3,6,5 \rangle$ Voronoi indeksleri fcc/hcp kristal benzeri kümeleri, $\langle 0,6,0,8 \rangle$ bcc benzeri kümeleri, $\langle 0,0,12,0 \rangle$, ikosahedral benzeri kümeleri, $\langle 0,1,10,2 \rangle$, $\langle 0,2,8,2 \rangle$ distorsiyonlu ikosahedral benzeri kümeleri temsil eder. Bazı Voronoi çokyüzlü kümeli yapıları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Bazı Voronoi çokyüzlü kümeli yapıları. Kırmızı renkli atom merkez atom olarak alınmıştır.

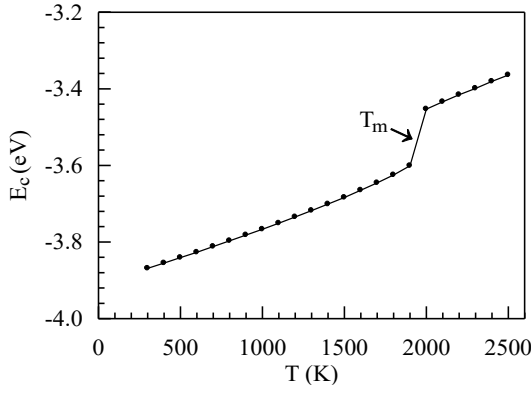
Bu çalışmada açık kaynak kodlu moleküler dinamik benzetim yöntemi (LAMMPS) kullanıldı (İnt Kyn.1). 11.67 nm x 11.67 nm x 11.67 nm boyutlarında 108000 Pd atomunun fcc örgü noktalarına yerleştirildiği MD hücresi başlangıç yapısı olarak belirlendi. Maxwell-Boltzman hız dağılımına uygun olacak şekilde atomlarının ilk hızları rastgele belirlendi. Parçacık sayısı (N), basınç (P) ve sıcaklık (T) olmak üzere bu üç parametrenin sabit olduğu NPT istatistiksel topluluğu kullanıldı. Parçacıkların yörüngesini belirlemek için Lagrange fonksiyonundan elde edilen hareket denklemleri 1 fs'lik bir zaman adımı boyunca Verlet algoritması kullanılarak çözüldü. Her üç eksen boyunca periyodik sınır şartları uygulandı. Sıvı Pd yapısını elde etmek için sıcaklık 300 K'dan 2500 K değerine 100 K sıcaklık aralıklarıyla arttırıldı. Eriyen Pd'nin tamamen sıvı fazın özelliklerini kazanması için 2500K sıcaklık değerinde sistem 1×10^5 MD adımı daha dengeletildi. Daha sonra sıvı Pd sistemi 2500 K den 300 K sıcaklığına 1×10^{14} K/s ve 1×10^{13} K/s soğutma hızlarıyla ve 0, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa ve 40 GPa basınç değerleri altında soğutulmuş sıvı-amorf ve sıvı-kristal yapısal dönüşümleri belirlendi. Bu

basınçlar, model sistemin düşük ve yüksek basınç değerleri altındaki yapısal dönüşümlerini belirlemek amacıyla ve literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınarak belirlendi (Lachtiouia *et.al.* 2020, Jiang *et.al.* 2016). Ayrıca daha düşük soğutma hızlarında yapının amorf fazda kararlı kalmamasından dolayı çalışmada 1×10^{14} K/s ve 1×10^{13} K/s soğutma hızları seçilmiştir. Sıvı faz içerisinde tamamen rastgele yapıda bulunan atomların soğutma işlemi esnasında kısa mesafe düzeninde oluşturduğu atomik kümelerin mikroyapısal gelişimini tespit etmek için RDF, VP, n-katlı simetri ve SPO analizlerinden yararlanıldı. Bununla birlikte yapısal dönüşümlerin belirlenmesi amacıyla OVITO programında CNA analizinden elde edilen atomik görüntüler kullanıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2'de Pd model sistemi için 300K-2500 K sıcaklık aralığında elde edilen birim atom başına bağlanma enerjisi (E_c) verilmiştir. Isıtma işlemi esnasında 1900K-2000K sıcaklık aralığında enerjide ani bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Buradan Pd elementinin erime sıcaklığı 1950 ± 50 K olarak tespit edilmiştir. Elde edilen erime sıcaklığının 1827 K olan (Kittel 1996) deneysel erime sıcaklığına yakın bir değer olduğu söylenebilir. Bununla birlikte erime sıcaklığının deneysel değerden yüksek çıkmasının nedeni olarak ısıtma hızının yüksek olması sebebiyle model sistemin her sıcaklık değerinde dengeye gelecek yeterli zamanı bulamaması, parçacık sayısının az olması, model sistemin hiçbir yapısal kusur içermemesi gibi sebepler sayılabilir.

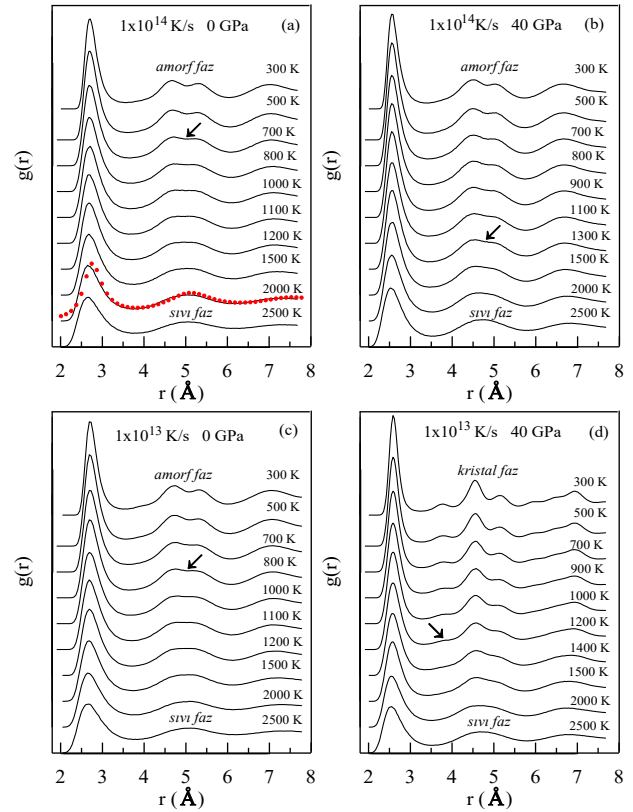
Şekil 3'de 1×10^{14} K/s ve 1×10^{13} K/s soğutma hızları için 0 ve 40 GPa basınç değerlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri verilmiştir. Şekil 3(a)'da 1900 K sıcaklık değerinde elde edilen RDF eğrisi ile 1853 K de deneysel olarak belirlenen (kırmızı noktalar) RDF eğrisinin uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta (2500 K) $g(r)$ fonksiyonunun ilk tepe noktası en yakın komşu atomların kaybıyla daha küçük ve daha geniş bir durumdadır.



Şekil 2: Sıcaklığa karşı E_c 'nin değişimi.

İlk piki takip eden diğer piklerde de tutarlı bir zayıflama görülmektedir. Bu, düzensiz bir sıvı halin ana özelliğine karşılık gelir ve atomlar arasında orta menzilli düzen cinsinden bir korelasyonun olmadığını gösterir. Şekil 3(a) ve (c)'de görüldüğü gibi 0 GPa basınç değerinde her iki soğutma hızı içinde sıcaklık düştükçe ilk pikin keskinleştiği görülmektedir. Bununla birlikte ilk pikin keskinleşmesi, katılaşma esnasında kısa mesafeli düzenin varlığını ve giderek arttığını kanıtlar. Ayrıca 1×10^{14} K/s ve 1×10^{13} K/s soğutma hızları için sırasıyla sıcaklık 700 K ve 800 K değerine geldiğinde ikinci pikte bir çökme oluşmaya başlamakta ve sıcaklık düştükçe daha belirgin bir hale gelmektedir. İkinci pikin iki alt pike bölünmesi, genellikle ikosahedral kümelerin mevcudiyeti ile yorumlanan cam ve aşırı soğutulmuş sıvı durumlarının oluşumunun bir özelliğidir (Liu *et.al.* 1992). Soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklığına ulaşıldığında Pd model sisteminin her iki soğutma hızı için de 0 GPa basınç değerinde amorf yapıya dönüşümünün tamamlandığı görülmektedir. Hızlı soğutma işlemi sırasında hızlı yapısal gevşeme nedeniyle kristallerin çekirdeklenmesi ve büyümesi baskılanmış olur. Bu sistemin olası tüm kristal yapıları durumlarına dönüşümünü engeller ve kısa mesafe düzenine sahip atomik kümeli yeni durumların oluşumunu sağlar (Atila *et.al.* 2019). Sachdev ve ark. (Sachdev and Nelson 1985) RDF'deki ikinci pik bölünmesinin kökeninin ikosahedral kümelerin oluşumu olduğunu açıklamışlardır. Hızlı katılaşma sürecinde bu ikosahedral kümeler uzun mesafeli kristal düzenlerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için güçlü bir kinetik kısıtlama sergileyerek metalik camsının oluşumunu teşvik eder (Wu *et.al.* 2013). 40 GPa

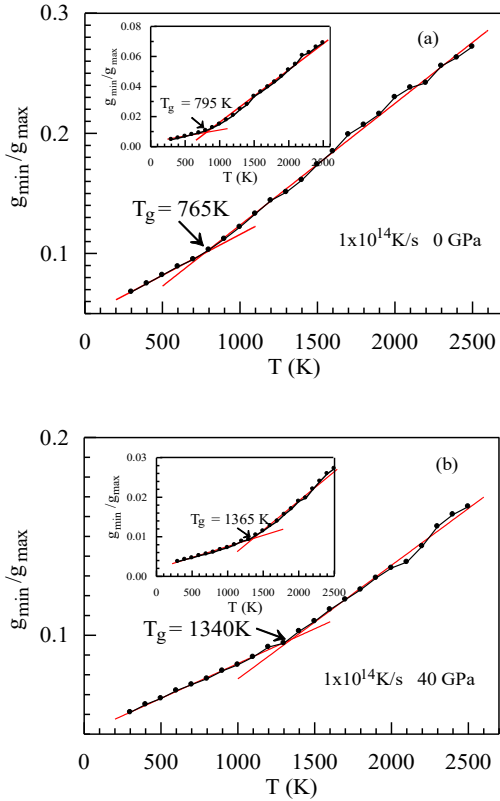
basınç altında gerçekleştirilen 1×10^{14} K/s hızındaki soğutma işleminde 1300 K sıcaklık değerine ulaşıldığında ikinci pikte çökme oluşmaya başladığı Şekil 3(b)'den görülmektedir. Soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklık değerine ulaşıldığında Pd model sistemi amorf fazda kararlı kalmaktadır. Bununla birlikte 40 GPa basınç değeri altında uygulanan 1×10^{13} K/s soğutma hızı için ise 1200 K de ilk fcc/hcp piklerinin oluşmaya başladığı ve sıcaklığın azalmasıyla pik şiddetlerinin arttığı Şekil 3(d)'deki RDF eğrisinden görülmektedir. Bununla birlikte yüksek basınç, yoğunluğun artmasına ve atomlar arasındaki mesafenin kışalmasına neden olur. Bunun sonucunda, birinci komşu kabuktaki atom sayısı artar. Yüksek basınç kristal yapının oluşmasından yanadır ve sistemin düzen derecesi, kristalleşmenin başlamasıyla (Shimono and Onodera 2001) artar. Soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklığına ulaşıldığında yapının fcc birim hücreli kristal faza sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3: 1×10^{14} K/s ve 1×10^{13} K/s soğutma hızları için 0 ve 40 GPa basınç değerleri için elde edilen RDF eğrileri.

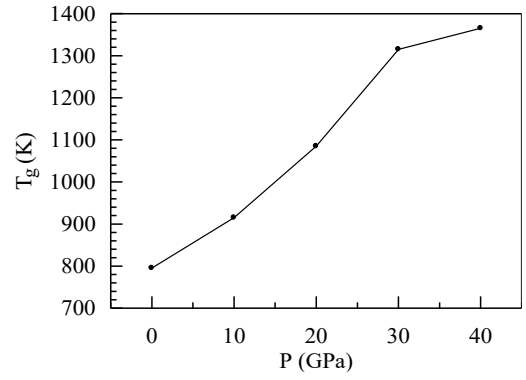
RDF piklerinin ilk minimum ve ilk maksimum değerlerinin oranlanması olan Wendt-Abraham

parametresi camı geçiş sıcaklığını (T_g) belirlemek için kullanılmaktadır (Wendt and Abraham 1978). Elde edilen bu oranlar sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir ve lineer olarak fit edilen iki farklı eğimin kesişim noktası T_g sıcaklığını verir (Celtek *et.al.* 2016). 1×10^{14} K/s soğutma hızında 0 ve 40 GPa basınç değerleri için sıcaklığa karşı g_{min}/g_{max} oranının değişiminden belirlenen camı geçiş sıcaklıkları sırasıyla Şekil 4(a-b)'de verilmiştir. T_g sıcaklığı 0 GPa için 765 K, 40 GPa için 1340 K olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte T_g sıcaklığının belirlenmesinde eğimlerdeki değişim net olarak belirlenmemiştir. Eğim değişim noktasının tam olarak belirlenmesi T_g sıcaklığının tespiti için oldukça önemlidir. T_g değerini daha doğru belirlemek için (g_{min}/g_{max}) oranının karesi alınarak Şekil 4(a-b)'nin içerisine yeniden çizilmiş ve buradan T_g sıcaklığı 0 GPa için 795 K ve 40 GPa için 1365 K olarak belirlenmiştir. Camı geçiş sıcaklığının basınca bağlı değişimi ise Şekil 5'te görülmektedir. T_g artan basınçla hemen hemen doğrusal bir değişim sergilemektedir.



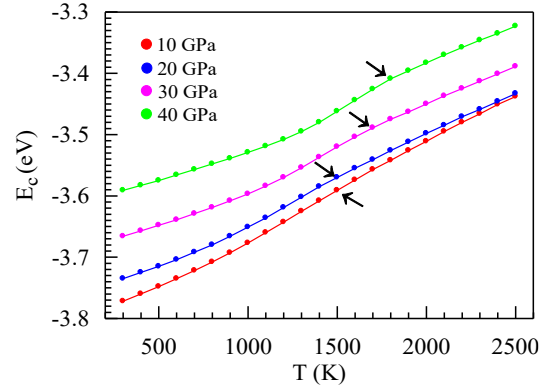
Şekil 4: 1×10^{14} K/s soğutma hızında (a) 0 ve (b) 40 GPa basınç değerleri altında camı geçiş sıcaklığı.

10 GPa, 20 GPa, 30 GPa ve 40 GPa basınç değerleri için 1×10^{13} K/s soğutma hızında elde edilen sıcaklık ile E_c 'nin değişimi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5: Camı geçiş sıcaklığının basınçla değişimi.

Sıcaklığın azalmasıyla E_c değerinin de azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte belirli sıcaklık değerlerinde eğrideki azalmanın birden arttığı sıcaklık değerleri bütün basınçlarda görülmektedir. Sıvı fazdan kristal faza dönüşü gösteren bu sıcaklık değerleri Şekil 6 üzerinde oklarla gösterilmektedir. Artan basınç değerine karşılık kristal dönüşüm sıcaklığının da arttığı açıkça görülmektedir. 10 GPa ve 20 GPa için 1500 K, 30 GPa için 1700 K, 40 GPa için 1800 K sıcaklığı model sistemin sıvı fazdan kristal faza geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



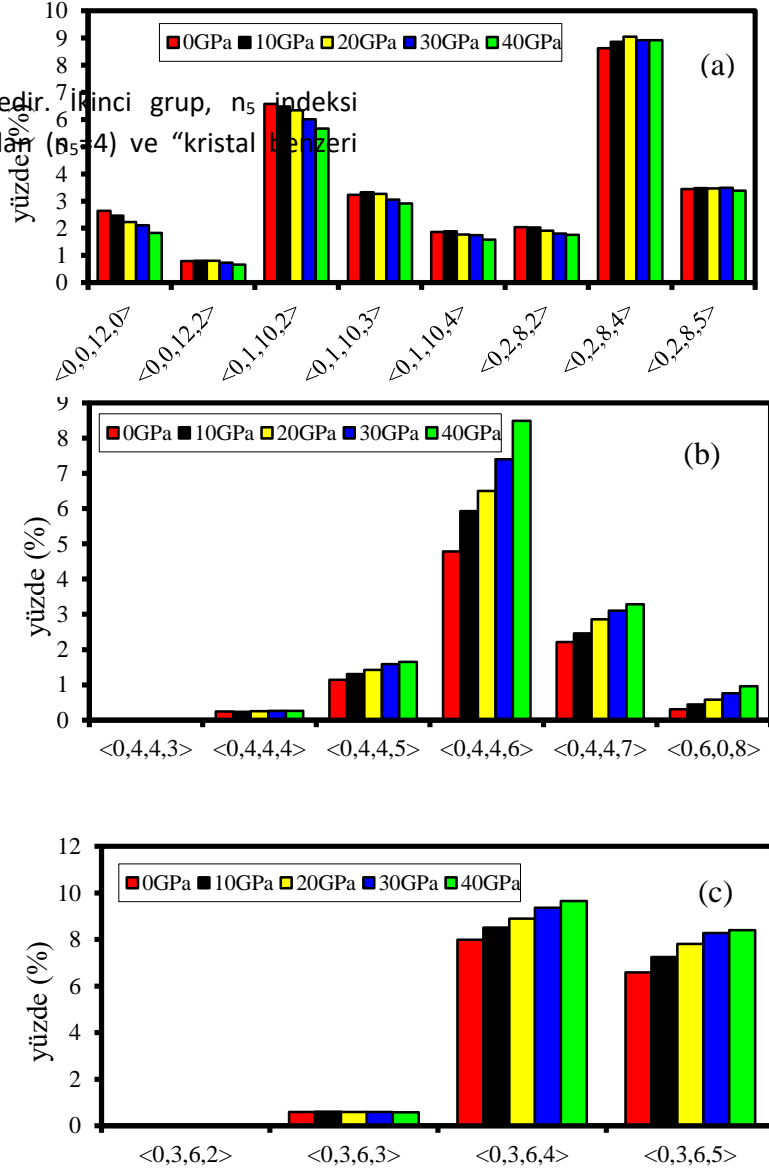
Şekil 6: 1×10^{13} K/s soğutma hızı için farklı basınç değerlerinde birim atom başına bağlanma enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

Atomların uzayda dizilişleri malzemelerin termodinamik ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan, metalik camsıların atomik yapısının karakterizasyonu oldukça önemlidir ve amorf fazlarının karmaşık doğası nedeniyle basit bir iş değildir (Samiri *et.al.* 2021). VP analizi Pd metalik camsının kısa mesafe düzenindeki atomik küme yapılarını daha detaylı incelemek için kullanıldı. VP analizi, metalik camlardaki yerel atomik yapıyı incelemek için $\langle n_3 \rangle$,

n_4, n_5, n_6 şeklinde dört indisli farklı topolojik kümeleri kullanır. n_i ($i=3,4,5,6$) Voronoi çokyüzlüsünün i -kenarlı yüzlerinin sayısını temsil eder (Cheng *et.al.* 2013). Hwang (Hwang 2011) tarafından sınıflandırılan Voronoi çokyüzlüleri üç ana kategoride ifade edebilir. “İkosahedral benzeri küme” olarak adlandırılan ve yüksek n_5 değerlerine ($n_5=8, 10$ veya 12) sahip ilk Voronoi çokyüzlü grubu ile mükemmel ve kusurlu ikosahedral yapılar

küme” olarak adlandırılan Voronoi çokyüzlülerini içerir. Bu grup yarı kristal bir yapıyı temsil eder ve Voronoi çokyüzlü tipi $\langle 0,4,4,x \rangle$ ile ($x=5,6$ ve 7) indekslenir. Bununla birlikte $\langle 0,6,0,8 \rangle$ indeksi bcc yapıları kümeleri temsil etmektedir. Son grup “karışık küme” olarak ifade edilen, ortalama değerleri n_5 indeksi 4-8 aralığında değişen Voronoi çokyüzlülerinin oluşturduğu bir gruptur. Çalışmada n_5 indeksi 6 olarak alınmış ve bu grup $\langle 0,3,6,x \rangle$ ile ($x=2, 3,4$ ve 5) karakterize edilmiştir (Gulenko *et.al.* 2017).

karakterize edilmektedir. İkinci grup, n_5 indeksi küçük bir değerde olan ($n_5=4$) ve “kristal benzeri



Şekil 7: 1×10^{14} K/s soğutma hızı için 300K sıcaklığında a) ikosahedral benzeri, b) kristal benzeri ve c) karışık benzeri kümeli yapıların Voronoi indekslerinin yüzde değişimleri.

Şekil 7’de, 1×10^{14} K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklığında farklı basınç değerlerinde elde edilen üç farklı gruptaki Voronoi çokyüzlülerinin yüzde değişimleri verilmiştir.

Model sistemin farklı Voronoi indeksleriyle karakterize edilen çeşitli atomik küme yapılarını içerdiği açıkça görülmektedir. $\langle 0,0,12,0 \rangle$, $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ve $\langle 0,2,8,4 \rangle$ indeksli ikosahedral benzeri kümeler, metalik camsı yapılarında en baskın olan temel birimler olarak bilinmektedir (Miracle 2004). Artan basınç değerleri altında gerçekleştirilen soğutma işlemi tamamlanıp 300 K sıcaklık değerine ulaşıldığında ikosahedral benzeri kümeli yapıların model sistemdeki değişimi Şekil 7(a)’da verilmiştir. Bu grup içerisinde 0 GPa’da özellikle $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ve $\langle 0,2,8,4 \rangle$ indeksli distorsiyonlu ikosahedral kümeler, $\langle 0,0,12,0 \rangle$ kusursuz ikosahedral kümeyle göre daha büyük bir yüzde değerine sahiptir. Artan basınç değeriyle $\langle 0,2,8,4 \rangle$ hariç diğer kümeli yapılarda 0 GPa daki değerlere göre bir azalma belirlenmiştir. Camsı yapının oluşumundan sorumlu olduğuna inanılan ikosahedral benzeri kümelerin, kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi için bir bariyer görevi gördüğü düşünülmektedir (Khmich 2019). Kristal ve karışık benzeri küme grubundaki çokyüzlülerin yapı içerisinde dikkate değer bir şekilde var oldukları Şekil 7 (b)’den görülmektedir. Bununla birlikte kristal benzeri Voronoi indekslerinin yüzde değerlerinin artan basınçla artmasının, yapı içerisinde gizli kristal düzeninin oluşumundan kaynaklandığı şeklinde düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 7 (c)’de görüldüğü gibi karışık tipteki $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ve $\langle 0,3,6,5 \rangle$ Voronoi indeksli kümeli yapıların yüzde değerlerinin basınç artması ile artması, bu indekse sahip kısa mesafe düzenindeki kümeli yapıların n_s değerlerinin yüksek olmasından dolayı amorf faz dönüşümüne katkı sağladığı şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 8’de farklı basınçlar altında 1×10^{13} K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklık değerinde elde edilen ikosahedral, kristal ve karışık benzeri kümeli yapıların yüzde değişimleri verilmiştir. Şekil 8(a)’da basıncın artmasıyla yapı içerisinde ikosahedral benzeri kümeli yapıların azaldığı görülmektedir. Yüksek soğutma hızlarında metalik camsı yapılarda en baskın olan $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ve $\langle 0,2,8,4 \rangle$ indeksli kısa

mesafe düzenine sahip kümeli yapıların model sistemimizde de en çok bulunan küme grupları olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 40 GPa basınç değerinde ikosahedral benzeri kümelerin oldukça azaldığı (%1’in altında) ve yapının kristal faza dönüşüm sergilediği söylenebilir. Şekil 8(b)’de yüksek basınç değerlerinde yapı içerisinde kristal benzeri kümeli yapılarda artış olduğu ve özellikle $\langle 0,4,4,6 \rangle$ fcc yapısını ve $\langle 0,6,0,8 \rangle$ bcc yapısını temsil eden Voronoi indekslerinin yüksek yüzdeleri değerlere ulaştığı görülmektedir. Buradan model sistemde kısa mesafe düzenine sahip kümeli yapıdan, uzun mesafe düzenine sahip kristal yapıya bir faz dönüşümü gerçekleştiği söylenebilir. Şekil 8(c)’de $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ve $\langle 0,3,6,5 \rangle$ voronoi indeksli karışık tipteki kümeli yapıların yapı içerisinde en yüksek yüzde değerlerinde bulunduğu görülmektedir. Basınç artışıyla bu kısa mesafe düzenine sahip atomik kümeler azda olsa azalmaktadır.

Yüksek soğutma hızlarında süper soğutulmuş sıvının mükemmel kristal yapıyı oluşturmak için yeterli zamanı bulamaması kristalleşmeyi önlemektedir. Bununla birlikte soğutma işlemi sırasında mükemmel bir amorf durum da oluşmaz. Bu da metalik camlarda belirli bir kısmi kristalleşmenin varlığı anlamına gelir. Metalik camlardaki atomik paketlenme, amorf durumda birleşik gizli bir kristal düzeninin mevcudiyeti olarak yorumlanabilir. Geçiş sıcaklığının altında gelişen kristal düzeni, amorf durumda gizlidir ve yerel bir fcc, hcp veya bcc düzenine dönüştürülebilir. Şekil 9’da 1×10^{14} K/s soğutma hızı için 1500 K ve 300 K’da elde edilen sırasıyla süper soğutulmuş sıvı ve metalik camsı durumların ölçekli RDF eğrileri görülmektedir.

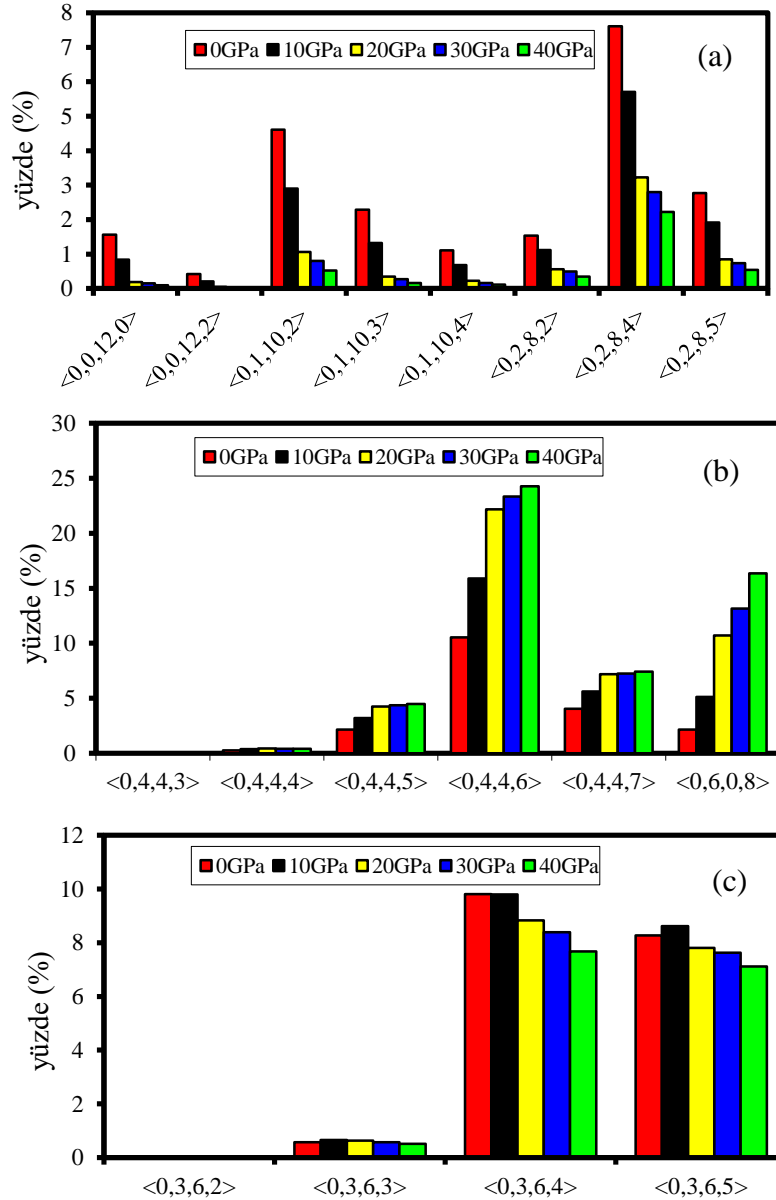
RDF tanımına göre i . pik konumu R_i , en yakın komşu kabuktan merkez atoma olan ortalama mesafeyi temsil eder. Liu ve ark. (Liu *et.al.* 2010) RDF eğrilerinin istatistiksel bir analizini yaparak RDF eğrilerinin global bir özelliğini belirlemişlerdir. R_i ($i=1,2,3...$) pik konumlarını ilk pik konumuna göre ölçeklendirerek RDF eğrilerine bir standart getirdiler. Öte yandan, bu R_i/R_1 değerleri SPO teorik modeli ile elde edilen değerlerle karşılaştırıldı. SPO’ya göre;

$$R_n^{SPO} = (n = 1,2,3 \dots) = 2\pi \frac{\left(\frac{1}{4}+n\right)}{2k_F} \quad (7)$$

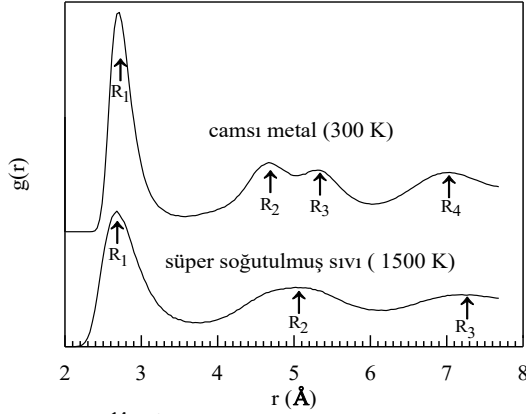
süper soğutulmuş sıvı ve metalik camsının R_i/R_1 ($i=1-4$) değerleri farklı basınç değerleri için Tablo 1’de verilmiştir.

şeklindedir. Burada $2\pi/2k_F$ Friedel dalga boyu ve $2k_F$ Fermi küresinin çapıdır. Simülasyon çalışmamızdan elde edilen RDF eğrilerinden, süper

soğutulmuş sıvı ve metalik camı için R_i/R_1 ($i=1-4$) değerlerini hesapladık. SPO teorik model, fcc yapı,



Şekil 8: 1×10^{13} K/s soğutma hızı için 300K sıcaklığında a) ikosahedral benzeri, b) kristal benzeri ve c) karışık benzeri kümeli yapıların Voronoi indekslerinin yüzde değişimleri.



Şekil 9: 1×10^{14} K/s soğutma hızı için 1500 K ve 300 K’da elde edilen süper soğutulmuş sıvı ile metalik camsı durumların ölçekli RDF eğrileri.

Elde edilen sonuçlardan bütün basınç değerleri için süper soğutulmuş sıvı yapısının SPO’nun teorik değerlerine hemen hemen yakın değerler ürettiği görülmektedir. Artan basınç değerlerine karşılık ise süper soğutulmuş yapının SPO’nun teorik değerleriyle daha uyumlu sonuçlar ürettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte metalik camsı durumda bulduğumuz R_i/R_1 oranları teorik fcc pik konumlarıyla yakın değerler üretmiştir. Basıncın artışı, bu oranın fcc pik konumlarıyla daha uyumlu sonuçlar üretmesine neden olmuştur. Gizli kristal düzeni, metalik camlarda aşırı soğutulmuş sıvı ile camsı durum arasındaki temel farktır. Bu sonuçtan, cam geçişi sırasında deneysel karakterizasyon teknikleri ile tespit edilemeyen ve RDF’de gizli olan belirli bir atomik paketleme düzeninin geliştiğini söyleyebiliriz. Elde edilen sonuçların önceki yapılan çalışmalarla uyum içinde olduğu söylenebilir (Luzgin *et.al.* 2008, Liu *et.al.* 2010, Liu *et.al.* 2011).

Tablo 1: MD benzetim çalışmasından elde edilen Pd süper soğutulmuş sıvı ve metalik camsı için ilk pik konumları tarafından ölçeklendirilen atomik konumlar.

Basınç değeri		R_1/R_1	R_2/R_1	R_3/R_1	R_4/R_1
0 GPa	SPO teorisi	1.0	1.80	2.60	3.40
	teorik fcc konumları	1.0	1.73	2.00	2.67
	süper soğutulmuş sıvı (1500 K)	1.0	1.85	2.67	3.52
	metalik camsı (300 K)	1.0	1.72	1.95	2.59
10 GPa	süper soğutulmuş sıvı (1500 K)	1.0	1.85	2.68	3.51
	metalik camsı (300 K)	1.0	1.74	1.95	2.60
20 GPa	süper soğutulmuş sıvı (1500 K)	1.0	1.84	2.67	3.50
	metalik camsı (300 K)	1.0	1.74	1.97	2.60

30 GPa	süper soğutulmuş sıvı (1500 K)	1.0	1.83	2.67	3.49
	metalik camsı (300 K)	1.0	1.75	1.97	2.61
40 GPa	süper soğutulmuş sıvı (1500 K)	1.0	1.81	2.65	3.48
	metalik camsı (300 K)	1.0	1.75	1.99	2.62

İkosahedral kısa mesafe düzeni, metalik sıvılarda ve camlarda yapı özelliklerini karakterize etmede önemli olmasına rağmen bazı atomik küme türleri de dikkate alınmalıdır. Yapılan simülasyon çalışmaları, bazı metalik camlarda ikosahedral benzeri kümelerin baskın yapı olmadığını ve hatta bulunmadığını göstermiştir (Cheng and Ma 2011, Senkov *et.al.* 2012). Frank’ın hipotezinde, ikosahedral kısa mesafe düzenindeki en önemli özellik, beş katlı yerel simetri. Beş katlı simetri, uzun menzilli örgü periyodikliği ile uyumsuzdur. Bu nedenle beş katlı simetri, kristal yapılardan ziyade düzensiz veya amorf yapıları tercih eder (Frank 1952, Spaepen 2000). Bu anlamda, sıvılar/camlar ve kristal katılar arasındaki en büyük farkın beş katlı yerel simetri olduğunu söylenebilir (Li 2014, Li *et.al.* 2017). Deneysel çalışmalarda metalik camlardaki yerel atomik simetriyi ölçmek zordur ve sayısal analiz için de kolay bir iş değildir (Spaepen 2000).

Amorf durumun atomik seviyedeki yapısal davranışını daha iyi anlamak için model sistemdeki k -kat simetri miktarını inceledik. Her bir çokyüzlünün Voronoi mozaikleme yöntemine göre $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$ şeklinde indislendiği atomik kümenin k katlı simetri derecesi aşağıdaki ifade ile verilir.

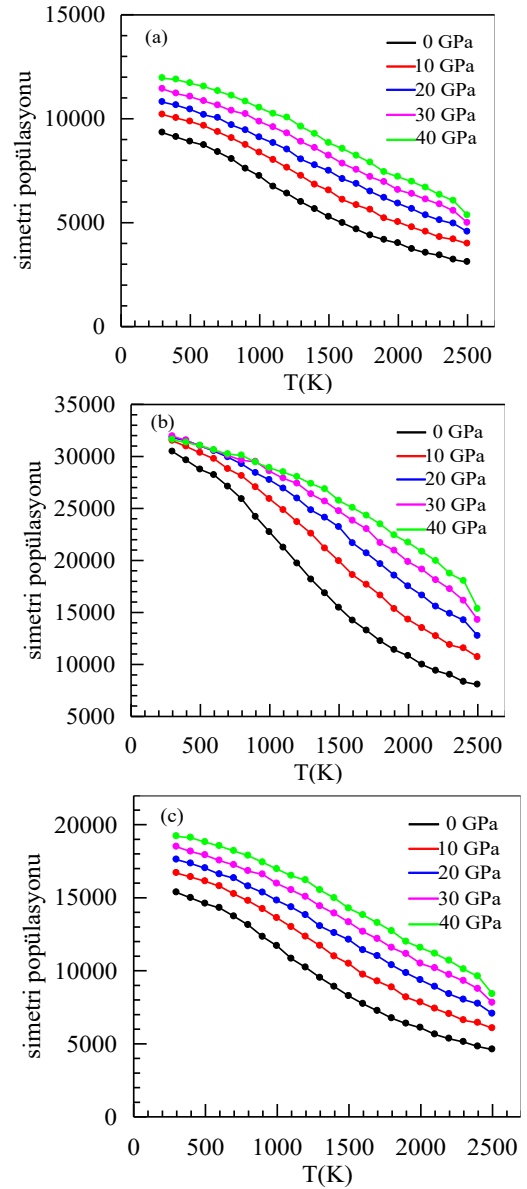
$$f_k = \frac{n_k}{\sum_{k=3}^6 n_k} \quad (8)$$

Burada n_k ($k=3,4,5,6$) k -kenarlı çokgen sayısına karşılık gelirken, k -katlı simetrisinin ortalama derecesi $\sum f_k \times P$ şeklinde tanımlanabilir. P ifadesi her bir çokyüzlünün kesrini gösterir (Hu *et.al.* 2015).

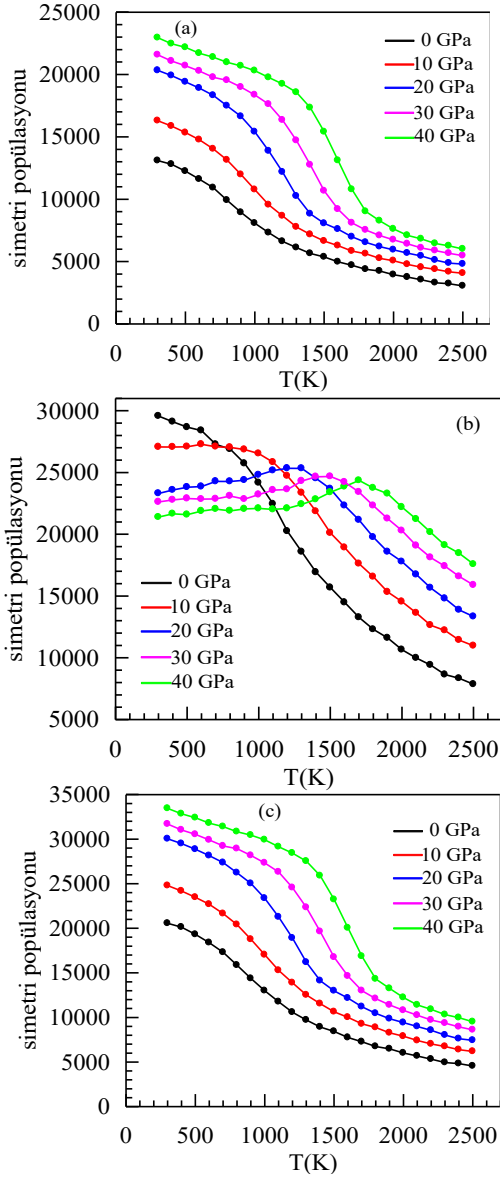
Şekil 10 ve Şekil 11’de iki farklı soğutma hızı için dört, beş ve altı katlı simetri popülasyonlarının gelişimi verilmiştir. 1×10^{14} K/s’lik soğutma hızı için farklı basınç değerleri altında sıcaklığın azalmasıyla Şekil 10 (a-c)’de sırasıyla dört, beş ve altı katlı simetri popülasyonlarında bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Beş katlı simetri popülasyonundaki

artışın (Şekil 10(b)), dört ve altı katlı simetri popülasyonlarındaki artıştan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Beş katlı simetri popülasyonunun artması, ikosahedral benzeri kümelerin miktarının artmasıyla orantılıdır. Bununla birlikte, ikosahedral benzeri kümelerin haricindeki farklı atomik kümeler de farklı derecelerde beş katlı yerel simetri içerdiğinden onların beş katlı simetrinin artışına katkıları vardır. Örneğin <0,3,6,5> voronoi indeksli karışık benzeri küme beş katlı simetriye sahip altı yüz içermektedir. Bununla birlikte dört ve altı katlı simetri popülasyonunda sıcaklığın azalması ile meydana gelen artışın Pd model sisteminde gizli kristal düzeninin varlığı ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca basınç artışının dört, beş ve altı katlı simetri popülasyon değerlerini de arttırdığı açıkça görülmektedir. Şekil 11 (a-c)'de 1×10^{13} K/s soğutma hızı için dört ve altı katlı simetri popülasyonlarının sıcaklığın azalmasıyla artış sergilediği görülmektedir. Özellikle bu artış 1000-2000 K sıcaklık aralığında bazı sıcaklık değerlerine ulaşıldığında daha etkili olmaktadır. Artışın etkili olduğu bu değerlerde yapı içerisinde uzun mesafeli kümelı yapıların bir araya gelerek kristal yapının oluşmaya başlaması şeklinde ifade edilebilir. Şekil 11 (b)'de 0 basınç değerinin haricinde diğer basınç değerlerinde sıcaklığın belirli değerlerinde beş katlı simetride bir düşüşün olduğu açıkça görülmektedir. Bu düşüş yüksek basınç değerlerinde daha etkilidir. Bu artış ve azalışlar model sistemin kristal yapıya geçişinin bir göstergesidir. Yapı içerisinde amorf-kristal dönüşümünün meydana geldiği bu sıcaklık aralıklarında kısa mesafe düzenindeki ikosahedral kümeleri ifade eden beş katlı simetrisi azalmaya başlarken, kristal benzeri kümelerde baskın olan dört ve altı katlı simetri popülasyon değerleri artmıştır.

Şekil 12 ve Şekil 13'de, OVITO programından CNA analizi kullanılarak 1×10^{14} K/s 1×10^{13} K/s soğutma hızları için 300 K sıcaklığında 0 ve 40 GPa da elde edilen model sistemin anlık atomik görüntüleri verilmiştir.



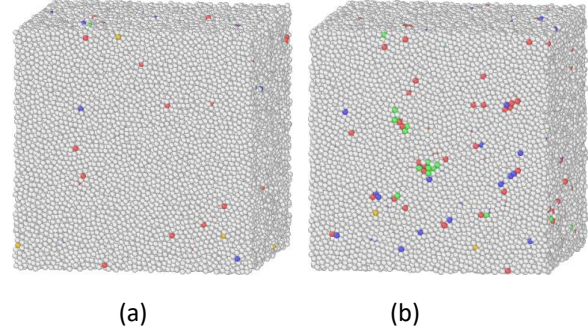
Şekil 10: 1×10^{14} K/s soğutma hızı için a) dört, b) beş ve c) altı katlı simetri popülasyonlarının gelişimleri.



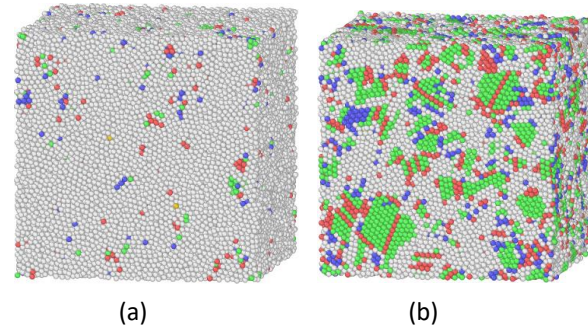
Şekil 11: 1×10^{13} K/s soğutma hızı için a) dört, b) beş ve c) altı katlı simetri popülasyonlarının gelişimleri.

CNA analizinde mavi, yeşil ve kırmızı renkli atomlar sırasıyla bcc, fcc ve hcp atomlarını, beyaz renkli atomlar ise “diğer” olarak adlandırılan ve herhangi bir atomik düzene sahip olmayan atomları göstermektedir. Her iki soğutma hızı içinde 0 GPa basınç değerinde sistemin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 40 GPa basınç değeri altında gerçekleştirilen soğutma işleminde Şekil 12(b) de 1×10^{14} K/s soğutma hızı için yapının amorf fazda kararlı kaldığı görülürken, 1×10^{13} K/s soğutma hızı için yapı içerisinde fcc ve hcp birim hücrelerini içeren uzun mesafeli kristal yapıların sırasıyla % 23 ve % 11,9 oranında oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte bcc birim hücreli kümeli

yapılarda model sistem içerisinde % 8 oranında bulunmaktadır.



Şekil 12: 1×10^{14} K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklık değerinde (a) 0 GPa ve (b) 40 GPa basınç değerlerinde CNA analizinden elde edilen atomik görüntüler.



Şekil 13: 1×10^{13} K/s soğutma hızı için 300 K sıcaklık değerinde (a) 0 GPa ve (b) 40 GPa basınç değerlerinde CNA analizinden elde edilen atomik görüntüler.

4. Sonuç

Bu çalışmada klasik MD yöntemini kullanarak farklı basınç değerleri altında sıvı fazdan hızlı soğutulan Pd model sistemindeki mikroyapısal gelişimler incelendi. Bütün basınç değerleri altında sıvı fazdan 1×10^{14} K/s’lik soğutma hızı ile soğutulan model sistem amorf fazda kararlı kalırken, 1×10^{13} K/s soğutma hızı için yüksek basınç değerlerinde kristal faza dönüşüm meydana geldiği belirlendi. Amorf yapılar için RDF eğrilerindeki ikinci pikteki çökmeden belirlenen T_g sıcaklık değerlerinin basıncın artmasıyla bir artış gösterdiği tespit edildi. Kısa mesafe düzenindeki atomik kümelerin yapı

içerisindeki gelişiminin belirlenmesi amacıyla SPO, VP, *f*-katlı simetrisinin belirlenmesi gibi teknikler kullanıldı. 1×10^{14} K/s'lik soğutma hızında voronoi indeksleri $\langle 0,0,12,0 \rangle$ olan mükemmel ikosahedral ve $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ve $\langle 0,2,8,4 \rangle$ olan kusurlu ikosahedral benzeri kümelerin, metalik camı yapısında en baskın olan temel birimler olduğu belirlendi. Ayrıca amorf yapının oluşumunda beş katlı simetrisinin etkili olduğu ve basıncı artmasıyla bu simetrisinin arttığı gözlemlendi. Bununla birlikte Pd'nin camı yapısında SPO değerlerinden biraz bir gizli kristal düzeninin varlığı tespit edildi. 1×10^{14} K/s'lik soğutma hızında ise kısa mesafe düzenini temsil eden beş katlı simetri azalırken kristal yapıya geçişi gösteren dört ve altı katlı simetrisinde artış olduğu belirlendi.

5. Kaynaklar

- Ashby, M.F. and Greer, A.L., 2006. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, **54** (3), 321–326.
- Atila, A., Ghardi, E.M., Ouaskit, S., Hasnaoui, A., 2019. Atomistic insights into the impact of charge balancing cations on the structure and properties of aluminosilicate glasses. *Physical Review B*, **100**, 144109.
- Bonny, G., Castin, N., Terentyev, D., 2013. Interatomic potential for studying ageing under irradiation in stainless steels: the FeNiCr model alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **21**, 085004.
- Cagin, T., Dereli, G., Uludogan, M., Tomak, M., 1999. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. *Physical Review B*, **59**(4) (1999), 3468-3472.
- Calin, M., Gebert, A., Ghinea, A.C., Gostin, P.F., Abdi, S., Mickel, C., Eckert, J., 2013. Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications. *Materials Science Engineering C*, **33**, 875–883.
- Celtek, M., Sengul, S., Domekeli, U., Canan, C., 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr70Pd30 alloy. *The European Physical Journal B*, **89**(3), 65.
- Celtek, M., Sengul, S., Domekeli, U., Guder, V., 2021. Dynamical and structural properties of metallic liquid and glass Zr48Cu36Ag8Al8 alloy studied by molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **566**, 120890.
- Chen, W.T., Li, S.S., Chu, J.P., Feng, K.C., Chen, J.K., 2018. Fabrication of ordered metallic glass nanotube arrays for label-free biosensing with diffractive reflectance. *Biosens Bioelectron.*, **102**, 129–135.
- Cheng, Y.Q., Ma, E., 2011. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress Materials Science*, **56**, 379-473.
- Cheng, Y.Q., Ding, J., Ma, E., 2013. Local topology vs. atomic-level stresses as a measure of disorder: correlating structural indicators for metallic glasses. *Materials Research Letters*, **1**, 3–12.
- Davies, H.A., Aucote, J., Hull, J.B., 1973. Amorphous nickel produced by splat quenching. *Nature*, **246**, 13–14.
- Daw, M.S., Hatcher, R.D. 1985. Application of the embedded atom method to phonons in transition metals. *Solid State Communication*, **56**, 697-699.
- Donald, I.W. and Davies, H.A., 1978. Prediction of glass-forming ability for metallic systems, *Journal Non-Crystal Solids*, **30**, 77–85.
- Erkoc, S., 1997. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties. *Physics Reports*, **278**, 79–105.
- Frank, F.C., 1952. Supercooling of Liquids. *Proceedings of the Royal Society London Series A*, **215**, 43.
- Gan, Y., Sun, Z., Shen, Y., 2017. Short-pulse laser formation of monatomic metallic glass in tantalum nanowire. *Applied Physics A*, **123** (1), 18.
- Greer, L.A., 1995. Metallic glasses. *Science*, **267**, 1947–1953.
- Grujicic, M. and Dang, P., 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys. *Materials Science and Engineering A*, **201**, 194-204.
- Guellil, A.M., Adams, J.B., 1992. The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys. *Journal of Materials Research*, **7**, 639–652.

- Gulenko, A., Chungong, L.F., Gao, J., Todd, I., Hannon, A.C., Martin, R.A., Christie, J.K., 2017. Atomic structure of Mg-based metallic glasses from molecular dynamics and neutron diffraction. *Physical Chemistry*, **19**, 8504–8515.
- Hu, Y.C., Li, F.X., Li, M.Z., Bai, H.Y., Wang, W.H., 2015. Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids. *Nature Communications*, **6**, 8310.
- Hwang, J., 2011. Nanometer Scale Atomic Structure of Zirconium Based Bulk (Ph.D. diss.), University of Wisconsin-Madison.
- Inoue, A., 2000. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, **48**, 279–306.
- Jiang, D., Wen, D., Tian, Z., Liu, R., 2016. Glass formation and cluster evolution in the rapidly solidified monatomic metallic liquid Ta under high pressure. *Physica A*, **463**, 74–181.
- Khlich, A., Sbiaai, K., Hasnaoui, A., 2019. Structural behavior of Tantalum monatomic metallic glass. *Journal Non-Crystalline Solids*, **510**, 81–92.
- Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 58-59.
- Koch, C.C., Ovid'ko, I.A., Seal, S., Veprek, S., 2008. Structural Nanocrystalline Materials, Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 48-49.
- Lachtouia, Y., Kbirou, M., Saadouni, K., Sajieddine, M., Mazroui, M., 2020. Glass formation and structure evolution in the rapidly solidified monatomic metallic liquid Pt under high pressure, *Chemical Physics*, **538**, 110805.
- Li, H.F. and Zheng, Y.F., 2016. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications, *Acta Biomater.*, **36**, 1–20.
- Li, Y.D., Cao, Q.L., Wang, C.C., Liu, C.S., 2011. Molecular dynamics study of structural evolution of aluminum during rapid quenching under different pressures. *Physica B*, **406**, 3745–3751.
- Li, M.Z., 2014. Correlation Between Local Atomic Symmetry and Mechanical Properties in Metallic Glasses. *Journal of Materials Science & Technology*, **30**, 551.
- Li, M.Z., Peng, H.L., Hu, Y.C., Li, F.X., Zhang, H.P., Wang, W.H., 2017. Five-fold local symmetry in metallic liquids and glasses. *Chinese Physics B*, **26**(1), 016104.
- Li, X.P., Yan, M., Schaffer, G.B., Qian, M., 2013. Abnormal crystallization in Al₈₆Ni₆Y₄Co₂La_{1.5} metallic glass induced by spark plasma sintering. *Intermetallics*, **39**, 69–73.
- Liu, R.S., Qi, D.W., Wang, S., 1992. Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals. *Physical Review B*, **45**, 451–453.
- Liu, X.J., Xu, Y., Hui, X., Lu, Z.P., Li, F., Chen, G.L., Lu, L., Liu, C.T., 2010. Metallic liquids and glasses: atomic order and global packing. *Physical Review Letters*, **105**, 155501.
- Liu, X.J., Xu, Y., Lu, Z.P., Hui, X., Chen, G.L., Zheng, G.P., Liu, C.T., 2011. Atomic packing symmetry in the metallic liquid and glass states. *Acta Materialia*, **59**, 6480.
- Louzguine-Luzgin, D.V., Belosludov, R., Saito, M., Kawazoe, Y., Inoue, A., 2008. Glass transition behavior of Ni: calculation, prediction and experiment. *Journal of Applied Physics*, **104**, 123529.
- Luo, Q. and Wang, W.H., 2009. Rare earth based bulk metallic glasses. *Journal Non-Crystal Solids*, **355**, 759–775.
- Marque's, L.A., Pelaz, L., Aboy, M., Lopez, P., Barbolla, J., 2005. Atomistic modelling of dopant implantation and annealing in Si: damage evolution, dopant diffusion and activation. *Computational Material Sciences*, **33**, 92-105.
- Miracle, D.B., 2004. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, **3**, 697–702.
- Pang, H., Jin, Z.H., Lu, K., 2003. Relaxation, nucleation, and glass transition in supercooled liquid Cu. *Physical Review B*, **67**, 094113.
- Parrinello, M., and Rahman, A., 1980. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Physical Review Letters*, **45**, 1196-1201.

- Qi, L., Zhang, H.F., Hu, Z.Q., 2004. Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Cu-Ag using EAM. *Intermetallics*, **12**(10), 1191–1195.
- Rigby, M., Smith, E.B., Wakeham, W.A., Maitland, G.C., 1986. *The Force Between Molecules*, vol. 144, Published by Oxford University Press, Clarendon Press, New York. 87-88.
- Ryltsev, R.E., Klumov, B.A., Chtchelkatchev, N.M., 2016. Cooling rate dependence of simulated Cu_{64.5}Zr_{35.5} metallic glass structure. *Journal of Chemistry Physics*, **145** (3), 034506.
- Sachdev, S. and Nelson, D.R., 1985. Order in metallic glasses and icosahedral crystals *Physical Review B*, **32**, 4592.
- Samiri, A., Khmich, A., Hassani, A., Hasnaoui, A., 2021. Elastic and structural properties of Mg₂₅Al₇₅ binary metallic glass under different cooling conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **891**, 161979.
- Schroers, J., 2010. Processing of bulk metallic glass. *Advanced Materials*, **22** (14) 1566–1597.
- Senkov, O.N., Cheng, Y.Q., Miracle, D.B., Barney, E.R., Hannon, A.C., Woodward, C.F., 2012. Atomic structure of Ca_{40+x}Mg₂₅Cu_{35-x} metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, **111**, 123515.
- Shimono, M. and Onodera, H., 2001. Molecular Dynamics Study on Formation and Crystallization of Ti-Al Amorphous Alloys. *Materials Science and Engineering A*, **304–306**, 515–519.
- Solhjoo, S., Simchi, A., Aashuri, H., 2012. Molecular dynamics simulation of melting, solidification and remelting processes of aluminum. *Iranian Journal of Science and Technology Transaction B*, **36**, 13–23.
- Souza, C.A.C., Ribeiro, D.V., Kiminami, C.S., 2016. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: an overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **442**, 56–66.
- Spaepen, F., 2000. Five-fold symmetry in liquids. *Nature*, **408**, 781.
- Stukowski A., 2012. Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **20**, 045021.
- Stukowski, A., 2010. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18**(1), 015012.
- Sultana, S., Manjum, M., Islam, M.M., Rahman, M.M., Mollah, M.Y.A., Susan, M.A.B.H., 2016. Transition from amorphous to crystalline state for nickel electrodeposited from an ionic liquid. *Royal Society of Chemistry Advances*, **6**(106), 104620–104623.
- Svoboda, R., Karabyn, V., Malek, J., Frumar, M., Benes, L., Vlcek, M., 2016. Amorphous-to-crystalline transition in Ge₈Sb (2-x) Bi_xTe₁₁ phase-change materials for data recording. *Journal of Alloy and Compounds*, **674**, 63–72.
- Tian, Z.A., Liu, R.S., Liu, H.R., Zheng, C.X., Hou, Z.Y., Peng, P., 2008. Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 3705–3712.
- Tolpin, K.A., Bachurin, V.I., Yurasova, V.E., 2012. Features of energy dependence of NiPd sputtering for various ion irradiation angles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **273**, 76-79.
- Trady, S., Mazroui, M., Hasnaoui, A., Saadouni, K., 2016. Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **443**, 136–142.
- Wang, W.H., Dong, C., Shek, C.H., 2004. Bulk Metallic Glasses. *Materials Science and Engineering: R:Reports*, **44**, 45–89.
- Wang, W.H., 2012. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*, **57**, 487–656.
- Wang, A., Zhao, C., He, A., Yue, S., Chang, C., Shen, B., Li, R.W., 2016. Development of FeNiNbSiBP bulk metallic glassy alloys with excellent magnetic properties and high glass forming ability evaluated by different criterions. *Intermetallics*, **71**, 1–6.
- Wei, Y.X., Xi, X.K., Zhao, D.Q., Pan, M.X., Wang, W.H., 2005. Formation of MgNiPr bulk metallic glasses in air. *Materials Letters*, **59**, 945–947.

- Wendt, H.R., Abraham, F.F., 1978. Empirical Criterion for the Glass Transition Region Based on Monte Carlo Simulations. *Physical Review Letters*, **41**, 1244.
- Wondraczek, L., Mauro, J.C., Eckert, J., Kühn, U., Horbach, J., Deubener, J., Rouxel, T., 2011. Towards Ultrastrong Glasses. *Advanced Materials*, **23** (39), 4578–4586.
- Wu, G., Liu, Y., Liu, C., Tang, Q.H., Miao, X.S., Lu, J., 2015. Novel multilayer structure design of metallic glass film deposited Mg alloy with superior mechanical properties and corrosion resistance. *Intermetallics*, **62**, 22–26.
- Wu, Z.W., Li, M.Z., Wang, W.H., Liu, K.X., 2013. Correlation between structural relaxation and connectivity of icosahedral clusters in CuZr metallic glass-forming liquids. *Physical Review B*, **88**, 054202.
- Xie, G., Zhang, W., Louzguine-Luzgin, D.V., Kimura, H., Inoue, A., 2006 Fabrication of porous Zr–Cu–Al–Ni bulk metallic glass by spark plasma sintering process. *Scripta Materialia*, **55** (8), 687–690.
- Yang, W., Liu, H., Zhao, Y., Inoue, A., Jiang, K., Huo, J., Ling, H., Li, Q., Shen, B., 2014. Mechanical properties and structural features of novel Fe-based bulk metallic glasses with unprecedented plasticity. *Scientific Reports*, **4**, 6233.
- Yu, P.F., Feng, S.D., Xu, G.S., Guo, X.L., Wang, Y.Y. Zhao, W., Liu, R.P., 2014. Room-temperature creep resistance of Co-based metallic glasses. *Scripta Materialia*, **90**, 45–48.
- Zhang, X.J., and Chen, C.L., 2012. Phonon dispersion in the Fcc metals Ca, Sr and Yb. *Journal of Low Temperature Physics*, **169**, 40-50.
- Zhong, L., Wang, J., Sheng, H., Zhang, Z., Mao, S.X., 2014. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching. *Nature*, **512**, 177–180.
- Zhou, X. W., Johnson, R. A., Wadley, H. N. G., 2004. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B*, **69**, 144113.

İnternet Kaynakları

- 1- <http://lammmps.sandia.gov/.LAMMPS> (02.04.2021).

Kübik HfZnO₃ Bileşiğinin Yapısal, Mekanik ve Termodinamik Özelliklerinin ab Initio Yöntemi ile İncelenmesi

Tahsin ÖZER^{1*}, Nihat ARIKAN², Ali İhsan ÖZTÜRK³

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksekokulu Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Osmaniye, Türkiye.

²Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Osmaniye, Türkiye.

³Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, FEN-Edebiyat Fakültesi, Osmaniye, Türkiye.

Sorumlu yazar e-posta*: tahsinozer@osmaniye.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0344-7118>

nihatarikan@osmaniye.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8028-3132>

aliihsanozturk@osmaniye.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3912-0670>

Geliş Tarihi: 11.03.2023

Kabul Tarihi: 17.08.2023

Anahtar kelimeler

HfZnO₃
Mekanik özellikler
Termodinamik özellikler
Erime Sıcaklığı
Vicker sertliği
Anizotropi

Öz

Açık kaynak Quantum Espresso (QE) kodu ile kübik, Pm-3m uzay grubu(no:221) HfZnO₃ bileşiğinin yapısal optimizasyonu ile örgü sabiti 3,78 Å olarak tahmin edildi. Hesaplanan bu değer önceki teorik çalışma ile mükemmel uyum sağlamaktadır. Ortam basıncında hesaplanan elastik sabitleri C₁₁(304,8), C₁₂(134,3) ve C₄₄(19,1) GPa. Hesaplanan elastik sabitlerinden elastik modül, anizotropi, sertlik, erime sıcaklığı, Debye sıcaklığı gibi mekanik ve termodinamik özellikler incelendi. Yapılan hesaplamalar sonucunda HfZnO₃ bileşiği mekanik olarak kararlı, yumuşak ve sünek karakterde olduğu görüldü. Quasi-harmonik model ile 0-800 K sıcaklığında titreşim enerjisi, serbest enerji, entropi ve özgül ısı kapasitesi değerlendirildi.

Investigation of Structural, Mechanical and Thermodynamic Properties of Cubic HfZnO₃ Compound by Ab Initio Method

Abstract

The lattice parameter was estimated as 3.78 Å by the structural optimization of the cubic Pm-3m space group (no:221) HfZnO₃ compound with the open-source Quantum Espresso (QE) code. This calculated value is in perfect agreement with the previous theoretical work. The elastic constants calculated at ambient pressure are C₁₁(304,8), C₁₂(134,3) and C₄₄(19,1) GPa. Mechanical and thermodynamic properties such as elastic modulus, anisotropy, hardness, melting temperature, Debye temperature from the calculated elastic constants were investigated. As a result of the calculations, it was seen that the HfZnO₃ compound was mechanically stable, soft, and ductile. Vibration energy, free energy, entropy, and specific heat capacity were evaluated at 0-800 K temperature with the Quasi-harmonic model.

Keywords

HfZnO₃
Mechanical properties
Thermodynamic properties
Vickers's hardness
Anisotropy.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Yer kabuğunda en çok bulunan bileşiklerden biri olan perovskitler ABC₃ formundadır. Bu formda A ve B metal katyonları, C ise anyonu ifade etmektedir. Perovskit yapı tasarlanırken A ve B atomlarının değerliklerinin toplamı +6 olacak şekilde ayarlanır. A ve B katyonları genellikle alkali metal, toprak alkali metal, geçiş metalleri veya nadir toprak elementleri olabilmektedir. ABC₃ formda C yerine oksijen

anyonu konularak Perovskit oksit yapısı elde edilmektedir. Bu yapıda oksijen iyonları A veya B katyonu etrafında oktahedron yapıyı oluşturmaktadır. Kübik perovskit yapılarda A katyonu küpün köşesinde, B katyonu merkezde ve Oksijen iyonları yüzey merkezde konumlanmaktadır (Şekil 1).

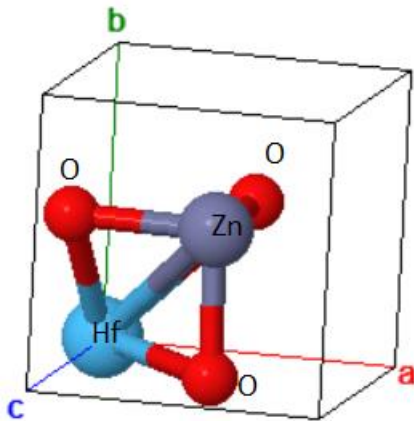
Perovskit oksitler elektronik bakımdan metal, yarıiletken, yalıtkan ve süper iletken davranış

sergileyebilmektedir. Ayrıca çoğu perovskitlerin manyetik düzende olduğu bulunmuştur (Erkişi vd., 2016). Dielektrik, piezoelektrik, piroelektrik ve iletkenlik gibi çok farklı fiziksel özellikler sergilediğinden oldukça geniş bir alanda ve birçok uygulamada kullanılabilir. Kullanım alanının bu kadar çok olmasından dolayı literatürde perovskit ailesi hakkında kapsamlı çalışmalar vardır. Foto kromik, elektro kromik, piezoelektrik, ferroelektrik, dielektrik, piroelektrik ve enerji depolama cihazları gibi oldukça büyük ve önemli alanlarda Perovskit ailesi çalışılmıştır (Erkişi vd., 2016).

Şimdiye kadar BaTiO₃, PbTiO₃, PnZrO₃, (Ba, Sr)TiO₃, ZnZrO₃ gibi birçok perovskit oksit sentezlenmiş (Zhu vd., 2014) ancak HfZnO₃ bileşiği sentezlenmemiştir. Yapılan literatür taramasından HfZnO₃ bileşiğinin mekanik ve termodinamik özellikleri hakkında yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, Pm-3m uzay grubu (no: 221) kübik fazda kararlı olan HfZnO₃ bileşiğinin yapısal, mekanik ve termodinamik özelliklerinin kapsamlı bir çalışması sunulmuştur. Böylece literatüre bu anlamda bir katkı yapılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

HfZnO₃ bileşiği kübik Pm-3m uzay grubu (no:221)'nda kristalleşip Perovskit yapıdadır. Örgü sabiti 3,76 Å olup Hf atomu 1a (0 0 0), Zn atomu 1b (½ ½ ½) ve O atomları 3c (½ ½ 0) Wyckoff pozisyonunda bulunurlar (Şekil 1) (Kirklin vd., 2015).



Şekil 1. HfZnO₃ bileşiğinin kristal yapısı (Kirklin vd., 2015).

Enerji hesaplamalarında açık kaynak QE yazılımı (Giannozzi vd., 2009) tercih edilmiştir. Valans

elektronları ile iyon kolları arasındaki etkileşimi temsil edebilmek için QE yazılımının internet sitesinden temin edilen PBE fonksiyonel tipinde PAW tipi psödo potansiyel dosyaları kullanılmıştır. Valans elektronları olarak Hf (4f¹⁴ 6s² 5d²), Zn (4s² 3d¹⁰) ve O (2s² 2p⁴) alındı. Bileşiğin temel durumunu belirleyebilmek ve hesaplamanın güvenilirliğini arttırabilmek için yapısal optimizasyondan önce hesaplama parametreleri Ecut (50 Ry), Ecutrho (500 Ry), k-nokta seti (8×8×8) optimize edildi. Smearing parametresinde methfessel-paxton (mp) metodu (Methfessel & Paxton, 1989) ve 0,05 degauss değeri tercih edilerek BFGS algoritması (Fischer & Almlöf, 1992) kullanılarak geometrik optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Yapısal optimizasyondan sonra elastik sabitler belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Optimize parametreler kullanılarak yapılan hesaplamalarda HfZnO₃ bileşiğinin örgü sabiti 3,78 Å olarak elde edilmiştir. Bu değer literatürde 3,77 Å (Kirklin vd., 2015) olarak rapor edilmiştir. Bu çalışma ile hesaplanan değer literatür verisi ile kıyaslandığında %0,26 farklı olduğu görülmekte olup oldukça uyumlu bir sonuçtur.

Malzemenin elastik sabitleri kullanılarak sertliği, anizotropluğu, erime sıcaklığı gibi bir takım fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu bakımdan elastik sabitlerin hesabı önem arz etmektedir. Kübik fazda bir malzemenin elastik sabitleri, C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ bağımsız elastik sabitleri ile karakterize edilmektedir. Bir malzemenin mekanik olarak kararlı olması için Born kriteri olarak bilinen şartları sağlaması gerekir (Beckstein vd., 2001; Özer, 2020). Bu şartlar,

$$C_{11} - |C_{12}| > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (1)$$

HfZnO₃ bileşiği için hesaplanan elastik sabitler Born kriterlerini karşılamaktadır. Bu nedenle HfZnO₃ bileşiği mekanik olarak kararlıdır. Yapılan literatür taramasında HfZnO₃ bileşiğinin teorik veya deneysel olarak çalışılmış elastik sabitlerine rastlayamadık. Bu neden ile bulunan sonuçlar HfZnO₃ bileşiğine benzer yapıdaki (Jain vd., 2013) kübik LaCrO₃ bileşiği ile kıyaslanacaktır. Tablo 1.'den de görüleceği üzere C₁₁ değeri C₁₂ ve C₄₄ değerinden daha büyüktür. Bunun

fiziksel anlamı malzemenin tek yönlü sıkıştırmaya kayma deformasyonundan daha dirençli olmasıdır (Koriba vd., 2022).

Tablo 1. HfZnO₃ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa), elastik modül (B, G, E GPa) ve Poisson oranı.

	Bu Çalışma	LaCrO ₃ (Koriba vd., 2022)
C_{11}	304,8	272,3
C_{12}	134,3	71,0
C_{44}	19,1	84,8
B	191,1	137,3
G_V	45,5	90,9
G_R	27,7	90,3
G	36,6	90,6
E	103,2	222,9
ν	0,41	0,22
G/B	0,19	0,66

HfZnO₃ bileşiği mekanik olarak kararlı olduğu için hesaplanan elastik sabitler kullanılarak Bulk modülü B , shear modülü G , Young modülü E ve Poisson oranı ν , Voigt-Reus-Hill yaklaşıklığında (Beckstein vd., 2001; Özer, 2020) hesaplanarak Tablo 1.'de verilmiştir.

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (2)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}$$

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (3)$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (4)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (5)$$

Eşitliklerde Voigt (V), Reus (R) alt indisi ile gösterilmiştir. B, G, E değerleri sırası ile 191,1, 36,6, 103,2 GPa olarak hesaplanmıştır. B hacim, G kayma deformasyonuna karşı direnç göstergesidir. B, G, E değerleri ne kadar büyük ise malzeme o kadar sert olduğu anlamına gelir. Ayrıca B ve G değerleri homolog özellik hakkında da bilgi verir. B ve G değerleri büyüdükçe homolog özellikte iyileşir (Pugh, 1954). HfZnO₃ bileşiği LaCrO₃ bileşiği ile kıyaslandığında HfZnO₃ bileşiğinin hacim deformasyonuna karşı, LaCrO₃ bileşiğinin de kayma deformasyonuna karşı daha dirençli olduğu söylenebilir. Malzemenin sertliği hakkında daha doğru tahminde bulunan E değerine göre

kıyaslandığında LaCrO₃ bileşiği daha sert bir malzemedir. B, G, E değerleri malzemenin sertliği hakkında her ne kadar bilgi verse de bu yeterli değildir. Malzemenin Vicker sertliğini tahmin eden Yousef (Yousef vd., 2006) ve Tian (Tian vd., 2012) model sırası ile,

$$H_V = \frac{(1-2\nu)E}{6(1+\nu)} \quad (6)$$

$$H_V = 0,92 k^{1,137} G^{0,708} \quad (7)$$

Yousef ve Tian modelleri ile tahmin edilen Vicker sertliğinin ortalaması HfZnO₃ bileşiği için 1,9, LaCrO₃ bileşiği için 15,1 GPa'dır. Literatürde 10 GPa altı Vicker sertliğine sahip malzemeler yumuşak malzeme olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre HfZnO₃ bileşiği yumuşak bir malzemedir. Bu neden ile delici, kesici gibi sertlik gerektiren uygulamalar için uygun malzeme değildir.

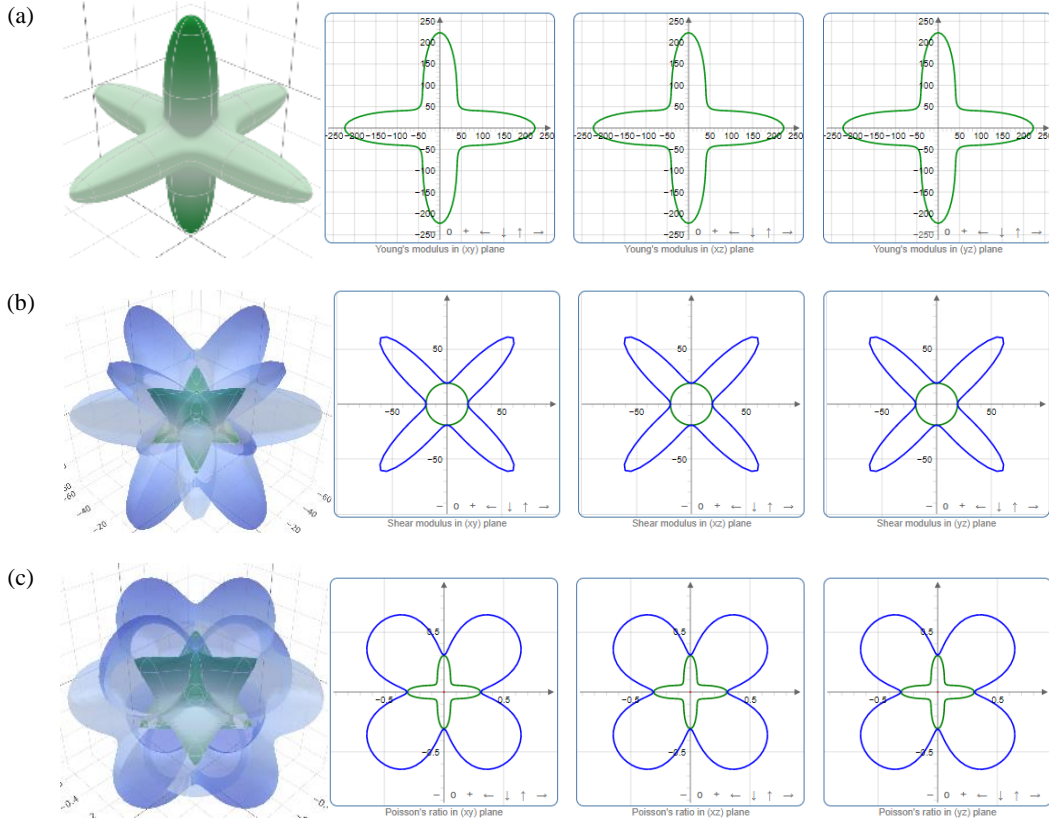
Uygulama safhasında önemli olan bir diğer özellik malzemenin sünek/kırılgan yapısının bilinmesidir. Malzemenin sünek/kırılgan doğası Poisson, G/B oranı veya Cauchy basıncından tahmin edilebilmektedir. Sünek özellik gösteren malzemelerin Poisson oranı 0,26'dan büyük (Özer, 2021), G/B oranı 0,5'ten küçük (Özer, 2019) ve Cauchy basıncı ($C_{12} - C_{44}$)'nın pozitif (Surucu & Erkisi, 2018) değer alır. Aksi durumda malzemenin kırılğan bir yapıya sahip olması beklenir. Cauchy basıncı negatif olursa malzemenin kovalent karakterli ve kırılğan, pozitif olması halinde malzemenin metalik karakterde ve sünek yapısına işaret etmektedir (Sarpkaya & Arıkan, 2022). Yapılan hesaplamalarda HfZnO₃ bileşiğinin Poisson oranı 0,41, G/B oranı 0,19 ve Cauchy basıncı 115,2 GPa olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuca göre HfZnO₃ bileşiği sünek ve metalik karakterdedir.

Mikro çatlakların önlenmesi bakımından, malzemenin anizotropisinin bilinmesi önem arz eder. Bir malzemenin fiziksel özellikleri yönlerine bağlı olarak değişmiyor ise izotrop aksi halde anizotrop olarak isimlendirilmektedir. Literatürde anizotropluğu ifade eden birtakım eşitlikler mevcuttur. Herhangi bir kristal yapıya uygulanabilen evrensel anizotropi değeri (Ranganathan & Ostoja-Starzewski, 2008)

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} \geq 0 \quad (8)$$

izotropik kristallerde A^U değeri sıfırdır. Sıfırdan sapmalar anizotropikliğin bir göstergesidir. HfZnO₃ bileşiği için hesaplanan A^U değeri 3,2'dir. Elde edilen bu sonuca göre HfZnO₃ bileşiği anizotropiktir. Çalışılan malzemenin anizotropikliğinin daha

anlaşılır olmasını sağlamak için ELATE yazılımı (Gaillac vd., 2016) ile görselleştirilerek Şekil 2.'de verilmiştir. Şekilde minimum değer yeşil, maksimum değer mavi renkte gösterilmiştir. Küresel/dairesel şekiller izotropik malzemeler içindir. Küresel/dairesellikten sapmalar anizotropikliği göstermektedir. Şekil 2.'den HfZnO₃ bileşiğinin anizotropik olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 2. HfZnO₃ bileşiğinin anizotropisinin 2D/3D gösterimi, a- Young modülü, b- shear modülü, c- Poisson oranı

Malzemenin erime sıcaklığı ile elastik sabitler arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle elastik sabitlerinden ve Bulk modülünden erime sıcaklığı hesaplanabilir (Fine vd., 1984; Özer, 2018).

$$T_m = 553 + 5,91 C_{11} \quad (9)$$

$$T_m = 607 + 9,3 B \quad (10)$$

$$T_m = 560,4 + 7,805 C_{11} - 3,094 C_{12} - 1,086 C_{44} \quad (11)$$

Bu eşitlikler kullanılarak hesaplanan erime sıcaklıkları sıra ile 2354, 2385 ve 2502 K'dir. Bunların ortalaması olan 2413 K değeri HfZnO₃ bileşiğinin erime sıcaklığı olarak alınabilir. HfZnO₃ bileşiğinin

erime sıcaklığı 1000 K'den büyük olduğu için yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir.

Normal titreşim modunun en yüksek sıcaklığı olarak tanımlanan Debye sıcaklığı, özgül ısı, erime sıcaklığı ve elastik sabitler gibi birçok fiziksel özellikler ile ilişkili olup termal genişleme, termal iletkenlik ve ısı kapasitesi gibi çeşitli özellikler hakkında bilgi sağlayan önemli bir parametredir (Arıkan vd., 2020). Bu öneminden dolayı Debye sıcaklığı da hesaplanmıştır. Debye sıcaklığı takip eden eşitliklerden hesaplanabilir (Sarpkaya & Arıkan, 2022),

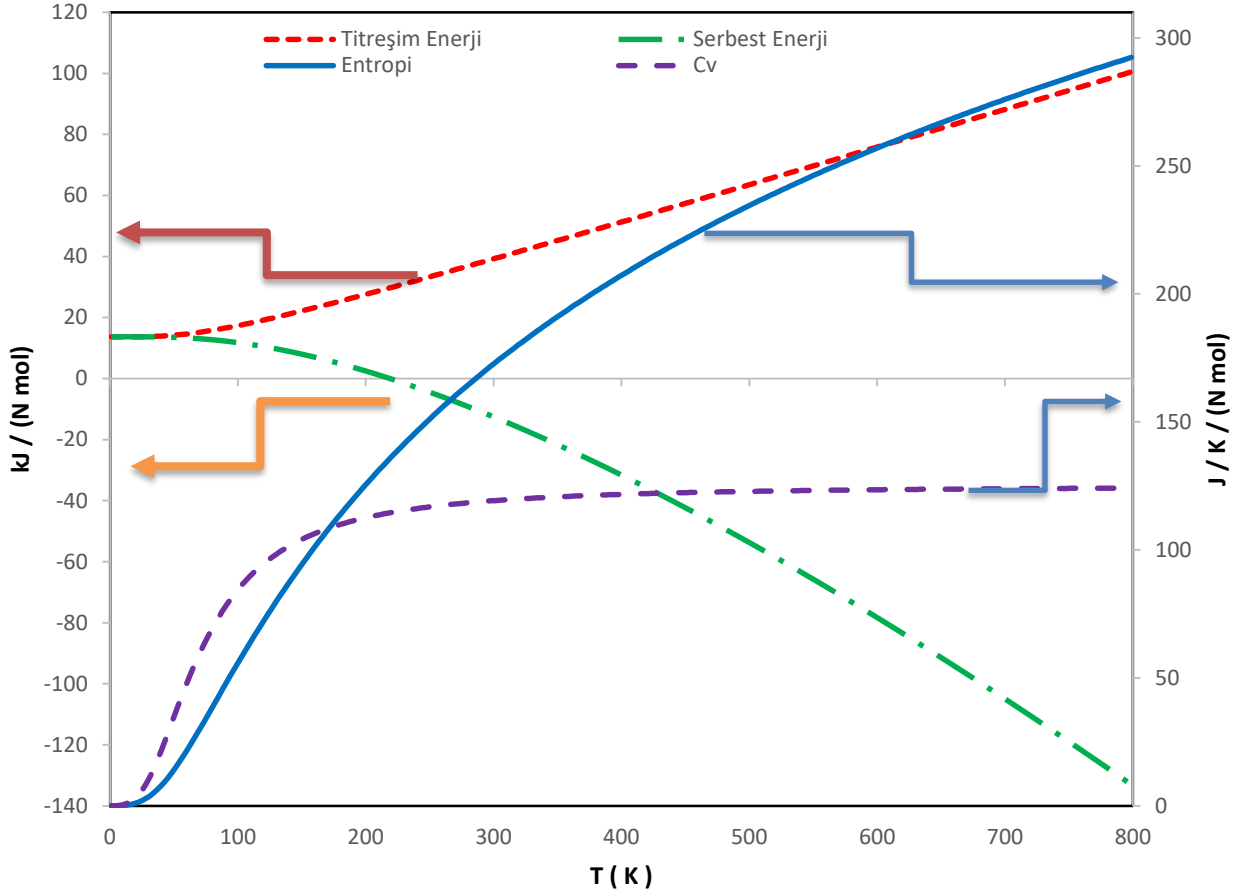
$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3}{4\pi V_a} \right)^{1/3} v_m \quad (12)$$

$$v_m = \left[\left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) / 3 \right]^{-1/3} \quad v_l = \sqrt{(B_x + 4G_x/3)/\rho}$$

$$v_s = \sqrt{G_x/\rho} \quad (13)$$

Eşitlik 13'te B ve G altında geçen x indisi; Voigt (V), Reus (R) ve Hill (H) yaklaşımlarından herhangi birini göstermektedir. Yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak HfZnO₃ bileşiğinin Debye sıcaklığı

308,39K, ortalama ses hızı 2290,3 m/s olarak hesaplandı. 308,39K'den büyük sıcaklıklarda HfZnO₃ bileşiğinde yüksek salınım modları beklenir. Titreşim enerjisi, serbest enerjisi, entropi ve özgül ısı (C_v) quasi-harmonik yaklaşımda Debye model kullanılarak QE yazılımı ile dağıtımı yapılan thermo_pw scriptinde 0-800 K sıcaklığında incelenerek Şekil 3.'de verilmiştir.



Şekil 3. HfZnO₃ bileşiğinin hesaplanan verileri ile elde edilen Titreşim enerjisi, Titreşim serbest enerjisi, Entropisi ve Özgül ısı kapasitesi (C_v)

Titreşim (iç) enerjisi malzemeyi oluşturan atom veya moleküllerin etkileşiminden üretilen enerjiyi ifade etmektedir. Diğer bir ifade ile sistem içerisinde gömülü olan ve termodinamik bakımından sistemi inşa etmek veya üretmek için gerekli olan enerjidir. İç enerji, parçacıkların dönme gibi çeşitli hareket türlerinin kinetik enerjisi, elektronik enerji ve parçacıklar arasındaki etkileşim enerjilerinin toplamıdır. İç enerjinin sıcaklık ile doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Şekilden serbest enerjinin

artan sıcaklık ile daha negatifleştiği görülmektedir. Negatif serbest enerji değerine sahip malzemenin daha iyi termal tepkimeye gireceği ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi termodinamik kararlılık sergileyeceği söylenebilir. Artan sıcaklık, bir sistemdeki kinetik enerjiyi ve atomik hareketi arttıracığından sıcaklık artışı entropiyi arttıracaktır. Bu bakımdan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen entropi eğrisinde, artan sıcaklıkta entropinin artması beklenen bir durumdur. Serbest enerji

entropik katkıdan elde edildiğinden, entropi serbest enerji ile de ilişkilendirilebilir. Dolayısı ile serbest enerji negatifleştikçe entropi artacaktır. Şekilden de görüldüğü gibi C_v yaklaşık 150 K kadar lineer değişim daha sonrasında yüksek sıcaklıklar için Petit-Dulong sınır değerinde sabit kalmaktadır.

4. Sonuç

Yapılan hesaplamalar sonucunda kübik perovskit HfZnO₃ bileşiğinin ortam koşullarında yapısal, mekanik ve termodinamik özellikler bakımından kararlılığı incelenmiştir. Mekanik ve termodinamik olarak kararlı olan HfZnO₃ bileşiği Cauchy basıncı, Pugh oranı (G/B) ve Poisson oranına göre sünek davranışa sahip olduğu görülmüştür. Hesaplanan Vicker sertliğine göre yumuşak bir malzemedir. Elde edilen evrensel anizotropi değerine göre HfZnO₃ bileşiğinin anizotropik olduğu görülmüş olup anizotropi iki ve üç boyutta incelenmiştir. 1000K üzeri erime sıcaklığına sahip olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarına aday bir malzemedir. Quasi-harmonik yaklaşımda 0-800 K sıcaklığında titreşim enerjisi, serbest enerjisi, entropi ve C_v incelenmiştir. Sonuç olarak HfZnO₃ bileşiği için elde edilen verilerden, HfZnO₃ bileşiğinin endüstriyel amaçlar için kullanılabileceği görülmüştür.

5. Kaynaklar

- Arikan, N., Dikici Yıldız, G., Yıldız, Y. G., İyigör, A., 2020. Electronic, Elastic, Vibrational and Thermodynamic Properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) Compounds: Insights from DFT-Based Computer Simulation. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 3052–3062. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08029-6>
- Beckstein, O., Klepeis, J. E., Hart, G. L. W., & Pankratov, O., 2001. First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi. *Physical Review B*, **63**, 134112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.134112>
- Erkişi, A., Gökoğlu, G., Sürücü, G., Ellialtıoğlu, R., Yıldırım, E. K., 2016. First-principles investigation of LaGaO₃ and LaInO₃ lanthanum perovskite oxides. *Philosophical Magazine*, **96**, 2040–2058.

<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1189100>

- Fine, M. E., Brown, L. D., Marcus, H. L., 1984. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scripta Metallurgica*, **18**, 951–956. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90267-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90267-9)
- Fischer, T. H., Almlöf, J., 1992. General methods for geometry and wave function optimization. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 9768–9774. <https://doi.org/10.1021/j100203a036>
- Gaillac, R., Pullumbi, P., Coudert, F.-X., 2016. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**, 275201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M., 2009. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, **21**. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., Persson, K. A., 2013. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, **1**, 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- Kirklin, S., Saal, J. E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J. W., Aykol, M., Rühl, S., Wolverton, C., 2015. The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Computational Materials*, **1**, 15010. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>

- Koriba, I., Lagoun, B., Cheriet, A., Guibadj, A., Belhadj, S., Ameer, A., Aissani, L., Alhussein, A., 2022. Phase stability, mechanical and optoelectronic properties of lanthanum chromite-based perovskite oxide. *Applied Physics A*, **128**, 82. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05150-z>
- Methfessel, M., Paxton, A. T., 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, **40**, 3616. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
- Özer, T., 2018. *Determination of melting temperature* (H. Demirkaya, M. Canbulat, A. Pular, M. Eraslan, B. Direkci (ed.); ss. 87–99). 4 th International Congress on Multidisciplinary Studies.
- Özer, T., 2019. Study of first principles on anisotropy and elastic constants of Y_3Al_2 compound. *Chinese Journal of Physics*, **61**, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.08.011>
- Özer, T., 2020. Study of first principles on anisotropy and elastic constants of YAl_3 compound. *Canadian Journal of Physics*, **98**(4), 357–363. <https://doi.org/10.1139/cjp-2018-0448>
- Özer, T., 2021. Investigation of pressure dependence of mechanical properties of SbSI compound in paraelectric phase by Ab Initio method. *Computational Condensed Matter*, **28**, e00568. <https://doi.org/10.1016/J.COCOM.2021.E00568>
- Pugh, S. F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **45**, 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- Ranganathan, S. I., Ostoja-Starzewski, M., 2008. Universal Elastic Anisotropy Index. *APS*, **101**. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504>
- Sarpkaya, A. M., Arıkan, N., 2022. Kübik perovskit $LaZnO_3$ bileşiminin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini araştırmak için ab initio hesaplamaları. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi*. <https://doi.org/10.54990/okufed.1215703>
- Surucu, G., Erkisi, A., 2018. The First Principles Investigation of Structural, Electronic, Mechanical and Lattice Dynamical Properties of the B and N Doped M_2AX Type MAX Phases $Ti_2AlB_{0.5}C_{0.5}$ and $Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}$ Compounds. *Journal of Boron*. <https://doi.org/10.30728/boron.333855>
- Tian, Y., Xu, B., Zhao, Z., 2012. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **33**, 93–106. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2012.02.021>
- Yousef, E. S., El-Adawy, A., El-KheshKhany, N., 2006. Effect of rare earth (Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 and Er_2O_3) on the acoustic properties of glass belonging to bismuth–borate system. *Solid State Communications*, **139**, 108–113. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2006.05.022>
- Zhu, X., Zhou, J., Zhu, J., Liu, Z., Li, Y., Al-Kassab, T., 2014. Structural Characterization and Optical Properties of Perovskite $ZnZrO_3$ Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, **97**, 1987–1992. <https://doi.org/10.1111/jace.12883>

Üçlü Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Dörtlü Al-Cu-Mg-Si Alaşım Sistemlerinin Viskozite Değerleri

Hüseyin ARSLAN^{1*}¹Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 46100, Onikişubat / Kahramanmaraş, Türkiye*Sorumlu yazar e-mail: arslan@ksu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1509-7725>

Geliş Tarihi: 03.11.2022

Kabul Tarihi: 21.08.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Viskozite; Geometrik modeller; Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si üçlü alaşımları; Al-Cu-Mg-Si dörtlü alaşımları.

Bu çalışmada, üçlü Au-Ag-Cu sıvı alaşım sisteminin, Al-Cu-Si sıvı alaşım sisteminin ve dörtlü Al-Cu-Mg-Si sıvı alaşım sisteminin viskoziteleri altının, alüminyumun ve bakırın bir fonksiyonu olarak Au-Ag-Cu ($x_{Ag} / x_{Cu}=0.543$) 1373 K de, $Al_x(Cu_{50-Si_{50}})(1-x)$, $Cu_x(Al_{50-Si_{50}})(1-x)$ 1375 K de ve Al-Cu_{7.6}-Mg_{1.99}-Si_{34.76} 1500 K de farklı geometrik modeller kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm sonuçlar, özellikle de Muggianu modeli ile hesaplanan sonuçlar, deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermiştir. $x_{Si} = x_{Cu}$, $x_{Mg} / x_{Cu} = r$ ve $r = 0.1, 0.5, 1$ oranlarda Al-Cu-Mg-Si alaşımlarının viskozitelerinin alüminyumun bir fonksiyonu olarak büyük bileşimsel bağımlılık gösterdiği ve Al kompozisyonunun (0.4-0.8) arasındaki değerlerine eşlik eden viskozite değerlerinin max. ve min. (1.4-0.3) mPas olduğu görüldü.

Viscosity Values of Ternary Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si and Quaternary Al-Cu-Mg-Si Alloy Systems

Abstract

Keywords

Viscosity; Geometric models; Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ternary alloys; Al-Cu-Mg-Si quaternary alloys.

In this study, the viscosities of the ternary Au-Ag-Cu and Al-Cu-Si liquid alloy systems, and of the quaternary Al-Cu-Mg-Si liquid alloy system were determined as functions of gold, aluminium and copper. Using different geometric models, the first alloy system Au-Ag-Cu ($x_{Ag} / x_{Cu}=0.543$) was calculated at 1373 K, the second alloy systems $Al_x(Cu_{50-Si_{50}})(1-x)$, $Cu_x(Al_{50-Si_{50}})(1-x)$ at 1375 K, the third alloy system Al-Cu_{7.6}-Mg_{1.99}-Si_{34.76} at 1500 K. All results, especially those calculated with the Muggianu model, accorded with the experimental results. It was observed that Al-Cu-Mg-Si alloys showed great compositional dependence as a function of aluminium in $x_{Si} = x_{Cu}$, $x_{Mg} / x_{Cu} = r$ and $r = 0.1, 0.5, 1$ ratios. The viscosity values accompanying the aluminium composition values between 0.4 and 0.8 were found to be ranging between a maximum of 1.4 mPas and a minimum of 0.3 mPas.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Viskozite, malzeme fiziğinde ve sıvı metallerde akışa sıvı direnci veren, sıvı metallere ve alaşımlar gibi farklı malzemelerin önemli bir iç özelliğidir. Sıvı metalik malzemelerin ve sıvı alaşımların farklı viskoziteleri vardır. Saf metallere ve alaşımların viskozitesi hakkında birtakım deneyler yapıldığı bilinmekle birlikte, viskozite ile ilgili çok sayıda verinin günümüz malzeme bilimi dünyasının ihtiyaçlarına cevap veremeyeceği doğrudur. Al-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si alaşımları gibi bazı alaşımlar, hafif oldukları için akışkanlığa ve dökülebilirliğe sahip olurlar

(Kobateke ve ark. 2014, Schick ve ark. 2012). Viskozitenin sıvının sıcaklığına ve bileşimine göre değiştiği açıktır. Son zamanlarda, Al-Cu-Si sıvı viskoziteleri bir oscillating cup viscometer kullanılarak ölçüldü (Adachi ve ark. 2008, Brillo ve ark. 2008, Schmitz ve ark. 2012, Kehr ve ark. 2008). Elektromanyetik yükselme ve oscillating cup viscometer gibi deneysel teknikler kullanılması viskozitenin % 20 lik yaklaşıklıkla belirlenmesine olanak sağlar (Rhim ve ark. 1999). Söz konusu ölçülen viskozitelerin değerleri Kaptay'ın 2003 yılında yayınlanan teorik araştırmasında tartışılan

termodinamik modeller (Kaptay 2003) ile karşılaştırıldı.

İkili alaşımların sadece termodinamik parametreleri kullanılarak, bazı işletmeler, zamandan ve maliyetten tasarruf etmek için üçlü veya çok bileşenli sıvı sistemlerin viskozitelerini tahmin etmek amacıyla hesaplamalar yapmışlardır ve bu konuda aşağıdaki iki çalışma referans olarak verilebilir (Kaptay 2003, Zhang ve ark. 2015).

İkili, üçlü ve çok bileşenli alaşım sistemlerinin öncelikle Gibbs enerjilerini ve alaşımların entalpilerini hesaplamak için birçok araştırmacı tarafından, Chou'nun genel çözüm modeli (GSM), Muggianu modeli, Kohler modeli, Hillert modeli ve Toop modeli gibi geometrik modeller kullanılır. Bu modellerin bazıları simetrik ve bazıları da asimetric özellik gösterdiğinden, kullanımlarında dikkatli olmak gerekmektedir. Üçlü sistemlerin simetrisini asimetricten ayırmak için bir termodinamik kriter aşağıdaki gibi açıkça önerilebilir. Üç alt ikili sistemin aşırı termodinamik özellikleri birbirine benziyorsa, üçlü sistem simetrik. Aksi takdirde, A-B ve A-C ikili sistemlerinin ideal çözümden sapmaları benzer, ancak B-C ikili sisteminden belirgin bir şekilde farklıysa, A-B-C tersiyer sistemi asimetric bir sistemdir. Asimetric sistemde, termodinamik benzerliğe sahip iki alt ikili sistemde ortak bileşen A termodinamik asimetric bileşen olarak seçilmelidir. Bu nedenle, hesaplamalara benzerlik katsayıları içeren GSM bu sorundan kurtulur. GSM simetri ve asimetric özelliklerinden kaynaklanan hataları bertaraf etmiştir. Bu modelle Gibbs enerjilerinin ve alaşımların entalpilerinin hesaplanmasında yapılan araştırmalarla oldukça sık karşılaşıldı (Klančnik ve Medved 2011, Milcheva ve ark. 2011, Katayama ve ark. 2008, Knott ve ark. 2008, Arslan ve ark. 2015, Dogan ve Arslan 2015, Arslan 2015, Arslan ve Dogan 2015, Arslan ve ark. 2013, Arslan 2014, Chou 1995, Chou 1997, Zhong ve ark. 2003, Zivkovic 2001, Zhang 2010).

Son zamanlarda, GSM'nin sadece ikili alaşımlarının termodinamik özelliklerinden başlayarak, viskozite sapması, hacim, entalpi, yüzey gerilimi ve üçlü alaşımların enerjisi gibi, bu özelliklerin değerlerini içeren deneysel verilerin eksik olduğu, GSM'nin yukarıda belirtilen aşırı termodinamik özellikler yerine kullanılan viskozite sapması hesaplamada

oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Çünkü üç bileşenli alaşımların viskozitesi hakkında literatürde oldukça az miktarda rapor ve veriye rastlanmıştır. Bu nedenle, bu çalışmanın amaçlarından birinin de literatürdeki bu boşluğu doldurmak olduğuna inanıyoruz.

Birçok bilimsel çalışmada başarı ile üçlü alaşımın termodinamik özelliklerini hesaplamak için kullanılan GSM'nin çok bileşenli alaşımlara da uygulanması dikkat çekicidir. Malzemenin viskozitesi atomlar arasında meydana gelen etkileşimlerden kaynaklandığı için, GSM ile çok bileşenli alaşımların viskozitesinin hesaplanmasının, hesaplamalara benzerlik katsayıları da dahil edilmesi nedeniyle bilimsel olarak daha doğru olacağı düşünülmektedir. Geometrik modeller kullanılarak yapılan ekstrapolasyon, çok bileşenli alaşımların sadece ikili alaşımlar, aşırı viskozite, hacim, entalpi modelinin termodinamik özelliklerinden başlamaktadır. Ekstrapolasyon işlemi, çok bileşenli alaşım sistemlerinde ikili ve/veya üçlü etkileşimler arasında gerçekleştirilir. Üç bileşenden büyük çok bileşenli alaşım sistemlerindeki işlem, bu üçlü alaşım sistemindekiyle aynıdır. Bu nedenle, bileşen sayısındaki artışın ikili veya üçlü etkileşim parametrelerini etkilemediği iyi bilinmektedir. Bu çalışmada, bu parametreler (Zhang ve ark. 2015) ekstrapolasyon verilerinden alınmış ve alaşımların viskozite değerleri hesaplanarak, modellerin sonuçları söz konusu diğer modellerinkilerle karşılaştırılmıştır. Bu nedenle, üçlü Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si sıvı dördü alaşımlarının viskoziteleri altının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. $Au-Ag-Cu$ ($x_{Ag}/x_{Cu}=0.543$), $Al_x(Cu_{50-Si_{50}})(1-x)$, $Cu_x(Al_{50-Si_{50}})(1-x)$ ($1-x$), $Al-Cu_{7.6-Mg_{1.99-Si_{34.76}}$ GSM, Muggianu, Kohler, Toop ve Hillert geometrik modelleri kullanılarak alüminyum ve bakır kompozisyonlarının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak, sadece Muggianu modeli kullanılarak, Al-Cu-Mg-Si sıvı ticari alaşımlarının viskoziteleri $x_{Si}/x_{Cu}=1$, $x_{Mg}/x_{Cu} = r = 0.5, 1$ ve 2 bölümleri için alüminyum bileşimlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır.

2. Teorik Modellerin Temelleri

Viskozite denklemlerinin ve çok bileşenli alaşım

sistemleri ile ilgili geometrik modellerin kısa özeti aşağıdaki gibi verilmiştir.

Tahminleri gerçekleştirmek için yüksek sıcaklıkta bir sıvı metalin viskozitesi, η olarak belirtilen viskozite, genellikle saf sıvıyı tutan viskozitenin sıcaklığa bağımlılığı ile sonuçlanan bir Arrhenius yasasını izler,

$$h = \eta_0 \exp (E_A / RT) \quad (1)$$

burada, η_0' in çok yüksek sıcaklıkta bir ön-üstel viskozite olduğunu gösterir. E_A , viskoz akışkanlığın aktivasyon enerjisidir. R , evrensel gaz sabiti ve T sıcaklıktır. Arrhenius'tan farklı bileşime sahip alaşımlar için, viskozite şu referanslardan elde edilebilir (Kaptay 2010, Moelwyn-Hughes 1961).

Bir ikili sistemin viskozitesini ifade eden Calphad tipi bir denklem

$$\eta^E = \eta - (X_1 \eta_1 + X_2 \eta_2) \quad (2)$$

burada, η karışımın mutlak viskozitesi ve karışımdaki saf bileşenlerin mutlak viskozitesidir. İkिलilerin fazlalık veya sapma özellikleri η^E olarak belirtilir.

Burada, η^E ikili sistemin konsantrasyonu ve sıvı fazın termodinamik özelliği ile ilgilidir. İkili sistemin deneysel ve ideal karışımının viskozitesi arasındaki fark olarak tanımlanan viskozite sapması Redlich-Kister polinomu ile ifade edilebilir (Muggianu ve ark. 1975). Bu denklem, ikili alaşım sistemlerinin izotermal viskozitelerini temsil etmek, yani eğri uydurmak için yararlı bir polinom kullanılabilir ve şu şekilde tanımlanır:

$$\eta_{ij}^E = X_i X_j \sum_{k=0}^n A_{ij}^k (X_i - X_j)^k \quad (3)$$

Burada alt ikili A_{ij}^k ij sistemi ile ilgili katsayılar ve Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si alaşımları için değerleri Çizelge 1 ve Çizelge 2'de listelenmiştir.

A_{ij}^k ikili sistem Zhang ve ark. 'nın yaptığı altı deneysel veriden değerlendirilmiştir (Zhang ve ark. 2015).

GSM (Chou 1995, Chou ve Wei 1997), aşağıdaki biçimde olduğu gibi, altı sınır sisteminden dörtlü sistemin viskozite tahminine genişletilebilir; burada X_i üçlü sistemdeki i bileşeninin mol fraksiyonu ve $X_{i(j)}$ de i-j ikili sistem olmak üzere i bileşeninin mol fraksiyonudur.

Çizelge 1. Au-Ag-Cu alaşımlarında 1375 K da ikili sistemlerin viskozitesi için ikili etkileşim katsayıları (Zivkovic ve Kaptay 2003).

Alaşım sistemi	A_{ij}^0	A_{ij}^1	A_{ij}^2
----------------	------------	------------	------------

Au-Ag (mP s)	0.7089	0.2862	-
Au-Cu (mP s)	0.2474	-1.1245	-
Ag-Cu (mP s)	-1.144	0.8146	-

Çizelge 2. Al-Cu-Mg-Si alaşımlarında 1500 K (Zhang ve ark. 2015) sıcaklığa kadar olan ikili sistemlerin viskozitesi için ikili etkileşim katsayıları.

Parametreler	Al-Cu	Al-Mg	Al-Si	Cu-Si	Mg-Cu	Mg-Si
A^0 (mP s)	4.248	0.898	-0.826	-3.274	-4.593	3.352
A^1 (mP s)	-16.750	-0.830	-1.790	4.120	-2.760	4.336
A^2 (mP s)	2.866	0.545	0.418	10.078	-2.134	-
A^3 (mP s)	9.807	-	-	-6.827	-	-

$$\eta^E = \frac{X_1 X_2}{X_{1(12)} X_{2(12)}} \eta_{12}^E + \frac{X_1 X_3}{X_{1(13)} X_{3(13)}} \eta_{13}^E + \frac{X_1 X_4}{X_{1(14)} X_{4(14)}} \eta_{14}^E + \frac{X_2 X_3}{X_{2(23)} X_{3(23)}} \eta_{23}^E + \frac{X_2 X_4}{X_{2(24)} X_{4(24)}} \eta_{24}^E + \frac{X_3 X_4}{X_{3(34)} X_{4(34)}} \eta_{34}^E \quad (4)$$

$X_{i(j)}$ kompozisyonları aşağıdaki doğrusal ilişkidenden hesaplanabilir:

$$X_{i(j)} = x_i + \sum_{k \neq i, j=1}^m x_k \xi_{i(j)}^k \quad (5)$$

Burada benzerlik katsayısına atıfta bulunmaktadır ve

$$\xi_{i(j)}^k = \frac{\lambda(ij, ik)}{\lambda(ij, ik) + \lambda(ji, jk)} \quad (6)$$

burada $\eta(ij, ik)$ iki ikilinin viskozite sapması ile ilgili bir fonksiyondur, karelerin sapma toplamı olarak adlandırılır ve k'nın üç sırasına kadar olan değeri aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$\lambda(ij, ik) = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (\eta_{ij}^E - \eta_{ik}^E)^2 dX_i = \frac{1}{30} (A_{ij}^0 - A_{ik}^0)^2 + \frac{1}{210} (A_{ij}^1 - A_{ik}^1)^2 + \frac{1}{630} (A_{ij}^2 - A_{ik}^2)^2 + \frac{1}{1386} (A_{ij}^3 - A_{ik}^3)^2 \dots (7) + \frac{1}{105} (A_{ij}^0 - A_{ik}^0)(A_{ij}^2 - A_{ik}^2) + \frac{1}{315} (A_{ij}^1 - A_{ik}^1)(A_{ij}^3 - A_{ik}^3)$$

Şu dört geleneksel model iki kategoride sınıflandırılmıştır. Bunlar simetrik modeller olarak bilinen Muggianu (Muggianu ve ark. 1975). Kohler (Kohler 1960) modelleri ve asimetric modeller olarak bilinen Toop (Toop 1965) ve Hillert (Hillert 1980) modelleridir. Bu durumda, sisteme uygun modeller kullanılmalıdır. Eğer sistem simetrikse, simetrik modeller, asimetricse, asimetric modeller kullanılmalıdır. Genellikle zıt bir model kullanıldığında hatalara yol açabilir.

Bu çalışmada, sıvı Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si

alaşım sistemlerinin karıştırılmasının viskozitesini hesaplamak için dört farklı geleneksel ekstrapolasyon modeli kullanılmıştır.

Kohler modeli simetrik bir model olup, dörtlü çözelti için aşırı molar serbest enerji fonksiyonu yerine viskozite sapması aşağıdaki gibidir:

$$\eta^E = (x_1 + x_2)^2 \eta_{12}^E \left(\frac{x_1}{x_1+x_2}; \frac{x_2}{x_1+x_2} \right) + (x_1 + x_3)^2 \eta_{13}^E \left(\frac{x_1}{x_1+x_3}; \frac{x_3}{x_1+x_3} \right) + (x_1 + x_4)^2 \eta_{14}^E \left(\frac{x_1}{x_1+x_4}; \frac{x_4}{x_1+x_4} \right) + (x_2 + x_3)^2 \eta_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3} \right) + (x_2 + x_4)^2 \eta_{24}^E \left(\frac{x_2}{x_2+x_4}; \frac{x_4}{x_2+x_4} \right) + (x_3 + x_4)^2 \eta_{34}^E \left(\frac{x_3}{x_3+x_4}; \frac{x_4}{x_3+x_4} \right) \quad (8)$$

Muggianu modeli, ağırlıklı olarak üçlü ve yüksek düzen sistemlerinin optimizasyonunda araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır ve dörtlü sistemde bir fazın viskozite sapması aşağıdaki ifade ile verilen simetrik bir modeldir:

$$\eta^E = \frac{4 x_1 x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)} \eta_{12}^E \left(\frac{1+x_1-x_2}{2}; \frac{1+x_2-x_1}{2} \right) + \frac{4 x_1 x_3}{(1+x_1-x_3)(1+x_3-x_1)} \eta_{13}^E \left(\frac{1+x_1-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_1}{2} \right) + \frac{4 x_1 x_4}{(1+x_1-x_4)(1+x_4-x_1)} \eta_{14}^E \left(\frac{1+x_1-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_1}{2} \right) + \frac{4 x_2 x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)} \eta_{23}^E \left(\frac{1+x_2-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_2}{2} \right) + \frac{4 x_2 x_4}{(1+x_2-x_4)(1+x_4-x_2)} \eta_{24}^E \left(\frac{1+x_2-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_2}{2} \right) + \frac{4 x_3 x_4}{(1+x_3-x_4)(1+x_4-x_3)} \eta_{34}^E \left(\frac{1+x_3-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_3}{2} \right) \quad (9)$$

Toop modeli, ikililerden birinin diğer iki ikiliden çok farklı davrandığı durumlarda alışılmış olarak kullanılır. Toop ve Hillert ekstrapolasyon yöntemleri, diğer yöntemlerin aksine, simetrik olmayan yöntemlerdir ve ifadeleri sırasıyla aşağıdaki gibi verilmiştir:

Toop modeli:

$$\eta^E = (x_2 + x_3)^2 \eta_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3} \right) + (x_2 + x_4)^2 \eta_{24}^E \left(\frac{x_2}{x_2+x_4}; \frac{x_4}{x_2+x_4} \right) + (x_3 + x_4)^2 \eta_{34}^E \left(\frac{x_3}{x_3+x_4}; \frac{x_4}{x_3+x_4} \right) + \frac{x_2}{(1-x_1)} \eta_{12}^E (x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{(1-x_1)} \eta_{13}^E (x_1; 1-x_1) + \frac{x_4}{(1-x_1)} \eta_{14}^E (x_1; 1-x_1) \quad (10)$$

Hillert modeli:

$$\eta^E = \frac{x_2 x_3}{v_{23} v_{32}} \eta_{23}^E (v_{23}; v_{32}) + \frac{x_2 x_4}{v_{24} v_{42}} \eta_{24}^E (v_{24}; v_{42}) + \frac{x_3 x_4}{v_{34} v_{43}} \eta_{34}^E (v_{34}; v_{43}) + \frac{x_2}{(1-x_1)} \eta_{12}^E (x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{(1-x_1)} \eta_{13}^E (x_1; 1-x_1) + \frac{x_4}{(1-x_1)} \eta_{14}^E (x_1; 1-x_1) \quad (11)$$

burada, $v_{ij} = (1 + x_i - x_j)/2$ ve $v_{ji} = (1 + x_j - x_i)/2$.

Geometrik modelleri karşılaştırmak için, her geleneksel model için deneysel sonuçlara karşılık gelen kök ortalama kare sapması aşağıdaki şekilde alınabilir,

$$S = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^N (\eta_{hesaplanan,i} - \eta_{deneysel,i})^2} \quad (12)$$

burada, $\eta_{hesaplanan,i}$ ve $\eta_{deneysel,i}$ sabit bir kompozisyonda karışımın viskozitelerini temsil eder, i, sırasıyla teorik bir model ve deneysel sonuçlar için. Burada n, bu çalışmada işlem gören alaşımlarla ilgili toplam deney sayısıdır.

Öte yandan, ikili alaşım sistemlerinin viskozitesini tahmin etmek için çok sayıda teorik model vardır. Örneğin, Molwyn-Hughes denklemi (Molwyn-Hughes 1961), Hirai denklemi (Hirai 1993), Kozlov-Romanov-Petrov denklemi (Kozlov ve ark. 1983), Kucharski modeli (Kucharski 1986), Seetharaman-Du Sichen denklemi (Seetharaman ve Du Sichen 1994), ve Kaptay denklemi (Kaptay 2003). Al-Cu sisteminin viskozitelerini tanımlamak için sıvı fazlarda bileşenlerin veya kısa menzilli sıralamanın yerini alan yeni bir denklem Schick ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Schick ve ark. 2012). Bileşenlerin etkileri veya söz konusu kısa menzilli dizilimin etkileri de hesaplamalarda göz ardı edilmiştir (Plevachuk 2008).

3. Bulgular

Bu çalışmada mevcut hesaplama sıvı üçlü Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si sıvı dörtlü alaşım sistemleri tasarlamak isteyen araştırmacılar için bir temel teşkil edebilir. Yukarıda bahsedilen sistemlerin karışım viskoziteleri GSM, Kohler, Muggianu, Toop ve Hillert modelleri kullanılarak hesaplanmış ve yukarıda belirtilen alaşımlardan elde edilenlerin deneysel sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Ölçümlerdeki güçlükler nedeniyle, dörtten fazla olan çok bileşenli sistemlerin viskozite verileri çok sınırlıyken ikili sistem bilgilerinin elde edilmesi kolaydır. Bu nedenle, ikili sistemlerden bilgi ayıklama anlamlıdır.

Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si alaşımları için ikili etkileşim katsayıları Çizelge 1 ve Çizelge 2'de

verilmiştir. Diğer taraftan, Çizelge 3 ve Çizelge 4'te 1375 K'da 1373 K ve Al-Cu-Si'de bulunan üçlü Au-Ag-Cu ve 1500 K de Al-Cu-Mg-Si alaşımları için bu çalışmada hesaplanan benzerlik katsayıları Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 3. Bu çalışmada 1373 K sıcaklıklarda üçlü Au-Ag-Cu alaşımı için hesaplanan benzerlik katsayıları.

T(K)	ξ_{12}	ξ_{23}	ξ_{32}
1373	0.12118	0.593198	0.83259

Çizelge 4. Bu çalışmada 1375 K sıcaklıklarda Al-Cu-Si alaşımı için hesaplanan benzerlik katsayıları.

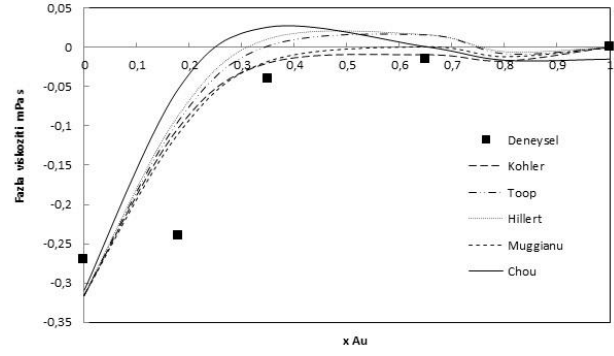
T(K)	ξ_{12}	ξ_{23}	ξ_{32}
1375	0.44098	0.915165	0.105156

x_{Ag}/x_{Cu} molar oranı 0.543'e eşit olan kesitte 1373 K de üçlü Au-Ag-Cu sistemindeki Au içeriğinin viskozitesini hesaplamak için, başlangıç deneysel verileri (Zivkovic ve Manasijevic 2005) referansından alınmıştır. η^E 1373 K'daki Au-Ag-Cu üçlü alaşımındaki üç alt ikili sistemdeki viskozite sapmaları bu referansta belirtildiği gibi sadece GSM ile hesaplandı. Denklem (5) teki i, j ve k yerine burada 1, 2 ve 3 sayıları, bu çalışmada kolaylık olsun diye Au, Ag ve Cu içeriklerini belirtmek için kullanılmıştır. X1 (1,2), X1 (1,3) ve X2 (2,3) gibi 3 seçilmiş ikili bileşim mevcuttur. Çizelge 2'deki verilerden Denklem (6) ve (7) ye dayanarak, toplam 6 λ ve 3 ξ hesaplanmıştır. ξ verileri sadece Çizelge 3'te listelenmiştir. Au-Ag, Ag-Cu ve Cu-Au ikili alaşımlarına eşlik eden A_{ij}^k ikili etkileşim parametreleri, 1373 K da tahmin edilir.

Çizelge 5. Al-Cu-Mg-Si alaşımları için 1500 K.'e kadar bu çalışmada hesaplanan benzerlik katsayıları.

$\xi_{1(12)}^{(3)}$	$\xi_{1(12)}^{(4)}$	$\xi_{1(13)}^{(2)}$	$\xi_{1(13)}^{(4)}$	$\xi_{1(14)}^{(2)}$	$\xi_{1(14)}^{(3)}$
0.254108	0.44098	0.503955	0.303831	0.894844	0.124235
$\xi_{2(23)}^{(1)}$	$\xi_{2(23)}^{(4)}$	$\xi_{2(24)}^{(1)}$	$\xi_{2(24)}^{(3)}$	$\xi_{3(34)}^{(1)}$	$\xi_{3(34)}^{(2)}$
0.74888	0.155054	0.915165	0.309798	0.249195	0.709804

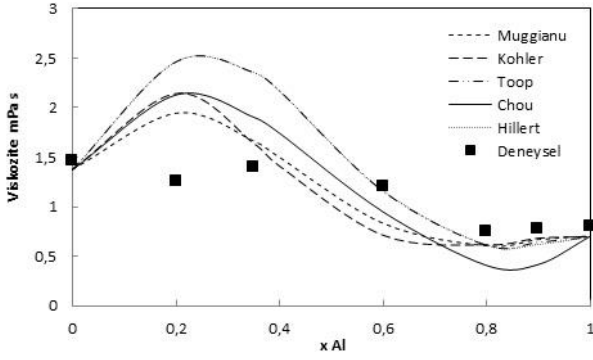
Yukarıda belirtilen λ ve ξ değerleri, 1373 K sıcaklığa karşılık gelir. Denklem (3) - (7), (8) - (11) kullanılarak, bu üçlü ve dördü sistemler için karışım viskozite sapması hesaplanabilir. $x_{Ag}/x_{Cu} = 0.543$ bölümünde 1373 K sıcaklıkta Au-Ag-Cu alaşımında viskozite sapması (mPa s) Au bileşimine karşı hesaplanmış ve Şekil 1.de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1373 K da $x_{Ag}/x_{Cu} = 0,543$ oranına sahip Au-Ag-Cu alaşımının Au bileşimine karşı viskozite sapması (mPa s).

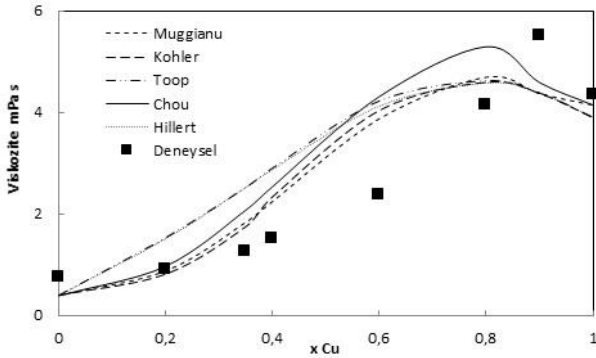
Üçlü alaşımların viskozite sapması şekli yaklaşık olarak düzgün bir paraboldür, böylece eğrinin dalları -0.3 ve 0 ile kesişerek aşağıya doğru yönelir. Ayrıca, 1373 K'daki Au-Ag-Cu üçlü alaşımındaki üç alt ikili sistemden hesaplanan viskoziteler η^E ve saf Au, Ag ve Cu'nun viskoziteleri deneysel verilerle karşılaştırılır (Gebhardt ve Worwag 1952). Viskozite için Muggianu-Redlich-Kister tipi veri tabanının Al-Cu-Si ve Al içeriğinin viskozitesini tahmin etmek için uygun hale geldiği belirtilmektedir (Zhang ve ark. 2015) ki bu veriler şu referanslardan alınmıştır (Kaptay 2005, Hirai 1993, Assael ve ark. 2012). 1, 2 ve 3 sayıları, bu çalışmada kolaylık sağlamak adına Al, Cu ve Si içeriklerini belirtmek için kullanılmıştır. Al-Cu, Al-Si, ve Cu-Si ye eşlik eden ikili etkileşim parametreleri A_{ij}^k sırasıyla 873 K- 1500 K, 923 K- 1173 K ve 1273 K- 1473 K sıcaklık aralıklarında tahmin edilebilir. Yukarıda bahsedilen λ ve ξ değerleri 1500 K yakınlarında denklem (3) - (7), (8) - (11), kullanılarak bu üçlü ve dördü sistemler için karışımın viskozite sapması bulunabilir.

Al-Cu-Si alaşımında $x_{Cu}/x_{Si} = 1$ bölümü için 1375 K sıcaklıkta viskozite sapmasına (mPa s) karşı Al bileşimi hesaplanır ve şekil 2. de gösterilir. Al-Cu-Si 1375 K sıcaklıkta viskozite sapması (mPa s) ile Cu bileşimi $x_{Al}/x_{Si} = 1$ kesit için hesaplanır ve şekil 3. te gösterilir. Yukarıda bahsedilen 1375 K'deki veritabanı kullanılarak, bu çalışmada (Kobatake 2014) Al-Cu-Si alaşımının viskozitesi için öngörülen eğrinin, özellikle Al-zengini bölgede ölçülen değerlerle makul bir uyum içinde olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2. 1375 K da $x_{Cu} / x_{Si} = 1$ oranına sahip Al-Cu-Si alaşımının Al bileşimine karşı viskozitenin geometrik model hesaplamaları (mPa s).

Bu çalışmada, üçlü alaşımlar Au-Ag-Cu ve Al-Cu-Si için tüm geometrik modellerden elde edilen viskozite değerlerinin karşılaştırılması da hesaplanmış ve Şekil 1-3.'te verilmiştir. Bahsi geçen modellerden hesaplananlar arasındaki uyumu deneysel sonuçlarla daha açık görebilmek için, her bir geometrik model için deneysel sonuçlara karşılık gelen kök ortalama kare sapmaları hesaplanmış ve Çizelge 6'da verilmiştir. Genel olarak tüm modellerin deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu, özellikle de Muggianu modelinin, Au-Ag-Cu, Al₅₀-Cu₅₀-Si₅₀ ve Al₅₀-Cu_x-Si₅₀ alaşımlarıyla en iyi uyumu gösterdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 3. 1375 K da $x_{Al} / x_{Si} = 1$ oranına sahip Al-Cu-Si alaşımının Cu bileşimine karşı viskozitenin geometrik model hesaplamaları (mPa s).

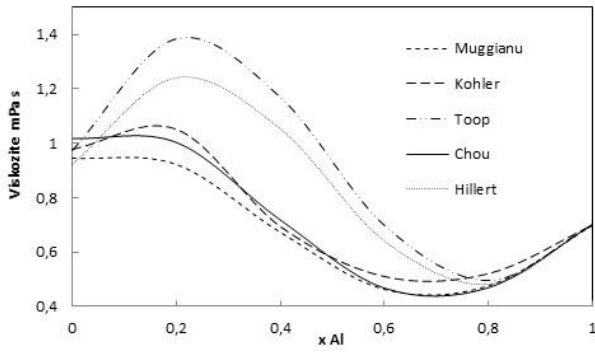
Çizelge 6. Seçilen üçlü Au-Ag-Cu, Al₅₀-Cu_x-Si₅₀ ve Al_x-Cu₅₀-Si₅₀ sıvı alaşım sistemleri için her geleneksel modele karşılık gelen kök ortalama kare sapmalarının sonuçları arasında karşılaştırma.

Alaşım sistemi	Kohler	Toop	Hillert	Muggianu	GSM
Au-Ag-Cu	0.02932	0.03265	0.03428	0.02828	0.03386
Al ₅₀ -Cu _x -Si ₅₀	0.295716	0.463987	0.369327	0.277851	0.33282
Al _x -Cu ₅₀ -Si ₅₀	0.249636	0.355784	0.355972	0.100254	0.290241

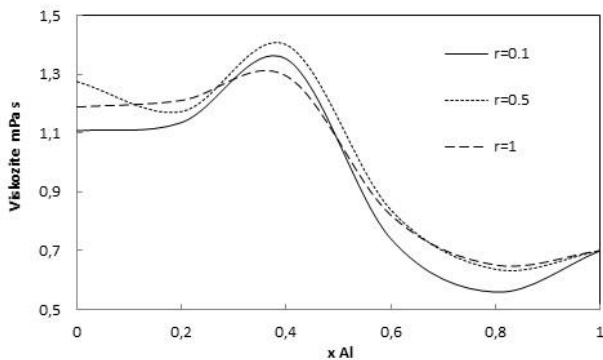
Yukarıda geometrik modeller kullanılarak bahsedilen çizimlere göre, alaşım içindeki Au molar içeriği 0.35'i geçmiyorsa, Au içeriğinin artması viskozite sapmasını pozitif değerlere yükseltir. İçeriği 0,35'in üzerine çıktıktan sonra Au içeriği, üçlü Au-Ag-Cu alaşımının viskozite sapmasını değiştirmez. Genel olarak, Al içeriği 0,2'den 1'e yükselirken Al içeriği Al-Cu-Si alaşımında hesaplanan viskozite Al içeriğinin artmasına yol açarken, Cu içeriği 0'dan 1'e yükselir ve Al-Cu-Si alaşımında hesaplanan viskozite Cu içeriğinin artmasına neden olabilir.

Yukarıda belirtilen tüm modellerin üçlü sistemlere uygulanabilirliği yerine getirildikten sonra, ölçülen ikili viskozite verilerinden (Zhang ve ark. 2015) sıcaklıktan ekstrapolasyon ile belirlenen ikili etkileşim parametrelerini kullanarak A_{ij}^k Al-Cu-Mg-Si sıvı dördü alaşım sistemleri ile ilişkili viskozite değerlerini tartışmak ilginç olacaktır. 1, 2, 3 ve 4 sayıları, bu çalışmada kolaylık için Al, Cu, Mg ve Si içeriğini belirtmek için kullanılmıştır. X1(1,2), X1(1,3), X1(1,4), X2(2,3), X2(2,4), X3(3,4) gibi 6 seçilmiş ikili kompozisyon Denklem (5) ten elde edilir. Çizelge 2'deki verilere göre, toplam 24 λ ve 12 ξ Denklem (6) ve (7) den hesaplanmıştır. Veriler yalnızca Çizelge 5'te listelenmiştir. Al-Cu, Al-Si ve Cu-Si ikili alaşımlarına eşlik eden A_{ij}^k ikili etkileşim parametreleri, sırasıyla 873 K-1500 K, 923 K-1173 K ve 1273 K-1473 K, sıcaklık aralıklarında tahmin edilir. Ayrıca, Mg-Cu ve Mg-Si sistemlerinin 1200 K ve 1400 K'deki ikili viskoziteleri Hirai tarafından tahmin edilmektedir (Hirai 1993). Bu alaşımlarla ilişkili değerlendirilen ikili etkileşim parametreleri Çizelge 2'de listelenmiştir. Denklem (3) - (7), (8) - (11) kullanarak, bu üçlü ve dördü sistemler için karışım viskozite sapması bulunabilir. Al-Cu alaşımında viskozite sapması (mPa s) ile Al bileşimi 1500 K'ye kadar olan sıcaklık için, Al-Cu7.6-Mg1.99-Si34.76 hesaplanır. Al-Cu-Mg-Si için alaşımda viskozite (mPa s) ve Al bileşiminin hesaplama sonuçları tüm modeller kullanılarak şekil 4'te verilmiştir. Dördü sistem için viskozite hakkında deneysel veri bulunmadığından, bu çalışmada malzeme biliminin incelenmesinde önemli bir katkı olduğuna inanıyoruz. İz elemanın viskozite değerleri Al-Cu-3.01 Si-6.1 Mg-0.3 (wt%) üzerindeki etkisi ihmal edilir, bazı Al-Cu-Mg Si tabanlı ticari alüminyum alaşımlarının hesaplanan viskoziteleri, şekil 4.'te gösterilen tüm modeller ile birlikte alüminyum içeriğinin bir fonksiyonu olarak öngörülmüştür. Al-Cu7.6-Mg1.99-Si34.76 bileşiminin şekilde gösterildiği gibi, Toop ve Hillert gibi bazı asimetrik modeller birbiriyle uyum içinde ve ayrıca Muggianu gibi bazı simetrik modeller de kendi aralarında birbiriyle uyum

içindedirler, ancak GSM bu modellerden bir miktar ayrılmaktadır. Bu çalışmada, Muggianu modelinden hesaplanan 0.75 mPa s'lık ortalama viskozite değerinin 800 ile 1200 K arasındaki ortalama viskozite değerinin 1 mPa s ile aynı olduğu saptandı (Wang ve Overfelt 2002). Öte yandan, $x_{Si}/x_{Cu}=1$ ve $x_{Mg}/x_{Cu}=$ için Çizelge 2'de yer alan viskozite veri tabanı kullanılarak $r=0.1, 0.5$ ve 1 'in viskoziteleri alüminyumun bir fonksiyonu olarak öngörülmüştür. Şekil 5'teki bu alaşımlar, viskozitenin maksimum değerinin (1.4 mPa s) alüminyumun 0.4'ü, viskozitenin minimum değerinin (0.3 mPa s) 0.8 alüminyum olması için büyük bileşimsel bağımlılık göstermektedir. Bu sıvı alaşımlarının viskoziteleri 0.25 $<x_{Al}< 0.5$ arasındaki bileşim aralığında maksimum değere sahiptir. Bu durumda, viskozite önce yavaş artar ve daha sonra Al konsantrasyonunun azalmasıyla güçlü bir şekilde azalır. Yukarıda bahsedilen sıvı alaşımlarının viskoziteleri 0.1 $<x_{Al}< 0.25$ ve 0.7 $<x_{Al}< 1$ bileşim aralıklarında minimumdur. Bu aralıklarda Al bileşiminin her bir değeri için, bu sıvı alaşımların viskoziteleri, r oranı arttıkça artar.



Şekil 4. Yaklaşık 1500 K da Al-Cu7.6-Mg1.99-Si34.76 alaşımının, Al bileşimine karşı viskozitenin geometrik model hesaplamaları (mPa s).



Şekil 5. $x_{Cu}=x_{Mg}$, $r=0.1, 0.5$ ve 1 için Al-Cu-Mg-Si alaşımının 1500 K sıcaklığa kadar viskozitesinin Muggianu modeli kullanılarak hesaplanan eğrileri.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma, dört model (Toop, Hillert, Muggianu ve Kohler modelleri) ile üçlü ve dördü sistemler için zaten yayınlanmış deneysel veriler ile matematiksel olarak daha karmaşık bir model olan GSM arasında bir karşılaştırma imkânı vermektedir. Bu çalışma, ikiliden yüksek sıralı sistemlere kadar bazı alaşım sistemlerinin viskozitesi gibi termodinamik özelliği tahmin etmek için bir matematik modeli sunmaktadır. Bu çalışma, bu konudaki deneylerin yüksek maliyetini, zaman israfını, deneysel bazı handikapları ideal şartlar, kalibrasyon v.b. önlemek için, termodinamik özellikleri belirlemek ve bu konuda büyük öneme sahip olan viskozitenin hesaplanmasını sağladığından dolayı, bu alanda çalışan bilim adamları ve mühendisler için bilimsel olarak ilginç ve teknolojik açıdan oldukça yararlı olacağını düşünüyoruz. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi verilmiştir:

Tüm geometrik modellerin çerçevesinde, alaşım içindeki Au molar içeriği 0.35'i geçmediği zaman, Au içeriğinin artması viskozite sapmasını pozitif değerlere yükseltir. Au'nun içeriği 0.35'in üzerinde olduğunda, Au içeriği üçlü Au-Ag-Cu alaşımının viskozite sapmasını değiştirmez. Genel olarak, Al içeriği 0.2'den 1'e yükselirken, Al-Cu-Si alaşımındaki hesaplanan viskozite Al içeriğinin artmasına neden olur, Cu içeriği ise 0'dan 1'e yükselir ve Al-Cu-Si alaşımında hesaplanan viskozite Cu içeriğinin artmasına yol açar. Viskozitenin öngörülen değerlerinin karşılıklı iyi bir uyum gösterdiği, özellikle Muggianu modeli için Au-Ag-Cu ve Al_x-Cu₅₀-Si₅₀ ve Al₅₀-Cu_x-Si₅₀ alaşımları için elde edilen sonuçlarla en iyi uyumu gösterdiği saptandı. Tüm geometrik modeller kullanılarak Au-Ag-Cu, Al-Cu-Si ve Al-Cu-Mg-Si sıvı dördü alaşım sistemleri için hesaplanan viskoziteler farklı kesitler için farklı kompozisyon bağımlılığı göstermektedir. $x_{Si} = x_{Cu}$, $x_{Mg} / x_{Cu} = r$ ve $r = 0.1, 0.5, 1$ kesiti için, Al-Cu-Mg-Si alaşımlarının viskozitelerinin, alüminyumun bir fonksiyonu olarak büyük bir bileşimsel bağımlılık gösterdiği ve böylece maksimum viskozite değerinin (1.4 mPa s), 0.4 alüminyum bileşimi değerine sahip olduğu görülmektedir ve minimum viskozite değeri (0.3 mPa s), 0.8 alüminyum bileşimi değerine sahiptir. Al-Cu-Mg-Si sıvı alaşımlarının

viskozitelerinin $0.1 < x_{Al} < 0.25$ ve $0.7 < x_{Al} < 1$ bileşim aralıklarında minimum değerlere sahip olduğu hesaplanmıştır. Söz konusu alaşımların viskoziteleri de x_{Mg}/x_{Cu} oranına bağlı olarak artmıştır ve bu aralıklarda Al bileşiminin her değeri için artmıştır.

5. Kaynaklar

- Adachi, M. Schick, M. Brillo, J. Egry, I. Watanabe, M., 2010. Surface tension and density measurement of liquid Si-Cu binary alloys. *Journal of Material Sciences*, **45(8)**, 2002-2008.
- Arslan, H. Dogan, A. Dogan, T., 2013. An analytical approach for thermodynamic properties of the six-component systems Ni-Cr-Co-Al-Mo-Ti and their subsystems. *Physics of Metals and Metallography*, **114(12)**, 1053-1060.
- Arslan, H. Dogan, A. Dogan, T., 2015. Estimation of excess energies and activity coefficients for the pentenary Ni-Cr-Co-Al-Mo system and its subsystems. *Physics of Metals and Metallography*, **116(6)**, 544-551.
- Arslan, H. Dogan, A., 2015. An analytical investigation for thermodynamic properties of the Fe-Cr-Ni-Mg-O system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **89(2)**, 180-189.
- Arslan, H., 2014. Analytical determination of partial and integral properties of the six components systems Ni-Cr-Co-Al-Mo-Ti and their subsystems. *Physica B*, **438**, 48-52.
- Arslan, H., 2015. Determinations of enthalpy and partial molar enthalpy in the alloys Bi-Cd-Ga-In-Zn, Bi-Cd-Ga-Zn and Au-Cu-Sn. *Materials Chemistry and Physics*, **153**, 384-389.
- Assael, M. J. Armyra, A. I. Brillo, J. Stankus, S. V. Wu, J. Wakeham, W. A., Reference data for the density and viscosity of liquid cadmium, cobalt, gallium, indium, mercury, silicon, thallium, and zinc. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **41(3)**, 033101-1.
- Brillo, J. Egry, I. Westphal, J., 2008. Density and thermal expansion of liquid binary Al-Ag and Al-Cu alloys. *International Journal of Materials Research*, **99(2)**, 162-167.
- Chou, K. C., 1995. A general solution model for predicting ternary thermodynamic properties. *Calphad*, **19(3)**, 315-325.
- Chou, K. C., Wei, S. K., 1997. A new generation solution model for predicting thermodynamic properties of a multicomponent system from binaries. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **28(3)**, 439-445.
- Dogan, A. Arslan, H., 2015. Comparative thermodynamic prediction of integral properties of six component, Quaternary, and Ternary Systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **46A**, 753-3760.
- Gebhardt, E. Worwag, G., 1952. Die Innere Reibung Flussiger Legierungen Aus Silber-Kupfer-Gold. *Zeitschrift für Metallkunde*, **43(4)**, 106-108.
- Hillert, M., 1980. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad*, **4(1)**, 1-12.
- Hirai, M., 1993. Estimation of viscosities of liquid alloys. *The Iron and Steel Institute of Japan*, **33(2)**, 251-258.
- Kaptay, G., 2005. A unified equation for the viscosity of pure liquid metals. *Zeitschrift für Metallkunde*, **96(1)**, 24-31.
- Kaptay, G., Proceedings of micro CAD 2003, 23. International Conference, Section, Metallurgy, University of Miskolc, Hungary.
- Katayama, I. Živković, D. Novaković, R. Yamashita, H., 2008. Experimental study on gallium activity in the liquid Ga-Bi-Sn alloys using the EMF method with zirconia solid electrolyte. *International Journal of Materials Research*, **99(12)**, 1330-1335.
- Kehr, M. Schick, M. Hoyer, W. Egry, I., 2008. Viscosity of the binary system Al-Ni. *High Temperatures-High Pressures*, **37**, 361-369.
- Klancnik, G. Medved, J., 2011. Thermodynamic investigation of Al-Sb-Zn system. *Materials and Technology*, **45(4)**, 317-323.
- Knott, S. Li, Z. Mikula, A., 2008. Integral enthalpy of mixing of the liquid ternary Au-Cu-Sn system. *Thermochimica Acta*, **470(1-2)**, 12-17.
- Kobatake, H. and Schmitz, J. Brillo, J., 2014. Density and viscosity of ternary Al-Cu-Si liquid alloys. *Journal of*

Materials Science, **49(9)**, 3541-3549.

- Kohler, F., 1960. Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems. *Monatshefte für Chemie*, **91(4)**, 738-740.
- Kozlov, L. Ya. Romanov, L. M. Petrov, N. N., 1983. Prévission de la viscosité de fondus métalliques à plusieurs composants. *Izvestija vysših učebnyh Zavedenij. Černaja Metallurgija*, **3**, 7-11.
- Kucharski, M., 1986. The viscosity of multicomponent systems. *Zeitschrift für Metallkunde*, **77(6)**, 393- 396.
- Milcheva, N. Romanowska, J. Vassilev, G., 2011. Sn-Ni-Bi liquid phase thermodynamic properties. *Central European Journal of Chemistry*, **9(1)**, 149-156.
- Moelwyn-Hughes, E. A., 1961. The dissolved state. Physical Chemistry, Pergamon Press, Oxford.
- Muggianu, Y. M. Gambino, M. Bross, J. P., 1975. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723K-choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system. *Journal de Chimie Physique*, **72**, 83-88.
- Plevachuk, Y. Sklyarchuk, V. Yakymovych, A. Eckert, S. Willers, B. Eigenfeld, K., 2008. Density, viscosity, and electrical conductivity of hypoeutectic Al-Cu liquid alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **39(12)**, 3040-3045.
- Rhim, W. K. Ohsaka, K. Paradis, P. F. Spjut, R. E., 1999. Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation. *Review of Scientific Instruments*, **70(6)**, 2796-2801.
- Schick, M. Brillo, J. Egry, I. Hallstedt, B., 2012. Viscosity of Al-Cu liquid alloys: measurement and thermodynamic description. *Journal of Materials Science*, **47(23)**, 8145-8152.
- Schick, M. Brillo, J. Egry, I. Hallstedt, B., 2012. Viscosity of Al-Cu liquid alloys: measurement and thermodynamic description. *Journal of Materials Science*, **47(23)**, 8145-8152.
- Schmitz, J. Hallstedt, B. Brillo, J. Egry, I. Schick, M., 2012. Density and thermal expansion of liquid Al-Si alloys. *Journal of Materials Science*, **47**, 3706-3712.
- Seetharaman, S. Sichen, D., 1994. Estimation of the viscosities of binary metallic melts using Gibbs energies of mixing. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **25(4)**, 589595.
- Toop, G. W., 1965. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **233**, 850-855.
- Wang, D. Overfelt, R. A., 2002. Oscillating cup viscosity measurements of aluminum alloys: A201, A319 and A356. *International Journal of Thermophysics*, **23(4)**, 1063-1067.
- Zhang, F. Du, Y. Liu, S. Jie, W., 2015. Modeling of the viscosity in the Al-Cu-Mg-Si system: Database construction. *Calphad*, **49**, 79-86.
- Zhang, G. H. Wang, L. J. Chou, K. C., 2010. A comparison of different geometrical models in calculating physicochemical properties of quaternary systems. *Calphad*. **34(4)**, 504-509.
- Zhong, X. M. Liu, Y. H. Chou, K. C. Lu, X. G. Zivkovic, D. Zivkovic, Z., 2003. Estimating ternary viscosity using the thermodynamic geometric model. *Journal of Phase Equilibria*, **24(1)**, 7-11.
- Zivkovic, D. Kaptay, G., 35th IOC on Mining and Metalurgy, 30 Sept.- 30 Oct. 2003, Hotel Jezero, Bor Lake, Serbia & Montenegro.
- Zivkovic, D. Manasijevic, D., 2005. An optimal method to calculate the viscosity of simple liquid ternary alloys from the measured binary data. *Calphad*, **29(1)**, 312-316.
- Zivkovic, D. Zivkovic, Z. Yonghua, L. Chou, K. C., 2001. Calorimetric Investigations of the System Pb-Bi-Mg-Sb with Oelsen's Method. Part 2. Comparison of experimentally obtained values for lead activity with results of thermodynamic predicting. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **66(3)**, 785-793.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 041201 (874-882)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 041201 (874-882)

DOI: 10.35414/akufemubid.1256778

Araştırma Makalesi / Research Article

Improvement of Photocatalytic Degradation of Titanium Dioxide Nanomaterials by Non-metal Doping

Funda AK AZEM^{1,2*}, Isil BIRLIK^{1,2}, Ozgur Yasin KESKIN^{1,3}, Tulay KOC DELICE³¹ Dokuz Eylul University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 35390, Buca, Izmir, Türkiye.² Dokuz Eylul University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Nanoscience and Nanoengineering, 35390, Buca, Izmir, Türkiye.³ Dokuz Eylul University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, 35390, Buca, Izmir, Türkiye.

Corresponding author e-mail*: funda.ak@deu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4446-1437>

e-mail: isil.kayatekin@deu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3098-2001>

e-mail :ozgur.keskin@deu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4492-3360>

e-mail: tulaykocdelice@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3476-129X>

Geliş Tarihi: 06.03.2023

Kabul Tarihi: 10.08.2023

Abstract

Semiconductor photocatalysis is a process that benefits from sunlight to start chemical reactions. In order to take advantage photocatalytic properties of semiconductors and to achieve better performance structural adjustment is needed. In this study, varying amounts of nitrogen were used to modify TiO₂ nanostructures using the sol-gel method. The crystalline structure of the synthesized TiO₂ nanostructures was studied using the X-ray diffraction (XRD) technique. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted to analyse the elemental composition of nanomaterials. XPS analyze confirms that nitrogen is introduced into the lattice of TiO₂. The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under UV irradiation was employed to assess the photocatalytic performance of the samples. To evaluate degradation, the absorption of MB over time was measured using a UV-Vis spectrophotometer. As a result, the doping process has been found to improve the photocatalytic performance of TiO₂, and 0.2% N doped TiO₂ nanostructures demonstrated superior photocatalytic activity for photocatalytic degradation of MB.

Keywords

TiO₂; Sol-gel; Doping
Non-metal;
Photocatalytic activity

Ametal Katkılama ile Titanyum Dioksit Nanomalzemelerin Fotokatalitik Bozunmasının İyileştirilmesi

Öz

Yarı iletken fotokataliz, kimyasal reaksiyonları başlatmak için güneş ışığından yararlanan bir süreçtir. Yarı iletkenlerin fotokatalitik özelliklerinden faydalanmak ve daha iyi performans elde etmek için yapısal düzenlemeye gereksinim duyulmaktadır. Bu çalışmada, sol-jel yöntemi kullanılarak TiO₂ nanoyapılarını değiştirmek için değişen miktarlarda nitrojen kullanılmıştır. Sentezlenen TiO₂ nanoyapıların kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. Nanomalzemelerin elemental bileşimini analiz etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yapılmıştır. XPS analizi, nitrojenin TiO₂ kafesindeki varlığını doğrulamaktadır. Metilen mavisinin (MB) UV ışınması altında fotokatalitik bozunması, numunelerin fotokatalitik performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Bozulmayı değerlendirmek için, MB'nin 664 nm'de zaman içinde absorpsiyonu bir UV-Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, katkılama işleminin TiO₂'nin fotokatalitik performansını iyileştirdiği ve %0,2 N katkılı TiO₂ nanoyapıların MB'nin fotokatalitik bozunmasında üstün fotokatalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar kelimeler

TiO₂; Sol-jel; Katkılama;
Ametal; Fotokatalitik
aktivite

1. Introduction

Recently, there has been great attention to developing photocatalysts, which are utilized in several applications and research fields, particularly in environmentally friendly and energy applications. Semiconductor photocatalyst benefits from sunlight for energy production and pollutant decomposition (Di Valentin *et al.* 2007, Suwannaruang *et al.* 2018). Semiconductor-based photocatalysts have been widely investigated due to their electronic arrangement to absorb exerted solar spectrum for photocatalytic reaction. Among semiconductors, titanium dioxide (TiO₂) has high photocatalytic activity and is commonly used because of its unique properties like chemical stability, inexpensiveness, oxidative power, and availability (Bashiri *et al.* 2017, Jaiswal *et al.* 2015). TiO₂ absorbs only UV light due to its broad band gap, which restricts its effectiveness in photocatalytic applications. Therefore, TiO₂ can utilize only 5% of the sunlight spectrum (Macwan *et al.* 2011, Cheng *et al.* 2012). Additionally, the recombination of photogenerated carriers is another reason that diminishes TiO₂'s photocatalytic activity. Recently, studies in the literature have attempted to enhance TiO₂'s photocatalytic activity by adjusting the band gap (Xu *et al.* 2019, Mironyuk *et al.* 2020, Al-Shehri *et al.* 2020). To improve the efficiency of TiO₂ under visible light, methods such as element doping, the development of semiconductor composite structures, and the introduction of template agents for the production or modification of TiO₂ structures could be employed. Among these approaches, doping TiO₂ by metal and non-metal ions promotes its photocatalytic performance (Lu *et al.* 2022). The addition of these metal and non-metal ions has an effect on the electronic structure of TiO₂ and broadens its absorbance capability to the visible light spectrum (Sanchez-Martinez *et al.* 2018, Marschall and Wang 2014, Xu *et al.* 2019). Many research and theoretical calculations indicate that non-metals such as carbon Irie *et al.* (2003), nitrogen Diwald *et al.* (2004), sulphur Ohno *et al.* (2004), boron Finazzi *et al.* (2008), and iodine Tojo *et al.* (2008) could be doped into TiO₂ to enhance its photocatalytic activity significantly (Asahi *et al.*

2001, Umebayashi *et al.* 2003). Nitrogen is the most effective and widely investigated element among non-metals because of its high electronegativity, high ionization energy, and similar radius to oxygen (Suwannaruang *et al.* 2018).

TiO₂ nanoparticles can be synthesized with various techniques like solvothermal method Yin *et al.* (2005), electrochemical method Lei *et al.* (2001), chemical vapour deposition Pradhan *et al.* (2003), hydrothermal method Andersson *et al.* (2002), microwave process Corradi *et al.* (2005), sonochemical method Yu *et al.* (2002), and sol-gel process Nithya *et al.* (2018). When compared to other methods, the sol-gel process is a well-established and widely used method for synthesizing nanoparticles. Sol-gel process contains hydrolysis and condensation process and the formation of gel which will form the crystalline structure of nanoparticles. Because sol-gel is a solution-based process, it has advantages with regard to homogeneity, suitability, flexibility, purity, and stoichiometry control (Keshmiri *et al.* 2004, Venkatachalam *et al.* 2007). According to the literature, many parameters such as analyte type, phase crystallinity, dopant content, and oxygen vacancies need to be considered in determining the best visible photocatalytic activity (Soares *et al.* 2011, OKata *et al.* 2005, Ihara *et al.* 2003). In this regard, studies on the amount of nitrogen doping are reviewed in the literature; however, a study on the photocatalytic impact of a wide range of N doping concentrations was not reported.

This study aims to use non-metal N doping to modify sol-gel derived TiO₂ and to investigate the influence of the doping process on photocatalytic performance. Structural assessment of prepared materials has been carried out by XRD, XPS and FTIR analysis. The degradation of Methylene Blue (MB) under visible light irradiation was done to determine the photocatalytic activity of the TiO₂ nanoparticles.

2. Materials and Methods

Undoped and N-doped TiO₂ nanoparticles were synthesized by using titanium (IV) isopropoxide (TTIP) (Aldrich, 97%) and urea (Sigma-Aldrich, ≥99.5%) as titanium and nitrogen sources,

respectively. Citric acid (Merck, ACS) has been used as a stabilizing agent. The sol-gel process was utilized to produce undoped and N-doped TiO₂ nanoparticles with variable nitrogen levels. TTIP was used to form a precursor solution, and different amounts of urea solutions were prepared in distilled water (H₂O:Ti molar ratio = 1: 0.18 %). Under stirring conditions, different amounts of urea solutions (N: Ti molar ratios of 0.1-1.6 %) were added to the precursor solution as a nitrogen source. Afterward, citric acid was added as a catalyst. The final solution was accomplished by mixing all the reactants for 2 hours (Heidolph MR Hei-Standard). Subsequently, nanoparticles were obtained by drying at 100°C followed by calcination at 550°C in air. Synthesized nanoparticles were named as TN0, TN1, TN2, TN3, TN4, and TN5, according to N to Ti molar percent ratio of 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, and 1.6, respectively. Investigation of crystal structures of undoped and doped TiO₂ nanoparticles was performed by using a Rigaku with Cu-K_α radiation in 2θ ranging from 3° to 90° with 4°/min scanning rate D/Max-2100/PC X-ray diffractometer. XPS (Thermo Scientific; Al-K_α 1350 eV) measurements were carried out to estimate the composition and chemical states of nanoparticles. XPS analysis of the samples was performed using an Al-K_α irradiation source with a beam size of 400 μm in diameter with a scanning number of 15. Particle size measurement of the nanostructures were conducted with Malvern Zeta Sizer Nano ZS90. The photocatalytic performance of the synthesized nanoparticles was studied via methylene blue degradation under UV light irradiation by UV lamp (UltraVitalux E27300 W, Osram). Produced samples were exposed to UV light for 1 hour at 15-minute intervals during the photocatalytic performance evaluation. After UV exposure with time intervals specified, absorption measurements were performed using a spectrophotometer (UV mini-1240, Shimadzu) at a wavelength of 664 nm.

3. Results and Discussion

Figure 1 depicts XRD patterns of TiO₂ nanoparticles with different amounts of nitrogen content. The diffraction peaks at 25.2°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 68.8°, 70.3°, 74.0°, and 76.1° correspond to anatase phase (JCPDS: 21-1273) planes (101), (004),

(200), (105), (211), (204), (116), (220), (107), and (301), respectively (Sanchez-Martinez *et al.* 2018). According to the XRD patterns of synthesized nanoparticles, all of the samples show good crystallised structure related to the anatase phase. The diffraction at 2θ = 25.2° (101) is described as the characteristic peak of anatase crystal phase structure (Zhang *et al.* 2000). It is clear that incorporating nitrogen into the TiO₂ lattice inhibits crystalline growth in the calcination process, and this affects XRD peaks as a broadening at characteristic peak of anatase (101). It was determined that N doping had no detrimental impact on TiO₂ crystal phase structures.

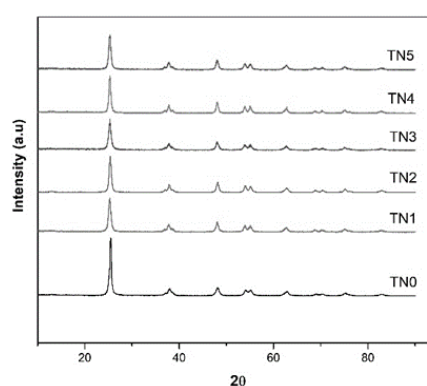


Figure 1. XRD patterns of TiO₂ specimens prepared with varying N-dopant contents

The average crystal size of the nanoparticles was estimated using the Full Width Half Maximum (FWHM) value at the peak (101) in the XRD patterns (Huang *et al.* 2006). Table 1 illustrates the crystalline size and particle sizes of nanoparticles. The crystalline size of undoped TiO₂ was 23.50 nm, whereas a significant reduction in crystalline size was observed with 0.4% nitrogen doping to TiO₂. Also, the broadening of peaks is in line with crystalline size reduction in N-doped TiO₂ nanoparticles.

Table 1. Crystalline size and particle size of TiO₂ nanoparticles

Sample Name	Crystalline size (nm)	Particle Size (nm)
TN0	23.50	68.70
TN1	13.95	90.7
TN2	15.75	52.67
TN3	14.93	37
TN4	18.5	65
TN5	16.3	64

A similar study conducted by Zhang and Liu (2008) shows that with increasing lanthanide content, average crystalline size decreased. This phenomenon is explained by the segregation of lanthanide ions in the grain boundary and restricting grain growth. Within this scope, it might be explained as a decrement in the crystalline size of TiO₂ connected to the nitrogen ions concentration in the grain boundary, which inhibit grain growth (Senthilnathan and Philip 2010). Figure 2 shows the average particle size distribution of doped TiO₂ nanoparticles. It is obviously seen that TN3 shows the lowest particle size with 37 nm and it is a threshold for particle size in terms of nitrogen content. According to the results, it was determined that all samples were successfully produced at the nanoscale and the particle sizes of the samples increased with increasing nitrogen content.

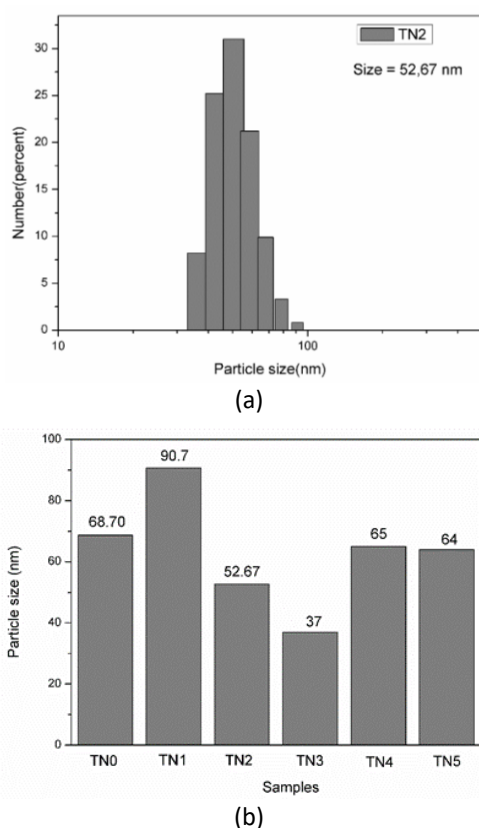


Figure 2. (a) Particle size distribution histogram of TN2, (b) measurements for undoped and doped TiO₂ nanoparticles.

XPS is a widespread method for assessing the elemental composition and electronic states of materials. To demonstrate N doping into the TiO₂ structure, XPS measurements of TN5 nanoparticles were conducted (Figure 3(a-e)). The survey

spectrum obviously demonstrates Ti, O, N, and C peaks, as illustrated in Figure 3(a). The corresponding peaks associated with the Ti 2p O 1s and N 1s states revealed proof of the existence of Ti, O, and N elements, as shown in Figure 3(b-d). The peaks at 459.15 and 464.89 eV correlate to the binding energies of the Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2} for the doped nanoparticles, respectively. This indicates the presence of titanium in the form of Ti⁴⁺ in the structure (Figure 3(c)). It is possible to deduce that using carbon bands during XPS analysis prompted the C1s peak at 284.6 eV to appear in the spectra (Jaiswal *et al.* 2012, Zhao 2008). Figures 3(c) and 3(d) display the XPS spectra of N 1s and O 1s for the doped TiO₂ samples, respectively. The location of the major peak at 531.5, which relates to the surface -OH bonds, is assigned to the O 1s core level (Figure 3(d)). N 1s peak at approximately 400 eV with low binding energy indicates that N successfully introduced into titanium dioxide. These findings are in agreement with previously reported studies using nitrogen as a dopant (Chen and Burda 2004, Li *et al.* 2015). Senthilnathan and Philip (2010) have reported that with nitrogen doping binding energy of Ti 2p states decreased. Different electrical interactions between Ti and N ions account for this decrease. These interactions result in an electron transition from N to Ti, resulting in an increase in electron density on Ti. The mechanism for the increase in electron density can be linked to nitrogen's weaker electronegativity compared to oxygen (Cong *et al.* 2007, Senthilnathan and Philip 2010). Figure 3(e) shows Ti 2p states of undoped (465 and 459.37 eV) and N-doped TiO₂ (464.88 and 459.18 eV) nanoparticles. Within reported studies, when comparing undoped and N-doped TiO₂ nanoparticles a decrease in the binding energy of doped TiO₂ nanostructure was observed. This change toward lower binding energy can be explained by nitrogen successfully incorporated into the TiO₂ lattice (Chen and Burda 2004, Jaiswal *et al.* 2012).

The photocatalytic degradation of samples has been determined by measuring the photodegradation of methylene blue under UV light irradiation for up to 60 min at 15-min intervals.

Degradation rate was determined using the formula (Equation 1),

$$\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

where C_0 and C are the initial concentration of MB and the concentration after irradiation, respectively. The result was used to estimate the percentage of residual MB in the solution (Dariani *et al.* 2016). Figure 4 shows absorbance values the synthesized TiO_2 nanoparticles under methylene blue degradation with irradiation time. The photocatalytic efficiency of undoped and doped

TiO_2 nanoparticles as a function of MB degradation is given in Figure 5.

According to these results, it is obvious that nitrogen doping has increased the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles significantly. Substitutional N is widely referred to as responsible for band gap narrowing and enhancing visible photoactivity (Dawson *et al.* 2014). The findings showed that the absorbance peak of the 0.2% N-doped TiO_2 (TN2) demonstrated the fastest decrease within 60 min under UV light illuminations as seen in Figure 6.

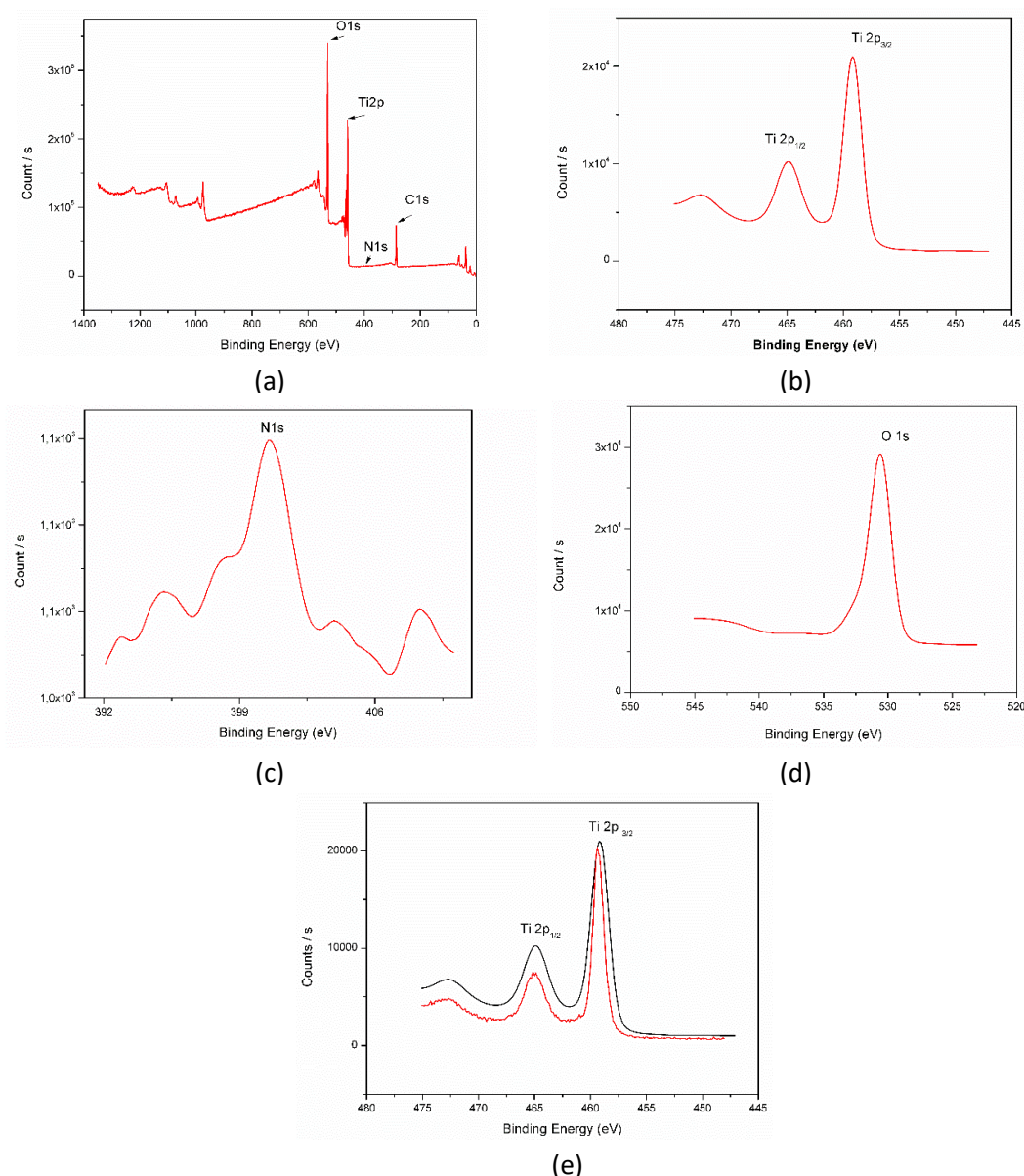


Figure 3. (a) Global XPS spectra of TN5, (b) Ti 2p spectra of TN5, (c) N 1s intensity peak of TN5, (d) O 1s spectra of TN5, and (e) Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2} spectra of TN0 and TN5.

This result demonstrates that the nonmetal addition is the optimum doping solution in terms of photocatalytic performance. The rate of MB photodegradation increased as the amount of doping nitrogen increased, and the rate of degradation maximized at 0.2%. However, as the amount of dopants was increased further, the photodegradation rate was reduced. As stated in the literature, the recombination center of photogenerated carriers in TiO₂ will rise with excessive N doping, which is detrimental to the separation of photogenerated charge and diminishes the catalyst's photocatalytic activity. (Huang et al. 2021, Pawar et al. 2020).

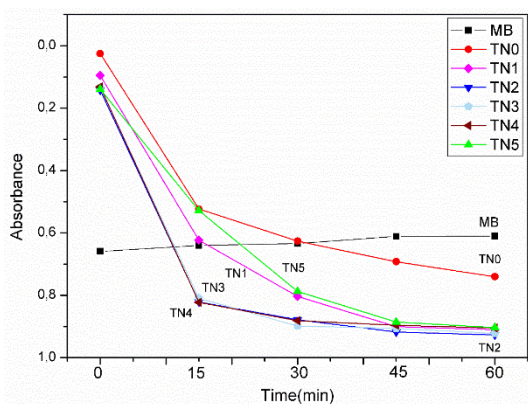


Figure 4. MB degradation with an irradiation time of synthesized undoped and doped TiO₂

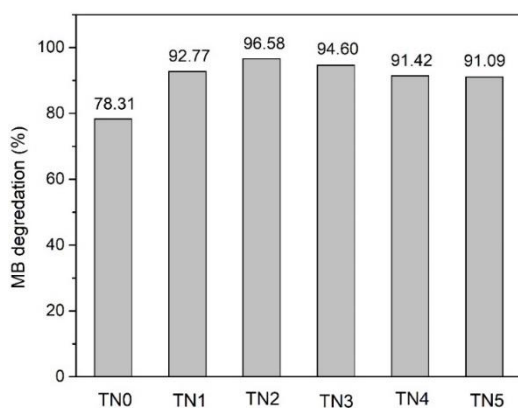


Figure 5. The photocatalytic efficiency of undoped and doped TiO₂ nanostructures as function MB degradation.

4. Conclusions

Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles were successfully synthesized with different nitrogen content by using the sol-gel route. The XRD pattern of all produced materials shows a pure anatase

phase and the anatase (101) diffraction peak has been widened for nitrogen-doped nanoparticles.

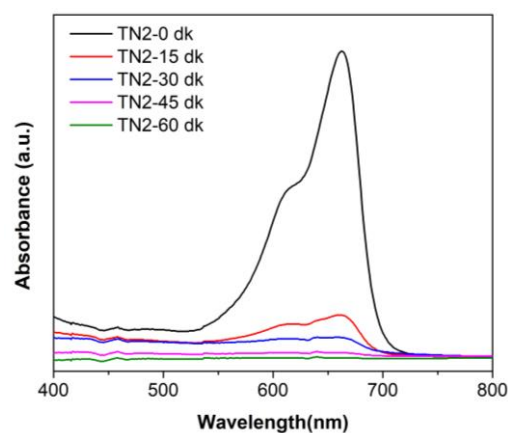


Figure 6. Absorbance spectrum of TN2 sample

This indicates that nitrogen was introduced into the TiO₂ lattice successfully. By comparing the crystal sizes of the samples, it was concluded that the crystal size of the samples decreased with the N doping process. The XPS examination of the nitrogen-incorporated nanoparticles provides a line at around to 400 eV, implying that N is displaced by O in the crystal structure as Ti-O-N. The photocatalytic efficiency of samples was evaluated with methylene blue degradation and with increasing nitrogen content. The TN2 sample with a molar ratio of 0.2% nitrogen displayed the greatest efficiency in terms of photocatalytic performance, and after this threshold value, the photocatalytic efficiency tended to decline in samples with increasing N content. It is possible to commercialize N-doped TiO₂ products for solving environmental problems such as candidate material for wastewater treatment applications and environment problems with improved photocatalytic properties

Acknowledgement

The financial support for this research was provided through Project No: 2020.KB.FEN.026 financed by Dokuz Eylul University Department of Scientific Research Projects. Additionally, the authors would like to thank Dogacan Dagdelen for his support.

5. References

Al-Shehri, B., Altass, H. M., Ashour, S. S., Shkir, M., Abd El Rahman, S. K. and Hamdy, M. S, 2020. Enhancement the photocatalytic performance of semiconductors

- through composite formation with Eu-TUD-1. *Optik*, **202**, 163522.
- Andersson, M., Österlund, L., Ljungström, S. and Palmqvist, A., 2002. Preparation of nanosize anatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106(41)**, 10674-10679.
- Asahi, R., Morikawa, T. Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293(5528)**, 269-271.
- Bashiri, R., Mohamed, N. M. and Kait, C. F., 2017. Advancement of sol-gel-prepared TiO₂ photocatalyst. Recent Applications in Sol-Gel Synthesis, Usha Chandra, *Rijeka: InTech*, 151-167.
- Chen, X. and Burda, C., 2004. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(40)**, 15446-15449.
- Cheng, X., Yu, X., Xing, Z. and Wan, J., 2012. Enhanced photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ anatase nano-particle under simulated sunlight irradiation. *Energy Procedia*, **16**, 598-605.
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. and Anpo, M., 2007. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111(19)**, 6976-6982.
- Corradi, A.B, Bondioli, F., Focher, B., Ferrari, A.M, Grippo, C., Mariani, E. and Villa, C., 2005. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 2639-2641.
- Dariani, R. S., Esmaili, A., Mortezaali, A. and Dehghanpour, S., 2016. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik*, **127(18)**, 7143-7154.
- Dawson, M., Soares, G. B. and Ribeiro, C., 2014. Influence of calcination parameters on the synthesis of N-doped TiO₂ by the polymeric precursors method. *Journal of Solid State Chemistry*, **215**, 211-218.
- Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M.C., Giamello, E., 2007. N-doped TiO₂: theory and experiment. *Chemical Physics*, **339**, 44-56.
- Finazzi, E., Di Valentin, C. and Pacchioni, G., 2008. Boron-doped anatase TiO₂: pure and hybrid DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 220-228.
- Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., 2003. Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters*, **32(8)**, 772-773.
- Huang, D. G., Liao, S. J., Liu, J. M., Dang, Z. and Petrik, L., 2006. Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **184(3)**, 282-288.
- Huang, J., Dou, L., Li, J., Zhong, J., Li, M. and Wang, T., 2021. Excellent visible light responsive photocatalytic behavior of N-doped TiO₂ toward decontamination of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, 123857.
- Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. and Sugihara, S., 2003. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, **42(4)**, 403-409.
- Jaiswal, R., Bharambe, J., Patel, N., Dashora, A., Kothari, D. C. and Miotello, A., 2015. Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **168**, 333-341.
- Jaiswal, R., Patel, N., Kothari, D. C. and Miotello, A., 2012. Improved visible light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Vanadium and Nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **126**, 47-54.
- Keshmiri, M., Mohseni, M. and Troczynski, T., 2004. Development of novel TiO₂ sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **53(4)**, 209-219.
- Lei, Y., Zhang, L. D. and Fan, J. C., 2001. Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. *Chemical Physics Letters*, **338(4-6)**, 231-236.

- Li, H., Hao, Y., Lu, H., Liang, L., Wang, Y., Qiu, J., ... and Yao, J., 2015. A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method. *Applied Surface Science*, **344**, 112-118.
- Lu, C. M., Sharma, R. K., Lin, P. Y., Huang, Y. H., Chen, J. S., Lee, W. C. and Chen, C. Y., 2022. Characteristics of Doped TiO₂ Nanoparticle Photocatalysts Prepared by the Rotten Egg White. *Materials*, **15(12)**, 4231.
- Macwan, D. P., Dave, P. N. and Chaturvedi, S., 2011. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, **46**, 3669-3686.
- Marschall, R. and Wang, L., 2014. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, **225**, 111-135.
- Mironyuk, I. F., Soltys, L. M., Tatarchuk, T. R. and Tsinurchyn, V. I., 2020. Ways to improve the efficiency of TiO₂-based photocatalysts. *Physics and Chemistry of Solid State*, **21(2)**, 300-311.
- Nithya, N., Bhoopathi, G., Magesh, G. and Kumar, C. D. N., 2018. Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **83**, 70-82.
- Diwald, O., Thompson, T. L., Goralski, E. G., Walck, S. D. and Yates, J. T., 2004. The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(1)**, 52-57.
- Okato, T., Sakano, T. and Obara, M., 2005. Suppression of photocatalytic efficiency in highly N-doped anatase films. *Physical Review B*, **72(11)**, 115124.
- Pawar, M. J., Nimbalkar, V. B., Gaonar, M. D., Khajone, A. D. and Taywade, R. K., 2020. Effect of Nitrogen Doping on Photocatalytic Activity of TiO₂. *Journal of Nanoscience and Technology*, **6(4)**, 918-923.
- Pradhan, S. K., Reucroft, P. J., Yang, F. and Dozier, A., 2003. Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, **256(1-2)**, 83-88.
- Tojo, S., Tachikawa, T., Fujitsuka, M. and Majima, T., 2008. Iodine-doped TiO₂ photocatalysts: correlation between band structure and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112(38)**, 14948-14954.
- Sanchez-Martinez, A., Ceballos-Sanchez, O., Koop-Santa, C., López-Mena, E. R., Orozco-Guareño, E. and García-Guaderrama, M., 2018. N-doped TiO₂ nanoparticles obtained by a facile coprecipitation method at low temperature. *Ceramics International*, **44(5)**, 5273-5283.
- Senthilnathan, J. and Philip, L., 2010. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, **161(1-2)**, 83-92.
- Soares, G. B., Bravin, B., Vaz, C. M. and Ribeiro, C., 2011. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, **106(3-4)**, 287-294.
- Suwannaruang, T., Kamonsuangkasem, K., Kidkhunthod, P., Chirawatkul, P., Saiyasombat, C., Chanlek, N. and Wantala, K., 2018. Influence of nitrogen content levels on structural properties and photocatalytic activities of nanorice-like N-doped TiO₂ with various calcination temperatures. *Materials Research Bulletin*, **105**, 265-276.
- Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. and Matsumura, M., 2004. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, **265(1)**, 115-121.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Tanaka, S. and Asai, K., 2003. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chemistry Letters*, **32(4)**, 330-331.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M. and Murugesan, V., 2007. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*, **104(2-3)**, 454-459.
- Xu, T., Wang, M. and Wang, T., 2019. Effects of N doping on the microstructures and optical properties of TiO₂. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **34(1)**, 55-63.
- Yin, S., Aita, Y., Komatsu, M., Wang, J., Tang, Q. and Sato, T., 2005. Synthesis of excellent visible-light responsive TiO_{2-x}N_y photocatalyst by a homogeneous

precipitation-solvothermal process. *Journal of Materials Chemistry*, **15(6)**, 674-682.

Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z. and Zhang, L., 2002. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chemistry of Materials*, **14(9)**, 3808-3816.

Zhang, Q., Gao, L. and Guo, J., (2000. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **26(3)**, 207-215.

Zhao, Y., Qiu, X. and Burda, C., 2008. The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **20(8)**, 2629-2636.

Zhao, Z. and Liu, Q., 2008. Effects of lanthanide doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO₂ from density functional theory calculations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 085417.

Yeni Bir Schiff Bazı Molekülüne *in Siliko* Tıbbi ve Hesaplamalı Yöntemlerle Bir Bakış

Songül ŞAHİN^{1*}, Necmi DEGE²

¹ Ondokuz Mayıs University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Samsun, Turkey.

² Ondokuz Mayıs University, Faculty of Sciences, Department of Physics, Samsun, Turkey.

Corresponding author* e-mail: songul.sahin@omu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4713-3137>
necmid@omu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0660-4721>

Geliş Tarihi: 19.01.2023 Kabul Tarihi: 10.08.2023

Öz

Bu çalışmada yeni bir Schiff bazı molekülünün, (*E*)-1-(5-nitro-2-(piperidin-1-yl) phenyl)-*N*-(4-phenoxyphenyl) methanimine, sentezi ve karakterizasyonu amaçlandı. Bunun yanı sıra bu molekülün moleküler yüzey alanı, kristal yapısı, moleküler arası kuvvetleri, elektronik ve spektroskopik özellikleri araştırıldı. Ayrıca SARS-CoV-2 ana proteazının (Mpro) aktif yerleri üzerinde kenetleme deneyleri gerçekleştirildi ve sonuç yerli ligand N3 inhibitörünün etkinliği ile kıyaslandı. Başlık molekülü için ana bulgular aşağıdaki gibi özetlenebilir: Uzay grubu P-1'dir ve triklinik sistemde kristallenir. Birim hücre iki monomerik birimden oluşur. Molekülde güçlü elektrofilik saldırı pozisyonları vardır ama nükleofilik merkezler düşük etkinliktedir. FMO analizine göre, başlık bileşiği yumuşak, kinetik ve kimyasal olarak kararsız ve oldukça reaktif bir malzemedir. Moleküler kenetleme deneylerine göre, bağlanma serbest enerjisinin hesaplanan değeri (-9.28 kcal/mol) yerli inhibitörün değerinden (-7.11 kcal/mol) daha düşüktür ve bu yüzden başlık bileşiği SARS-CoV-2 ana proteazi için potansiyel bir inhibitör adayı olarak düşünülebilir.

Anahtar kelimeler

MEP; HOMO-LUMO;
SARS-CoV-2; Schiff bazı

A Perspective with *in Silico* Medicinal and Computational Methods to A New Schiff Base Molecule

Abstract

In this study, the synthesis and characterization of a new Schiff base molecule, (*E*)-1-(5-nitro-2-(piperidin-1-yl) phenyl)-*N*-(4-phenoxyphenyl) methanimine, were aimed. In addition, the molecular surface area, crystalline structure, intermolecular forces, electronic and spectroscopic properties of the molecule were investigated. Docking studies were also performed on the active sites of the main protease (Mpro) of SARS-CoV-2, and the docking result was compared with the efficacy of the native ligand N3 inhibitor. The main findings for the title molecule can be summarized as follows: The space group is P-1 and it crystallizes in the triclinic system. The unit cell consists of two monomeric units (Z=2). There are strong electrophilic attack sites in the molecule, but nucleophilic centers have low efficiency. According to the FMO analysis, the title compound is a soft, kinetically and chemically unstable and highly reactive material. The value of the binding free energy calculated by docking experiments (-9.28 kcal mol⁻¹) is lower than that of the native inhibitor (-7.11 kcal/mol) and thus can be considered as a potential inhibitor candidate for the main protease of SARS-CoV-2.

Keywords

MEP; HOMO-LUMO;
SARS-CoV-2; Schiff
base

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

In December 2019, the first case of the outbreak called COVID-19 was reported in the Wuhan province of China (Sheikhpour, 2020; Faisal *et al.*, 2021; Srivastava *et al.*, 2021). After the first reported case in China, other cases and death news

were heard from over the world. On 11 February 2020, the name of the novel coronavirus (2019 nCoV) that causes coronavirus disease (COVID-19) was changed as SARS-CoV-2 by the ICTV (Xiang *et al.*, 2021). On 11 March 2020, the WHO announced the epidemic as a pandemic (Xiang *et al.*, 2021). Finally, with the up-to-date data from the WHO coronavirus

dashboard (access date 08.11.2022; <https://covid19.who.int/>), 629 370 889 cumulative cases and 6 578 245 deaths were globally reported (WHO).

The clinical symptoms of the disease have changed from asymptomatic to severe symptoms (Dömling and Gao, 2020). The main clinical findings in coronavirus patients are fever, dry cough (Gao *et al.*, 2021; Shagufta and Ahmad, 2021; Xiang *et al.*, 2021), fatigue, dyspnea (Gao *et al.*, 2021; Xiang *et al.*, 2021), tiredness (Shagufta and Ahmad, 2021). The more severe ones are sepsis or septic shock, multiple organ failure (Gao *et al.*, 2021; Xiang *et al.*, 2021), secondary infections (Xiang *et al.*, 2021), acute respiratory distress syndrome, coagulation dysfunction (Gao *et al.*, 2021). The mortality rate (3-5%) in COVID-19 is lower than other coronavirus families include SARS-CoV (9-15%) and MERS-CoV (34-37%) (Gao *et al.*, 2021; Shagufta and Ahmad, 2021). However, senescence and comorbidities are high-risk factors in COVID-19 (Shagufta and Ahmad, 2021), and older people are responsible for 80% of hospitalizations (Mueller *et al.*, 2020). The spreading rate of the novel coronavirus member (SARS-CoV-2) in the community is also higher than the SARS and MERS (Petrosillo *et al.*, 2020).

Among the various druggable targets of SARS-CoV-2 (Artese *et al.*, 2020; Amin *et al.*, 2021), Mpro and PLpro play particularly important roles in viral entry, host cell invasion (Faheem *et al.*, 2020), viral replication (Sohag *et al.*, 2020), enzymatic activity (Amin *et al.*, 2021). Hence, targeting these druggable targets is among the critical strategies to antiviral drug design and inhibit viral activation.

Various repurposed drugs have been used to treat coronavirus disease. Some of them are remdesivir, favipiravir, hydroxychloroquine, lopinavir/ritonavir (Awadasseid *et al.*, 2021; Mandal *et al.*, 2021), nafamostat mesylate, azithromycin (Awadasseid *et al.*, 2021). Remdesivir (GS-5734) is a nucleotide analog drug, and the FDA has approved its urgent use authorization to treat COVID-19 (Awadasseid *et al.*, 2021; Young *et al.*, 2021). Positive antiviral effect of remdesivir has been reported in animal models against SARS-CoV and MERS-CoV (Sheahan *et al.*,

2017; Awadasseid *et al.*, 2021), the antiviral activity of remdesivir towards SARS-CoV-2 has been reported both in vitro and in vivo studies (Frediansyah *et al.*, 2021). As a result of global efforts to find a vaccine, many vaccine candidates (more than 292) have been investigated. Only a few vaccines, such as Pfizer/BioNTech, Moderna, Johnson & Johnson, AstraZeneca/Oxford, have been approved for urgent use in treating COVID-19 disease. Their efficacy values and the recommended using age differ from each other. Among these vaccines, Pfizer/BioNTech has the most remarkable efficacy (95%) and the lowest use age (16 years and above) (Alshrari *et al.*, 2021). However, despite the many efforts to cure coronavirus disease, no specific drugs have been discovered to fight COVID-19. The disease's threatening effect continues; therefore, there is an urgent need to develop better therapeutic antiviral drugs or broad-spectrum inhibitors to combat the deadly disease.

This study reports the synthesis of a new molecule and investigations its structural characteristics. Comparative docking studies were performed between the synthesized molecule and reference inhibitor N3 on the Mpro of SARS-CoV-2. Docking results have showed the binding energy score of the title compound is lower than the reference inhibitor.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Chemicals: 5-nitro-2-(piperidin-1-yl)benzaldehyde; 4-phenoxyaniline; ethanol.

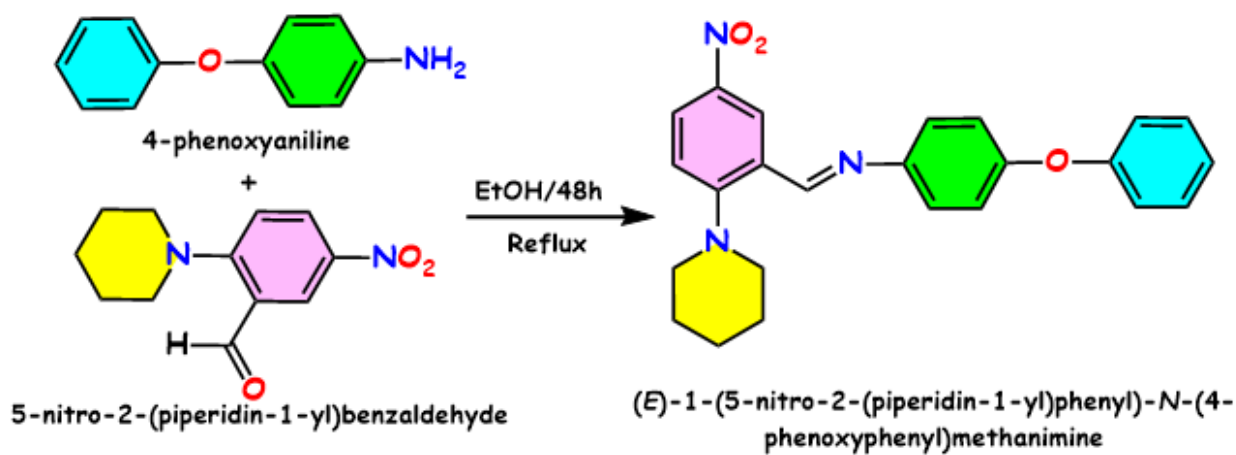
X-Ray and computational analysis: SHELXT (Sheldrick, 2015), SHELXL (Sheldrick, 2015), PubCIF (Westrip, 2010), Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2009)-DFT (Parr, 1980), Crystal Explorer (Turner *et al.*, 2017), Mercury (Macrae *et al.*, 2006).

Docking experiments: AutoDock4 and AutoDockTools4 (Morris *et al.*, 2009)/molecular docking; PDB (Berman *et al.*, 2000)/3D structure of protein-ligand complex; PLIP (Salentin *et al.*, 2015)/secondary interactions and species.

2.2 Synthesis method

The synthesis scheme of the title compound was drawn in Scheme 1. The equivalent amounts of an aldehyde (8 mg, 0.034 mmol) and amine (6.3 mg, 0.034 mmol) were combined and solved in 25 mL of ethanol. The reaction mixture was heated up to the reflux temperature. TLC was used to follow up the reaction process using a mobile phase composed of the mixture of hexane and ethyl acetate (the ratio, 95:5). The crystallization solvent, CH₃CH₂OH, was

vaporized by the slow evaporation technique. The formed crystals were used in the X-Ray and other analyses. Melting point: 190-192 °C. Yield: 82% (11.19 mg). C₂₄H₂₃N₃O₃. Molecular weight: 401.45 g/mol. FTIR (ATR), ν/cm^{-1} : 3084, 3050 (Ar. C-H); 2940, 2857 (Al. C-H); 2816 (CH=N); 1582 (C=N); 1483, 1446 (Ar. C=C); 1500, 1328 (NO₂); 1231, 1175, 1155, 1130, 1076, 1024 (C-N; C-O) (Figure 1/top). UV-Vis (in ethanol, 1.0x10⁻⁴ M), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 362 (4.05) (Figure 1/bottom).



Scheme 1. The synthesis route for the title compound

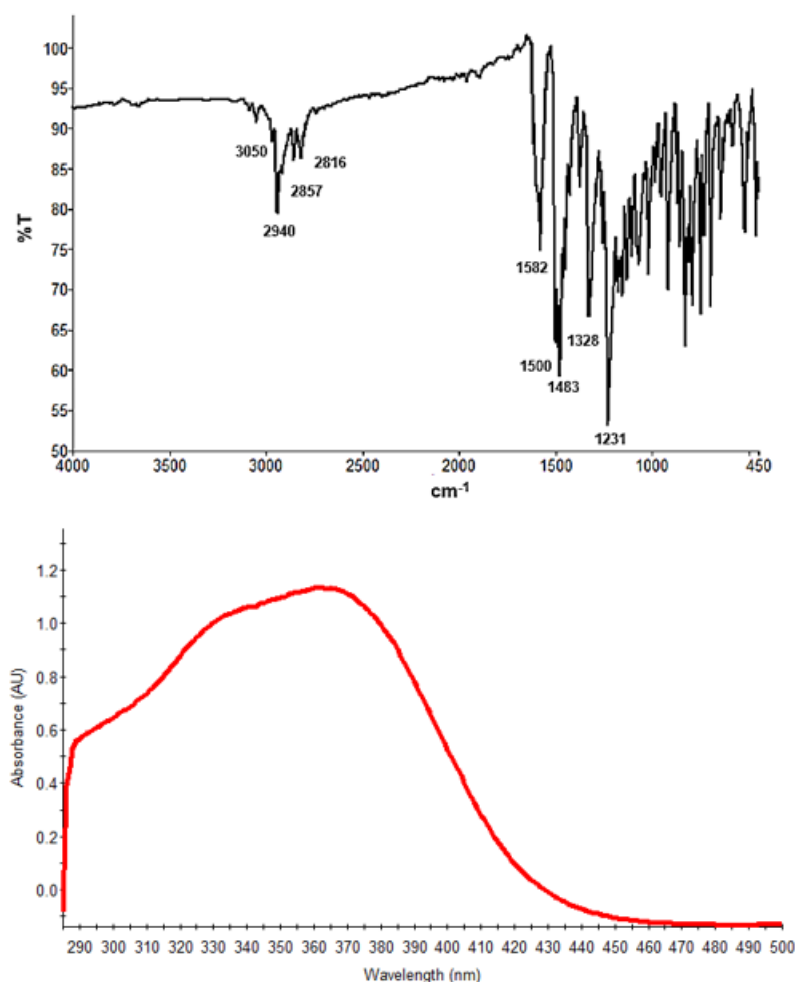


Figure 1. FTIR (top) and UV-Vis (bottom) spectra of title compound

3. Results and Discussion

3.1. Crystallographic, structural, and geometrical parameters

The crystal data were collected with the Apex II Quazar three-circle diffractometer at 299 K. The crystal structure was solved by the SHELXT program. All refinements were performed using the SHELXL program via the full-matrix least-squares on the F2 method. The crystal dimensions were measured as 0.23, 0.17, 0.07 mm³. The newly synthesized molecule is represented by the name of (*E*)-1-(5-nitro-2-(piperidin-1-yl) phenyl)-*N*-(4-phenoxyphenyl) methanimine, C₂₄H₂₃N₃O₃ formula, triclinic system, and P -1 space group. The unit cell deposits two monomeric molecules in the crystal system. Unit cell dimensions are different; the lengths are 8.135 (a), 10.459 (b), 12.285 (c), and the

angles are 106.32 (α), 96.72 (β), 94.80 (γ). The crystal structure's CCDC deposition number is 2120420, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>. The title molecule comprises four rings, including three aromatic rings and one aliphatic ring; it bears six heteroatoms, including three oxygens and three nitrogens. The main organic groups in the title molecule are diphenyl ether, nitro benzyl, piperidinyl, and imine. The molecule's aromatic and aliphatic C-H bond lengths have been measured as 0.93 and 0.97 Å. The aromatic (double bond) and aliphatic (single bond) C-C bond lengths have changed between 1.355 (C18-C23) and 1.407 Å (C6-C11) (aromatics) and 1.486 (C2-C3) and 1.503 Å (C3-C4) (aliphatics). Imine bond (C24-N3) length is 1.258 Å. The carbon-nitrogen single bonds have changed between 1.380 (N2-C6) (in which nitrogen bonded to aromatic ring carbon) and 1.454 (N2-C5) Å (in

which nitrogen bonded to aliphatic ring carbon). The N=O bond lengths in the nitro group are 1.204 (N1-O3) and 1.208 (N1-O2) Å. The C-O bond lengths among the two phenyl rings (R3 and R4 in Figure 2) are 1.364 (O1-C15) and 1.376 Å (O1-C18). Some specific bond angles are those: O2-N1-O3 (122.73), C20-C19-C18 (119.30), C14-C15-C16 (120.16), C9-C8-C7 (119.58), C3-C2-C1 (111.67), C24-N3-C12 (119.47), C18-O1-C15 (118.71). The formed intermolecular hydrogen bonds in the molecule are

greater than 2.5 Å and have been listed in Figure 2b and Table 1. Figure 2b also shows the other secondary interacted atom's list in the crystal packaging. Figure 2a and Figure 2c show the molecule's numbered model and crystal growing points, respectively. A section from the supramolecular crystalline framework of the molecule has been shown in Figure 3.

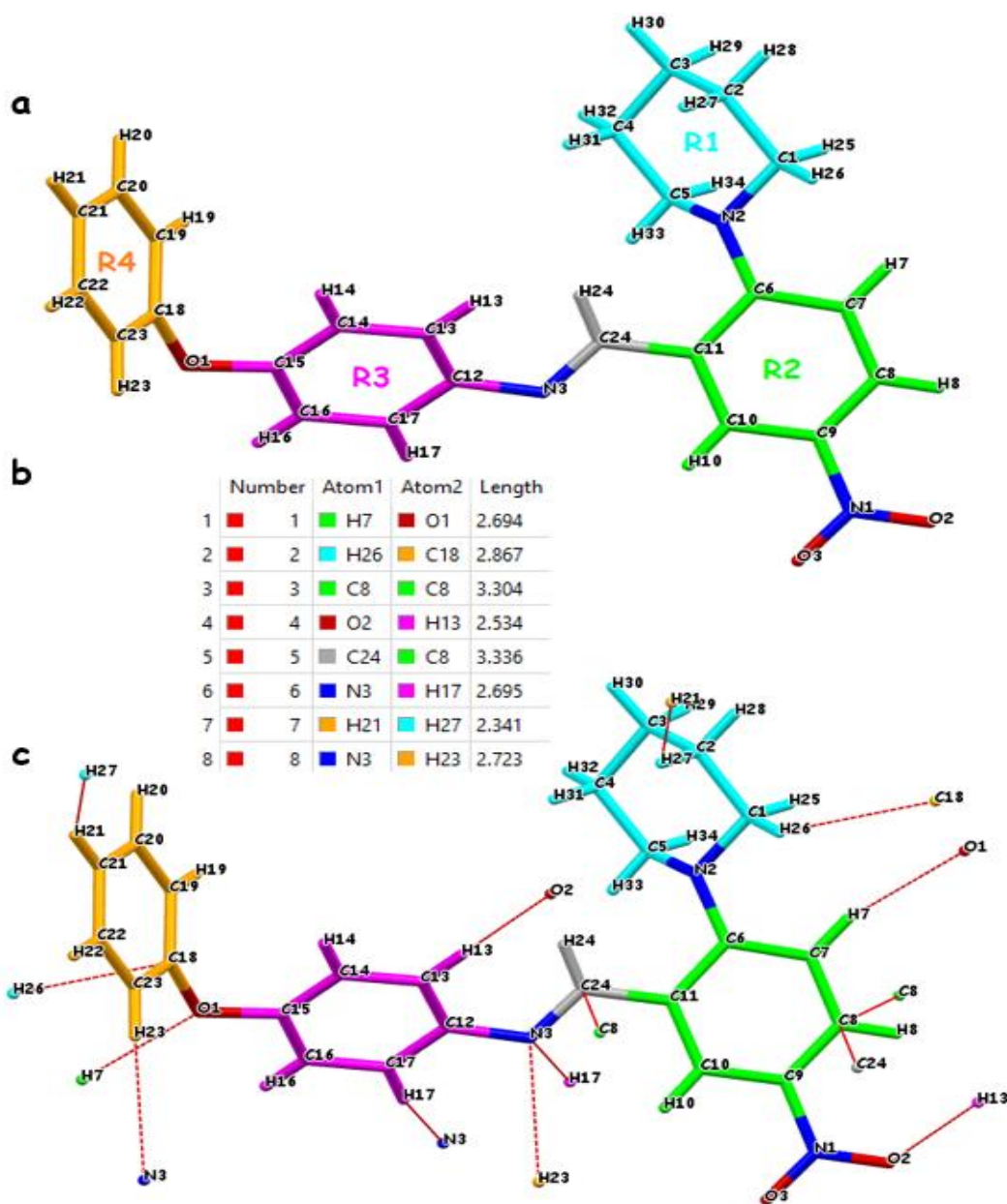


Figure 2. 3D numbered stick model of the title compound (a); bond lengths table for secondary interactions in the crystal packaging (b); the crystal growth points/shown with the red dashed line

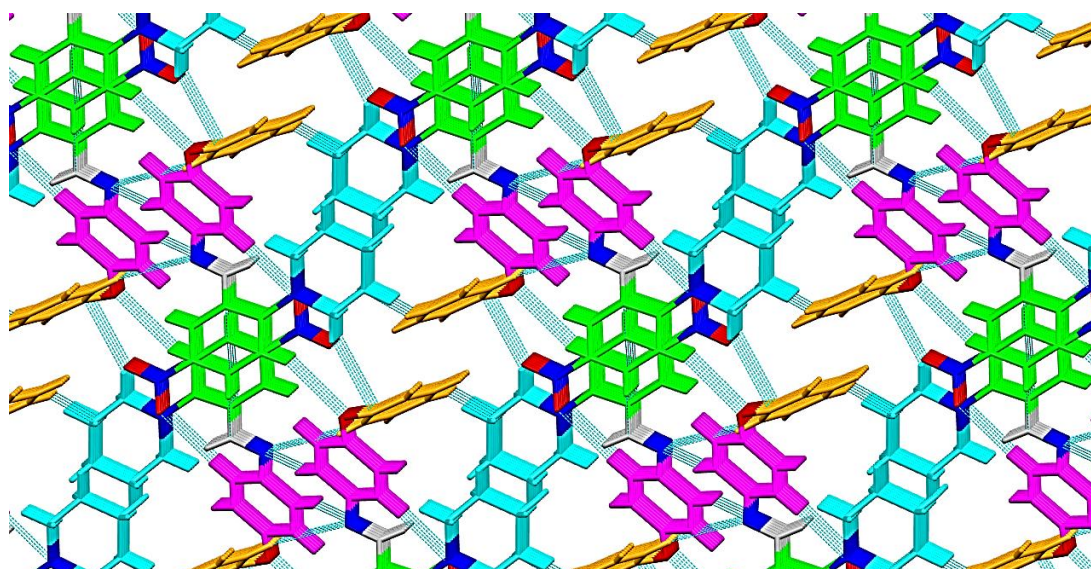


Figure 3. A section of crystal structure packaging

Table 1. The hydrogen bond list and bond geometry (Å, °) for the title compound

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C17—H17...N3	0.93	2.69	3.567 (4)	156
C13—H13...O2	0.93	2.53	3.443 (5)	166

3.2. Molecular electrostatic potential (MEP) and Mulliken atomic charges

MEP map is a 3D dimensional surface mapping according to the entire electron density of a molecule. It provides many benefits as understanding molecular shape and size, electron density, relative polarity, nucleophilic and electrophilic zones, molecular interactions (Kumar *et al.*, 2022), chemical reactivity (Raghi *et al.*, 2018). The red, blue, and green colors point out the zones in which electrostatic potential is most negative, zero, and the most positive, respectively. Red and yellow regions are exposed to electrophilic attacks, whereas blue and cyan regions are exposed to nucleophilic attacks. In the present study, the MEP map of the topic compound (Figure 4) has been calculated using the DFT/B3LYP method and 6-31 G (d, p) basis set in Gaussian software. Figure 4 shows the MEP maps of the molecule with the solid surface

(a), mesh surface (b), and semi-opened surface (c). We can conclude these presumptions about the molecule from the MEP and Mulliken charges: • The red surfaces occupy O1, O2, O3, and N2 atoms, so these atoms or regions open to interactions with the electrophilic species or groups. • In the MEP, there are no deepest blue surfaces, so the molecule hasn't got strong nucleophilic positions. But the cyan regions occupy some groups (especially hydrogens) in the piperidiny ring (R1 ring in Figure 2). These groups can be open to weak interactions with the nucleophilic species. • The top negatively charged five atoms are O1 (-0.587), N2 (-0.557), N3 (-0.525), O2 (-0.448), O3 (-0.446); the top positively charged five atoms are N1 (0.398), C15 (0.310), C6 (0.274), C18 (0.272), C9 (0.248). The positive charge density is relatively lower than the negative charge density in Mulliken atomic charge values; that is why the absence of strong nucleophilic positions in the molecule.

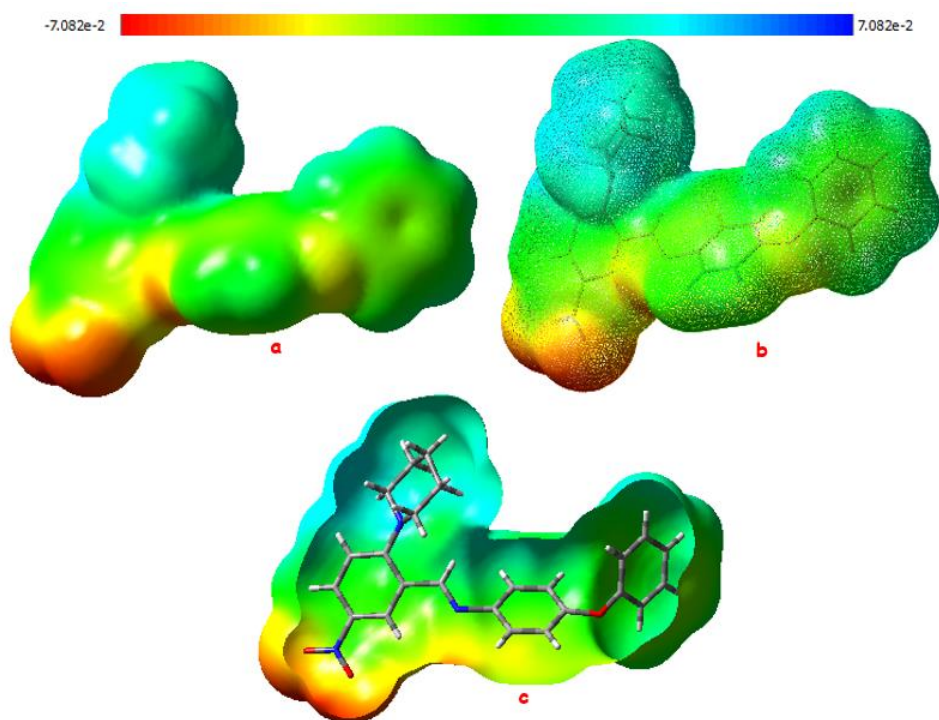


Figure 4. MEP maps for the title compound; solid surface (a), transparent surface (b), semi-opened surface (c)

3.3. Molecular orbital analysis and chemical descriptors

Frontier molecular orbitals (FMOs), HOMO and LUMO orbitals, play a critical role in quantum chemistry regarding understanding chemical reactivity and kinetic stability in the molecules (Shukla *et al.*, 2014). While the HOMO orbital is represented by electron donor ability or ionization potential, the LUMO orbital is represented by electron acceptor ability or affinity (Azhagiri *et al.*, 2014). The lower value of FMOs energy gap is associated with more polarizability, high chemical reactivity, low kinetic stability, and softness of a molecule, and vice versa. The HOMO and LUMO pictorial representation and their energy values for our compound were calculated by the DFT method and 6-31 G (d, p) basis set. These orbitals are shown in Figure 5. Some crucial global reactivity descriptors were calculated for our compound, the

calculated HOMO energy is -5.621 eV, the LUMO energy is -2.125 eV, and the energy gap value between these orbitals is 3.496 eV. The calculations, pictogram, and global reactivity descriptors clearly show that

- The small energy gap value (3.496 eV) signs out easy molecular electrical transport, lower chemical stability, high chemical reactivity, softness, easy polarizability, low kinetic stability in the molecule.
- While the HOMO orbitals localized in the almost entire molecule, the LUMO orbitals localized in the R2 ring, and nitro atoms bonded to the R2 aromatic ring.
- High electronegativity (3.873) and small hardness value (1.748) show the molecular instability.
- Low softness (0.286) and high electrophilicity index (4.290) of the molecule are related to decreased toxicity and good biological activity.
- ΔN_{max} (2.215) accounts for the maximum charge that an electrophilic species may accept from a molecule.

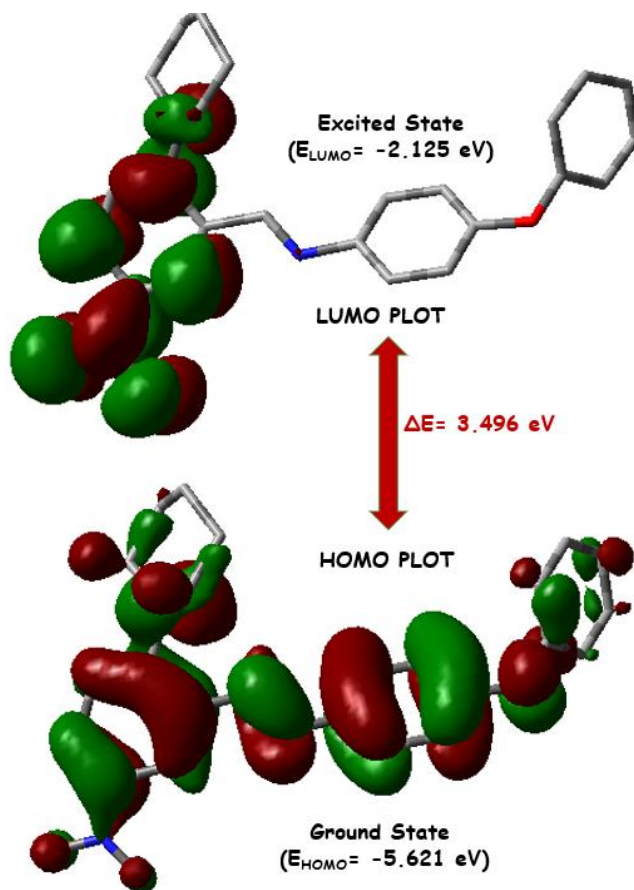


Figure 5. HOMO and LUMO orbitals and their energies for the topic molecule

3.4. Hirshfeld surfaces and fingerprint analysis

The analyses in the title were performed to get information about intermolecular interactions and their contributions. The CIF file of the crystal structure was inputted into the Crystal Explorer software. Various Hirshfeld surfaces, including dnorm, di, de, shape index, curvedness, fragment patch, and whole fingerprint plot, were produced and illustrated in Figure 6 and 7. Dnorm surface is helpful to uncover the close interactions. The bright and large red zones on the dnorm surface show the place of the hydrogen bonding interactions. These areas for our compound were shown with the yellow circles in which the signed atoms form the hydrogen bonds. Because the hydrogen bond distance between H17 and N3 is longer than H13

and O2, the red points on H17 and N3 atoms are not large and were not signed. In the shape index Hirshfeld surface, the adjacent blue/red triangles (shown in the red circle) are the significant indicator for the presence of π - π stacking interactions in the molecule. The quantitative results of the intermolecular interactions are shown in Figure 6 with the pie chart. The H...H interactions have the highest contribution of 48.90%; the second chief contribution has O...H interactions with a value of 20.10%. The third contribution is 19.60% and belongs to the C...H interactions. The contribution of N...H interactions is 5.10%, and the others have a ratio of 6.80%.

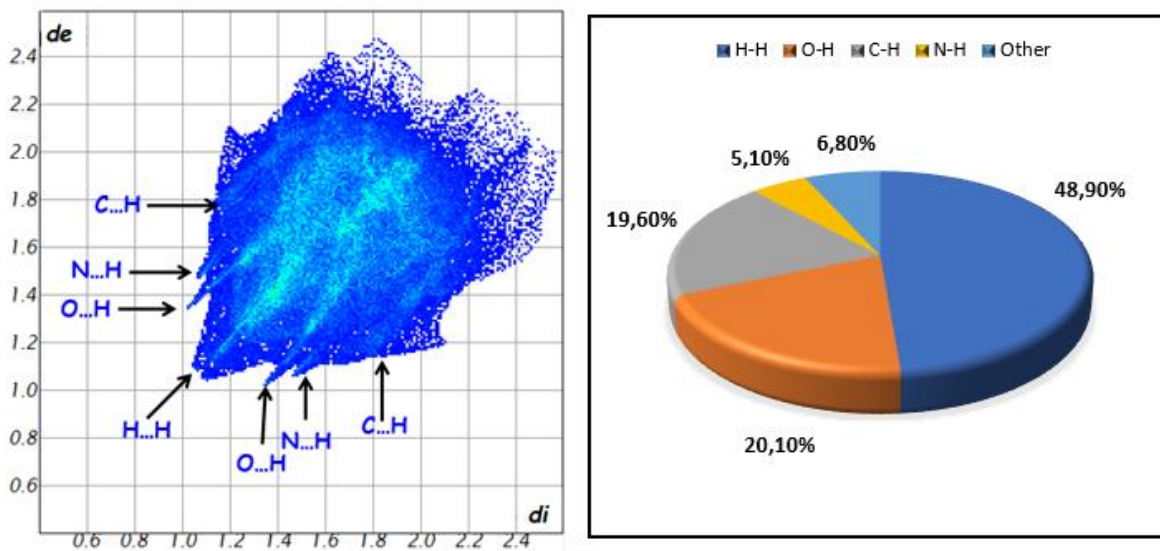


Figure 6. The fingerprint analysis (left) and percent contribution analysis of the intermolecular interactions (right)

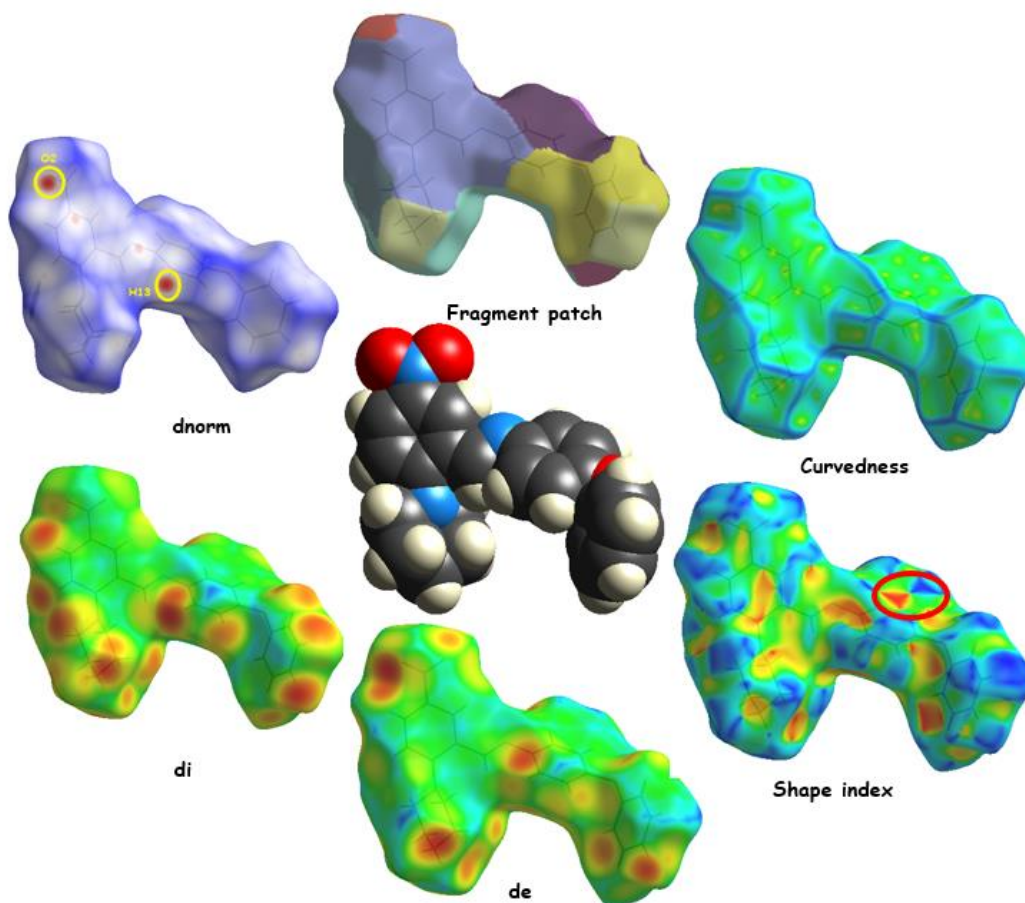


Figure 7. Hirshfeld surfaces of the topic molecule

3.5. Docking studies

Molecular docking plays a vital role in computational drug discovery and helps determine the interactions between a small molecule and a target protein. In this way, it is possible to characterize the binding position of small molecules in the binding site of the target protein or macromolecule and assess the binding affinities (Meng *et al.*, 2011). On this bases, we performed a docking study between our compound and the main protease (Mpro) of SARS-CoV-2. Docking experiments were performed using AutoDock4 and AutoDockTools platforms. The 3D structure of the target protein (Mpro) was provided by the RCSB PDB database (<https://www.rcsb.org/>) with the PDB ID: 6LU7 and 2.16 Å resolution. The title compound was translated into 3D PDB format using the online tool SMILES translator (<https://cactus.nci.nih.gov/translate/>). Before docking experiments, the target structure was prepared by adding Kollman charges and polar hydrogens, deleting water molecules, and minimizing energy. A Lamarckian genetic algorithm was used for the docking experiment. The grid box was arranged into the active sites of Mpro. The spacing of the grid box was chosen to be 0.375 Å.

The grid box was centered in dimensions -13.619, 13.964, and 70.229 for x, y, and z, respectively. The docking pose of the ligand molecule and the whole Mpro surface are shown in Figure 8. The docking experiment was also performed with the reference inhibitor N3, benzyl (3*S*, 6*S*, 9*S*, 12*S*, *E*)-9-isobutyl-6-isopropyl-3-methyl-1-(5-methylisoxazol-3-yl)-1,4,7,10-tetraoxo-12-(((*S*)-2-oxopyrrolidin-3-yl)methyl)-2,5,8,11-tetraazapentadec-13-en-15-oate (Figure 9). AutoDock4 calculated the binding energies of query molecule and inhibitor N3 as -9.28 and -7.11 kcal mol⁻¹, respectively. Also, ligand efficiencies and inhibitory constants were calculated at the levels -0.31 and 0.15 µM for query molecule and -0.15 and 6.18 µM for reference inhibitor N3. Hydrophobic interactions and hydrogen bonds between target and query compound were shown in Figure 8, together interacted residues. Green and gold-colored sticks represent the query compound and the interacted residues, respectively. Eight residues on the binding site of Mpro have been joined into complex interactions; one of these interactions is the hydrogen bond between GLU166 and nitrogen atom (N3 in Figure 2) in the imine group, the others are hydrophobic interaction forces.

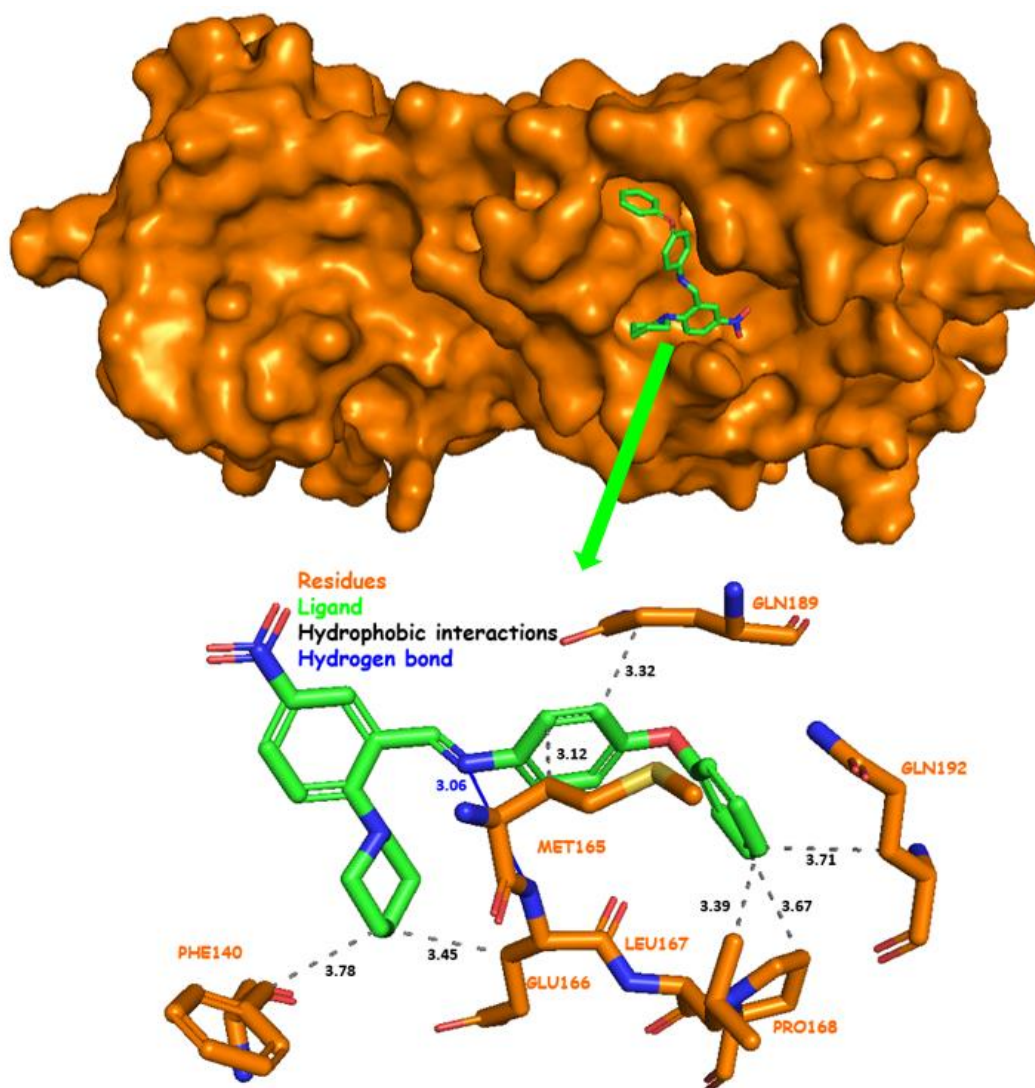


Figure 8. Docking conformation of the query compound in the active sites of the SARS-CoV-2 main protease (Mpro) (top) and the detailed investigation of the query compound interaction map (bottom)

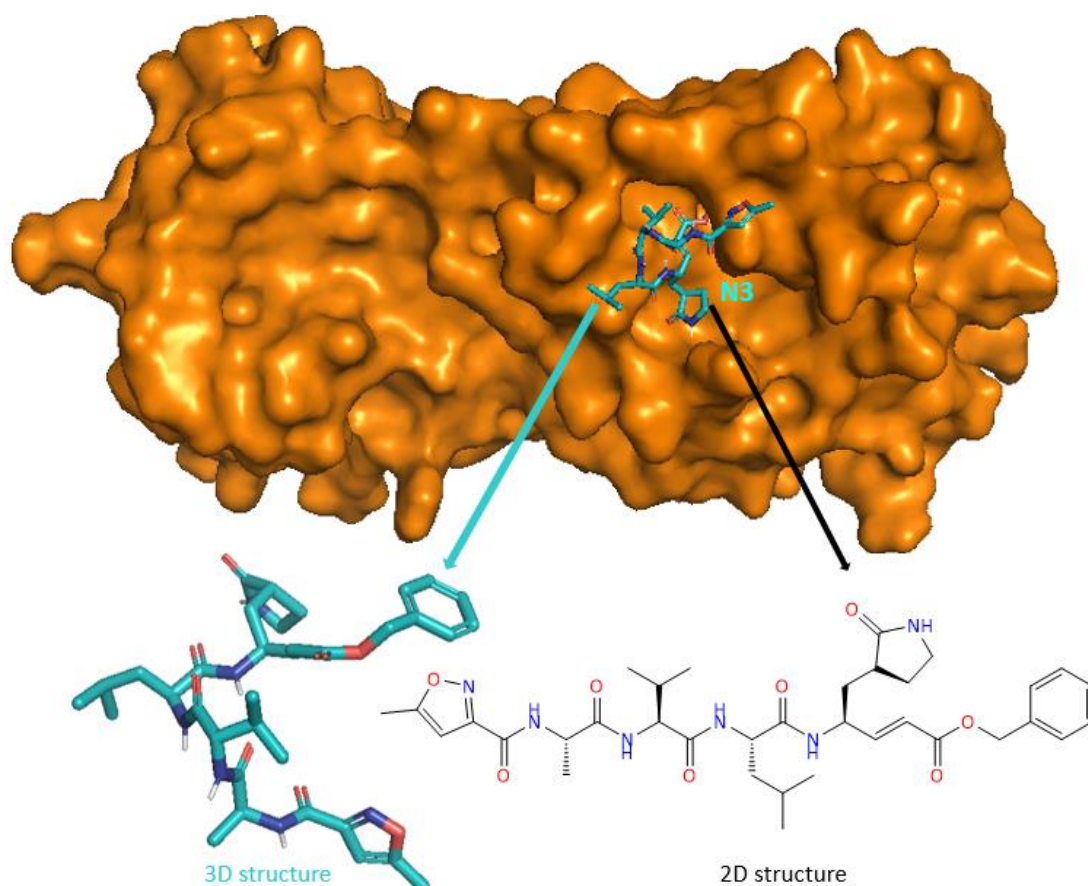


Figure 9. Docking conformation of the reference inhibitor N3 in the active sites of the SARS-CoV-2 main protease (Mpro) (top), and 2D and 3D structures of the N3 (bottom)

4. Conclusion

In this work, a new organic compound was synthesized and characterized. Crystallographic, spectroscopic, electronic, and geometric properties were investigated. Besides these, the medicinal chemistry properties of the compound were calculated and evaluated. Antiviral activity prediction on Mpro was performed by molecular docking studies. In a nutshell;

The compound characterized with the $C_{24}H_{23}N_3O_3$ formula has a triclinic crystal system and P-1 space group. The molecule bears electrophilic centers but has no nucleophilic attack regions; Mulliken charges on atoms have distributed between -0.587 and +0.398. The HOMO energy is -5.621 eV, the LUMO energy is -2.125 eV, and the energy gap is 3.496 eV. Charge transfer is easy, chemical and kinetic stabilities are low. It is a chemically reactive and soft molecule. Hydrogen-hydrogen interactions and hydrogen bonds are important secondary

interactions in crystal packaging and molecular stability. The inhibitory effect of the compound according to free binding energy ($-9.28 \text{ kcal mol}^{-1}$) calculated from docking experiments is lower than reference inhibitor N3 ($-7.11 \text{ kcal mol}^{-1}$). In this concept, the title compound showed excellent antiviral inhibitory activity against Mpro of SARS-CoV-2 compared with the native ligand N3. After computational studies, we evaluate the title compound as a potential antiviral compound. This compound may be used and tested for further experimental studies on antiviral activity.

Conflict of Interest

None

Supplementary data

CCDC 2120420 contains the supplementary information of the title compound.

5. References

- Alshrari, A. S., Hudu, S. A., Imran, M., Asdaq, S. M. B., Ali, A. M., and Rabbani, S. I., 2021. Innovations and development of Covid-19 vaccines: A patent review. *Journal of Infection and Public Health*, **15**, 123-131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2021.10.021>.
- Amin, S. A., Banerjee, S., Ghosh, K., Gayen, S., and Jha, T., 2021. Protease targeted COVID-19 drug discovery and its challenges: Insight into viral main protease (Mpro) and papain-like protease (PLpro) inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **29**, 115860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115860>.
- Artese, A., Svicher, V., Costa, G., Salpini, R., Di Maio, V. C., Alkhatib, M., Ambrosio, F. A., Santoro, M. M., Assaraf, Y. G., Alcaro, S., and Ceccherini-Silberstein, F., 2020. Current status of antivirals and druggable targets of SARS CoV-2 and other human pathogenic coronaviruses. *Drug resistance updates : reviews and commentaries in antimicrobial and anticancer chemotherapy*, **53**, 100721. DOI: [10.1016/j.drup.2020.100721](https://doi.org/10.1016/j.drup.2020.100721).
- Awadasseid, A., Wu, Y., Tanaka, Y., and Zhang, W., 2021. Effective drugs used to combat SARS-CoV-2 infection and the current status of vaccines. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, **137**, 111330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111330>.
- Azhagiri, S., Jayakumar, S., Gunasekaran, S., and Srinivasan, S., 2014. Molecular structure, Mulliken charge, frontier molecular orbital and first hyperpolarizability analysis on 2-nitroaniline and 4-methoxy-2-nitroaniline using density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **124**, 199-202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.106>.
- Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, I. N., and Bourne, P. E., 2000. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research*, **28**, 235-242. DOI: [10.1093/nar/28.1.235](https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235).
- Dömling, A. and Gao, L., 2020. Chemistry and Biology of SARS-CoV-2. *Chem*, **6**, 1283-1295. DOI: [10.1016/j.chempr.2020.04.023](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.04.023).
- Faheem, Kumar, B. K., Sekhar, K., Kunjiappan, S., Jamal, J., Balaña-Fouce, R., Tekwani, B. L., and Sankaranarayanan, M., 2020. Druggable targets of SARS-CoV-2 and treatment opportunities for COVID-19. *Bioorg Chem*, **104**, 104269. DOI: [10.1016/j.bioorg.2020.104269](https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104269).
- Faisal, H. M. N., Katti, K. S., and Katti, D. R., 2021. Binding of SARS-COV-2 (COVID-19) and SARS-COV to human ACE2: Identifying binding sites and consequences on ACE2 stiffness. *Chemical Physics*, **551**, 111353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111353>.
- Frediansyah, A., Nainu, F., Dhama, K., Mudatsir, M., and Harapan, H., 2021. Remdesivir and its antiviral activity against COVID-19: A systematic review. *Clinical Epidemiology and Global Health*, **9**, 123-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cegh.2020.07.011>.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., and Petersson, G., 2009. gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 201.
- Gao, S., Huang, T., Song, L., Xu, S., Cheng, Y., Cherukupalli, S., Kang, D., Zhao, T., Sun, L., Zhang, J., Zhan, P., and Liu, X., 2021. Medicinal chemistry strategies towards the development of effective SARS-CoV-2 inhibitors. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, **12**, 581-599. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2021.08.027>.
- Kumar, R., Kamal, R., Kumar, V., and Parkash, J., 2022. Bifunctionalization of α,β -unsaturated diaryl ketones into α -aryl- β,β -ditosyloxy ketones: Single crystal XRD, DFT, FMOs, molecular electrostatic potential, hirshfeld surface analysis, and 3D-energy frameworks. *Journal of Molecular Structure*, **1250**, 131754. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131754>.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., and Van De Streek, J., 2006. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, **39**, 453-457. DOI: [10.1107/S002188980600731X](https://doi.org/10.1107/S002188980600731X).
- Mandal, M., Chowdhury, S. K., Khan, A. A., Baidya, N., Dutta, T., Misra, D., and Ghosh, N. N., 2021. Inhibitory efficacy of RNA virus drugs against SARS-CoV-2 proteins: An extensive study. *Journal of Molecular Structure*, **1234**, 130152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130152>.
- Meng, X.-Y., Zhang, H.-X., Mezei, M., and Cui, M., 2011. Molecular docking: a powerful approach for structure-based drug discovery. *Current computer-aided drug design*, **7**, 146-157. DOI: [10.2174/157340911795677602](https://doi.org/10.2174/157340911795677602).

- Morris, G. M., Huey, R., Lindstrom, W., Sanner, M. F., Belew, R. K., Goodsell, D. S., and Olson, A. J., 2009. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of computational chemistry*, **30**, 2785-2791. DOI: 10.1002/jcc.21256.
- Mueller, A. L., McNamara, M. S., and Sinclair, D. A., 2020. Why does COVID-19 disproportionately affect older people? *Aging (Albany NY)*, **12**, 9959-9981. DOI: 10.18632/aging.103344.
- Parr, R. G., 1980. Density functional theory of atoms and molecules. *Horizons of quantum chemistry*, Fukui, K., and Pullman, B. Springer, 5-15.
- Petrosillo, N., Viceconte, G., Ergonul, O., Ippolito, G., and Petersen, E., 2020. COVID-19, SARS and MERS: are they closely related? *Clinical Microbiology and Infection*, **26**, 729-734. DOI: 10.1016/j.cmi.2020.03.026.
- Raghi, K. R., Sherin, D. R., Saumya, M. J., Arun, P. S., Sobha, V. N., and Manojkumar, T. K., 2018. Computational study of molecular electrostatic potential, docking and dynamics simulations of gallic acid derivatives as ABL inhibitors. *Computational Biology and Chemistry*, **74**, 239-246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compbiolchem.2018.04.001>.
- Salentin, S., Schreiber, S., Haupt, V. J., Adasme, M. F., and Schroeder, M., 2015. PLIP: fully automated protein–ligand interaction profiler. *Nucleic Acids Research*, **43**, W443-W447. DOI: 10.1093/nar/gkv315.
- Shagufta, and Ahmad, I., 2021. The race to treat COVID-19: Potential therapeutic agents for the prevention and treatment of SARS-CoV-2. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **213**, 113157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113157>.
- Sheahan, T., Sims, A., Graham, R., Menachery, V., Gralinski, L., Case, J., Leist, S., Pyrc, K., Feng, J., Trantcheva, I., Bannister, R., Park, Y., Babusis, D., Clarke, M., Mackman, R., Spahn, J., Palmiotti, C., Siegel, D., Ray, A., and Baric, R., 2017. Broad-spectrum antiviral GS-5734 inhibits both epidemic and zoonotic coronaviruses. *Science Translational Medicine*, **9**, 1-10. DOI: 10.1126/scitranslmed.aal3653.
- Sheikhpour, M., 2020. The Current Recommended Drugs and Strategies for the Treatment of Coronavirus Disease (COVID-19). *Therapeutics and clinical risk management*, **16**, 933-946. DOI: 10.2147/TCRM.S262936.
- Sheldrick, G. M., 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, **71**, 3-8.
- Sheldrick, G. M., 2015. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, **71**, 3-8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
- Shukla, V. K., Al-Abdullah, E. S., El-Emam, A. A., Sachan, A. K., Pathak, S. K., Kumar, A., Prasad, O., Bishnoi, A., and Sinha, L., 2014. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, and UV–visible) and quantum chemical studies on molecular geometry, Frontier molecular orbitals, NBO, NLO and thermodynamic properties of 1-acetylindole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**, 626-638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.043>.
- Sohag, A. A. M., Hannan, M. A., Rahman, S., Hossain, M., Hasan, M., Khan, M. K., Khatun, A., Dash, R., and Uddin, M. J., 2020. Revisiting potential druggable targets against SARS-CoV-2 and repurposing therapeutics under preclinical study and clinical trials: A comprehensive review. *Drug development research*, **81**, 919-941. DOI: 10.1002/ddr.21709.
- Srivastava, S., Ahmad, R., and Khare, S. K., 2021. Alzheimer's disease and its treatment by different approaches: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **216**, 113320. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113320>.
- Turner, M., McKinnon, J., Wolff, S., Grimwood, D., Spackman, P., Jayatilaka, D., and Spackman, M., 2017. CrystalExplorer17. *The University of Western Australia*, **108**, 76730.
- Westrip, S. P., 2010. PubCIF: Software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *Journal of Applied Crystallography*, **43**, 920-925. DOI: 10.1107/S0021889810022120.
- WHO. "WHO Coronavirus (COVID-19) Dashboard." from <https://covid19.who.int/>.
- Xiang, R., Yu, Z., Wang, Y., Wang, L., Huo, S., Li, Y., Liang, R., Hao, Q., Ying, T., Gao, Y., Yu, F., and Jiang, S., 2021. Recent advances in developing small-molecule inhibitors against SARS-CoV-2. *Acta Pharmaceutica*

Sinica B, **12**, 1591-1623.
<https://doi.org/10.1016/j.apsb.2021.06.016>.

DOI: Young, B., Tan, T. T., and Leo, Y. S., 2021. The place for remdesivir in COVID-19 treatment. *The Lancet Infectious Diseases*, **21**, 20-21. DOI: 10.1016/S1473-3099(20)30911-7.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 041203 (898-913)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 041203 (898-913)

DOI: 10.35414/akufemubid.1240402

Araştırma Makalesi / Research Article

PPy/SbO_x-SnO₂ Anot Aktif Malzemesinin Tek Basamakta Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması

Meliha Gözde ÇEKİÇ, Erhan KARACA, Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ*

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara.

gzdcekc@gmail.com.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3439-3212>

erhankaraca@hacettepe.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9100-8870>

Sorumlu yazar e-posta*: npekmez@hacettepe.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7223-790X>

Geliş Tarihi: 22.01.2023 Kabul Tarihi: 21.08.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Antimon oksit-
kalay oksit;
Polipirol;
Kompozit;
Elektrosentez;
Süperkapasitör.

Bu çalışmada süperkapasitör anodu için pirol (Py), Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içeren TBABF₄/asetonitril çözeltisinde (sentez çözeltisi) PPy, nano-SbO_x ve nano-SnO₂'nin eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit elektrot hazırlandı. Çok döngümlü dönüşümlü voltametri ile kalem ucu grafit elektrot yüzeyine sentezlenen kompozitin ve karşılaştırmak için PPy homopolimerinin elektrokimyasal özellikleri sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde CV, GCD ve EIS yöntemleri ile incelendi. 5 A g⁻¹'de PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı elektrodun spesifik kapasitansı 363,1 F g⁻¹ iken PPy kaplı elektrodunki 304,7 F g⁻¹'dir. FESEM, EDX, XRD ve XPS teknikleri kullanılarak grafit plaka yüzeyine sentezlenmiş PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin karakterizasyonu gerçekleştirildi. Asimetrik süperkapasitör hücresi, anot aktif malzeme olarak grafit kağıt yüzeyinde PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozit kaplama ve katot aktif malzeme olarak grafit kağıt yüzeyinde aktif karbon esaslı kaplama kullanılarak polivinil alkol (PVA)/H₂SO₄ jel elektroliti içinde hazırlandı. Burada mekanik dayanımını arttırmak için PPy/SbO_x-SnO₂ kompoziti CMC (karbosimetil selüloz) varlığında sentezlendi. Hücre, 2,5 A g⁻¹'de 15,3 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 1,77 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu sergiledi.

One-step Electrochemical Synthesis of PPy/SbO_x-SnO₂ Anode Active Material and Supercapacitor Application

Abstract

Keywords

Antimony oxide
– tin oxide;
Polypyrrole;
Composite;
Electrosynthesis;
Supercapacitor

In this study, PPy/SbO_x-SnO₂ composite-coated graphite electrode was prepared for the supercapacitor anode by simultaneous electrochemical synthesis of PPy, nano-SbO_x, and nano-SnO₂ in TBABF₄/acetonitrile solution containing pyrrole (Py), Sb(BF₄)₃, and Sn(BF₄)₂. The electrochemical properties of the composite, which was synthesized by multi-scan cyclic voltammetry on the pencil graphite electrode surface, were investigated in aqueous 100 mM H₂SO₄ solution using CV, GCD, and EIS methods by comparing them with that of the PPy homopolymer prepared in the same way. The specific capacitance of the PPy/SbO_x-SnO₂ composite-coated electrode was 363.1 F g⁻¹ at 5 A g⁻¹, while that of the PPy-coated electrode was 304.7 F g⁻¹. The composite synthesized on the graphite plate surface was characterized using FESEM, EDX, XRD, and XPS techniques. The asymmetric supercapacitor cell was prepared in polyvinyl alcohol (PVA)/H₂SO₄ gel electrolyte using the PPy/SbO_x-SnO₂/CMC composite coating on the graphite paper surface as the active anode material and the activated carbon-based coating on the graphite paper surface as the active cathode material. Here, the PPy/SbO_x-SnO₂ composite was synthesized in the presence of CMC (carboxymethyl cellulose) in order to increase its mechanical strength. The cell exhibited an energy density of 15.3 Wh kg⁻¹ and a power density of 1.77 kW kg⁻¹ at 2.5 A g⁻¹.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Artan çevre kirliliği ve enerji ihtiyacından dolayı bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama aygıtları ilgi çekmektedir. Bataryalar yüksek enerji yoğunluğu sağlarken şarj-deşarj süreleri oldukça uzundur (Simon vd. 2014). Süperkapasitörler ise kısa sürede şarj-deşarj olurlar ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler (Meng vd. 2017). Süperkapasitörlerde etkili elektron taşınımı ve iyon difüzyonu için elektrodun seçimi önemlidir ve performansı elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı, elektrodun potansiyel aralığı ve elektrolit gibi birçok faktöre bağlıdır. Süperkapasitörler elektrokimyasal çifte tabaka kapasitörleri (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olmak üzere farklı enerji depolama mekanizmasına sahiptir. EDLC etkin yüzey alanı sayesinde yüksek enerji yoğunluğu sağlar. Psödokapasitör hızlı tersinir redoks reaksiyonları sayesinde EDLC'e göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahiptir. Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksitler/hidroksitler, iletken polimerler vb. kullanılmaktadır. İletken polimerler yüksek spesifik kapasitans, yüksek iletkenlik, kolay sentezlenebilme, esneklik ve çevre dostu olmaları gibi avantajlarına rağmen düşük döngü ömrüne sahiptirler. İletken polimerler metal oksitler/hidroksitler veya karbon bazlı malzemeler ile kompozitleri halinde kullanıldığında döngü ömürleri ve enerji depolama kapasiteleri geliştirilebilmektedir (Zhao vd. 2020). İletken polimerler arasında polipirol (PPy) diğerlerine göre yüksek iletkenlik, yüksek enerji yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj kapasitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Abdah vd. 2020). Metal oksitler ise bol bulunmaları ve yüksek teorik kapasitans değerleri gibi avantajlara sahiptir (An vd. 2019). Süperkapasitör çalışmalarında PPy'ün çeşitli metal oksitler (MnO_2 , MoO_3 , NiO , V_2O_5) ile kompozitlerinin spesifik kapasitans ($204 - 970,85 F g^{-1}$), enerji yoğunluğu ($18 - 63,9 Wh kg^{-1}$), güç yoğunluğu ($301 - 2000 W kg^{-1}$) değerlerinin diğerleriyle yarışabilir düzeyde olduğu ve $0,5 - 2 A g^{-1}$ 'da $1000 - 6000$ döngü sonrasında kapasitanslarının %57,0 - %95,7'ini koruduğu belirlenmiştir (Karaca

vd. 2018, Deng vd. 2021, Golkhatmi vd. 2021, Pourfarzad vd. 2021).

Antimon oksit dopant veya katalizör olarak kullanılan malzemelerden biridir (Allen vd. 2013). Son yıllarda lityum- ve sodyum- iyon bataryalar için Sb/Sb_2O_3 veya bunun indirgenmiş grafen oksit (rGO), karbon nanofiber ile kompozitleri çalışılmış ve $100-3300 mA g^{-1}$ 'de spesifik kapasitansının $212-790,9 mAh/g$ olduğu ve $50 - 500$ döngü sonrasında kapasitesinin %89 - %98,8'ini koruduğu bildirilmiştir (Hong vd. 2014, Hong vd. 2015, Kim vd. 2019, Zhou vd. 2019, Zhang vd. 2022). Sb_2O_3/SnO_2 kompozitinin sentezlendiği lityum-iyon batarya çalışmasında 250 döngü sonrası $100 mA g^{-1}$ 'de kapasite $910 mAh g^{-1}$ bulunmuştur. Karbon ara katmanlı Sb_2O_3/SnO_2 kompozitinin sentezlendiği sodyum-iyon batarya çalışmasında ise 100 döngü sonrası $1500 mA g^{-1}$ 'de kapasite $269 mAh g^{-1}$ bulunmuştur. Bu çalışmalarda SnO_2 'nin kapasitansa katkı sağladığı Sb_2O_3 'ün de kapasite kaybını önlediği bildirilmiştir (Du vd. 2021, Zhang vd. 2021). Başka bir pil araştırmasında, PPy/Sb/Sb₂O₃ kompoziti elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve PPy'nin yüksek yüzey alanı sayesinde 100 döngü sonrası $66 mA g^{-1}$ 'de yüksek kapasite ($512,01 mAh g^{-1}$) sergilediği bildirilmiştir (Nam vd. 2015).

Süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak SnO_2 'nin PPy ile kompoziti (PPy/SnO₂) kimyasal olarak sentezlenmiş, $1 M H_2SO_4$ içinde $0,5 A g^{-1}$ 'de spesifik kapasitans değeri $523 F g^{-1}$ bulunmuş, 1500 döngü sonrasında kapasitesinin %94'ünü korumuştur (Hamidouche vd. 2022). Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kimyasal sentezlenmiş grafen/PPy/SnO₂ nanokompoziti kullanıldığında ise $1 M H_2SO_4$ içinde $1 mV s^{-1}$ 'de spesifik kapasitans $616 F g^{-1}$, güç yoğunluğu $9973,26 W kg^{-1}$ ve enerji yoğunluğu $19,4 Wh kg^{-1}$ sağlamıştır (Wang vd. 2012). SnO_2 'nin diğer iletken polimerler ile oluşturduğu kimyasal olarak sentezlenmiş kompozitlerin kullanıldığı süperkapasitör çalışmalarının ilkinde (Wang vd. 2013), grafen/PEDOT/SnO₂ elektrot malzemesinin $1 M H_2SO_4$ içinde spesifik kapasitansı $184 F g^{-1}$ iken $1 M Na_2SO_4$ içinde $180 F g^{-1}$ olarak bulunmuş ve geniş bir aralıkta çalışabildiği

gösterilmiştir. 1 M H₂SO₄ ve Na₂SO₄ içinde 1 A g⁻¹'de 5000 döngüden sonra bile kapasitansının sırasıyla %100 ve %70'ini korumuştur. PANI/SnO₂ nanokompozitinin kimyasal olarak sentezlendiği çalışmada spesifik kapasitans 501 F g⁻¹, güç yoğunluğu 960,6 W kg⁻¹ ve enerji yoğunluğu 66,8 Wh kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Luo vd. 2014). 2000 şarj deşarj döngüsünden sonra kapasitansının %85,8'ini korunduğu bildirilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenmiş rGO/PANI/SnO₂ (GSP) kompozitinin 1 M H₂SO₄ içerisinde üç elektrotlu hücrede incelendiği çalışmada 2 A g⁻¹'de spesifik kapasitansı 340 F g⁻¹ olarak bulunmuş ve 1000 döngü sonrasında kapasitansının %98'ini koruduğu bildirilmiştir (Kandasamy vd. 2020). GSP ve rGO dan hazırlanan asimetric süperkapasitör hücresinde ise güç yoğunluğu 1,07 kW kg⁻¹ ve enerji yoğunluğu 12 Wh kg⁻¹ olduğu gösterilmiştir. Bir başka çalışmada kimyasal olarak sentezlenen grafen/PANI/SnO₂ kompozitinin 1 M H₂SO₄ içerisindeki elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde 5 mV s⁻¹'de spesifik kapasitans değeri 913,4 F g⁻¹ olarak bulunurken 1000 döngü sonrasında başlangıçtaki kapasitansının %90,8'ini koruduğu bildirilmiştir (Jin ve Jia 2015). Sonuç olarak literatürde PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitini içeren aktif elektrot malzemesinin kullanıldığı süperkapasitörler ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

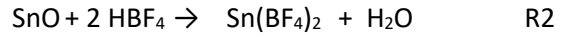
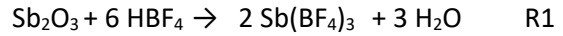
Bu çalışmada süperkapasitör anodu için asetonitril ortamında tek basamakta PPy, SbO_x ve SnO₂'nin eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit elektrot hazırlandı. Sentez çözeltisi olarak pirol (Py) monomeri ve Sb(BF₄)₃ ile Sn(BF₄)₂ tuzları ve tuzların sentezi sırasında gelen HBF₄ (su içinde ağırlıkça %48) içeren TBABF₄/asetonitril kullanıldı. Kompozit ve karşılaştırmak için aynı koşullarda sentezlenmiş PPy homopolimer kaplı elektrotların kapasitif ve elektriksel özellikleri sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltametri, galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak araştırıldı. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamayı karakterize etmek için XPS, XRD, FESEM ve EDX-haritalama teknikleri kullanıldı. Çalışmanın son kısmında anot ve katot olarak sırasıyla PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozit kaplı grafit

kağıt (GK) ve aktif karbon bazlı GK kullanılarak polivinil alkol (PVA)/H₂SO₄ jel elektroliti içinde asimetric süperkapasitör hücresi hazırlandı ve kapasitif performansı araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kimyasallar

Asetonitril (HPLC saflığında, %99,9), Sb₂O₃ (Fisher Chemical, %99), SnO (Fisher Chemical, %98,5), HBF₄ (Sigma, su içinde ağırlıkça %48), tetrabutilamoniyum tetrafloroborat (TBABF₄, Acros Organics, %99), H₂SO₄ (Fluka, %97), karboksimetil selüloz (CMC, Sigma, %96), karbon siyahı (Sigma, %99,5), aktif karbon (Sigma, %99,5) ve polivinil alkol (PVA, Sigma, %99) saflaştırılmadan kullanıldı. Pirol (Py, Sigma, %98) monomeri damıtıldıktan sonra buzdolabında azot atmosferinde saklandı. Kompozitin sentez çözeltisini hazırlamak için stok Sb(BF₄)₃ ve taze hazırlanmış Sn(BF₄)₂ çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltiler, asetonitril ortamında Sb₂O₃'ün ve SnO'nun sulu HBF₄ ile 70 °C'de reaksiyona sokulmasıyla hazırlandı (Aydın vd. 2021):



2.2 Elektrokimyasal Çalışmalar ve Karakterizasyonlar

Elektrokimyasal sentez ve elektrokimyasal testler, referans, karşıt ve çalışma elektrotlarından oluşan üç elektrotlu bir hücre kullanılarak gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak, asetonitril ortamında Ag/AgCl (doğun) ve sulu ortamda doğun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak elektrokimyasal karakterizasyonda kalem ucu grafit (KG, 0,0314 cm²), spektroskopik karakterizasyonda grafit plaka (1,0 cm²), süperkapasitör hücrenin anot ve katot elektrotlarının hazırlanmasında grafit kağıt (GK, 1,0 cm²) kullanıldı. Her bir kaplamadan önce KG elektrodunun yüzeyi sırasıyla 600 ile 4000 arasında gözenek boyutuna sahip zımpara kağıdı ile parlatıldı. Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments 660B ve Gamry Reference 3000 ile gerçekleştirildi.

PPy/SbO_x-SnO₂ kaplı KG elektrodu, Py (100 mM), Sb(BF₄)₃ (5,0 mM) ve Sn(BF₄)₂ (1,5 mM) içeren TBABF₄ (100 mM)/asetonitril çözeltisinde çok döngümlü dönüşümlü voltametri yöntemi ile PPy, SbO_x ve SnO₂'nin eş zamanlı sentezi ile tek basamakta hazırlandı. Kompozit içindeki SbO_x ve SnO₂'in kapasiteye etkisini belirlemek için aynı koşullarda PPy sentezlendi ve sonuçlar karşılaştırıldı. 1,0 mg cm⁻² kütle yüklemesine sahip kaplamalar, CV, EIS ve GCD teknikleri kullanılarak 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde test edildi. EIS ölçümü açık devre potansiyelinde 100 kHz'den 0,01 Hz'e kadar yapıldı. Kaplanmış elektrotların elektriksel parametreleri, ZSimpwin V3.50 yazılımında R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} eşdeğer devre modeli kullanılarak belirlendi. GCD ölçümleri, üç elektrotlu bir hücre kullanılarak 5 A g⁻¹'de gerçekleştirildi. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit levha yüzeyinin spektroskopik karakterizasyonu için FESEM (FEI NOVANOSEM 50), EDX (EDAX), XRD (PANalytical Empyrean) ve XPS (Specs-Flex) yöntemleri kullanıldı.

2.3 Asimetrik Hücre

Asimetrik hücrenin anot aktif malzemesi olarak GK yüzeyine (1,0 cm²) çok döngümlü dönüşümlü voltametri ile PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompoziti kaplandı. Sentez çözeltisi olarak 400 mM Py, 20 mM Sb(BF₄)₃, 6 mM Sn(BF₄)₂ ve 5 mg L⁻¹ CMC içeren 100 mM TBABF₄/asetonitril çözeltisi kullanıldı. CMC, aktif malzemenin mekanik dayanımını arttırmak için sentez çözeltisine eklendi (Zhao vd. 2017). Katodun aktif malzemesini hazırlamak için karbon siyahı (%10), aktif karbon (%80) ve PVDF (%10) bağlayıcının N-metil-2-pirolidon çözeltisi içerisinde homojen olarak karıştırıldı, GK (1,0 cm²) yüzeyine 150 µm kalınlığında doktor blade tekniği kullanılarak sıvand, 12 saat boyunca etüv içerisinde 80°C'de kurutuldu ve asimetrik hücrenin katodu olarak kullanıldı. Benzer yük değerlerini sağlamaları (q₊ = q₋) için her iki elektrot yüzeyindeki aktif malzemenin kütle yüklemeleri yaklaşık olarak 10 mg cm⁻² olacak şekilde hazırlandı. Hücrenin çalışma potansiyel aralığını belirlemek için anot ve katodun dönüşümlü voltamogramları üç elektrotlu hücre ile 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alındı. Asimetrik süperkapasitör hücre içinde kullanılan jel elektrolit, 80°C'de 5,0 g

polivinil alkol (PVA) ile 50 mL H₂O karışımına 5,0 g H₂SO₄'in karıştırılmasıyla hazırlandı ve separatörün ön ve arka yüzeyine uygulandı. Separatör olarak camsı mikrofiber filtre kağıdı (Whatman GF/A) kullanıldı. Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücre, CV, EIS ve GCD teknikleri kullanılarak test edildi. Hücrenin iç direnci, ZSimpwin V3.50 yazılımında uygun bir eşdeğer devre modeli kullanılarak belirlendi. GCD ölçümleri çeşitli akım yoğunluklarında (2,5 - 10 A g⁻¹) yapıldı. Döngü ömrü 10 A g⁻¹'de 1000 döngü ile belirlendi.

Kaplanmış elektrodun CV'sinden spesifik kapasitans (C_m F g⁻¹) değeri aşağıdaki denklemden hesaplandı (Karaca vd. 2019):

$$C_m = \frac{(I_a + I_c)}{2m(dV/dt)} \quad (1)$$

burada I_a ve I_c (A) sırasıyla CV eğrisinin anodik ve katodik akım değerleri, m (g) elektrot yüzeyine kaplanan aktif malzemenin kütle yüklemesi ve dV/dt (V s⁻¹) tarama hızıdır. m, aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$m = \frac{Q \times M}{F \times n} \quad (2)$$

Denklemden yer alan Q(C) film biriktirilirken harcanan yük miktarı, M pirolün molekül kütlesi (67,09 g mol⁻¹), F Faraday sabiti (96450 C), n katılanmış PPy'nin monomer birimi başına aktarılan elektron sayısı olup 2,25 değeri kullanıldı (Van Dyke ve Martin 1990).

GCD yöntemi kullanılarak kaplanmış elektrodun spesifik kapasitans değeri C_m (F g⁻¹), aşağıdaki denklemden hesaplandı (Karaca vd. 2019):

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (3)$$

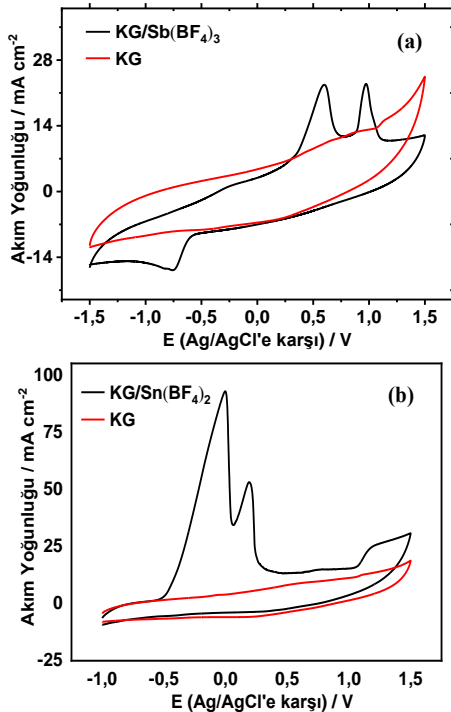
burada I akım değeri, Δt deşarj süresi, m kaplamanın kütle yüklemesi ve ΔV potansiyel aralığıdır (Karaca vd. 2019).

3. Bulgular

3.1 Asetonitril ortamında Sn(BF₄)₂ ve Sb(BF₄)₃'ün Elektrokimyasal Davranışı

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyine SbO_x, SnO₂ ve PPy'in

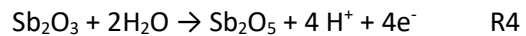
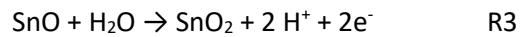
sırasıyla Sb(BF₄)₃, Sn(BF₄)₂ ve Py monomerinden eş zamanlı olarak sentezi gerçekleştirileceğinden öncelikle asidik asetonitril ortamında Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂'nin elektrokimyasal davranışları incelendi (Şekil 1). Şekil 1.(a)'da sunulan dönüşümlü voltamogramda (CV) 0,6 V ve 1,0 V'da (Ag/AgCl'e karşı) gözlenen pikler, Sb³⁺'ün -0,5 V'dan daha negatif potansiyellerde Sb metali olarak biriktirildikten sonra Sb³⁺ ve Sb⁵⁺'e yükseltgenmesine (Kalubarme vd. 2021) aittir. Geri döngüde indirgenme piklerinin olmaması bu yükseltgenmelerin tersinmez olduğu, Sb(BF₄)₃ stok çözeltisinde bulunan HBF₄'den gelen az miktardaki su (185 mM) ile antimon oksite dönüştüğü, söylenebilir (Bkz.3.3). Şekil 1.(b)'de 0,0 V ve 0,2 V'da ki (Ag/AgCl'e karşı) geniş pikler negatif potansiyellerde elektrot yüzeyinde Sn metali olarak biriktirildikten sonra Sn²⁺ ve Sn⁴⁺'ya yükseltgenmesine atfedilebilir (Vicent vd. 1998). Bu yükseltgenmeler de tersinmez olup KG elektrot yüzeyine kalay oksit olarak birikmektedir (Bkz.3.3). Şekil 1'deki voltamogramlar asetonitril ortamında pozitif potansiyellerde antimona ve kalaya ait her iki yükseltgenme basamağının bulunabileceğini göstermektedir.



Şekil 1. (a) Kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyinde 80 mM HBF₄ + 100 mM TBABF₄ / asetonitril ortamında **(a)** 20 mM Sb(BF₄)₃, **(b)** 250 mM Sn(BF₄)₂'nin dönüşümlü voltamogramı (CV), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

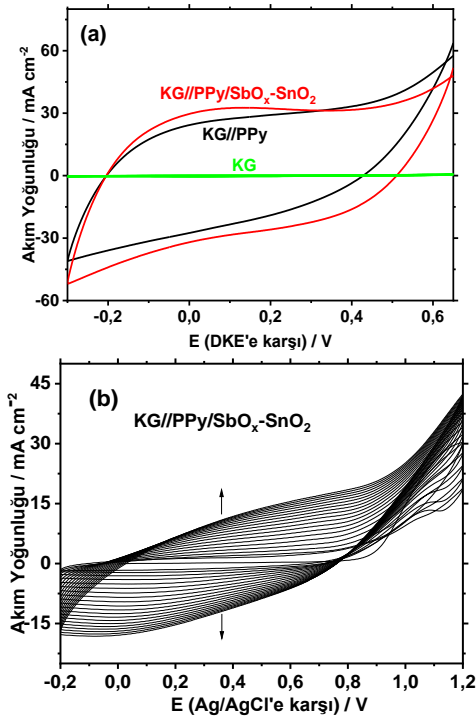
3.2 PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu

PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı KG elektrodu hazırlamak için Py, Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içeren TBABF₄ /asetonitril çözeltisinde (sentez çözeltisi) çok döngülü dönüşümlü voltametri ile (-0,2 V) – (1,2 V) (Ag/AgCl'e karşı) aralığında elektrot yüzeyine PPy, SbO_x ve SnO₂'nin eş zamanlı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. 1,0 mg cm⁻² kütle yüklemesine ulaştığında potansiyel taraması sonlandırıldı ve siyah renkli kaplamanın sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde (-0,3 V) – (0,65 V) (SCE'e karşı) aralığında CV'si alındı (Şekil 2.(a)). Kaplamaya ait geniş yükseltgenme ve indirgenme piklerinin olması ve CV'nin dikdörtgenimsi şekli kompozit kaplı elektrodun kapasitif özelliğe sahip olduğuna işaret etmektedir (SuongáOu 2008). Kompozit içindeki SbO_x ve SnO₂'in etkisini belirlemek için aynı koşullarda Py içeren TBABF₄ / asetonitril çözeltisinde PPy homopolimeri sentezlendi ve sulu H₂SO₄ çözeltisinde CV'si alındı (Şekil 2.(a)). Kaplamalara ait CV'lerden Denklem 1 kullanılarak spesifik kapasitans (C_m) değerleri hesaplandı. Buna göre kompozit kaplı KG elektrodun C_m değeri (298,5 F g⁻¹) PPy kaplı elektrodununkinden (269,6 F g⁻¹) daha yüksek ve kaplanmamış elektrodun yaklaşık olarak 1,8x10² katıdır (Çizelge 1). Kapasitanstaki bu artışın kompozitte bulunan SbO_x ile SnO₂'in psödokapasitif katkısından kaynaklandığı söylenebilir. Böylece süperkapasitörün şarj işlemi sırasında kompozit kaplamanın bileşenlerine (PPy, SnO₂ ve SbO_x) ait R3-R5 (Xue vd. 2009, González-Fuentes vd. 2021) reaksiyonları meydana gelir; boşalma işlemi sırasında ise tersi reaksiyonlar gerçekleşir.



KG elektrot yüzeyine PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın gerçekleştirilmesi esnasında alınan çok döngülü voltamogram Şekil 2.(b)'de gösterilmiştir. Buna göre 0,6 V'dan daha pozitif potansiyellerde Py monomeri yükseltgenir ve sırasıyla pirol katyon radikallerinin birleşmesi, proton kaybı, dimer oluşumu, dimer yükseltgenmesi, dimer ile pirol katyon radikalinin birleşmesi, proton kaybı, trimer,

oligomerler ve en sonunda PPy oluşur. Eş zamanlı olarak 0,6 V ve 0,2 V'dan daha pozitif potansiyellerde (Şekil 1) sırasıyla SbO_x (Sb₂O₃ + Sb₂O₅) ve SnO₂ oluşur (Bkz.3.3). Her döngü sonrasında (0,0 V) – (0,6 V) (Ag/AgCl'e karşı) arasındaki geniş yükseltgenme ve geri döngüdeki (0,5 V) – (-0,2 V) (Ag/AgCl'e karşı) arasındaki geniş indirgenme pik şiddetlerinin giderek artması elektrot yüzeyine biriktirilen elektroaktif PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit miktarının giderek arttığına işaret eder. Sonuç olarak KG yüzeyine tek basamakta kapasitif özelliğe sahip PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplama elde edilmiştir.

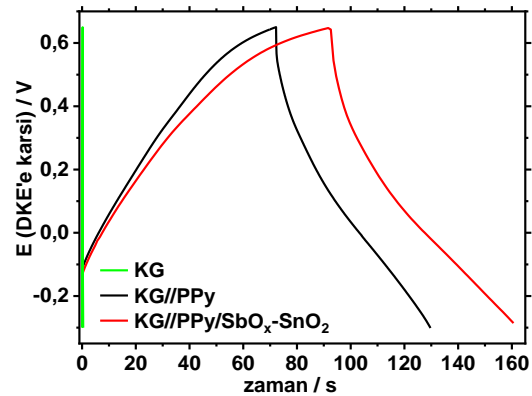


Şekil 2. (a) KG elektrot yüzeyine Py, Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içeren TBABF₄ / asetonitril çözeltisinde sentezlenen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit ve Py içeren TBABF₄ / asetonitril çözeltisinde sentezlenen PPy homopolimer kaplamaların (1,0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) sulu H₂SO₄ çözeltisinde alınan CV'leri, **(b)** asetonitril ortamında PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogram, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. ($C_{\text{Py}}=100\text{mM}$, $C_{\text{Sb}(\text{BF}_4)_3}=5,0\text{mM}$, $C_{\text{Sn}(\text{BF}_4)_2}=1,5\text{mM}$, $C_{\text{TBABF}_4}=100\text{mM}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100\text{mM}$)

Çizelge 1. PPy/SbO_x-SnO₂, PPy kaplanmış ve kaplanmamış KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen CV ve GCD eğrileri kullanılarak hesaplanan (Denklem 1) spesifik kapasitans (C_m) değerleri.

Elektrot	$C_m / \text{F g}^{-1}$	
	CV	GCD
KG//PPy/SnO ₂ -SbO _x	298,5	363,1
KG//PPy	269,6	304,7
KG	1,6	1,1

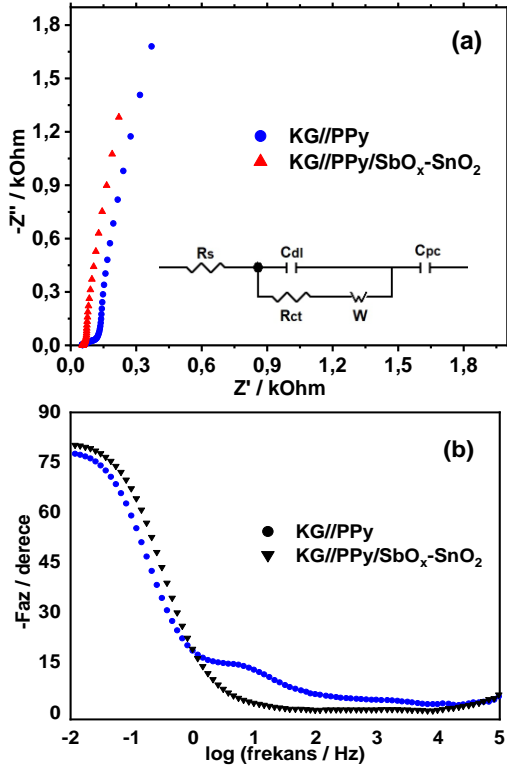
Üç elektrotlu sistemde yapılan Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) testi ile ticari sonuçlara en yakın C_m değerleri elde edildiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit ve karşılaştırmak için PPy homopolimeri kaplı KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda GCD testleri gerçekleştirildi (Şekil 3). Üçgen benzeri şarj-deşarj eğrilerinde doğrusal olmayan bir profilin sergilenmesi kompozit kaplı elektrotların psödokapasitif özelliğe sahip olduğunu doğrular. GCD eğrilerinden yararlanarak Denklem 3'ten C_m değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 1'de sunuldu. Buna göre PPy/SbO_x-SnO₂ kaplı KG elektroduna ait C_m değeri (363,1 F g⁻¹) PPy kaplı elektrodunkinden (304,7 F g⁻¹) daha yüksektir. Sonuç olarak PPy kaplamanın C_m değerini, SbO_x ve SnO₂ ilavesiyle (PPy/SbO_x-SnO₂) yaklaşık olarak 1,2 kat arttırmış olup kaplanmamış elektrodunkinden de (1,06 F g⁻¹) 3,4x10² kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. PPy/SbO_x-SnO₂ ve PPy kaplanmış KG elektrotların ve kaplanmamış KG elektrodunun sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda kaydedilen GCD eğrileri.

Şekil 4 PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı ve PPy homopolimeri kaplı KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde 100 kHz-10 mHz frekans aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerini Nyquist ve Bode eğrileri olarak göstermektedir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin gerçek eksenle kesişimi elektrot malzemenin iç direncinin, elektrolitin iyonik direncinin ve elektrot ile akım toplayıcı arasındaki direncin toplamı olan çözelti direncini (R_s)

vermektedir (Karaca vd. 2019). Ayrıca Nyquist eğrisindeki yarım dairenin çapı elektrolit ile elektrot arasındaki yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir. PPy ile karşılaştırıldığında Nyquist eğrilerindeki daha dik çıkış ve Bode eğrisindeki daha büyük maksimum faz açısı bir başka deyişle daha iyi kapasitif davranış PPy/SbO_x-SnO₂ kaplamasında görülmektedir.



Şekil 4. PPy/SbO_x-SnO₂ ve PPy kaplanmış KG'lerin sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen (a) Nyquist (Şekil içi: eşdeğer devre) ve (b) Bode eğrileri.

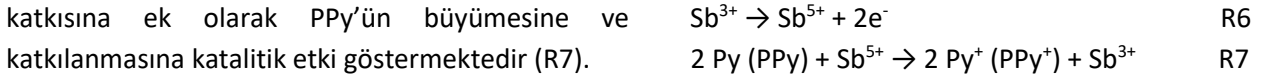
Çizelge 2 ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak Nyquist ve Bode eğrileri ile en iyi çakışan $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$ eşdeğer devre modellemesi ile bulunan parametrelerin değerlerini göstermektedir. Eşdeğer devre modellemesinde yer alan R_s çözelti direnci, C_{dl} çifte tabaka kapasitansı, R_{ct} yük transfer direnci, W Warburg direnci ve C_{pc} psödokapasitans parametrelerine karşılık gelir. PPy/SbO_x-SnO₂ ve PPy kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında R_{ct} değeri 1,05 Ω cm² değerinden 0,075 Ω cm² değerine düşmekte, C_{pc} değeri ise 0,29 F cm⁻²'den 0,33 F cm⁻²'ye yükselmektedir. Bu sonuçlar PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı elektrodun kapasitif özelliğinin PPy homopolimer kaplı elektrodunkine göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

3.3 PPy/SbO_x-SnO₂ Kompozit Kaplamanın Spektroskopik Karakterizasyonu

TBABF₄/asetonitril ortamında grafit levha yüzeyine çok döngülü dönüşümlü voltametri ile biriktirilen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın diğer kaplamalarla karşılaştırmalı olarak XPS, XRD, FESEM ve EDX analizleri gerçekleştirildi.

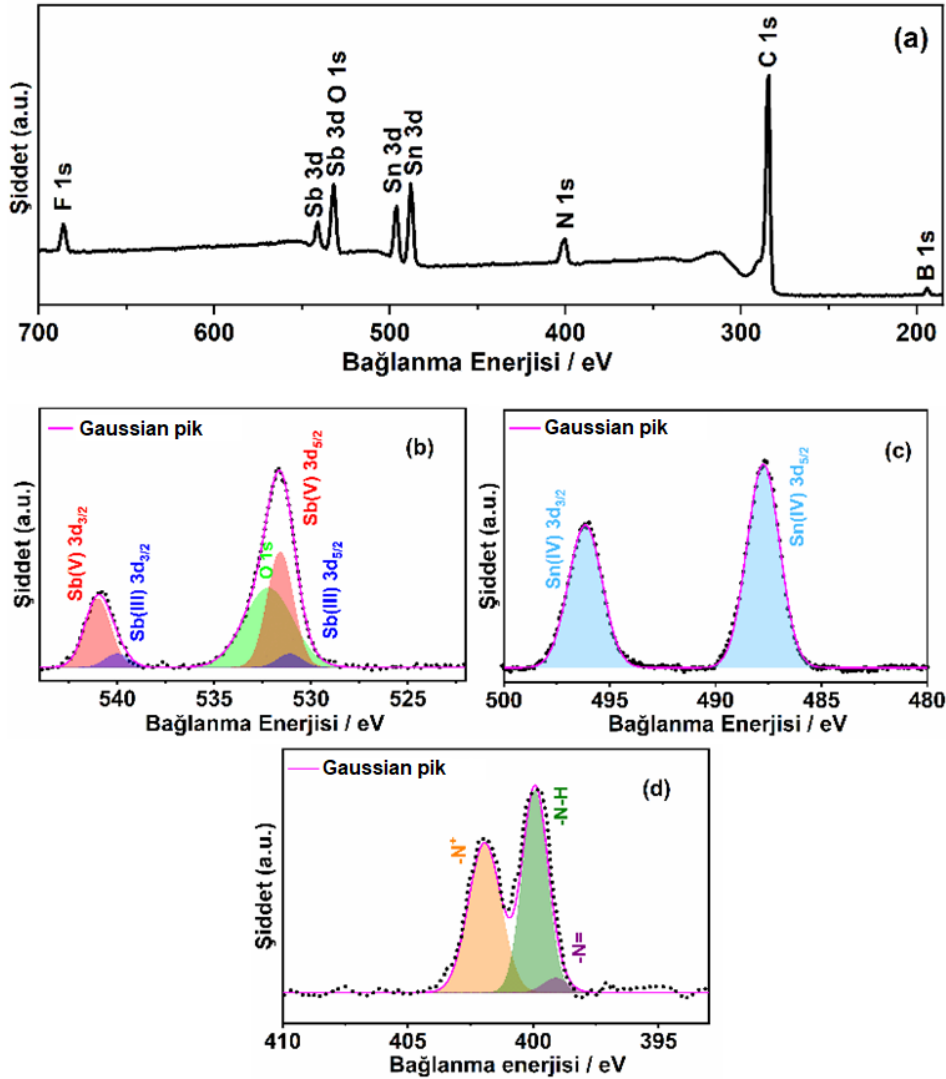
XPS

PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın genel XPS spektrumunda Sb 3d, Sn 3d, N 1s, C 1s, B 1s, F 1s ve O 1s pikleri gözlemlendi (Şekil 5.(a)). Sb, Sn ve N pikleri dekonvole edildiğinde Sb(III) 3d_{3/2} (539,7 eV), Sb(III) 3d_{5/2} (531,1 eV), Sb(V) 3d_{3/2}(540,5 eV), Sb(V) 3d_{5/2}(531,8 eV), Sn(IV) 3d_{3/2}(495,8 eV), Sn(IV) 3d_{5/2}(487,3 eV), -N=(398,0 eV), N-H(399,9 eV), ve -N⁺(402,0 eV), pikleri (Delfani vd. 2022) , antimon belirlendi (Şekil 5. (b-d)). Bu sonuçlardan antimon, Sb(III) ve Sb(V) olmak üzere her iki değerlik basamağındaki oksitlerini oluştururken kalayın sadece Sn(IV) oksit olarak biriktiği çıkarımı yapılabilir. -N=, N-H, ve -N⁺ varlığı ise PPy'nin kompozitte kısmen yükseltgenmiş olarak bulunduğunu gösterir. Aynı koşullarda biriktirilmiş PPy/SnO₂ kompozit kaplamanın XPS spektrumunda (Şekil 6) Sn 3d, C 1s, N 1s, F 1s, B 1s ve O 1s pikleri gözlemlendi. Sn piki dekonvole edildiğinde 495,8 eV ve 487,3 eV'daki pikler sırasıyla Sn(IV) 3d_{3/2} ve Sn(IV) 3d_{5/2}'ye aittir (Delfani vd. 2022). N piki dekonvole edildiğinde -N=, N-H ve -N⁺ yapıları belirlendi (Çekiç vd. 2023). Buradan kompozit yapısında üçlü kompozitte olduğu gibi sadece SnO₂ bulunduğu ve kısmen yükseltgenmiş PPy bulunduğu çıkarımı yapılabilir. Ancak üçlü kompozitten farklı olarak ikili kompozitte -N-H'nin -N⁺'ya oranının daha yüksek olması sentez çözeltisinde bulunan Sb³⁺'nin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle oluşan Sb⁵⁺'nin (R6), Py (PPy)'ü katalitik olarak yükselttiğine işaret etmektedir (R7). Şekil 1'deki voltamogramlarda görülen pik potansiyelleri karşılaştırıldığında da bu çıkarım doğrulanmaktadır. Py monomerinin yükseltgenmeye başlaması (0,6 V), Sn²⁺'ninkinden daha pozitif potansiyelde (0,2 V), Sb⁵⁺'ninkinden daha negatif potansiyelde (1,0 V) gerçekleşmektedir. Böylece sentez çözeltisinde bulunan Sn²⁺, SnO₂ oluşumu nedeniyle sadece psödokapasitif katkı sağlarken; Sb³⁺, SbO_x oluşumu nedeniyle psödokapasitif

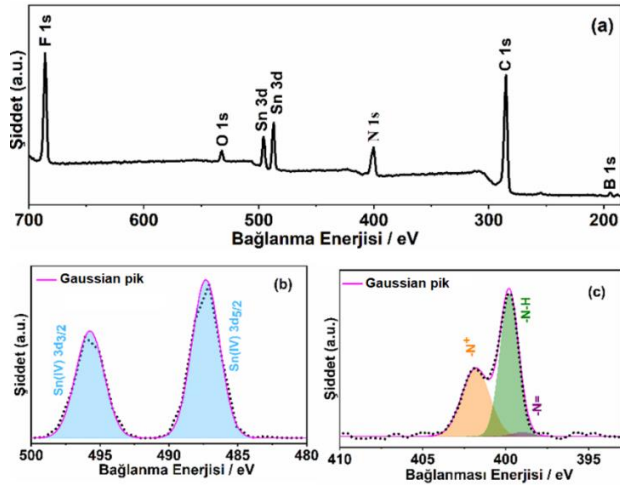


Çizelge 2. PPy/SnO₂-SbO_x ve PPy kaplanmış KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde alınan EIS spektrumlarının ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} devresi ile çakıştırılması sonucu elde edilen parametrelerin değerleri.

Elektrot	R _s / Ω cm ²	C _{dl} / mF cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	W / Ω s ^{-1/2} cm ⁻²	C _{pc} / F cm ⁻²	χ ²
KG//PPy/SbO _x -SnO ₂	1,83	14,0	0,075	0,82	0,33	0,00092
KG//PPy	1,95	0,95	1,05	0,45	0,29	0,0036
KG	2,00	0,07	7800	---	---	0,0052



Şekil 5. Grafit levha yüzeyine biriktirilen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın (a) genel XPS spektrumu ve (b) Sb 3d, (c) Sn 3d, (d) N 1s XPS taramaları.



Şekil 6 Grafit levha yüzeyine sentezlenmiş PPy/SnO₂ kompozit kaplamanın (a) genel XPS spektrumu ve (b) Sn 3d, (c) N 1s XPS taramaları.

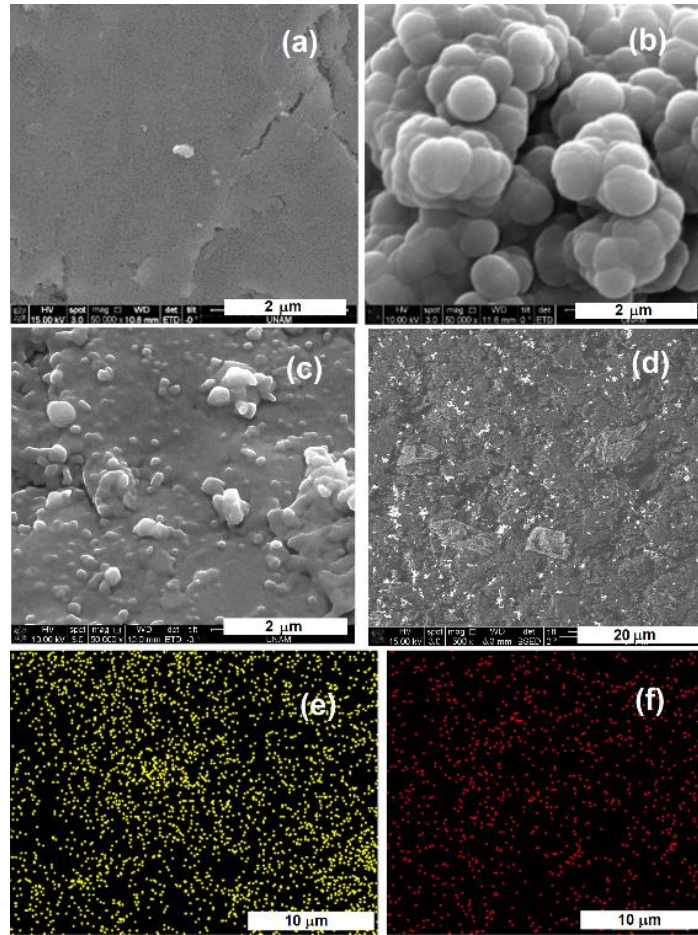
FESEM ve EDX

Grafit levha yüzeyine çok döngülü dönüşümlü voltametri ile sentezlenen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin FESEM çalışmaları gerçekleştirildi ve aynı koşullarda sentezlenen PPy kaplamanınkiyle birlikte Şekil 7'de sunuldu. Kaplanmamış ve PPy homopolimeri ile kaplanmış grafit levha yüzeylerinin FESEM-ikincil elektron (FESEM-SE) görüntüleri karşılaştırıldığında PPy'e ait karnabahar yapısı açıkça görülmektedir (Şekil 7.(a, b)). PPy/SbO_x-SnO₂ kaplamanın FESEM-SE görüntüsü (Şekil 7.(c)) ise PPy'ninkinden farklı olup (Şekil 7.(b)), küçük tanecikler içeren daha düzgün bir yüzey sergilemiştir. Ağır atomların parlak ve açık renkli olarak ortaya çıktığı FESEM-BSE görüntüsünden ve EDX-Sb ile EDX-Sn haritalamalarından (Şekil 7.(d-f)) metal oksitlerin kaplama içinde homojen olarak dağıldığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni metal oksitlerin elektrokimyasal olarak biriktirilmeleri olmalıdır. Elektrokimyasal sentezin bu yönüyle diğer yöntemlere göre üstünlük sağladığı bilinmektedir

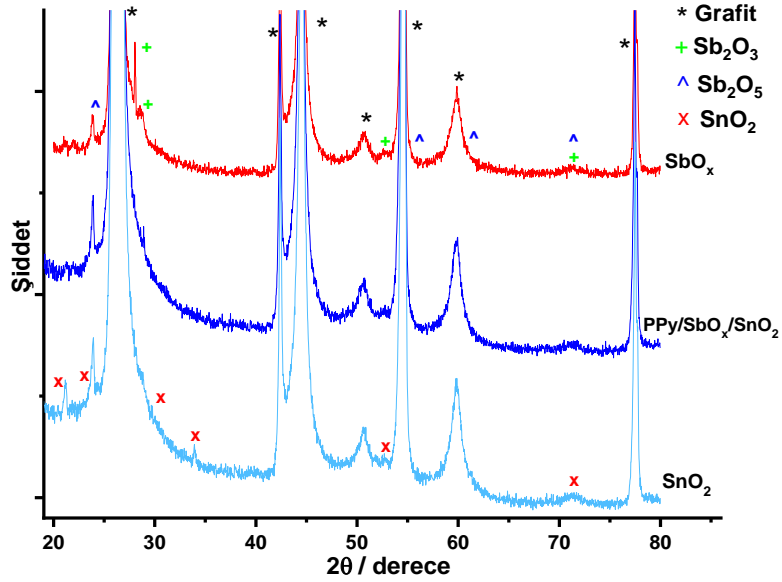
(Karaca vd. 2019). Ayrıca EDX haritalamalarından (Şekil 7.(e, f)) SbO_x ve SnO₂ kaplanmış grafit levha yüzeyinde kalay ve antimonun sırasıyla %1,5 ve %1,2 oranında bulunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak kaplama içinde SnO₂ ve SbO_x çok az miktarda bulunmasına rağmen bunların psödokapasitif katkıları (R3, R4) ve kaplama içinde homojen olarak dağılmaları kapasiteyi arttıran iki önemli etkidir (Çizelge 1).

XRD

PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı ve aynı koşullar altında asetonitril ortamında Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂'ten elektrokimyasal olarak sentezlenen SbO_x ve SnO₂ kaplı grafit levha yüzeylerinin XRD analizleri gerçekleştirildi (Şekil 8). Bütün spektrumlarda gözlenen 26,4°, 42,3°, 44,5°, 50,7°, 54,5°, 59,9° ve 77,5°deki pikler grafit (JCPDS: 26-1076) levha substrattan kaynaklanmaktadır. Sadece SbO_x sentezlenmiş yüzeyden alınan spektrumda 28,1°, 28,6°, 52,6°, 71,2° ve 71,2°, 55,2°, 60,9°, 23,9°de gözlenen pikler sırasıyla Sb₂O₃ (JCPDS: 43-1071) ve Sb₂O₅ 'e (JCPDS: 50-1376) aittir. Sadece SnO₂ sentezlenmiş yüzeyden alınan spektrumda 29,8°, 23,8°, 21,2°, 33,9°, 52,8° ve 71,2°deki pikler SnO₂'e (JCPDS: 29-1484) aittir. Scherrer denklemi ile metal oksitlerin kristal boyutları hesaplandı ve yaklaşık olarak Sb₂O₃ için 77,8 nm, Sb₂O₅ için 28,3 nm ve SnO₂ için 28,9 nm bulundu. Bu da elektrokimyasal olarak sentezlenen metal oksitlerin nano yapıda olduğunu göstermektedir. PPy/SbO_x-SnO₂ kaplamanın XRD spektrumunda SnO₂ ve SbO_x'in bütün pikleri metal oksitlerin tek başına sentezlendiği yüzeylerin spektrumlarınıninkinden daha düşük şiddette olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni metal oksitlerin kompozit içinde %1,5 ve %1,2 oranında (EDX haritalamalarından) bulunması olmalıdır.



Şekil 7. (a) Kaplanmamış (b) PPy kaplı grafit levha yüzeyinin FESEM-SE görüntüleri; PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit levha yüzeyinin (c) FESEM-SE, (d) FESEM-BSE görüntüleri ve (e) EDX-Sb, (f) EDX-Sn haritalamaları.



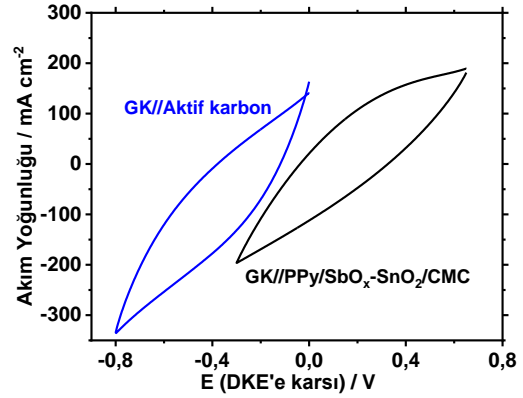
Şekil 8. Grafit levha yüzeyine sentezlenen PPy/SbO_x-SnO₂, SbO_x ve SnO₂ kaplamaların XRD spektrumları.

3.4 PPy/SbO_x-SnO₂ kaplı grafit kağıt ile hazırlanan asimetric süperkapasitör hücre

Bu çalışmada asimetric hücrede enerji yoğunluğunun ana kaynağı olan anot aktif malzemesi olarak PPy/SbO_x-SnO₂ kullanıldı. Bu malzemenin mekanik dayanımını arttırmak için PPy/SbO_x-SnO₂ kompoziti, CMC (karbosimetil selüloz) varlığında biriktirildi. PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozitinin sentezi büyük alanlı (1,0 cm²) grafit kağıt (GK) elektrot yüzeyine 400 mM Py, 20 mM Sb(BF₄)₂, 6 mM Sn(BF₄)₂ ve 5 mg L⁻¹ CMC içeren 100 mM TBABF₄/asetonitril çözeltisinde 10 mV s⁻¹'de çok döngülü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildi. Asimetric hücreye güç yoğunluğu sağlayan ana kaynak olan katodun aktif elektrot malzemesi gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip karbon bazlı karışımdan hazırlandı. Bu malzeme %10 karbon siyahı, %80 aktif karbon ve %10 PVDF bağlayıcının N-metil-2-pirolidon çözeltisinde homojen olarak karıştırılmasıyla elde edildi. Katot bu karışımın doktor blade metodu kullanılarak 150 µm kalınlığında GK yüzeyine uygulanması ile hazırlandı. Anot ve katot elektrot aktif malzemelerinin kütle yüklemeleri, benzer yük değerlerinin (q₊ = q₋) sağlanması için yaklaşık olarak 10 mg cm⁻²'de sabit tutuldu. Şekil 9 hazırlanan karbon bazlı ve PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozit kaplı GK elektrotların sulu 100 mM H₂SO₄ bulunan üç elektrotlu hücrede alınan CV'lerini göstermektedir. Buna göre karbon bazlı elektrot (-1,0 V) – (0,0 V) aralığında ve PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kaplı elektrot (-0,3 V) – (0,65 V) aralığında kapasitif davranış sergilemiş ve hücrenin maksimum potansiyel aralığı 1,65 V olarak belirlenmiştir.

Asimetric hücre içinde kullanılan PVA/H₂SO₄ jel elektrolit, 50 mL su içinde 5 g PVA ve 5 g H₂SO₄'in 80°C'de karıştırılarak ısıtılmasıyla hazırlandı. Jel elektrolit cam mikrofiber filtreli separatörün ön ve arka kısımlarına uygulandıktan sonra hazırlanan anot ve katot arasına yerleştirilerek hücre kapatıldı. Hazırlanan asimetric hücrenin elektrokimyasal karakterizasyonu için CV, EIS ve GCD analizleri gerçekleştirildi. 10 mg cm⁻² kütle yüklemeli anot ve katottan hazırlanmış asimetric hücrenin (0,0 V) – (1,4 V) aralığında alınan CV ve Nyquist eğrisi Şekil 10.(a, b)'de verilmiştir. CV eğrisinin dikdörtgenimsi şekli hazırlanan hücrenin kapasitif özelliğe sahip olduğunu

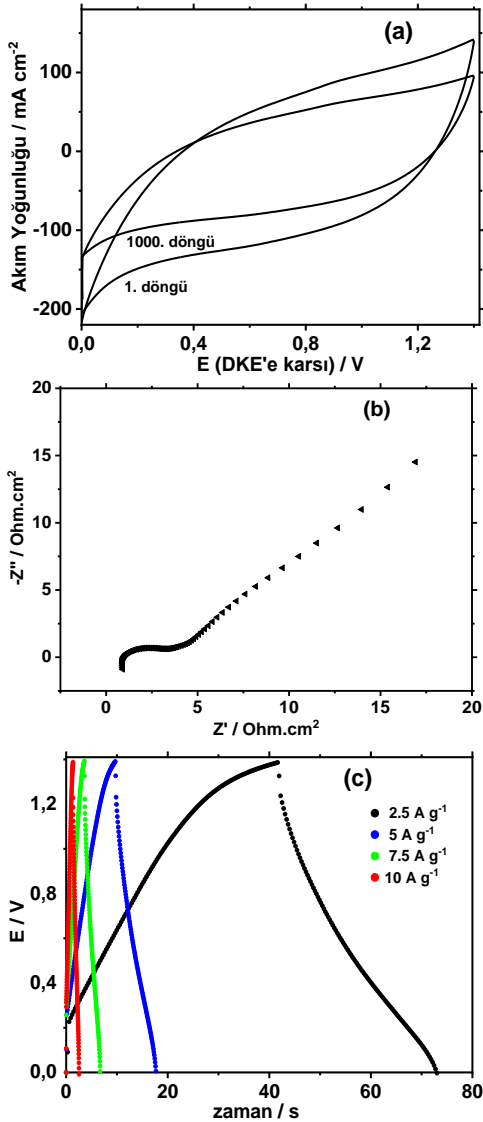
göstermektedir. Nyquist eğrisinde düşük frekanslardaki dik çıkış kapasitif davranışın göstergesi ile ilişkilendirilebilir. ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak EIS verilerinden R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} eşdeğer devre modellemesi ile karşılaştırılarak elde edilen R_{ct} değerinin 3,72 Ω cm² olduğu belirlendi. İç direncin küçük olması hazırlanan hücrenin süperkapasitör olarak uygulanabilirliğini göstermektedir.



Şekil 9. PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kaplı GK (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde üç elektrotlu hücrede alınan CV'leri, v = 10 mV s⁻¹.

Hazırlanan asimetric hücrenin (0,0 V) – (1,4 V) aralığında farklı akım yoğunluklarında (2,5 – 10 A g⁻¹) GCD testi yapılmıştır (Şekil 10.(c)). Her bir akım yoğunluğunda kaydedilen eğrinin süperkapasitif davranışın göstergesi olan üçgen benzeri şeklini neredeyse koruduğu görülmektedir. Halbuki elektrodun mevcut tepkisi yüksek akım yoğunluklarında yavaş faradayik redoks kinetiği bir başka deyişle elektrolitin elektrot malzemesine giriş çıkışında difüzyon sınırlaması nedeniyle üçgen davranışın bozulması gerçekleşir. Burada da uygulanan akım yoğunluğu arttıkça GCD eğrilerindeki deşarj sürelerinin hafifçe azalması bu sebeple olmalıdır. Düşük akım yoğunluklarında ise kompozit yapısında bulunan PPy'nin aşırı yükseltgenmesi veya kompozitin yüzeyden pul pul dökülmesi nedeniyle üçgen tipi davranışın bozulması gerçekleşir. Sonuçta akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğu 15,3 Wh kg⁻¹'den 1,94 Wh kg⁻¹'e azalırken, güç yoğunluğu 1,77 kW kg⁻¹'den 4,96 kW kg⁻¹'e artmaktadır (Çizelge 3). Asimetric süperkapasitör hücrenin 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda (0,0 V) – (1,4 V) potansiyel aralığında 1000 döngü ile GCD testi gerçekleştirildiğinde döngü

ömrü %68 ve kulombik verim %75 olarak bulunmuştur.



Şekil 10. PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kaplı GK (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içerisinde hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücresine ait (a) CV'nin 1. ve 1000. döngüleri, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (b) Nyquist eğrisi ve (c) farklı akım yoğunluklarında (2,5 – 10 A g⁻¹) kaydedilen GCD eğrileri.

Çizelge 3. Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücresinin GCD eğrilerinden çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan enerji ve güç yoğunlukları.

J / A g ⁻¹	E / Wh kg ⁻¹	P / kW kg ⁻¹
2,5	15,3	1,77
5,0	7,92	3,43
7,5	4,38	4,63
10	1,94	4,96

Çizelge 4'te bu çalışmada hazırlanan hücrenin kapasitif parametreleri literatürde yer alan benzer PPy/metal oksit temelli bazı çalışmalarınki ile karşılaştırılmıştır. Buna göre hazırlanan hücrenin yüksek güç yoğunluğu ve karşılaştırılabilir bir enerji yoğunluğu ve döngü kararlılığı ile iyi bir elektrokimyasal performans sergilediği söylenebilir. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak diğerlerine göre daha az miktarda metal oksit (kalay ve antimonun sırasıyla %1,5 ve %1,2 oranında) bulunmakla birlikte kapasiteye ciddi oranda katkı sağladığı söylenebilir. Bunun nedeni asetonitril ortamında tek adımda elektrokimyasal olarak eş zamanlı olarak sentezlenen nano boyutlu SbO_x ve SnO₂'in PPy içinde homojen dağılmış olmasıdır. Özellikle SbO_x'in psödokapasitif katkısına ek olarak sentez çözeltisinde bulunan Sb³⁺'in PPy'ün büyümesine ve katılanmasına katalitik etki göstermektedir (R7). Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak bu kompozit, sentez kolaylığı ve çevre dostu olması bakımından diğerlerine göre farklılık göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

PPy/SbO_x-SnO₂ kompoziti, bileşenlerinin eşzamanlı elektrokimyasal sentezi ile kurşun kalem grafit elektrot (PGE), grafit levha, grafit kağıt (GP) yüzeylerine kaplandı. Sentez çözeltisi TBABF₄/asetonitril içinde Py monomeri, Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içermektedir. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı elektrotun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde spesifik kapasitansı 5 A g⁻¹'de 363,1 F g⁻¹ idi. Karakterizasyon çalışmalarında XPS analizi, kompozitin yapısında Sb(III), Sb(V) ve Sn(II) oksitlerinin varlığını ortaya çıkardı. Anodik potansiyellerde az miktarda oluşan SbO_x (Sb₂O₃, Sb₂O₅) ve SnO₂ parçacıklarının (%1.2 - %1.5) nano ölçekli (28.3 - 77.8 nm) olması ve kompozit kaplama içinde homojen dağılımı sayesinde spesifik kapasitansa önemli katkı sağladığı ortaya çıkarıldı. Sentez çözeltisindeki Sn²⁺, SnO₂ oluşumu nedeniyle kompozite sadece psödokapasitif katkı sağlarken, Sb³⁺, SbO_x'in psödokapasitif özelliğine ek olarak PPy oluşumu üzerinde katalitik etki göstermektedir. PVA/H₂SO₄ jel elektroliti ile asimetrik bir süperkapasitör hücresi hazırlamak için grafit kağıt yüzeyinde PPy/SbO_x-SnO₂/CMC

kompoziti anot aktif malzeme olarak kullanıldı ve katot aktif malzeme olarak aktif karbon tabakası kullanıldı. Burada PPy/SbO_x-SnO₂ aktif malzemenin mekanik dayanımını arttırmak için kompozit, CMC (karbosimetil selüloz) varlığında sentezlendi. Hücre,

2.5 A g⁻¹'de 15,3 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 1,77 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu gösterdi. 1000 döngü sonunda %75 kulombik verimle, hücre başlangıç kapasitesinin %68'ini korudu.

Çizelge 4. Literatürde yer alan bazı süperkapasitör çalışmaları ve elde edilen sonuçlar.

Elektrot	Spesifik kapasitans / F g ⁻¹	Güç yoğunluğu / kW kg ⁻¹	Enerji yoğunluğu / Wh kg ⁻¹	Döngü Ömrü	Referans
Fe ₂ O ₃ /PPy	697	0,5	96,8	%61,3 (8000)	(Zhang vd. 2022)
PPy/ZnO	161,02	0,16	8,022	%70,7 (5000)	(Xue vd. 2020)
PPy/NaVO ₃	391	0,15	14	%59 (1000)	(Naseeb vd. 2022)
PPy/NiO	679	0,50	94,4	%83,9 (1000)	(El Nady vd. 2022)
Grafen/SnO ₂ /PPy	616	9,97	19,4	%98 (1000)	(Wang vd. 2012)
NiO-CoO-PPy	1123	0,801	35,9	%90,1 (5000)	(Shen vd. 2022)
SnO ₂ /PPy	523	-	-	%94 (1500)	(Hamidouche vd. 2022)
PPy/SbO _x -SnO ₂	363,1	1,77	15,3	%68 (1000)	Bu çalışma

Teşekkür

Bu çalışma, FYL-2022-19924 koduyla Hacettepe Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

Abdah, M. A. A. M., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S. and Sulaiman, Y., 2020. Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials & Design*, **186**, 108199.

Allen, J. P., Carey, J. J., Walsh, A., Scanlon, D. O. and Watson, G. W., 2013. Electronic structures of antimony oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117(28)**, 14759-14769.

An, C., Zhang, Y., Guo, H. and Wang, Y., 2019. Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives. *Nanoscale Advances*, **1(12)**, 4644-4658.

Aydın, Y., Gürü, M. and Akkurt, M., 2021. Investigation Of Synthesis Parameters Of Antimony Fluoroborate And Its Usability As

A Flame Retardant For Cellulosic Fabrics. *Cellulose Chem. Technol*, **55(7-8)**, 893-900.

Çekiç, M. G., Karaca, E. and Pekmez, N. Ö., 2023. A facile one-step electrosynthesis of polypyrrole/nano-SbO_x composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*, **293**.

Delfani, E., Khodabakhshi, A., Habibzadeh, S., Naji, L. and Ganjali, M. R., 2022. Novel mesoporous Co₃O₄-Sb₂O₃-SnO₂ active material in high-performance capacitive deionization. *RSC advances*, **12(2)**, 907-920.

Deng, H., Huang, J., Hu, Z., Chen, X., Huang, D. and Jin, T., 2021. Fabrication of a three-dimensionally networked MoO₃/PPy/rGO composite for a high-performance symmetric supercapacitor. *ACS omega*, **6(14)**, 9426-9432.

Du, Y., Zhang, Y., Li, L., Wang, N. and Chai, Y., 2021. Nano SnO₂ and Sb₂O₃ combined with CNTs as a high-capacity lithium storage material. *Applied Surface Science*, **543**, 148870.

El Nady, J., Shokry, A., Khalil, M., Ebrahim, S., Elshaer, A. and Anas, M., 2022. One-step

- electrodeposition of a polypyrrole/NiO nanocomposite as a supercapacitor electrode. *Scientific Reports*, **12(1)**, 1-10.
- Golkhatmi, S. Z., Sedghi, A., Miankushki, H. N. and Khalaj, M., 2021. Structural properties and supercapacitive performance evaluation of the nickel oxide/graphene/polypyrrole hybrid ternary nanocomposite in aqueous and organic electrolytes. *Energy*, **214**, 118950.
- González–Fuentes, M. A., Bruno–Mota, U., Méndez–Albores, A., Teutli–Leon, M., Medel, A., Agustín, R., Feria, R., Hernández, A. A. and Méndez, E., 2021. Synthesis and Characterization of Uncracked IrO₂–SnO₂–Sb₂O₃ Oxide Films Using Organic Precursors and Their Application for the Oxidation of Tartrazine and Dibenzothiophene. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, **16(3)**.
- Hamidouche, F., Sanad, M. M., Ghebache, Z. and Boudieb, N., 2022. Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO₂/polypyrrole composites for supercapacitor applications. *Journal of Molecular Structure*, **1251**, 131964.
- Hong, K.-S., Nam, D.-H., Lim, S.-J. and Kwon, H., 2014. Enhanced Electrochemical Performance of Sb and Sb₂O₃ Composite By Electrodeposition for Na-Ion Batteries. *ECS Meeting Abstracts*. (2): p. 257.
- Hong, K.-S., Nam, D.-H., Lim, S.-J., Sohn, D., Kim, T.-H. and Kwon, H., 2015. Electrochemically synthesized Sb/Sb₂O₃ composites as high-capacity anode materials utilizing a reversible conversion reaction for Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, **7(31)**, 17264-17271.
- Jin, Y. and Jia, M., 2015. Design and synthesis of nanostructured graphene-SnO₂-polyaniline ternary composite and their excellent supercapacitor performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **464**, 17-25.
- Kalubarme, R. S., Park, C. J., Kale, B. B. and Gosavi, S. W., 2021. Highly crystalline antimony oxide octahedron: an efficient anode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 3809 - 3818.
- Kandasamy, M., Seetharaman, A., Chakraborty, B., Babu, I. M., William, J. J., Muralidharan, G., Jothivenkatachalam, K. and Sivasubramanian, D., 2020. Experimental and Theoretical Investigation of the Energy-Storage Behavior of a Polyaniline-Linked Reduced-Graphene-Oxide–Sn O₂ Ternary Nanohybrid Electrode. *Physical Review Applied*, **14(2)**, 024067.
- Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö. and Pekmez, K., 2019. Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnOx, CoOx, NiOx, and FeOx in acetonitrile for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, **305**, 502-513.
- Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö. and Pekmez, K., 2019. Galvanostatic synthesis of nanostructured Ag-Ag₂O dispersed PPy composite on graphite electrode for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, **44(1)**, 158-170.
- Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö. and Pekmez, K., 2019. One-step electrosynthesis of polypyrrole/PbOx composite in acetonitrile as supercapacitor electrode material. *Synthetic Metals*, **247**, 255-267.
- Karaca, E., Pekmez, K. and Pekmez, N. O., 2018. Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical

- supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **273**, 379-391.
- Kim, S., Qu, S., Zhang, R. and Braun, P. V., 2019. High volumetric and gravimetric capacity electrodeposited mesostructured Sb₂O₃ sodium ion battery anodes. *Small*, **15(23)**, 1900258.
- Luo, Z., Zhu, Y., Liu, E., Hu, T., Li, Z., Liu, T. and Song, L., 2014. Synthesis of polyaniline/SnO₂ nanocomposite and its improved electrochemical performance. *Materials Research Bulletin*, **60**, 105-110.
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y. and Chen, L., 2017. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, **36**, 268-285.
- Nam, D. H., Hong, K. S., Lim, S. J., Kim, M. J. and Kwon, H. S., 2015. High-performance Sb/Sb₂O₃ anode materials using a polypyrrole nanowire network for Na-ion batteries. *small*, **11(24)**, 2885-2892.
- Naseeb, I., Almashhadani, H. A., Macadangdang Jr, R. R., Ullah, S., Khan, M. F., Kamran, M., Qureshi, N. and Naseeb, F., 2022. Interfacial polymerization synthesis of polypyrrole and sodium metavanadate (PPy/NaVO₃) composite as an excellent performance electrode for supercapacitors. *Results in Chemistry*, **4**, 100446.
- Pourfarzad, H., Badrnezhad, R., Ghaemmaghami, M. and Saremi, M., 2021. In situ synthesis of C₃N₄/PPy/MnO₂ nanocomposite as a high performance active material for asymmetric supercapacitor. *Ionics*, **27(9)**, 4057-4067.
- Shen, Z.-M., Luo, X.-J., Zhu, Y.-Y. and Liu, Y.-S., 2022. Facile co-deposition of NiO-CoO-PPy composite for asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **51**, 104475.
- Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B., 2014. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, **343(6176)**, 1210-1211.
- SuongáOu, F., 2008. Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes. *Chemical Communications*, **(20)**, 2373-2375.
- Van Dyke, L. S. and Martin, C. R., 1990. Electrochemical investigations of electronically conductive polymers. 4. Controlling the supermolecular structure allows charge transport rates to be enhanced. *Langmuir*, **6(6)**, 1118-1123.
- Vicent, F., Morallon, E., Quijada, C., Vazquez, J. L., Aldaz, A. and Cases, F., 1998. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **28(6)**, 607-612.
- Wang, W., Hao, Q., Lei, W., Xia, X. and Wang, X., 2012. Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *Rsc Advances*, **2(27)**, 10268-10274.
- Wang, W., Lei, W., Yao, T., Xia, X., Huang, W., Hao, Q. and Wang, X., 2013. One-pot synthesis of graphene/SnO₂/PEDOT ternary electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **108**, 118-126.
- Xue, B., Wang, J.-Y., Sun, J., Yu, S.-J. and Shen, Z.-Q., 2009. Electrochemical Oxidation of Imazethapyr on Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ Anode for Waste Water Treatment. *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. p. 1-4.
- Xue, J., Yang, Q., Guan, R., Shen, Q., Liu, X., Jia, H. and Li, Q., 2020. High-performance ordered porous Polypyrrole/ZnO films with improved specific capacitance for

supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, **256**, 123591.

Zhang, G., Cao, W., Zhang, H., Hou, Y. and Guo, J., 2022. Facial Synthesis of Fe₃O₄/PPy Core–Shell Composite Electrode Material for Boosted Supercapacity. *Energy & Fuels*, **36(9)**, 5018-5026.

Zhang, G., Qu, Y., Zhao, F., Dang, R., Yang, J., Wang, L., Zhang, Y. and Duan, L., 2021. Carbon-Interlayer SnO₂–Sb₂O₃ Composite Core–Shell Structure Anodes for Sodium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, **8**, 606237.

Zhang, L., Song, Y., Hu, Y., Ruan, H., Bai, J., Li, S., Liu, Y. and Guo, S., 2022. Flexible Sb/Sb₂O₃-C nanofibers as binder-free anodes for high-performance and stable sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **890**, 161913.

Zhao, C., Jia, X., Shu, K., Yu, C., Wallace, G. G. and Wang, C., 2020. Conducting polymer composites for unconventional solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **8(9)**, 4677-4699.

Zhao, D., Zhang, Q., Chen, W., Yi, X., Liu, S., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., Li, X. and Yu, H., 2017. Highly Flexible and Conductive Cellulose-Mediated PEDOT:PSS/MWCNT Composite Films for Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, **9(15)**, 13213-13222.

Zhou, X.-z., Lu, H.-j., Tang, X.-c., Zeng, Y.-p. and Yu, X., 2019. Facile synthesis of Sb@Sb₂O₃/reduced graphene oxide composite with superior lithium-storage performance. *Journal of Central South University*, **26(6)**, 1493-1502.

Araştırma Makalesi / Research Article

Mulatu Numbers That Are Concatenations of Two Lucas Numbers

Fatih ERDUVAN¹

¹MEB, İzmit Namık Kemal Anatolia High School, Kocaeli, Türkiye

Corresponding author e-mail: erduvanmat@hotmail.com ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-7254-2296

Geliş Tarihi: 22.01.2023 Kabul Tarihi: 19.01.2023

Abstract

In this paper, we find that all Mulatu numbers, which are concatenations of two Lucas numbers are 11,17,73,118. Let $(M_k)_{k \geq 0}$ and $(L_k)_{k \geq 0}$ be the Mulatu and Lucas sequences. That is, we solve the Diophantine equation $M_k = L_m L_n = 10^d L_m + L_n$ in non-negative integers (k, m, n, d) , where d denotes the number of digits of L_n . Solutions of this equation are denoted by $(k, m, n, d) = (4, 1, 1, 1), (5, 1, 4, 1), (8, 4, 2, 1), (9, 1, 6, 2)$. In other words, we have the solutions $M_4 = L_1 L_1 = 11, M_5 = L_1 L_4 = 17, M_8 = L_4 L_2 = 73, M_9 = L_1 L_6 = 118$. The proof based on Baker's theory and we used linear forms in logarithms and reduction method to solve of this Diophantine equation.

Keywords

Lucas numbers; Mulatu numbers; Linear forms in logarithms; Diophantine equations

Öz

Bu çalışmada iki Lucas sayısının birleşimi olan tüm Mulatu sayılarının 11,17,73,118 olduğunu buluyoruz. $(M_k)_{k \geq 0}$ ve $(L_k)_{k \geq 0}$ Mulatu ve Lucas dizileri olsun. Yani biz negatif olmayan (k, m, n, d) tam sayılarında $M_k = L_m L_n = 10^d L_m + L_n$ Diyofant denklemini çözüyoruz, burada d, L_n nin basamak sayısını gösterir. Bu denklemin çözümleri $(k, m, n, d) = (4, 1, 1, 1), (5, 1, 4, 1), (8, 4, 2, 1), (9, 1, 6, 2)$ ile ifade edilir. Bir başka deyişle $M_4 = L_1 L_1 = 11, M_5 = L_1 L_4 = 17, M_8 = L_4 L_2 = 73, M_9 = L_1 L_6 = 118$ çözümlerine sahibiz. İspat Baker'in teorisine dayanmakta ve biz bu denklemi çözmek için logaritmalarda doğrusal formları ve indirgeme metodunu kullandık.

Anahtar Kelimeler

Lucas sayıları; Mulatu sayıları; Logaritmalarda lineer formlar; Diophantine denklemleri

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Let (M_k) be the sequence of Mulatu numbers defined by $M_0 = 4, M_1 = 1, M_k = M_{k-1} + M_{k-2}$ for $k \geq 2$. The Mulatu numbers were introduced in (Lemma 2011). For $k \geq 2$, Let (L_k) denotes the Lucas sequence given by the recurrence $L_k = L_{k-1} + L_{k-2}$ with the initial conditions $L_0 = 2, L_1 = 1$. Binet formulas of these numbers are

$$M_k = \frac{(10-\sqrt{5})}{5} \alpha^k + \frac{(10+\sqrt{5})}{5} \beta^k$$

$$L_k = \alpha^k + \beta^k$$

for every $k \geq 0$. The characteristic equation

$$x^2 - x - 1 = 0$$

has roots $\alpha = (1 + \sqrt{5})/2$ and $\beta = (1 - \sqrt{5})/2$. It can be verified that

$$\alpha^{k-1} \leq M_k < 4\alpha^k \tag{1}$$

$$\alpha^{k-1} \leq L_k \leq 2\alpha^k \tag{2}$$

by induction method for $k \geq 0$. Let us give the previous studies for non-negative k, m, n . In (Bank and Luca 2005), let d specifies the number of digits of F_n , authors gave solutions of the equation $F_k = 10^d F_m + F_n$

as $(k, m, n, d) = (7, 1, 4, 1), (7, 2, 4, 1), (8, 3, 1, 1), (8, 3, 2, 1), (10, 5, 5, 1)$. In (Alan 2022), investigator solved the equations

$$F_k = 10^d L_m + L_n$$

$$L_k = 10^d F_m + F_n.$$

Here (F_n) be the sequence of Fibonacci numbers and d indicates the number of digits of L_n and F_n . In (Altassan and Alan 2022), after a short time Altassan and Alan deal with the equations

$$F_n = 10^d F_m + L_k$$

$$F_n = 10^d L_m + F_k.$$

Here d indicates the number of digits of L_k and F_k . In (Erduvan 2023), author showed solutions of the equation

$$L_k = 10^d L_m + L_n$$

as $(k, m, n, d) = (5, 1, 1, 1), (8, 3, 4, 1)$. Let d denotes the number of digits of L_n . In this paper, we tackle of the Diophantine equation

$$M_k = 10^d L_m + L_n. \tag{3}$$

Solutions of the equation (3) are denoted by $(k, m, n, d) = (4, 1, 1, 1), (5, 1, 4, 1), (8, 4, 2, 1), (9, 1, 6, 2)$. The proof depends on lower bounds for linear forms and some tools from Diophantine approximation. For more about Diophantine approximation and Diophantine equations, one can see in (Schmidt 1991, Zannier 2003, Tichy et al. 2008).

2. Tools

Let γ be an algebraic number of degree d over \mathbb{Q} with minimal primitive polynomial. Then logarithmic height of γ is given

$$h(\gamma) = \frac{1}{d} (\log c_0 + \sum_{i=1}^d \log(\max\{|\gamma^{(i)}|, 1\})),$$

where $c_0 > 0$ and the $\gamma^{(i)}$'s are conjugates of γ . The following basic properties about logarithmic height was given in (Bugeaud 2018).

$$h(\gamma_1 \mp \gamma_2) \leq h(\gamma_1) + h(\gamma_2) + \log 2, \tag{4}$$

$$h(\gamma_1 \gamma_2^{\pm 1}) \leq h(\gamma_1) + h(\gamma_2), \tag{5}$$

$$h(\gamma_1^m) = |m|h(\gamma_1). \tag{6}$$

The following lemma can be found in (Bugeaud et al. 2006).

Lemma 1. Let $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ are positive real algebraic numbers and let b_1, b_2, \dots, b_n be nonzero integers. Let D be the degree of the number field $\mathbb{Q}(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$ over \mathbb{Q} . Let

$$B \geq \max\{|b_1|, |b_2|, \dots, |b_n|\},$$

$$A_i \geq \max\{D \cdot h(\gamma_i), |\log \gamma_i|, (0, 16)\}$$

for all $i = 1, 2, \dots, n$. If

$$\Gamma := \gamma_1^{b_1} \cdot \gamma_2^{b_2} \cdots \gamma_n^{b_n} - 1 \neq 0$$

then

$$|\Gamma| > \exp(-1.4 \cdot 30^{n+3} \cdot n^{4.5} \cdot D^2 \cdot (1 + \log D) \cdot$$

$$(1 + \log B) \cdot A_1 \cdot A_2 \cdots A_n).$$

The following lemma was given in (Bravo et al. 2016).

Lemma 2. Let τ be irrational number, M be a positive integer and $\frac{p}{q}$ be a convergent of the continued fraction of the τ such that $q > 6M$, and let A, B, μ be some real numbers with $A > 0$ and $B > 1$. Put $\varepsilon := \|\mu q\| - M\|\tau q\|$, where $\|\cdot\|$ denotes the distance from the nearest integer. If $\varepsilon > 0$, then there is no positive integer solution (r, s, t) to the inequality

$$0 < |r\tau - s + \mu| < A \cdot B^{-t}$$

subject to the restrictions that $r \leq M$ and

$$t \geq \frac{\log(Aq/\varepsilon)}{\log B}.$$

The following lemma can be found in (De Weger 1989).

Lemma 3. Let $s, \Gamma \in \mathbb{R}$. If $0 < s < 1$ and $|\Gamma| < s$, then

$$|\log(1 + \Gamma)| < \frac{-\log(1-s)}{a} \cdot |\Gamma|$$

and

$$|\Gamma| < \frac{s}{1-e^{-s}} \cdot |e^\Gamma - 1|.$$

3. Main Theorem

Fistly, we give our auxiliary result. This theorem will be used in the proof of Theorem 5.

Theorem 4. If the equation (3) holds, then the following inequalities are valid.

$$(a) \frac{n-1}{5} < d < \frac{n+6}{4}$$

$$(b) L_n < 10^d < 10L_n$$

$$(c) n + m - 5 < k < n + m + 9$$

$$(d) k - n \geq 1.$$

Proof: a) Since d is the number of digits of L_n , we can write $d = \lfloor \log_{10} L_n \rfloor + 1$. From here, we find

$$\begin{aligned} d &= \lfloor \log_{10} L_n \rfloor + 1 \leq \log_{10} L_n + 1 \\ &\leq \log_{10} 2\alpha^n + 1 < \frac{n+6}{4} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} d &= \lfloor \log_{10} L_n \rfloor + 1 > \log_{10} L_n \\ &\geq \log_{10} \alpha^{n-2} > \frac{n-1}{5}. \end{aligned}$$

$$\text{So, we obtain } \frac{n-1}{5} < d < \frac{n+6}{4}.$$

b) d is the number of digits of L_n and so we can write $d = \lfloor \log_{10} L_n \rfloor + 1$. Then, we get

$$L_n = 10^{\log_{10} L_n} < 10^d \leq 10^{\log_{10} L_n + 1} < 10L_n.$$

c) When we consider Theorem 4(b) and the inequalities (1) and (2) together, we can write

$$\alpha^{k-1} \leq M_k = 10^d L_m + L_n < 10L_n L_m + L_n L_m$$

$$= 11L_n L_m < \alpha^{n+m+8}$$

and

$$\begin{aligned} \alpha^{k+3} &> 4\alpha^k \geq M_k = 10^d L_m + L_n \\ &> L_n L_m > \alpha^{n+m-2}. \end{aligned}$$

Thus, we obtain $n + m - 5 < k < n + m + 9$.

d) Since

$$M_k = 10^d L_m + L_n > L_n L_m + L_n \geq 2L_n,$$

it is obvious that the case $k - n \geq 1$.

Now, we can give our main result.

Theorem 5. Let $d \geq 1$, $k \geq 4$ and $m, n \geq 0$. Here d indicates the number of digits of L_n . If $M_k = 10^d L_m + L_n$, then

$$(k, M_k, L_m, L_n) \in$$

$$\{(4,11,1,1), (5,17,1,17), (8,73,7,3), (9,118,1,18)\}.$$

Proof. We start to our proof by taking $4 \leq k \leq 109$ under the condition that the equation (3) is valid. Then, we get

$$(k, m, n, d) =$$

$$(4,1,1,1), (5,1,4,1), (8,4,2,1), (9,1,6,2)$$

by using a computer program. After this we will take $k \geq 110$. Now, we design the equation (3) as

$$\begin{aligned} \left(\frac{10-\sqrt{5}}{5}\right) \alpha^k - 10^d \alpha^m &= \\ -\left(\frac{10+\sqrt{5}}{5}\right) \beta^k + 10^d \beta^m + L_n & \end{aligned}$$

i.e.,

$$\begin{aligned} (2\sqrt{5} - 1) \alpha^k - 10^d \sqrt{5} \alpha^m &= \\ -(2\sqrt{5} + 1) \beta^k + 10^d \sqrt{5} \beta^m + \sqrt{5} L_n. & \end{aligned}$$

If we do the necessary mathematical process, we find

$$\begin{aligned} \left| \frac{(2\sqrt{5}-1) \cdot \alpha^{k-m}}{\sqrt{5} \cdot 10^d} - 1 \right| &\leq \frac{2\sqrt{5}+1}{10^d \cdot \sqrt{5} \cdot \alpha^{k+m}} + \frac{1}{\alpha^{2m}} + \frac{\sqrt{5} \cdot L_n}{10^d \cdot \alpha^m} \\ &\leq \frac{1}{\alpha^m} \left(\frac{2\sqrt{5}+1}{10^d \cdot \sqrt{5} \cdot \alpha^k} + \frac{1}{\alpha^m} + 1 \right), \end{aligned}$$

i.e.,

$$\left| \frac{(2\sqrt{5}-1)\alpha^{k-m}}{\sqrt{5}\cdot 10^d} - 1 \right| \leq \frac{2.01}{\alpha^m}. \quad (7)$$

Here, we kept in view that $k \geq 110, m \geq 0, d \geq 1$ and $L_n < 10^d$ from Theorem 4(b). Now, we are ready to apply Lemma 1 with $(\gamma_1, b_1) := (\alpha, k - m), (\gamma_2, b_2) := (10, -d)$ and $(\gamma_3, b_3) := \left(\frac{(2\sqrt{5}-1)}{\sqrt{5}}, 1\right)$. Furthermore, $D = 2$. Put

$$\Gamma_1 := \frac{(2\sqrt{5}-1)\alpha^{k-m}}{\sqrt{5}\cdot 10^d} - 1.$$

Now, we suppose that $\Gamma_1 = 0$. Then, we get $\alpha^{k-m} = \frac{(10+\sqrt{5})10^d}{19}$. If we conjugate in $\mathbb{Q}(\sqrt{5})$, then we obtain $\beta^{k-m} = \frac{(10-\sqrt{5})10^d}{19}$. From this, it can be seen that $F_{k-m} = \frac{2\cdot 10^d}{19}$. This is not possible. Furthermore, we can say

$$h(\gamma_1) = h(\alpha) = \frac{\log \alpha}{2} < 0.49,$$

$$h(\gamma_2) = h(10) = \log 10 < 2.31,$$

$$h(\gamma_3) = h\left(\frac{2\sqrt{5}-1}{\sqrt{5}}\right) \leq 2\log 2 + \log 5 = \log 20 < 3$$

by the inequalities (4), (5) and (6). Thence, we can choose $A_1 := 0.98, A_2 := 4.62$ and $A_3 := 6$. We can take $B := k + 3$. Because

$$d < \frac{n+6}{4} < \frac{(k-m+5)+6}{4} < k - m + 3 < k + 3 \quad (8)$$

from Theorem 4(a),(c). When we regard the inequality (7) and use Lemma 1, it can be seen that

$$2.01 \times \alpha^{-m} > |\Gamma_1| > \exp(A \cdot (1 + \log(k + 3))) \cdot$$

$$(0.98 \cdot 4.62 \cdot 6).$$

Here, $A = -1.4 \cdot 30^6 \cdot 3^{4.5} \cdot 2^2 \cdot (1 + \log 2)$. Last inequality allude to

$$m \log \alpha - \log(2.01) <$$

$$2.64 \times 10^{13} \times (1 + \log(k + 3)). \quad (9)$$

We redesign the equation (3) as

$$\alpha^k \left(\frac{10-\sqrt{5}}{5} - \alpha^{n-k} \right) - 10^d \cdot L_m =$$

$$- \left(\frac{10+\sqrt{5}}{5} \right) \beta^k - \beta^n,$$

i.e.,

$$\alpha^k \left((2\sqrt{5} - 1) - \sqrt{5} \cdot \alpha^{n-k} \right) - 10^d \sqrt{5} L_m =$$

$$-(2\sqrt{5} + 1)\beta^k - \sqrt{5}\beta^n. \quad (10)$$

When the mathematical operations are made to the equality (10) we get

$$\left| 1 - \frac{10^d \cdot \sqrt{5} \cdot L_m}{\alpha^k \left((2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5}\alpha^{n-k} \right)} \right| \leq$$

$$\frac{1}{\alpha^k} \left| \frac{1}{(2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5}\alpha^{n-k}} \right| \left(\frac{2\sqrt{5}+1}{\alpha^k} + \frac{\sqrt{5}}{\alpha^n} \right),$$

i.e.,

$$\left| 1 - \frac{10^d \cdot \sqrt{5} \cdot L_m}{\alpha^k \left((2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5}\alpha^{n-k} \right)} \right| \leq \frac{1.07}{\alpha^k}, \quad (11)$$

where we kept in view that $k - n \geq 1$ from Theorem 4(d), $k \geq 110$, and $n \geq 0$. Let $(\gamma_1, b_1) := (\alpha, -k), (\gamma_2, b_2) := (10, d)$ and

$$(\gamma_3, b_3) := \left(\sqrt{5} L_m \left((2\sqrt{5} - 1) - \sqrt{5}\alpha^{n-k} \right)^{-1}, 1 \right).$$

Moreover, $D = 2$. Let

$$\Gamma_2 := 1 - \frac{10^d \cdot \sqrt{5} \cdot L_m}{\alpha^k \left((2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5}\alpha^{n-k} \right)}.$$

If $\Gamma_2 = 0$, then we can write

$$10^d L_m = \left(2 - \frac{\sqrt{5}}{5} \right) \alpha^k - \alpha^n. \quad (12)$$

If we conjugate in $\mathbb{Q}(\sqrt{5})$, we get

$$10^d L_m = \left(2 + \frac{\sqrt{5}}{5} \right) \beta^k - \beta^n. \quad (13)$$

Therefore, from the equalities (12) and (13), we get $2 \cdot 10^d \cdot L_m = M_k - L_n$. This case is not possible. Because $M_k = 10^d L_m + L_n$. Since,

$$h(\gamma_3) \leq h(L_m) + 2h(\sqrt{5}) +$$

$$\begin{aligned} & h(2\sqrt{5} - 1) + (k - n)h(\alpha) + \log 2 \\ & \leq m \frac{\log \alpha}{2} + 2\log 5 + (m + 9) \frac{\log \alpha}{2} + 2\log 2 \\ & = \frac{2\log 40 + 9\log \alpha}{2} + m\log \alpha \end{aligned}$$

we can choose $A_1 := \log \alpha$, $A_2 := \log 100$ and $A_3 := 11.8 + 2m\log \alpha$. Moreover, we can say $B := k + 3$ from the inequality (8) and $m \geq 0$. If we apply Lemma 1 and regard the inequality (11) then we get

$$\begin{aligned} & k \log \alpha < 2.15 \times 10^{12} \cdot (1 + \log(k + 3)) \cdot \\ & (11.8 + 2m\log \alpha) + \log 1.07. \end{aligned} \tag{14}$$

From the inequalities (9) and (14), we obtain $k < 1.17 \times 10^{30}$. Now, we only need to lower bound on k . Put

$$z_1 := (k - m)\log \alpha - d\log 10 + \log\left(\frac{2\sqrt{5}-1}{\sqrt{5}}\right)$$

and $\Gamma_1 := e^{z_1} - 1$. From (7), we have

$$|\Gamma_1| := |e^{z_1} - 1| < \frac{2.01}{\alpha^m} < 0.8$$

for $m \geq 2$. We can choose $s := 0.8$, according to Lemma 3, and so we get

$$\begin{aligned} |z_1| & := \left| (k - m)\log \alpha - d\log 10 + \log\left(\frac{2\sqrt{5}-1}{\sqrt{5}}\right) \right| \\ & < -\frac{\log 0.2}{0.8} \cdot \frac{2.01}{\alpha^m} < 4.05 \times \alpha^{-m} \end{aligned}$$

i.e.,

$$\begin{aligned} 0 & < \left| (k - m) \frac{\log \alpha}{\log 10} - d + \frac{\log\left(\frac{2\sqrt{5}-1}{\sqrt{5}}\right)}{\log 10} \right| < \\ & 1.76 \times \alpha^{-m}. \end{aligned} \tag{15}$$

Take $\tau := \frac{\log \alpha}{\log 10} \notin \mathbb{Q}$, $\mu := \left(\frac{\log\left(\frac{2\sqrt{5}-1}{\sqrt{5}}\right)}{\log 10}\right)$, $A := 1.76$,

$B := \alpha$, $t := m$ and $M := 1.17 \times 10^{30}$. We found that $q_{61} > 6M$ for τ . Moreover

$$0.43 < \varepsilon := \|\mu q_{61}\| - M\|\tau q_{61}\| < 0.44.$$

According to Lemma 2, if the inequality (15) has a solution then

$$m \leq \frac{\log\left(\frac{Aq_{61}}{\varepsilon}\right)}{\log B} \leq 151.69,$$

and so $m \leq 151$. Combining $m \leq 151$ and the inequality (14), we get $k < 2.76 \times 10^{16}$. Now, put

$$z_2 := d\log 10 - k\log \alpha + \log\left(\frac{\sqrt{5} \cdot L_m}{(2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5} \cdot \alpha^{n-k}}\right).$$

From (11), it is seen that

$$|\Gamma_2| := |1 - e^{z_2}| < 1.07 \cdot \alpha^{-k} < 0.01$$

for $k \geq 110$. Therefore, choosing $s := 0.01$ in Lemma 3, we obtain

$$\begin{aligned} 0 & < \left| d\log 10 - k\log \alpha + \log\left(\frac{\sqrt{5} \cdot L_m}{(2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5} \cdot \alpha^{n-k}}\right) \right| \\ & < \frac{\log\left(\frac{100}{99}\right)}{0.01} \cdot \frac{1.07}{\alpha^k} < 1.08 \times \alpha^{-k} \end{aligned}$$

i.e.,

$$\begin{aligned} 0 & < \left| d \frac{\log 10}{\log \alpha} - k + \frac{\log\left(\frac{\sqrt{5} \cdot L_m}{(2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5} \cdot \alpha^{n-k}}\right)}{\log \alpha} \right| \\ & < 2.25 \times \alpha^{-k}. \end{aligned} \tag{16}$$

Put $\tau := \frac{\log 10}{\log \alpha}$, $\mu := \frac{\log\left(\frac{\sqrt{5} \cdot L_m}{(2\sqrt{5}-1) - \sqrt{5} \cdot \alpha^{n-k}}\right)}{\log \alpha}$, $A := 2.25$, $B := \alpha$, $t := k$ and $M := 2.76 \times 10^{16}$. We found that $q_{41} > 6M$ for τ . Thus, we can say

$$0.0009 < \varepsilon := \|\mu q_{41}\| - M\|\tau q_{41}\| < 0.4993$$

for $2 \leq m \leq 151$ and $1 \leq k - n \leq m + 9$. Thence, the inequality (16) has a solution, for

$$k \leq \frac{\log\left(\frac{Aq_{41}}{\varepsilon}\right)}{\log B} \leq 107.9$$

from Lemma 2. Hence, $k \leq 107$ contradicts our presumption that $k \geq 110$. When we take into account the cases $m = 0$ and $m = 1$ for $k \geq 110$ we get,

$$\alpha^k \left(\frac{10 - \sqrt{5}}{5} - \alpha^{n-k}\right) - x \cdot 10^d =$$

$$-\left(\frac{10+\sqrt{5}}{5}\right)\beta^k + \beta^m.$$

Here, $x = 1$ or $x = 2$. If we consider above equation and use the same arguments again, we can say that $k \leq 91$. This is a contradiction. Thus, the proof of our theorem is finished.

4. Conclusion and Conjecture

In this paper, we deal with the Diophantine equation

$$M_k = 10^d L_m + L_n.$$

This implies that $M_4 = L_1 L_1 = 11$, $M_5 = L_1 L_4 = 17$, $M_8 = L_4 L_2 = 73$, $M_9 = L_1 L_6 = 118$. In recent years, many investigators have been using different integer sequences such as Fermat sequence Mersenne sequence, k -Generalized Fibonacci and Lucas sequence to solve exponential Diophantine equations. More information about these integer sequences can be seen in (Annouk and Özer 2022, Badidja et al. 2021, Deza 2021, Kılıç and Taşçı 2006). Our study can be done using these integer sequences. Let k, m, n, d in non-negative integers and d denotes the number of digits of L_n . Furthermore, we think that the only Mulatu number, which is concatenations of three Lucas numbers is 2118. The Diophantine equation which is a generalization of our result is expressed as

$$M_k = 10^d L_m + 10^l L_n + L_r.$$

The solution of this equation will be of the form $M_{15} = 2118 = L_0 L_1 L_6$. Here k, m, n, r are non-negative integers and d, l represent the number of digits of the L_n and L_r , respectively. We give this proof to readers as a problem.

5. Acknowledgments

The author wish to thank the editors and the anonymous referees for their contributions.

6. References

- Alan, M., 2022. On Concatenations of Fibonacci and Lucas Numbers. *Bulletin of the Iranian Mathematical Society*, **48(5)**, 2725-2741.
- Altassan, A., and Alan, M., 2022. On Mixed Concatenations of Fibonacci and Lucas Numbers Which are Fibonacci Numbers. *arxiv preprint arxiv:2206.13625*, arxiv.org.
- Annouk, I., and Özer, Ö., 2022. New significant results on Fermat numbers via elementary arithmetic methods. *Theoretical Mathematics & Applications*, **12(3)**, 1-10.
- Badidja, S., Mokhtar, A.A., and Özer, Ö., 2021. Representation of Integers by k - Generalized Fibonacci Sequences and Applications in Cryptography. *Asian-European Journal of Mathematics*, **14(9)**, 2150157.
- Banks, W.D., and Luca, F., 2005. Concatenations with binary recurrent sequences. *Journal of Integer Sequences*, **8(5)**, 1-3.
- Bugeaud, Y., Mignotte, M., and Siksek, S., 2006. Classical and modular approaches to exponential Diophantine equations I. Fibonacci and Lucas perfect powers. *Annals of Mathematics*, **163(3)**, 969-1018.
- Bugeaud, Y., 2018. Linear Forms in Logarithms and Applications. IRMA Lectures in Mathematics and Theoretical Physics 28, Zurich, European Mathematical Society, 1-176.
- Bravo, J.J., Gomez, C.A., and Luca, F., 2016. Powers of two as sums of two k -Fibonacci numbers. *Miskolc Mathematical Notes*, **17(1)**, 85-100.
- De Weger, B.M.M., 1989. Algorithms for Diophantine Equations. CWI Tracts 65. Stichting Mathematisch Centrum, Amsterdam, 1-69.
- Deza, E., 2021. Mersenne Numbers and Fermat Numbers, ISBN: 9811230315, 9789811230318, WSPC. 1-328.
- Erduvan, F., 2023. Lucas numbers which are are concatenations of two Lucas numbers. Hodja Akhmet Yassawi 7. International Congress on Scientific Research Mingachevir State University, Mingachevir, Azerbaijan, February 24-25, **3**, 176-181.

Kılıç, E., Taşçı, D., 2006. On the generalized order-k Fibonacci and Lucas numbers. *Journal of Mathematics*, **36(6)**, 1915-1926.

Lemma, M., 2011. The Mulatu Numbers. *Advances and Applications in Mathematical Sciences*, **10(4)**, 431-440.

Schmidt, W.M., 1991. *Diophantine Approximations and Diophantine Equations*. Springer. 34-72.

Tichy, R.F., Schlickewei, H.P., and Schmidt, K., 2008. *Diophantine Approximation: Festschrift for Wolfgang Schmidt*. Springer. 1-413.

Zannier, U., 2003. Some Applications of Diophantine Approximation to Diophantine Equations: With Special Emphasis on the Schmidt Subspace Theorem. *Forum*. 1-69.

Rüzgâr Enerji Santrali Yatırımının Reel Opsiyon Yöntemleri ve Esneklik Türleri ile Değerlemesi

Duygu BIYIKLI¹, Faik Ahmet SESLİ², Pelin KASAP³

¹Kastamonu Üniversitesi, İhsangazi Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Kastamonu.

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Samsun.

³Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Samsun.

Sorumlu yazar e-posta*: dbiyikli@kastamonu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0220-5101>
fasesli@omu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8352-734X>
pelin.kasap@omu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1106-710X>

Geliş Tarihi: 30.09.2022

Kabul Tarihi: 14.07.2023

Öz

Rüzgâr Enerji Santrali (RES) gibi büyük bütçeli yatırımların değerlendirilmesinde geleneksel yöntemlerin kullanılması kadar reel opsiyonlar yöntemlerinin kullanılması da son yıllarda özellikle akademik çalışmalarca desteklenmektedir. Yatırımın ekonomik ömrü boyunca maliyetin, yıllık giderlerin, üretim miktarının ve buna bağlı olarak gelir miktarının, vergi ve enflasyon oranlarının değişiminin piyasa koşullarından ne kadar etkileneceğinin tam olarak bilinmesi imkânsızdır. Gelecek yıllar için de yatırıma ait risklerin ve belirsizlik durumlarının değerlendirilmesine dâhil edilmesi, proje değeri üzerinde olumlu sonuçların alınmasını sağlamaktadır. İndirgenmiş Nakit Akışları gibi geleneksel değerlendirilme yöntemlerinin her yıla ait nakit akışlarını sabit bir iskonto üzerinden indirilmesiyle, koşulların değişmesi durumunda riskin proje değeri üzerinde ki etkisini yok saymaktadır. Bu da sonuç ürün olan proje değerinin değişen koşullara rağmen statik kalması anlamına gelmektedir. Reel opsiyonlarla değerlendirilme yöntemleri riski sabit bir iskonto değeri yerine risksiz faiz oranınca, belirsizliği de değişkenlik parametresi olan volatilité değeri ile denklemlere dâhil etmektedir. Bu durumun geleneksel yöntemlere göre bir üstünlüğü olmakla birlikte, reel opsiyonların değişen piyasa koşullarına göre yatırımcıya erteleme, terk etme, genişleme gibi esneklik seçenekleri sunması da bir başka avantaj olarak görülmektedir. Bu çalışma da Sinop İlinde ki bir RES için reel opsiyon değerlendirilme yöntemlerinden Black-Scholes ve Binomial yöntem ile erteleme, terk etme ve genişleme opsiyonları kullanılarak opsiyon ve proje değerleri elde edilmiş olup, elde edilen sonuçlar her iki yöntem için de karşılaştırılarak yöntemler arası değerlendirilme yapılmıştır.

Anahtar kelimeler

Rüzgâr Enerji Santrali (RES), Reel opsiyon, Black-Scholes, Binomial, Volatilité.

Application of Flexible Investment Decisions with Real Options Method in Wind Power Plant Valuation

Abstract

The use of real options methods as well as the use of traditional methods in the valuation of large-budget investments such as Wind Power Plant (WPP) has been supported by academic studies in recent years. It is impossible to know exactly how much the cost, annual expenses, production amount and accordingly the amount of income, changes in tax and inflation rates will be affected by market conditions during the economic life of the investment. Including the risks and uncertainties of the investment in the valuation method for the coming years ensures positive results on the project value. Traditional valuation methods such as Discounted Cash Flows discount each year's cash flows at a fixed discount, ignoring the impact of risk on project value should conditions change. This means that the project value, which is the end product, remains static despite changing conditions. Real options valuation methods include risk with the risk-free interest rate instead of a fixed discount value, and uncertainty with the volatility value, which is the variability parameter, into the equations. While this situation has an advantage over traditional methods, it is seen as another advantage that real options offer flexibility options such as postponement, abandonment and expansion to the investor according

Keywords

Wind Power Plant (RES), Real option, Black-Scholes, Binomial, Volatility.

to the changing market conditions. In this study, option and project values for a WPP in Sinop Province were obtained by using real option valuation methods, Black-Scholes and Binomial methods, by using deferral, abandonment and extension options, and the results were compared for both methods.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Reel opsiyonlar ilk olarak Myers (1977) tarafından, finansal varlıklar için kullanılan opsiyon fiyatlama teorisinin büyük bütçeli yatırım projelerinde kullanılmasını ifade etmek için ortaya çıkartılmıştır. Başlarda sadece akademik çalışmalara konu olurken günümüzde hem akademik olarak hem de fiziken yatırım projeleri için uygulanabilir duruma gelmiştir (Kashani 2012). Reel opsiyonlar yatırımcıya, yıllar içerisinde karşılaşılabilecekleri olumlu ve olumsuz durumlara karşı bir takım esneklikler de sunmasıyla geleneksel değerlendirme yöntemlerine göre de üstünlük sağlamaktadır (Dixit and Pindyck 1995). Böylece yatırım için belirsizlik ve risk durumlarına karşı erteleme, vazgeçme, genişleme gibi opsiyonlar kullanılarak ve kâr, zarar dengesi gözetilerek en uygun şekilde sürecin tamamlanması sağlanabilmektedir (Trigeorgis 1993). Reel opsiyon ve İNA yöntemiyle değerlendirme arasında ki temel fark iki yöntemde de kullanılan ortak parametrelerin modeller üzerinde farklı etkiler yaratmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin, risk ve belirsizlik durumları geleneksel değerlendirme yöntemi olan İNA yaklaşımı için olumsuz bir durum oluştururken, reel opsiyonlarla değerlendirme de proje değeri için olumlu bir durum oluşturmaktadır (Trigeorgis 1999). Yatırımın uzun süreli bir ekonomik ömre sahip olacağı düşünüldüğünde proje parametrelerinin sabit kalmayacağı, piyasa koşullarına göre risk ve belirsizlik durumlarından etkileneceğinin bilinmesi gerekmektedir. Belirsizliğin artması opsiyon değeri ile doğru orantılıdır, yani belirsizliğin fazla olduğu durumlar opsiyon değerini de arttırarak proje değerini olabilecek en iyi değere taşıyacaktır. Bu durum yatırımcıya, opsiyon değerinin proje değeri üzerinde ki etkisinin önemini de göstermektedir.

Black ve Scholes (1973) tarafından ilk olarak finansal varlıklar için geliştirilen opsiyon teorisi, sonrasında çeşitli yatırım varlıkları içinde kullanılmasıyla reel opsiyonlar kavramı ortaya çıkmıştır. Bu kavram, yatırım için hesaplanan proje değeri ile opsiyon

değeri arasında ilişkiyi de tanımlamaktadır (Amram and Kulatilaka 1999).

Yatırım projelerinin değerlendirilmesinde esneklik faktörünün dikkate alınmasının üç temel faydasından bahsetmek mümkündür. İlk olarak, bazı belirsizliklerden dolayı yatırımcının ilerleyen yıllarda ki kâr zarar dengesini korumak için çeşitli kararlar alabilmesini ve bu şekilde proje değerinin de artmasını sağlamaktadır. İkinci olarak esneklikler yatırım için yeni stratejilerin belirlenmesine de olanak tanımaktadır. Esnekliğin bir diğer temel faydası ise, değerlendirmeler sonrasında ki sonuçlara göre ilerleyen dönemler için optimal politikalar geliştirilebilmektedir. Geleneksel yöntemlerde parametre değerleri için tek bir değer söz konusu iken, opsiyon teorisinde ise çok sayıda karar seçeneği değerlendirilebilmektedir (Smith and McCardle 1998). Projede kullanılan esneklik çeşitleri en yaygın olarak erteleme, terk etme, genişleme, kapasiteyi değiştirme, kullanımı değiştirme, kademeli yatırım seçenekleridir.

Fischer Black ve Myron Scholes (1973) riski sabit bir oran olarak tanımlayan yöntemlerin dışına çıkarak, risksiz faiz oranının en doğru indirgeme oranı olduğunu ileri süren opsiyon teorisini yayınlamışlardır. Diğer taraftan Merton erteleme gibi bazı durumlarda temettü dağıtımının da olabileceğini düşünerek formüle getiri kısıtlılığı parametresi ekleyerek teoriyi genişletmiştir (Brach 2003). Black- Scholes yöntemi Avrupa tipi alım ve satım opsiyonlarının değerlendirilmesi için uygunken, Binomial model Amerikan tipi opsiyonlar için fiyatlanabilmektedir (Akkum 2000). Black- Scholes yöntemi sürekli zaman stokastik süreçler için çözüm önerirken, Cox-Ross ve Rubinstein'in 1979 yılında önerdiği Binomial yöntemi ise kesikli zaman stokastik süreçleri için çözüm önermektedir. Ayrıca iki olasılıklı gelecek dönem hareketinin yanında üç dönem olasılıklı gelecek dönem hareketinin trinomial daha fazla dönem hareketleri için ise multinomial modellerde sonradan geliştirilerek

birçok çalışmada kullanılmıştır (Brach 2003). Her iki yöntem ile de yapılan çalışmaların ortak özelliklerinden bir tanesi olasılık temelli opsiyon değeri hesaplaması iken bir diğeri de elde edilen değerlerin birbirlerine göre çok benzer sonuçlar veriyor olmasıdır. Binomial yöntemde ki adım sayısının artması Black-Scholes yöntemi ile elde edilen sonuç değere daha yakın olmasını da sağlamaktadır.

Bu çalışmada, Sinop ilinde %35 rüzgâr kapasite faktörüne sahip bir RES için reel opsiyon değerlendirme yöntemlerinden Black-Scholes ve Binomial yöntem için değerlendirmeler yapılmıştır. Bu değerlendirmelerin amacı projeye bugün başlanması durumunda ve sonrasında risk ve belirsizlik durumlarının piyasa koşullarına göre değiştiği durumlarda ki yatırımcının erteleme, genişleme ve terk etme opsiyonlarının kullanması ile her iki yöntem için de sonuçlar elde etmektir. Elde edilen sonuçlar ile hem projeye bugün başlanması durumuna göre esneklik durumlarından hangilerinin kullanımının yatırım için en iyisi olacağı belirlenmiş olup hem de Black-Scholes ve Binomial yöntem ile elde edilen sonuçların birbirlerine göre benzerlik karşılaştırması yapılmıştır. Bu çalışma ile gelecek yatırımlar için reel opsiyonlarla, geleneksel yöntemlere oranla, daha yüksek proje değeri elde edilebildiği ve opsiyonların sunduğu esneklik seçeneklerinin de projeye ekstra değer kattığı gösterilerek, kullanım alanlarının ve tercihinin daha yaygın olması sağlanmak istenmiştir. Esnek yatırım kararlarının RES gibi büyük bütçeli yatırımlar için kullanılması, değerlendirilmesi ve yatırımcıya ertelemek, terk etmek ya da zaman içerisinde yatırımı genişletmek gibi seçeneklerin ve sonuçlarının sunulması ve bu sayede geleceğin taşıdığı risk ve belirsizliğin de olabildiğince öngörülebilmesi yine bu çalışma ile gösterilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmanın bu bölümünde, Sinop ilinde ki bir RES yatırımının projeye bugün başlanması, ertelenmesi, genişlemesi ve terk edilmesi durumunda ki opsiyon değerlerinin projeyi nasıl etkilediğinin araştırması yapılmak istenmiştir. Araştırma da yaygın olarak kullanılan Black-Scholes

ve Binomial yöntemler kullanılarak çalışmalar değerlendirilmiştir. Aşağıda ki bölümlerde her iki yöntem içinde detaylı açıklamalar yapılmaktadır.

RES yatırım projesine ait proje parametrelerinin belirlenmesi değerlendirme işleminin en önemli işlem adımını oluşturmaktadır. Değerleme öncesi bilinmesi gereken parametreler varlığın şimdiki değeri ve kullanım fiyatı, risksiz faiz oranı, yatırımın ekonomik ömrü ve değişkenliği ifade eden volatilité parametresidir. Varlığın şimdiki değeri, geleneksel Net Bugünkü Değer (NBD) yöntemi ile hesaplanan bugünkü değerlerin toplamını; kullanım fiyatı ise fizibilite raporlarından faydalanılarak belirlenen ilk yatırım maliyetini ifade etmektedir. Risksiz faiz oranı olarak 2021 yılına ait 10 yıllık devlet tahvil oranı dikkate alınmış olup, ekonomik ömür için de Vergi Usul Kanunu'nun 333 sıra numaralı tebliğinin 45. Bölümünde bahsi geçen türbinlerle ilgili bölüme istinaden rüzgâr enerji santrallerinin faydalı ekonomik ömürlerinin 15 yıl olduğu bilgisinden faydalanılmıştır. Bilinmesi en zor parametre, değişkenliği ifade eden volatilité parametresidir. Kozlova (2017), volatilité değerinin hangi belirsizlik durumu için seçilmesi gerektiği ile ilgili bir çalışma yürütmüş ve en üst sırada elektrik fiyatının olduğunu tespit etmiştir. Şekil 1'de yatırımlar için değerlendirilen belirsizlik parametreleri gösterilmektedir.

Belirsizlik Kaynakları

- Elektrik fiyatı
- Teknoloji
- Üretim
- Yakıt fiyatı
- Proje değeri
- Sübvansiyon ödemesi
- Biyokütle fiyatı
- Yenilenemeyen enerji fiyatı
- Biyoyakıt fiyatı
- Talep
- Enflasyon
- Yönetmelik/Düzenlemeler
- Değişim fiyatı
- Sermaye maliyeti



Şekil 1. Yatırım değerlemesini etkileyen belirsizlik kaynakları (Kozlova 2017).

Bu çalışmada da, volatilité değeri için belirsizliği ve değişkenliği yüksek olan ve her yıl enflasyon oranınca artış gösteren birim elektrik fiyatının standart sapması hesaplanmıştır. Enflasyon oranı olarak 2007-2021 yılları arasında ki 15 yıllık, Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre hesaplanan Tüketici Fiyat Endeksi (TÜFE)'nin 12 aylık ortalamalara göre değişim oranlarının ortalama değeri %9.9 kullanılmıştır. Çizelge 1'de hesaplanan volatilité değeri gösterilmektedir.

Çizelge 1. Volatilité hesabı.

Yıl	Birim Elektrik Fiyatı (Y_i)	Ortalama (\bar{Y})	$(Y_i - \bar{Y})$	$(Y_i - \bar{Y})^2$
1.Yıl	0.4672	0.9818	(-0.5146)	0.2648
2.Yıl	0.5135	0.9818	(-0.4683)	0.2193
3.Yıl	0.5643	0.9818	(-0.4175)	0.1743
4.Yıl	0.6201	0.9818	(-0.3617)	0.1308
5.Yıl	0.6815	0.9818	(-0.3003)	0.0902
6.Yıl	0.7490	0.9818	(-0.2328)	0.0542
7.Yıl	0.8232	0.9818	(-0.1586)	0.0252
8.Yıl	0.9047	0.9818	(-0.0771)	0.0059
9.Yıl	0.9942	0.9818	(0.0124)	0.0002
10.Yıl	1.0927	0.9818	(0.1109)	0.0123
11.Yıl	1.2008	0.9818	(0.2190)	0.0480
12.Yıl	1.3197	0.9818	(0.3379)	0.1142
13.Yıl	1.4504	0.9818	(0.4686)	0.2196
14.Yıl	1.5939	0.9818	(0.6121)	0.3747
15.Yıl	1.7517	0.9818	(0.7699)	0.5928
Toplam				
$(Y_i - \bar{Y})^2$			2.3265	
σ			0.4077	

Çizelge 1'de hesaplanan volatilité değeri için kullanılan standart sapma formülü denklem 1 de, formüle göre volatilité değerin hesaplanması için çözüm de denklem 2 de, aşağıda gösterildiği şekildedir (Brigham 1995).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2.3265}{14}} = \sqrt{0.1662} = 0.4077 \quad (2)$$

Proje parametrelerinin belirlenmesi sonrasında Black-Scholes ve Binomial yöntem ile elde edilen opsiyon değerlerinin proje değerine eklenmesiyle Genişletilmiş Net Bugünkü Değer (GNBD) elde edilmektedir. Reel opsiyonlarla değerleme sonucunda projeye onay verilmesinde ki asıl değer GNBD olmaktadır. Burada opsiyon değeri pozitif çıkmasına rağmen bazı projelerin NBD'si negatif

çıkabilmekte ve GNBD'de negatif sonuç verebilmektedir. Bu durumda opsiyon değerinin pozitif çıkmasına bakılmaksızın, yatırım yapılma kararı olumsuz olmaktadır. Bu RES yatırımında NBD ile elde edilen sonuç 15.855.585,49 TL olarak hesaplanmış olup, opsiyon değerine eklenecek proje değeri olarak aşağıda ki bölümlerde kullanılmaktadır.

Yukarıda açıklanan, Black-Scholes ve Binomial yöntem için kullanılacak proje parametreleri Çizelge 2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2. Proje parametreleri.

Girdi Parametreleri		
1	Yıllık Risksiz Faiz Oranı	r_f %12.28=0.1228
2	Varlığın Şimdiki Değer	S 60.810.500,15
3	Varlığın Kullanım Fiyatı	X 70.400.000,00
4	Opsiyonun Ekonomik Ömrü	T 15 yıl
5	Yıllık Standart Sapma	σ 0.4077
7	Yıllık Dönemler	Δt 1

2.1. Black-Scholes yöntemi ile değerleme

Black ve Myron Scholes tarafından opsiyona dayanak varlık olan hisse senedinin temettü dağıtmadığı varsayımı altında Avrupa tipi alım opsiyonlarının değerlemesi için bazı varsayımlar altında diferansiyel denklemler ile ürettikleri modele Black & Scholes modeli denmektedir. Literatürde ve yatırım değerleme uygulamalarında kullanılan Black-Scholes, analitik ve dinamik bir yöntem olmakla birlikte hesaplama ve çözümleme kolaylığı açısından da en yaygın kullanılan yöntemdir. Black-Scholes'un 1973 yılında opsiyonların fiyatlanması için önerdiği ve o tarihten sonra gerçek yatırım projeleri için de kullanılabilen, temettünün olmadığı varsayılan model aşağıdaki denklem 3,4,5 ve 6 da gösterildiği şekildedir.

$$C_0 = S_0 N(d_1) - X e^{-r_f T} N(d_2) \quad (3)$$

$$P_0 = X e^{-r_f T} N(-d_2) - S_0 N(-d_1) \quad (4)$$

$$d_1 = \frac{\ln(S_0 / X) + (r_f + \sigma^2 / 2)T}{\sigma \sqrt{T}} \quad (5)$$

$$d_2 = d_1 - \sigma \sqrt{T} \quad (6)$$

Modelde kullanılan terimler C_0 , alım opsiyonu değerini; P_0 , satım opsiyonu değerini; S_0 , dayanak varlığın değerini; X , kullanım fiyatını; T , opsiyonun vadesine kalan süreyi (yıl bazında); σ , dayanak varlığın standart sapmasını (volatilitite); r_f , risksiz faiz oranını; $N(d)$, kümülatif standart normal dağılımı ifade etmektedir.

Merton (1973), Black & Scholes'un önerdiği modeli yeniden düzenleyerek getiri kaybını ifade eden temettü dağıtımının da olabileceğini belirtmiştir. Temettüsüz modelde açıklanan değişkenlere ek olarak getiri kısıtlılığını ifade eden " δ " değişkeni temettü dağıtımını sonrası nakit akışları veya menkul kıymetin değer kaybı derecesi için kullanılmaktadır. Bu anlamda temettüsüz Black- Scholes değerlendirme yöntemine, yatırımcıların risk yansız olduğu varsayımına karşın, riskten kaçınan yatırımcıların üstlendikleri riske karşı ekstra bir getiri elde etme beklentilerinin, opsiyon değerini ne şekilde etkileyeceğini irdelemek amacıyla, getiri kısıtlılığı parametresi (δ) Black-Scholes denklemine dâhil edilmiştir (Özoğul ve Ülengin 2006). Gecikmenin işletmeye olan maliyetinin hesaplanması ise; $1/n$ formülüne göre yapılmaktadır. Formüle eklenen parametre (δ), yatırımın ertelendiği durumlarda oluşan fırsat maliyetini ifade etmektedir. Bir başka deyişle yatırımın ertelendiği süre boyunca rakiplere kaptırılan pazar payı ve nakit akışlarının karşılığıdır. Temettülü yeni model aşağıda ki denklem 7, 8 ve 9 gösterildiği şekildedir.

$$C_0 = S_0 e^{-\delta T} N(d_1) - X e^{-r_f T} N(d_2) \quad (7)$$

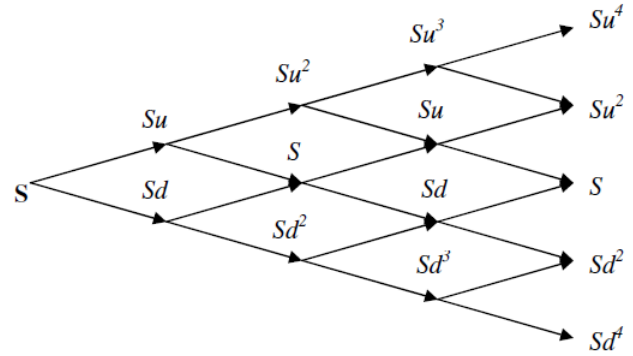
$$P_0 = X e^{-r_f T} N(-d_2) - S_0 e^{-\delta T} N(-d_1) \quad (8)$$

$$d_1 = \frac{\ln(S_0 / X) + (r_f - \delta + \sigma^2 / 2)T}{\sigma \sqrt{T}} \quad (9)$$

2.2. Binomial yöntem ile değerlendirme

Binomial model 1979 yılında Cox, Ross ve Rubinstein tarafından ilk kez ortaya konmuştur. Modelde, opsiyonun vadesi sonunda hisse senedinin sadece olası iki fiyatının olacağı varsayılmaktadır. Yukarı veya aşağı olmak üzere bu olasılıklar Binomial olasılık dağılımına göre belirlenmektedir. Binomial

yöntem tek ve çok dönemli olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Adım sayısının $\Delta t = 1$ olduğu bu çalışmada 15 yıl için, 15 dönemli bir çalışma yürütüldüğü düşünüldüğünde, aşağıda sadece çok dönemli yöntem için denklemler verilmiştir. Binomial model, opsiyonun vadesi boyunca opsiyonun değerindeki muhtemel değişiklikleri ayrı bir adımda göstererek bir ağaç şekli görünümlü diyagram oluşturmaktadır (Breen 1991). Bu durum Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Çok dönemli Binomial ağaç yapısı.

Kâr payı dağıtmayan bir proje için düzenlenmiş bir opsiyonun değerlendirilmesi için, ilk olarak opsiyonun vadesini Δt uzunluğunda kısa zaman aralıklarına böleriz. Her zaman aralığında, hisse senedi fiyatının; S ilk değerinden, Su ve Sd değerlerine vardığı kabul edilir. Bu model aşağıda gösterilmiştir. Çoğu zaman, $u > 1$ ve $d < 1$ 'dir. S 'den Su 'ya geçiş hareketi bir 'yukarıya doğru' harekettir, S 'den Sd 'ye geçiş hareketi ise bir 'aşağıya doğru' harekettir. Yukarıya doğru bir hareketin olasılığı p ile gösterilir, dolayısıyla aşağıya doğru hareketin olasılığı $1-p$ ile gösterilir. Ayrıca, $u = 1/d$ olduğu kabul edilerek işlemler yapılmaktadır (Onar ve Kılavuz 2013). Aşağıda ki 10, 11, 12 ve 13 numaralı denklemlerde temettünün olmadığı yani getiri kaybının olmadığı durumlarda ki denklemler gösterilmektedir.

$$u = e^{\sigma \sqrt{\Delta t}} \quad (10)$$

$$d = e^{-\sigma \sqrt{\Delta t}} \quad (11)$$

$$r = e^{r_f \Delta t} \quad (12)$$

$$p = \frac{r - d}{u - d} \quad (13)$$

Temettünün olduğunun varsayıldığı durumlarda ise r parametresine ait yeni denklem aşağıda gösterilmektedir.

$$r = e^{(rf-\delta)\Delta t} \quad (14)$$

Artış durumunda bir dönem sonraki fiyat:

$$S_1 = S_0 u \quad (15)$$

Azalış durumunda bir dönem sonraki fiyat:

$$S_2 = S_0 d \quad (16)$$

Çok dönemli binomial yöntemde opsiyona konu olan varlığın olası fiyat hareketlerinin opsiyonun vadesi boyunca oluşturduğu fiyat diyagramındaki her bir düğüm, diyagramın sonundan başlayarak ve geriye doğru çalışarak hesaplanabilmektedir. Buna göre son düğümden başlayarak $C_0 = [(P * u) + (1 - P) * d] * e^{(-rf * \Delta t)}$ formülü kullanılarak geriye indirgeme yoluyla tüm diyagramın düğüm noktalarının değerleri tespit edilebilmektedir. Ayrıca, son düğüm opsiyonun değerini vermektedir. Denklemlerde ki C_0 = Opsiyon fiyatının bugünkü değeri, S_0 = Dayanak varlık fiyatının bugünkü değeri, u = Dayanak varlık fiyatının artış oranı, d = Dayanak varlık fiyatının azalış oranı, p = varlığın fiyatındaki artışın subjektif olasılığı ve r = her döneme ait faiz oranını (yıllık olmayan) ifade etmektedir (Hull 2009).

3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, Sinop ilinde ki RES yatırımı için önce projeye bugün başlanması durumunda ki opsiyon ve proje değeri bulunmuştur. Sonrasında olası piyasa koşullarına göre 1 yıl erteleme, 1 adet rüzgâr türbini ekleyerek genişlemesinin ve 15 yıllık ekonomik ömür içerisinde herhangi bir zaman diliminde projeyi terk etmenin ya da devretmenin yatırımı nasıl etkilediği Black-Scholes ve Binomial yöntem ile değerlendirilmiştir. Çizelge 3'te 15 yıl vadeli ve projeye bugün başlanması durumunda ki proje parametreleri verilmektedir.

Çizelge 3. Projeye bugün başlanması durumunda ki proje parametreleri.

Girdi Parametreleri			
1	Yıllık Risksiz Faiz Oranı	r_f	% 12.28=0.1228
2	Varlığın Şimdiki Değeri	S	53.189.870,29
3	Varlığın Kullanım Fiyatı	X	37.334.284,80
4	Opsiyonun Ekonomik Ömrü	T	15 yıl
5	Yıllık Standart Sapma	σ	0.4077
6	Yıllık Dönemler	Δt	1

Çizelge 3'te ki parametrelere göre, Black-Scholes yöntemi ile 15 yıl vadeli bir RES projesine bugün başlanması durumunda ki hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$d_1 = \frac{\ln(53.189.870,29 / 37.334.284,80) + (0.1228 + (0.4077)^2 / 2)15}{0.4077\sqrt{15}} \quad (17)$$

$$d_1 = 2.1802$$

$$d_2 = 2.1802 - 0.4077\sqrt{15}$$

$$d_2 = 0.6012$$

Hesaplamalar sonucu elde edilen d_1 ve d_2 parametrelerinin, kümülatif normal standart dağılım tablosundan elde edilen değerleri $N(d_1) = 0.9854$ ve $N(d_2) = 0.7261$ olarak bulunmuştur. Bu durumda opsiyon değeri aşağıdaki gibidir;

$$C_0 = (53.189.870,29 * 0.9854) - (37.334.284,80 * e^{(-0.1228 * 15)} * 0.7261) \quad (18)$$

$$C_0 = 48.116.610,00$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 48.116.610,00$$

$$GNBD = 63.972.195,49$$

Binomial yöntemde göre u , d , r ve p faktörleri aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

$$u = e^{0.4077\sqrt{1}} = 1.5033560867$$

$$d = e^{-0.4077\sqrt{1}} = 0.6651784024 \quad (19)$$

$$r = e^{0.1228} = 1.1306582667$$

$$p = \frac{(1.1306582667 - 0.6651784024)}{(1.5033560867 - 0.6651784024)} = 0.5553474794$$

$$(1 - p) = 0.4446525206$$

Yukarıdaki değerlerle oluşturulan binom ve opsiyon ağacı sonrasında elde edilen opsiyon ve proje değeri aşağıda gösterilmektedir.

$$C_0 = 48.124.921,83$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 48.124.921,83 \quad (20)$$

$$GNBD = 63.980.507,32$$

Erteleme opsiyonu yatırım için piyasa koşulları iyileşinceye kadar beklemenin ya da daha kârlı bir yatırım kararına kadar yatırımı ertelemenin mümkün olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Projeye bugün başlanması durumunda ki hem opsiyon hem de GNBD'nin pozitif değer olarak yatırım onayı alabilecek olmasına rağmen, 1 yıllık ertelemenin projeyi farklı olarak nasıl etkilediği görmek istenmiştir. Erteleme opsiyonu kullanıldığında opsiyon ve GNBD, projeye bugün başlanması durumundan daha iyi bir sonuç verirse ertelemenin bu öngörülebilir piyasa koşullarında yatırımcı için daha kârlı olacağı sonucu da elde edilmiş olacaktır. Bu uygulamada 1 yıl ertelemeden kaynaklı nakit akış kayıplarının, formüllere eklenen getiri kütüğü (1/15) parametresi ile azalacağı, proje maliyetinin de her yıl için risksiz faiz oranı üzerinden aratacağı yönünde öngörülebilir bulunularak değerlendirme yapılmıştır. Çizelge 4'te RES projesini 1 yıl erteleme durumunda ki proje parametreleri verilmektedir.

Çizelge 4. 1 yıl erteleme durumundaki proje parametreleri.

Girdi Parametreleri			
1	Yıllık Risksiz Faiz Oranı	r_f	%12.28=0.1228
2	Varlığın Şimdiki Değeri	S	53.189.870,29
3	Varlığın Kullanım Fiyatı	X	41.918.934,97
4	Opsiyonun Ekonomik Ömrü	T	15 yıl
5	Yıllık Standart Sapma	σ	0.4077
6	Yıllık Dönemler	Δt	1
7	Getiri Kütüğü	δ	(1/15)=%6.7=0.067

Çizelge 4'te ki parametrelere göre, Black-Scholes yöntemi ile RES projesinin 1 yıl ertelenmesi durumunda ki hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$d_1 = \frac{\ln(53.189.870,29 / 41.918.934,97) + (0.1228 - (1/15) + (0.4077)^2 / 2)15}{0.4077\sqrt{15}} \quad (21)$$

$$d_1 = 1.4736$$

$$d_2 = 1.4736 - 0.4077\sqrt{15}$$

$$d_2 = -0.1055$$

Hesaplamalar sonucu elde edilen d_1 ve d_2 parametrelerinin, kümülatif normal standart dağılım tablosundan elde edilen değerleri $N(d_1) = 0.9297$ ve $N(d_2) = 0.4580$ olarak bulunmuştur. Bu durumda opsiyon ve proje değeri aşağıdaki gibidir;

$$C_0 = (53.189.870,29 * e^{((-1/15)*15)} * 0.9297) - (41.918.934,97 * e^{(-0.1228*15)} * 0.458) \quad (22)$$

$$C_0 = 15.148.844,00$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 15.148.844,00$$

$$GNBD = 31.004.429,49$$

Binomial yönteme göre u , d , r ve p faktörleri aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

$$u = e^{0.4077\sqrt{1}} = 1.5033560867$$

$$d = e^{-0.4077\sqrt{1}} = 0.6651784024 \quad (23)$$

$$r = e^{(0.1228 - (1/15))} = 1.0577387062$$

$$p = \frac{(1.0577387062 - 0.6651784024)}{(1.5033560867 - 0.6651784024)} = 0.4683497439$$

$$(1 - p) = 0.5316502561$$

Yukarıdaki değerlerle oluşturulan binom ve opsiyon ağacı sonrasında elde edilen opsiyon ve proje değeri aşağıda gösterilmektedir.

$$C_0 = 41.094.687,37$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 41.094.687,37 \quad (24)$$

$$GNBD = 56.950.272,86$$

Genişleme opsiyonu, piyasa şartlarına uyum sağlamak için yatırımcının faaliyet gösteren kapasitesini artırarak yeni ve kalıcı olmayan duruma çözüm getirilmesini ifade etmektedir. Projeye bugün başlandığı duruma göre yatırımın genişlemesinin nasıl bir fark oluşturacağını görmek, yatırımcı için ilerleyen yıllarda atacağı adımlar için de faydalı olmaktadır. Bu çalışma da RES yatırımına bir rüzgâr türbinin eklenmesi durumunda maliyetin 3 milyon ABD doları bununla birlikte nakit akışların da %30 artacağı öngörülmüştür. Bu çalışmada son yıllarda yüksek değerlerde dalgalanan dolar kuru üzerinden ortalama bir değer kullanmak yerine sabit bir dolar kuru kullanmanın hesaplamalarımız için daha doğru olacağına karar verilmiştir. Bunun için de T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı'nın 2020-2022 Dönemi Yatırım Programı Hazırlama Rehberi'nin 12. Maddesinde belirtilen ve yatırım kararı alınan 2021 yılı sabit kur fiyatı, 1ABD=6.40 TL'dir (SBB, 2021). Rüzgâr türbini ekleme maliyeti bu kur üzerinden işlem yapılarak hesaplanmıştır. Yatırım maliyeti ve nakit akışlardaki değişim sonrası varlığın şimdiki değerinin değişmesiyle birlikte, Çizelge 5'te RES projesine 1 adet rüzgâr türbini

ekleyerek genişleme opsiyonunun kullanılması durumunda ki proje parametreleri verilmektedir.

Çizelge 5. Genişleme durumundaki proje parametreleri.

Girdi Parametreleri			
1	Yıllık Risksiz Faiz Oranı	r_f	%12.28=0.1228
2	Varlığın Şimdiki Değeri	S	69.146.831,38
3	Varlığın Kullanım Fiyatı	X	56.534.284,80
4	Opsiyonun Ekonomik Ömrü	T	15 yıl
5	Yıllık Standart Sapma	σ	0.4077
6	Yıllık Dönemler	Δt	1

Çizelge 5'te ki parametrelere göre, Black-Scholes yöntemi ile RES projesinin genişlemesi durumunda ki hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$d_1 = \frac{\ln(69.146.831,38 / 37.334.284,80) + (0.1228 + (0.4077)^2 / 2)15}{0.4077\sqrt{15}} \quad (25)$$

$$d_1 = 2.0836$$

$$d_2 = 2.0836 - 0.4077\sqrt{15}$$

$$d_2 = 0.5046$$

Hesaplamalar sonucu elde edilen d_1 ve d_2 parametrelerinin, kümülatif normal standart dağılım tablosundan elde edilen değerleri $N(d_1) = 0.9814$ ve $N(d_2) = 0.6931$ olarak bulunmuştur. Bu durumda opsiyon ve proje değeri aşağıdaki gibidir;

$$C_0 = (69.146.831,38 * 0.9814) - (56.534.284,80 * e^{(-0.1228*15)} * 0.6931) \quad (26)$$

$$C_0 = 61.650.045,88$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 61.650.045,88$$

$$GNBD = 77.505.631,37$$

Binomial yöntemle göre u , d , r ve p faktörleri aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

$$u = e^{0.4077\sqrt{1}} = 1.5033560867$$

$$d = e^{-0.4077\sqrt{1}} = 0.6651784024 \quad (27)$$

$$r = e^{0.1228} = 1.1306582667$$

$$p = \frac{(1.1306582667 - 0.6651784024)}{(1.5033560867 - 0.6651784024)} = 0.5553474794$$

$$(1 - p) = 0.4446525206$$

Yukarıdaki değerlerle oluşturulan binom ve opsiyon ağacı sonrasında elde edilen opsiyon ve proje değeri aşağıda gösterilmektedir.

$$C_0 = 61.706.127,87$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 61.706.127,87 \quad (28)$$

$$GNBD = 77.561.713,36$$

Terk etme opsiyonu, piyasa koşullarının kötüleşmesi sonrası projeyi sonlandırıp, fırsat maliyetinin kazanılması için yatırımcının tercih edebileceği bir durumdur. RES yatırımın herhangi bir zaman dilimi içerisinde, başka bir şirkete 20.000.000 TL karşılığında devretmenin ya da terk etmenin öngörülebilir olduğu durum değerlendirilmiştir. Nakit akışlarda bir değişiklik olmayacağı sadece yatırım maliyeti değerinin değiştiği durum için değerlendirme yapılmıştır. Çizelge 6'da RES projesi için terk etme opsiyonunun kullanılması durumunda ki proje parametreleri verilmektedir.

Çizelge 6. Terk etme durumundaki proje parametreleri.

Girdi Parametreleri			
1	Yıllık Risksiz Faiz Oranı	r_f	%12.28=0.1228
2	Varlığın Şimdiki Değeri	S	53.189.870,29
3	Varlığın Kullanım Fiyatı	X	20.000.000,00
4	Opsiyonun Ekonomik Ömrü	T	15 yıl
5	Yıllık Standart Sapma	σ	0.4077
6	Yıllık Dönemler	Δt	1

Çizelge 6'da ki parametrelere göre, Black-Scholes yöntemi ile RES projesini terk etme durumunda ki hesaplamalar aşağıdaki gibidir. Terk etme opsiyonu, diğer opsiyonlardan farklı olarak satım opsiyonuna uygunluk göstermektedir.

$$d_1 = \frac{\ln(53.189.870,29 / 20.000.000) + (0.1228 + (0.4077)^2 / 2)15}{0.4077\sqrt{15}} \quad (29)$$

$$d_1 = 2.5755$$

$$d_2 = 2.5755 - 0.4077\sqrt{15}$$

$$d_2 = 0.9965$$

Hesaplamalar sonucu elde edilen d_1 ve d_2 parametrelerinin, kümülatif normal standart dağılım tablosundan elde edilen değerleri $N(d_1) = 0.9950$ ve $N(d_2) = 0.8405$ olarak bulunmuştur. Bu durumda satım opsiyonu ve proje değeri aşağıdaki gibidir;

$$C_0 = (53.189.870,29 * (0.9950 - 1)) - (20.000.000 * e^{(-0.1228*15)} * (0.8405 - 1)) \quad (30)$$

$$C_0 = 239.666,00$$

$$GNBD = 15.855.585,49 + 239.666,00$$

$$GNBD = 16.095.251,49$$

Binomial yöntemle göre u , d , r ve p faktörleri aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 u &= e^{0.4077\sqrt{\Delta t}} = 1.5033560867 \\
 d &= e^{-0.4077\sqrt{\Delta t}} = 0.6651784024 \\
 r &= e^{0.1228} = 1.1306582667 \\
 p &= \frac{(1.1306582667 - 0.6651784024)}{(1.5033560867 - 0.6651784024)} = 0.5553474794 \\
 (1-p) &= 0.4446525206
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Yukarıdaki değerlerle oluşturulan binom ve opsiyon ağacı sonrasında elde edilen opsiyon ve proje değeri aşağıda gösterilmektedir.

$$\begin{aligned}
 C_0 &= 50.410.377,90 - 53.189.870,29 \\
 C_0 &= -2.779.492,39 \\
 GNBD &= 15.855.585,49 - 2.779.492,39 \\
 GNBD &= 13.076.093,10
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

Çeşitli reel opsiyon yöntemlerinin dinamik olarak kullanılabilirliği yatırımcı ve değerlendirme uzmanı için

avantaj oluştururken, yöntemler arası sonuçların benzer değerler vermesi de bir başka olumlu durum olarak nitelendirilmektedir. Bunların dışında yatırımın genişleyerek kapasitesinin artması ya da ertelerek olası bir zararın yatırım için önlenemez olması, önlenemeyeceğinin ise öngörülebildiği durumlar için de terk etme opsiyonunun sağlanması her türlü yenilenebilir enerji tesisleri gibi büyük yatırımlar için geleneksel değerlendirme yöntemlerine göre üstünlük sağlamaktadır. Çizelge 7’de farklı yenilenebilir tesisleri için erteleme, genişleme, terk etme gibi esneklik faktörlerinin Black-Scholes, Binomial ve Monte Carlo Simülasyonu gibi farklı reel opsiyon yöntemleri ile değerlendirildikleri çalışmalar gösterilmektedir.

Çizelge 7. Yenilenebilir enerji tesislerinde farklı reel opsiyon yöntemlerinin ve esneklik türlerinin kullanımı.

Yazar	Yıl	Ülke	Proje Tipi	Esneklik Türü	Değerlendirme Türü
Adkins, R. and Paxson, D.	2016	-	Yenilenebilir Enerji	Erteleme	Black-Scholes
Bruno, S., Ahmed, S., Shapiro, A. and Street A.	2015	Brazilya	Hidroelektrik Rüzgâr Enerjisi	Erteleme	Black-Scholes
De Mare, G., Manganelli, B. and Nesticò, A.	2013	İtalya	Rüzgâr Enerjisi	Terk etme	Monte Carlo Simülasyonu
Fleten, S.E., Linnerud, K., Molnár, P. and Nygaard, M.T.	2016	Norveç	Hidroelektrik Enerji	Erteleme Genişleme	Binomial
Jeon, C., Lee, J. and Shin, J.	2015	Kore	Güneş Enerjisi	Erteleme	Monte Carlo Simülasyonu Black-Scholes
Kitzing, L., Juul, N., Drud, M. and Boomsina, T.K.	2017	Baltık Denizi	Rüzgâr Enerjisi	Terk etme	Black-Scholes
Kozlova, M., Collan, M. and Luukka, P.	2017	Rusya	Rüzgâr Enerjisi Güneş Enerjisi	Erteleme	Monte Carlo Simülasyonu
Li, Y., Tseng, C.-L. and Hu, G.	2015	Amerika	Bioenerji	Terk etme	Black-Scholes
MacDougall, S. L.	2015	Kanada	Gelgit Enerjisi Rüzgâr Enerjisi	Erteleme Genişleme	Black-Scholes
Mancini, M., Sala, R., Tedesco, D. and Travaglini, A.	2016	-	Rüzgâr Enerjisi Güneş Enerjisi	Terk etme Küçülme	Binomial
Çevik Onar, S. and Kılavuz, T.N.	2015	Türkiye	Rüzgâr Enerjisi	Terk etme Genişleme Erteleme	Monte Carlo Simülasyonu
Sisodia, G.S., Soares, I. and Ferreira, P.	2016	İspanya Portekiz	Rüzgâr Enerjisi Rüzgâr Enerjisi	Erteleme	Monte Carlo Simülasyonu Black-Scholes
Sisodia, G.S., Soares, I., Ferreira, P., Banerji, S. and Prasad, R.	2015	İspanya	Rüzgâr Enerjisi	Terk etme	Monte Carlo Simülasyonu Black-Scholes
Torani, K., Rausser, G. and Zilberman, D.	2016	Amerika	Güneş Enerjisi	Erteleme	Black-Scholes
Zhang, M.M., Zhou, D.Q., Zhou, P. and Chen, H.T.	2017	Çin	Güneş Enerjisi	Genişleme	Monte Carlo Simülasyonu

Zhang, M.M., Zhou, D.Q., Zhou, P. and Liu, G.Q.	2016	Çin	Güneş Enerjisi	Terk etme	Monte Carlo Simülasyonu
Zhang, M.M., Zhou, P. and Zhou, D.Q.	2016	Çin	Güneş Enerjisi	Erteleme	Monte Carlo Simülasyonu

4. Sonuç

RES yatırımı değerlendirilmesi için yapılan bu çalışmada, Black-Scholes ve Binomial yöntem ile erteleme, genişleme ve terk etme opsiyonları öngörülebilir koşullar doğrultusunda değerlendirilerek, projeye bugün başlanması durumuna göre nasıl sonuçlar verdikleri araştırılmıştır. İlk olarak projeye bugün başlanması durumunda ki opsiyon ve proje değeri hesaplanmıştır. Black-Scholes yöntemi ile opsiyon değeri 48.116.610,00 TL, Binomial yöntem ile de 48.124.921,83 TL değer elde edilmiştir. Geleneksel yöntemle elde edilen NBD'nin 15.855.585,49 TL olduğu bu yatırımda her iki yöntemle elde edilen opsiyon değerinin NBD'den fazla çıkması yatırımcı için çok daha olumlu bir sonuç olmuştur. Opsiyon ve proje değerinin toplanarak elde edildiği GNBD ise Black-Scholes yöntemi ile 63.972.195,49 TL olurken, Binomial yöntemde 63.980.507,32 TL değerini almıştır. NBD ile GNBD arasında ki büyük farka bakıldığında, reel opsiyonlarla değerlendirilmesinin yatırım için çok daha avantajlı bir durum olduğu görülmektedir. Bir diğer sonuç ise iki yöntem ile elde edilen opsiyon değerlerinin birbirlerine göre çok yakın sonuçlar vermiş olmasıdır. Bu durum genel olarak yenilenebilir enerji tesisi gibi büyük bütçeli yatırımlar için değerlendirme yöntemi seçiminde farklılık doğmamasından kaynaklı da bir kolaylık oluşturmaktadır. Bir sonraki uygulama, yatırımın piyasa koşullarına göre 1 yıl ertelendiğinde, bugün başlanması durumuna göre daha kârlı bir nakit akışının elde edilip edilemeyeceğinin araştırılması olmuştur. Black-Scholes yöntemi ile elde edilen proje değeri 31.004.429,49 TL iken, Binomial yöntemle bu değer 56.950.272,86 TL olmuştur. Erteleme opsiyonu projede kullanılırken, yatırımcının 1 yıl için fırsat maliyetine karşılık getiri kısıtlılığı parametresi 1/15 oranında formüllere eklenerek hesaplama yapılmıştır. Nakit akış kaybının olduğu kadar maliyetlerde de bir değişim olabileceği öngörülerek risk yansız oranımız olan risksiz faiz oranınca maliyet artışı gösterilmiştir. Bu şekilde yapılan uygulamada,

Black-Scholes ve Binomial yöntem arasındaki fark oldukça fazla olmuştur. Binomial yöntemle elde edilen sonuç projeye bugün başlanması durumundaki sonuçlara daha yakinken Black-Scholes yönteminde elde edilen sonuç çok daha farklı bir değer almıştır. Bu duruma, Black-Scholes yöntemi için getiri kısıtlılığı parametresinin formüllere uygulanma şeklinin yeniden yorumlanması ya da fırsat maliyetinin getiri kısıtlılığı parametresi ile formüllere uygulanması yerine, sayısal olarak başka yollarla ifade edilmesi gerektiği şeklinde bir öneride bulunulabilir. Erteleme opsiyonunun kullanıldığı Çizelge 7'de ki uygulamalarda da her proje için getiri kısıtlılığı parametresinin kullanılmadığı gözlemlenmiştir. Bazı uygulamalar nakit akış kaybının henüz yatırıma başlanmadığı düşünülerek sayısal bir değer olarak hâli hazırda ki projeyi etkilemediği için fırsat maliyetini, yatırım maliyetinde ki artış ya da azalış ile temsil etmiştir. Bazı uygulamalarda ise nakit akış kaybının proje ve parametre değerlerine göre uygun bir yüzdelik oran belirleyerek sayısal olarak bir azalma ile ifade edildiği gözlemlenmiştir. Erteleme opsiyonunun uygulanma şeklinin araştırmacılar ve değerlendirme uzmanları tarafından farklı yorumlanarak değerlendirilmesi de yöntem keskinlik kazandıracak yeni bir öneri ile revize edilmesi gerektiği sonucunu vermektedir. Bir diğer uygulama RES yatırımının ilerleyen dönemlerde 1 adet rüzgâr türbininin eklenmesiyle birlikte genişleme opsiyonunun kullanılması durumu olmuştur. Bu opsiyon Black-Scholes yöntemiyle 77.505.631,37 TL değer alırken Binomial yöntemle 77.561.713,36 TL değer almıştır. Bu durumda genişleme opsiyonunun kullanılması projeye bugün başlanması durumundaki mevcut hâlden daha yüksek bir opsiyon ve proje değeri sağladığı için yatırımın genişlemesinin bu şartlar altında olumlu bir karar olduğu sonucuna varılmıştır. Son olarak herhangi bir zaman diliminde projeyi terk etmenin kârlı mı yoksa zarar ederek mi sonuçlanacağı değerlendirilmiştir. Terk etme opsiyonu diğer opsiyonlardan farklı olarak alım

yerine satım opsiyonu olarak işlem yapmaktadır. Bu durumda Black-Scholes yöntemi ile 16.095.251,49 TL, Binomial yöntemle de 13.076.093,10 TL sonuç elde edilerek, terk etme opsiyonunun kullanımının pozitif sonuç vermesiyle kabul edilebilir bir durum olduğu sonucuna varılmıştır. Bu opsiyon çeşitinde de iki yöntem arasında ki sonuçlar birbirlerine çok yakın olmasalar da, Binomial yöntemde ki düğüm sayısı 15'in katları olacak şekilde arttırıldığında Black-Scholes yöntemiyle benzer sonuçlar alınabilecektir. Büyük bütçeli yatırımların ekonomik ömür süreleri uzundur ve proje parametrelerinin gelecekte ki değişimleri tam olarak bilinmemektedir. Risk ve belirsizliğe sahip parametrelerle değerlendirme yapılırken, bu iki faktörün hesaplamaya dâhil edilmesi gerekliliği ve projeye ekstra değer katmaları, bu çalışma ile gösterilmiştir. Opsiyonların yatırımcıya olasılıklar dâhilinde hesaplama yaparak proje değeri sunması da yöntemin bir başka avantajıdır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, erteleme opsiyonu için getiri kısıtlılığı parametresinin kullanım şekli ya da ertelemeyen kaynaklı kaybedilen fırsat maliyetinin yatırıma yansıtılması şekli ile ilgili kesin bir yargının olmaması, bazı durumlarda gerçek proje değerini yansıtamayabilecektir. Bu durum ile ilgili özellikle Black-Scholes yönteminde, algoritmada bir düzeltme yapılması önerilebilir. Erteleme, genişleme ve terk etme opsiyonları için de geleceğe dair öngörülen proje parametreleri ile çalışılması sonuçlarda avantaj sağlamış olsa da, benzer çalışmalar ya da fizibilite raporları gibi referans veriler mutlaka altık olarak değerlendirilmelidir. Bu durum, parametrelerin öngörülmesinde oldukça olumlu ve proje değerinin gerçeğe en yakın sonuçla elde edilmesini sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma sorumlu yazarın "Reel Opsiyonlarla Yenilenebilir Enerji Tesislerinin Değerlemesi" başlıklı doktora tezinden üretilmiş olup, çalışmaya katkı sunan çok değerli tez danışmanlarıma teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Adkins, R., and Paxson, D., 2015. Subsidies for renewable energy facilities under uncertainty. *The Manchester School*, **84(2)**, 222-250.
- Akkum, T., 2000. Döviz opsiyonları ve opsiyon fiyatlama modelleri. *İstanbul Üniversitesi İşletme Fakültesi Dergisi*, **29**, 47-74.
- Amram, M. and Kulatilaka, N., 1999. Real options: managing strategic investment in an uncertain World. Boston, MA.: Harvard Business School Press.
- Black, F. and Scholes, M., 1973. The pricing of options and corporate liabilities. *The Journal of Political Economy*, **81 (3)**: 637-654.
- Brach, M.T., 2003. Real Options in Practice. Wiley Finance, New Jersey, USA.
- Breen, R., 1991. The accelerated binomial option pricing model. *Journal of Financial and Quantitative Analysis*, **26(2)**, 153-164.
- Brigham, E., 1995. Fundamentals of financial management. 7th Edition, The Dryden Press, USA.
- Bruno, S., Ahmed, S., Shapiro, A. and Street, A., 2016. Risk neutral and risk averse approaches to multistage renewable investment planning under uncertainty. *European Journal of Operational Research*, **250(3)**, 979-989.
- Çevik Onar, S. and Kılavuz T.N., 2015. Risk analysis of wind energy investments in Turkey. *Human and ecological risk assessment: an international journal*, **21(5)**.
- De Mare, G., Manganelli, B. and Nestico, A., 2013. The economic evaluation of investments in the energy sector: A model for the optimization of the scenario analyses. *Computational Science and Its Applications*, 359-374.
- Dixit, A.K. and Pindyck, R.S., 1995. The option approach to capital investment. *Harvard Business Review*, **73**, 105-115.
- Fleten, S.E., Linnerud, K., Molnar, P. and Nygard, M.T., 2016. Green electricity investment timing in practice: Real options or net present value? *Energy*, **116(1)**, 498-506.

- Hull, J., 2009. Options, future and other derivatives. *Pearson Prentice Hall*, New Jersey.
- Jeon, C., Lee, J. and Shin, J., 2015. Optimal subsidy estimation method using system dynamics and the real option mode: Photovoltaic technology case. *Applied Energy*, **142**, 33-43.
- Kashani, H., 2012. A real options model for the financial valuation of infrastructure systems under uncertainty. Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, 108.
- Kitzing, L., Juul, N., Drud M. and Boomsina, T.K., 2017. A real options approach to analyse wind energy investments under different support schemes. *Applied Energy*, **188**, 83-96.
- Kozlova, M., 2017. Real option valuation in renewable energy literature: Research focus, trends and design. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, **80**, 180-196.
- Kozlova, M., Collan, M. And Luukka, P., 2017. Russian mechanism to support renewable energy investments: Before and after analysis. *ECCOMAS 2015: Computational Methods and Models for Transport*, 243-252.
- Li, Y., Tseng, C.L. and Hu G.i 2015. Is now a good time for Iowa to invest in cellulosic biofuels? A real options approach considering construction lead times. *International Journal of Production Economics*, **167**, 97-107.
- MacDaugall, S.L., 2015. The value of delay in tidal energy development. *Energy Policy*, **87**, 438-446.
- Mancini, M., Sala, R., Tedesco, D. and Travaglini, A., 2016. A real options investment model for the evolution of wind and photovoltaic plants. *2016 IEEE International Conference On Industrial Engineering and Engineering Management*, 2157-362x.
- Myers, S., 1977. Determinants of corporate borrowing. *Journal of Financial Economics*, **5**, 147-175.
- Özoğul, S.T. ve Ülengin, B. 2006. Reel opsiyonlar ile bilişim teknolojileri yatırımlarının değerlendirilmesi. *İTÜ Dergisi/b, Sosyal Bilimler*, **3(1)**.
- Sisodia, G.S., Soares, I. and Ferreira, P., 2016. Modeling business risk: The effect of regulatory revision on renewable energy investments- The Iberian case. *Renewable Energy*, **95**, 303-313.
- Sisodia, G.S., Soares, I., Ferreira, P., Banerji, S. and Prosad, R., 2015. Projected business risk of regulatory change on wind power project: Case of Spain. *Energy Procedia*, **79**, 1054-1060.
- Smith, J.E. and McCardle, K.F., 1999. Options in the real world: lessons learned in evaluating oil and gas investments. *Operations Research*, **47(1)**.
- Torani, K., Rausser, G. and Zilberman, D., 2016. Innovation subsidies versus consumer subsidies: A real options analysis of solar energy. *Energy Policy*, **92**, 255-269.
- Trigeorgis, L., 1993. Real options and interactions with financial flexibility. *Financial Management*, **22(3)**, 202-224 .
- Trigeorgis, L., 1999. Real options: managerial flexibility and strategy in resource allocation. *The MIT Press*, Cambridge, MA.
- Zhang, M.M., Zhou, D.Q., Zhou, P. and Chen, H.T., 2017. OPTIMAL design of subsidy to stimulate renewable energy investments: The case of China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **71**, 873-883.
- Zhang, M.M., Zhou, D.Q., Zhou, P. and Liu, G.Q., 2016. Optimal feed-in tariff for solar photovoltaic power generation in China: A real options analysis. *Energy Policy*, **97**, 181-192.
- Zhang, M.M., Zhou, P. and Zhou, D.Q., 2016. A real options model for renewable energy investment with application to solar photovoltaic power generation in China. *Energy Economics*, **59**, 213-226.

Shrinkage Estimation and Bootstrap Confidence Interval for Scale Parameter of Laplace Distribution

Şenay ÖZDEMİR^{1*}, Meral EBEGİL²,

¹Department of Statistics, Afyon Kocatepe University, Afyonkarahisar, Turkey.

²Department of Statistics, Gazi University, Ankara, Turkey.

Corresponding author e-mail*: senayozdemir@aku.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2726-2169>

e-mail : mdemirel@gazi.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4798-3422>

Geliş Tarihi: 10.01.2023

Kabul Tarihi: 31.07.2023

Keywords

Biased Estimation;
Bootstrap Confidence
Interval; Laplace
Distribution; Shrinkage
Estimation.

Abstract

In this study, a biased estimator is proposed for the scale parameter of Laplace distribution. First, it is theoretically shown that the mean square error of the biased estimator is smaller than that of the maximum likelihood estimator. Then the maximum likelihood estimator is compared with the obtained biased estimator by means of a simulation study using the relative efficiency of these estimators. In addition, confidence intervals are constructed for the scale parameter of Laplace distribution with bootstrap method in order to compare them with each other in a different way.

Laplace Dağılımının Ölçek Parametresi için Daraltıcı Tahmin ve Bootstrap Güven Aralığı

Anahtar kelimeler

Yanlı Tahmin,
Bootstrap Güven
Aralığı; Laplace
Dağılımı; Daraltıcı
Tahmin.

Öz

Bu çalışmada, Laplace dağılımının ölçek parametresi için yanlı bir tahmin edici önerilmiştir. İlk olarak, yanlı tahmin edicinin hata kare ortalamasının, en çok olabilirlik tahmin edicisinininkinden daha küçük olduğu teorik olarak gösterilmiştir. Daha sonra en çok olabilirlik tahmin edicisi ile elde edilen yanlı tahminci, bu tahmincilerin göreceli etkinlikleri kullanılarak bir benzetim çalışması ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca tahmin edicileri farklı bir açıdan karşılaştırmak için Laplace dağılımının ölçek parametresi için bootstrap yöntemi ile güven aralıkları oluşturulmuştur.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Unbiased estimators are widely used to estimate descriptive parameters of distributions. If the unbiased estimator has high variance, it may be possible to use biased estimators which has smaller mean squared error (MSE) criterion than that of unbiased estimator. There are several studies on biased but has lower MSE estimators of unknown population parameters. Thompson (1968) suggested a shrinkage method by multiplying the best linear unbiased estimator (BLUE) by a shrinking factor to obtain an estimator with a smaller MSE than the BLUE. Shrinkage estimators are considered a lot of studies in literature as Metha and Srinivasan (1971) gave estimation of the mean by shrinkage to a point, Govindarajulu and Sahai (1972) studied on estimating parameters of normal distribution,

Bhatnagar (1986) propose to use variance estimating mean, Singh and Katyar (1988) proposed a generalized class of estimators for parameters of normal distribution, Singh (1990) also studied on estimating parameters of normal distributions, Jani (1991) suggested a class of shrinkage estimators for the scale parameter of exponential distribution, Singh and Singh (1997) and Singh and Saxena (2003) studied on shrinkage estimation for the variance of a normal population, Singh and Saxena (2008) gave a family of shrinkage estimators for Weibull shape parameter, Özdemir and Ebegil (2012) proposed shrinkages estimators for the shape parameter of pareto distribution, Mehta and Singh (2014) suggested shrinkage estimators of parameters of morgenstern type bivariate logistic distribution, Singh and Mehta (2016) studied on a class of shrinkage estimators of scale parameter of uniform

distribution based on k-record values, Ebegil and Özdemir (2016) proposed two different shrinkage estimator classes for the shape parameter of classical pareto distribution, Balui *et al.* (2020) gave two different shrinkage estimator classes for the scale parameter of classical rayleigh distribution and, Vishwakarma and Gupta (2022) proposed shrinkage estimator for scale parameter of gamma distribution.

In this study, we focus on estimating the parameters of Laplace distribution, also known as the double exponential distribution. The probability density function of the Laplace distribution, is given as

$$f(x) = (2\beta)^{-1}e^{-\frac{|x-\alpha|}{\beta}}, -\infty < x < \infty, -\infty < \alpha < \infty, \beta > 0 \quad (1)$$

where α is the location parameter and β is the scale parameter. Govindarajulu (1996) obtained the best linear estimates under symmetric censoring for the parameters of the double exponential distribution. Some alternative estimates were also given as in Raughunandan and Srinivasan (1971). It was considered that coefficients for computing ordered linear unbiased minimum variance estimators for the location and scale parameters of the double exponential distribution in Tiao and Lund (1970). Confidence intervals based on maximum likelihood (ML) estimators were given for the location and scale parameters of the double exponential distribution Bain and Engelhardt (1973).

In this study we obtained a biased estimator, which is adapting the shrinkage estimator supposed by Thompson (1968), for the scale parameter of the Laplace distribution using the ML estimator. Firstly, it is theoretically shown that the MSE of the biased estimator is smaller than the MSE of the ML estimator. Then the ML estimator is compared with the obtained biased estimator by means of a simulation study to show in which case the biased estimator is better than the ML estimator. At last, confidence intervals are constructed for the parameter β with bootstrap method using both the

biased estimator and the ML estimator in order to compare them with each other.

The bootstrap method is a larger form of method class that resamples from the original dataset, hence called resampling procedures. Efron (1979) mentioned the simple nonparametric bootstrapping for independent and identically distributed observations, which “resamples the data with replacement”, with previously accepted statistical tools to estimate standard errors such as the jackknife method. After the later papers by Efron and Gong (1983), Efron and Tibshirani (1986), Diaconis and Efron (1983) that the statistical and scientific community began to take these ideas into account, to appreciate the extensions and broad applicability of the methods, and to recognize their importance (Chernick 2008). There are so many studies used the bootstrap method with a view to make statistical inference by the help of confidence intervals: see also Efron and Tibshirani (1986), Diaconis and Efron (1983), Efron (1987), Carpenter, and Bithell (2000), Park (2011), DiCiccio and Efron (1996), DiCiccio and Tibshirani (1987), Efron and Tibshirani (1993), Chesneau *et al.* (2022) and Akdoğan (2022).

The rest of the paper is organized as follows. The shrinkage estimation method is summarized in Section 2.1. A brief information about bootstrap method is given in Section 2.2. Section 3 includes a simulation study. A numerical example is given in Section 4. The paper is finalized with a conclusion section.

2. Methods

2.1. Shrinkage Estimation Method

Thompson (1968) suggested a shrinkage estimator $\hat{\theta}_s$ given as

$$\hat{\theta}_s = c(\hat{\theta}) + (1 - c)\theta_0 \quad (2)$$

where $\hat{\theta}$ is the unbiased estimator, θ_0 is the prior information for parameter θ and c is a shrinking factor which is $0 \leq c \leq 1$ and also minimizes the MSE value of the proposed estimator.

To adapt the mentioned method to estimating the scale parameter of Laplace distribution, first the unbiased estimator is obtained by using the ML estimation method, which is given by

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \alpha|}{n} \tag{3}$$

Note that $\hat{\beta}$ can be found by maximizing the likelihood function

$$L(\alpha, \beta; x) = \prod_{i=1}^n f(x_i) = 2^{-n} \beta^{-n} e^{-1/\beta |x_i - \alpha|}$$

and related log-likelihood function is

$$\ln L(\alpha, \beta; x) = -n \ln 2 - n \ln \beta - \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^n |x_i - \alpha|.$$

It can be said that if random variable X has the Laplace distribution with parameters α and β , then $\sum_{i=1}^n |x_i - \alpha|$ has the Gamma distribution with parameters n, β . So it is clear that the expected value of $\hat{\beta}$ is equal to parameter β and the variance of $\hat{\beta}$ is calculated as

$$Var(\hat{\beta}) = \frac{\beta^2}{n} \tag{4}$$

Corollary: The shrinkage estimator of the Laplace distribution's shape parameter is proposed as

$$\hat{\beta}_s = \frac{(\beta - \beta_0)^2}{\frac{\beta^2}{n} + (\beta - \beta_0)^2} (\hat{\beta} - \beta_0) + \beta_0 \tag{5}$$

where β_0 is the prior information for parameter β . The MSE value of $\hat{\beta}_s$ is

$$MSE(\hat{\beta}_s) = \frac{\beta^2(\beta - \beta_0)^2}{\beta^2 + n(\beta - \beta_0)^2} \tag{6}$$

Proof: The shrinkage estimator of the Laplace distribution's shape parameter described as

$$\hat{\beta}_s = c(\hat{\beta} - \beta_0) + \beta_0 \tag{7}$$

which is obtained by means of Equation (2). As known, the MSE value of $\hat{\beta}_s$ is

$$MSE(\hat{\beta}_s) = E[\hat{\beta}_s - \beta]^2 \tag{8}$$

If required information is written in Equation (8), the MSE value is obtained as

$$MSE(\hat{\beta}_s) = c^2 \beta^2 \frac{1}{n} + (c - 1)^2 (\beta - \beta_0)^2. \tag{9}$$

The derivative of equation (9) with respect to c is taken and set to zero, a solution for c can be found as

$$c = \frac{(\beta - \beta_0)^2}{\frac{\beta^2}{n} + (\beta - \beta_0)^2} \tag{10}$$

It is clear that c given in Equation (10) minimizes the MSE of $\hat{\beta}_s$. Thus, the biased estimator $\hat{\beta}_s$ can be written as

$$\hat{\beta}_s = \frac{(\beta - \beta_0)^2}{\frac{\beta^2}{n} + (\beta - \beta_0)^2} (\hat{\beta} - \beta_0) + \beta_0. \tag{11}$$

Inserting the value of c in Equation (9), the MSE of $\hat{\beta}_s$ is

$$MSE(\hat{\beta}_s) = \frac{\beta^2(\beta - \beta_0)^2}{\beta^2 + n(\beta - \beta_0)^2} \tag{12}$$

This completes the proof. ■

Furthermore, the bias of $\hat{\beta}_s$ estimator is

$$Bias(\hat{\beta}_s) = \frac{\beta^2(\beta - \beta_0)}{\beta^2 + n(\beta - \beta_0)^2} \tag{13}$$

Equation (13) shows that $\hat{\beta}_s$ is asymptotically unbiased, namely $Bias(\hat{\beta}_s) \rightarrow 0$ as $n \rightarrow \infty$.

The relative efficiency of $\hat{\beta}_s$ estimator with respect to $\hat{\beta}$ estimator is given as

$$\frac{MSE(\hat{\beta}_s)}{Var(\hat{\beta})} = \frac{n(\beta - \beta_0)^2}{\beta^2 + n(\beta - \beta_0)^2} \tag{14}$$

According to Equation (14), it can be seen that $(\hat{\beta}_s)/Var(\hat{\beta}) < 1$, and $\hat{\beta}_s$ is more efficient than $\hat{\beta}$. The shrinking parameter c is a function of parameter β . As our goal is to estimate parameter β , the unknown parameters are replaced by their unbiased estimators in Equation (8). Thus an estimator for c can be written as

$$\hat{c} = \frac{(\hat{\beta} - \beta_0)^2}{\frac{\hat{\beta}^2}{n} + (\hat{\beta} - \beta_0)^2} \tag{15}$$

The MSE values of the proposed estimator, which includes the shrinking coefficient given in equation (15), compares with the variance of the unbiased estimator in the simulation study section.

2.2. Bootstrap Method

The basic idea behind the bootstrap is resampling the data with replacement. Suppose there are observations such that independent data points x_1, x_2, \dots, x_n , for convenience denoted by vector $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, from this a statistic of interest $\hat{\theta}(x)$ is computed. A bootstrap sample $\mathbf{x}^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$ is created by choosing a random sample of n units, replacing the original data points x_1, x_2, \dots, x_n . The obtained estimates from the bootstrap samples are called bootstrap estimates (Efron and Tibshirani 1993). A bootstrap confidence interval can be generated using the percentile method (Efron’s percentile method). Suppose that $\hat{\theta}_i$ is the i th bootstrap estimate from the i -th bootstrap sample and each bootstrap sample size is n . Since there is a random sampling method, it is expected that if the observations are ordered from smallest to largest, an interval that contains 90% of the $\hat{\theta}_i$ to be a 90% confidence interval for θ . The most sensible way to choose the interval is to exclude the lowest 5% and the highest 5% (Chernick 2008). In this study, it is desired to construct the 95% confidence interval, so the lowest 2.5% and the highest 2.5% are considered in simulation section.

3 Simulation Study

In this section, a data set is generated for the

sample size was $n=10$. Following this, we used a moment estimator of parameter β in place of the prior information β_0 , so that the prior information conformed to the generated data set. Using this estimator, we obtained the shrinkage estimator mentioned in the previous section and calculated its MSE by means of Monte Carlo Simulation study where the number of replications was 75000. Then the relative efficiency is calculated by proportioning the MSE of $\hat{\beta}_s$ estimator to the variance of $\hat{\beta}$ estimator.

We carried out similar calculations for the both cases where the parameter α is known and α parameter is not known in order to estimate the parameter β .

If the parameter α is known, it can be used in Equation (3) to find the unbiased estimator the parameter β . Using different values of parameter α ranging from 0 to 4.9 with 0.1 increments and using different values of parameter β ranging from 0.1 to 5 with 0.1 increments, a data set was generated in Figure 1 which enables a visual efficiency comparison.

In Figure 1, It can be seen that the relative efficiency is smaller than 1 for all handled values of parameters α and β . Namely, the proposed

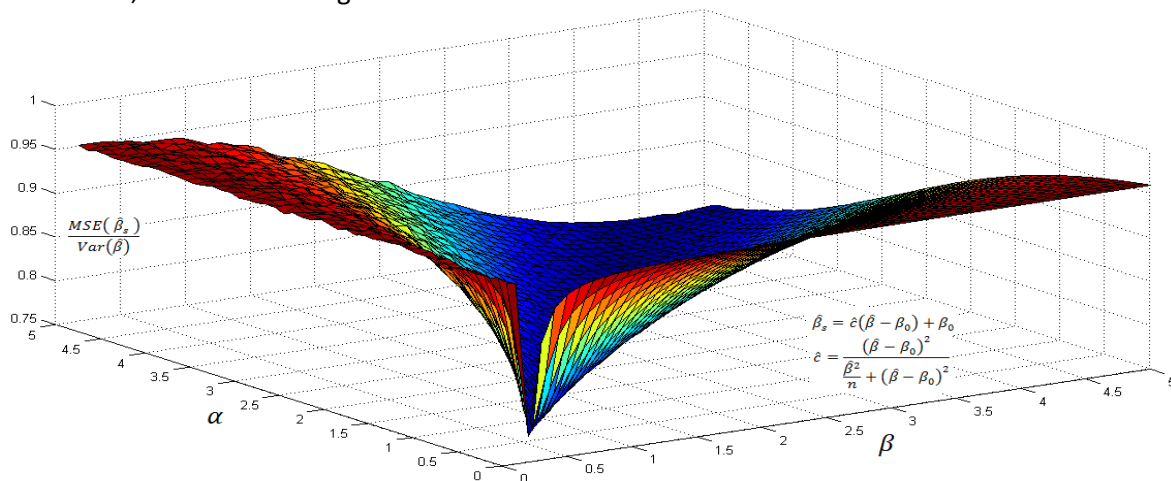


Figure 1: Relative efficiencies when parameter α is known.

Laplace distribution using two independent exponential distributions with the same parameter β . Then the unbiased estimator of parameter β and its variance were calculated for different values of the parameters α and β when the

shrinkage estimator has smaller MSE than that of the unbiased estimator. Also, Figure 1 shows that differences of parameters α and β have similar effects on relative efficiencies. Relative efficiencies

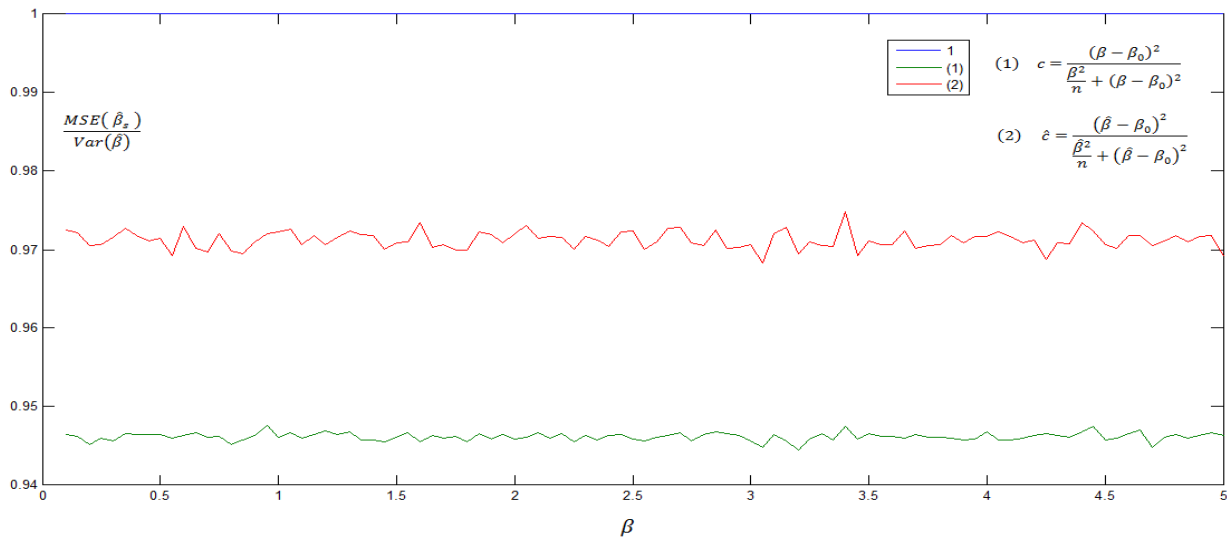


Figure 2: Relative efficiencies when the parameter α is replaced by the sample mean.

take their minimum values when parameters α and β are equal to each other.

If the parameter α isn't known, it can be replaced by an estimator as sample mean. Figure 2 shows relative efficiencies of mentioned estimators for different parameters β that take values 0.1 to 5 by 0.05 increments and sample means are used in place of parameters α . As indicated in Figure2, shrinkage estimators, which are both include parameter β and obtained by the using unbiased estimator, give relative efficiencies smaller than 1 for all handled parameters β . So, the shrinkage estimator has a smaller MSE than that of the unbiased estimator for parameter β .

Until now, we handled cases that sample size was $n=10$. Figure 3 shows relative efficiencies calculated for different sample sizes under the condition that

parameter α isn't known. The sample size take values 2 to 50 by 1 increments. The blue line in the Figure 2 and 3 represents where the relative efficiency equals one to facilitate comparison.

It is seen that the shrinkage estimator given by Equation (5) has a smaller MSE than that of the unbiased estimator for all different sample size as indicated theoretically in Equation (14). But the shrinkage estimator, which includes the shrinkage factor given by Equation (15), takes higher values than that of unbiased estimator when $n > 22$.

There isn't a significant difference in the relative efficiencies for different values of the parameter β according to Figure 2. So we randomly handled the situation such that parameter β takes values 2 and 5 to construct the confidence intervals. Also, Figure 3 shows that $n = 22$ is a threshold for superiority of

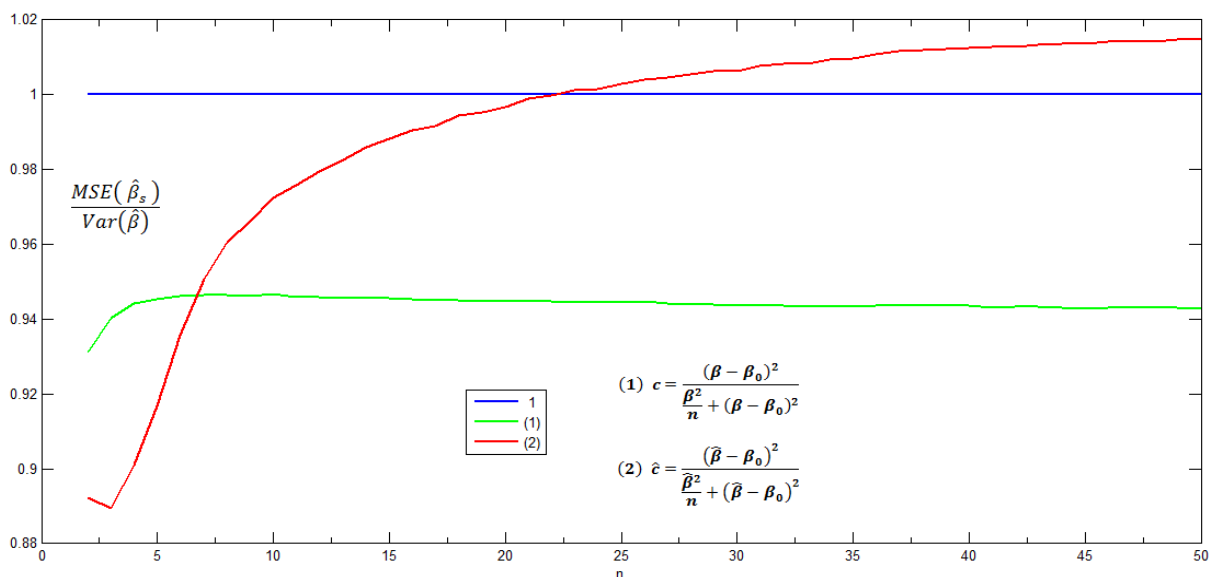


Figure 3: Relative efficiencies for different sample sizes.

the biased estimator. Therefore we considered four different situations for sample size ($n = 5, 10, 25, 50$) by taking into account the threshold value. The confidence intervals are obtained using the bootstrap method for all of mentioned situation. Then the method repeated 10000 times in order to calculate the confidence level which shows ratio of include parameter by confidence intervals and to obtain means of bounds of confidence intervals. The obtained means of confidence intervals, which are constructed by using both the biased estimator $\hat{\beta}_s$ estimator and the ML estimator $\hat{\beta}$, are given in Table 1. Furthermore, confidence levels for each confidence interval are in Table 1 where MLB is the mean lower bound, while MUB symbolize the mean upper bound.

Although Figure 3 shows that there is a threshold for superiority of the biased estimator such as $n = 22$, it can be seen that $\hat{\beta}_s$ estimators have smaller variances than those of $\hat{\beta}$ estimator with respect to obtained confidence intervals.

Constructed confidence intervals obtained using $\hat{\beta}_s$ estimators have narrower width than those of $\hat{\beta}$ estimator because of $\hat{\beta}_s$ have smaller MSE values than those of $\hat{\beta}$. Therefore the confidence levels of confidence intervals obtained by using $\hat{\beta}_s$ estimator are smaller than those of confidence intervals obtained by using $\hat{\beta}$ estimator.

Table 1: Confidence Intervals for parameter β using $\hat{\beta}_s$ and $\hat{\beta}$, and their confidence levels.

n	$\beta = 2$				$\beta = 5$			
	$\hat{\beta}_s$		$\hat{\beta}$		$\hat{\beta}_s$		$\hat{\beta}$	
	MLB	MUB	MLB	MUB	MLB	MUB	MLB	MUB
5	0.36	2.13	0.31	2.52	0.92	5.33	0.81	6.31
	$(\hat{\alpha} = 0.52)$		$(\hat{\alpha} = 0.60)$		$(\hat{\alpha} = 0.51)$		$(\hat{\alpha} = 0.58)$	
10	0.77	2.47	0.78	2.82	1.92	6.18	1.94	7.05
	$(\hat{\alpha} = 0.73)$		$(\hat{\alpha} = 0.81)$		$(\hat{\alpha} = 0.71)$		$(\hat{\alpha} = 0.79)$	
25	1.21	2.55	1.23	2.69	2.99	6.34	3.06	6.68
	$(\hat{\alpha} = 0.84)$		$(\hat{\alpha} = 0.90)$		$(\hat{\alpha} = 0.82)$		$(\hat{\alpha} = 0.89)$	
50	1.43	2.46	1.45	2.52	3.55	6.13	3.60	6.28
	$(\hat{\alpha} = 0.89)$		$(\hat{\alpha} = 0.92)$		$(\hat{\alpha} = 0.89)$		$(\hat{\alpha} = 0.92)$	

4. Numerical Example

We use a data set consisting exchange rates (EURO/DOLAR) between the years 1999-2020. The data is given in Table 2 and also available at https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ert_bil_eur_a/default/table?lang=en.

Table 2: Yearly average exchange rates (1 UNIT of EUR = X UNITS of USD)

Year	Rate	Year	Rate	Year	Rate	Year	Rate
1999	1.07	2005	1.25	2011	1.39	2017	1.13
2000	0.92	2006	1.26	2012	1.29	2018	1.18
2001	0.90	2007	1.37	2013	1.33	2019	1.12
2002	0.94	2008	1.47	2014	1.33	2020	1.14
2003	1.13	2009	1.39	2015	1.11		
2004	1.24	2010	1.33	2016	1.11		

Using Equation (3) the ML estimates for the data is obtained as $\hat{\beta} = 0.1318$. The shrinkage estimation, which is given in Equation (7), is calculated as $\hat{\beta}_s = 0.1182$. It can be said that using ML estimation the data fits the Laplace distribution according to Kolmogorov-Smirnov test since the test statistic and p-value are 0.1345 and 0.8998, respectively. Since the Kolmogorov-Smirnov test statistics for the data using shrinkage estimation is 0.1545 and related p-value is 0.7822, the data can be considered to fit the Laplace distribution. Log-likelihood values using ML and shrinkage estimates are 1.333 and 1.442, respectively. So, the shrinkage estimator is more preferable than ML because of its greater log-likelihood value for this numerical example. Further, AIC (Akaike Information Criterion) and BIC (Bayesian Information Criterion) values are calculated and given in Table 3. Similar to comment based on log-likelihood values, it is more convenient to use the shrinkage estimator according to AIC and BIC values, since interested value for the shrinkage estimate are smaller than those of ML estimate.

Table 3: Log-likelihood, AIC and BIC values for yearly average exchange rates using the ML and shrinkage estimates

	ML	Shrinkage
Log-Likelihood	1.333	1.442
AIC	1.334	1.115
BIC	4.902	4.683

5. Conclusions

The biased estimators sometimes give a smaller MSE than unbiased estimators. In such cases, it may be preferable to use biased estimators instead of unbiased estimators. In this study, the biased estimator for the scale parameter of Laplace distribution was obtained by using the shrinkage estimation method proposed by Thompson (1968). The estimator obtained in this way gives a lower MSE than the unbiased estimator. It was theoretically shown that the shrinkage estimator has smaller MSE than that of the unbiased estimator by help of Equation (14). But in this equation, the shrinkage estimator depended on the scale parameter. Since this is inconvenient in practice, a different shrinkage estimator was obtained by replacing the scale parameter with its unbiased estimator and the efficiency of this shrinkage estimator is calculated by means of simulation study. In the simulation study, we generated data sets using double exponential distribution for different α and β parameters. The unbiased estimator, the moment estimator which refers to prior information, and shrinkage estimators are obtained for mentioned data sets. After that, we calculated relative efficiencies of estimators using their MSE values. As indicated in the first figure and the second one, relative efficiencies take smaller values than 1 for all handled situations. Constructed confidence intervals also showed that confidence intervals obtained using the $\hat{\beta}_s$ estimator have narrower width than those of $\hat{\beta}$ estimator. This indicates that the shrinkage estimator has a smaller MSE than that of the unbiased estimator. So it can be said that the shrinkage estimator more efficient than the unbiased estimator for the scale parameter of Laplace Distribution when $n < 22$. It may seem like a restricted frame, as the proposed estimator is preferable for small samples. However, it should be kept in mind that many studies work with small samples in cases where the experiments cannot be repeated or in environments where data acquisition is difficult.

6. References

- Akdoğan, Y., 2022. On the confidence intervals of process capability index Cpm based on a progressive type-II censored sample. *Quality and Reliability Engineering International*, **38(5)**, 2845-2861.
- Bain, L.J., and Engelhardt, M., 1973. Interval estimation for the two parameter Double Exponential distribution. *Technometrics*, **15**, 875-887.
- Balui, M., Deiri, E., Hormozinejad, F., and Jamkhaneh, E. B, 2020. Two different shrinkage estimator classes for the scale parameter of classical Rayleigh distribution. *Microelectronic Engineering*, **223**, 111149.
- Bhatnagar, S., 1986. On the use of population variance in estimating mean. *Journal of the Indian Society of Agricultural Statistics*, **38**, 403-409.
- Carpenter, J. and Bithell, J., 2000. Bootstrap confidence intervals: when, which, what? A practical guide for medical statisticians. *Statistics in Medicine*, **19**, 1141-1164.
- Chernick, M.R., 2008. *Bootstrap Methods: A Guide For Practitioners And Researchers*, Wiley
- Chesneau, C., Karakaya, K., Bakouch, H. S., & Kuş, C. 2022. An Alternative to the Marshall-Olkin Family of Distributions: Bootstrap, Regression and Applications. *Communications on Applied Mathematics and Computation*, **4(4)**, 1229-1257.
- Diaconis, P. and Efron, B., 1983. Computer-intensive methods in statistics. *Scientific American*, **248**, 116-130.
- DiCiccio, T.J. and Efron, B., 1996. Bootstrap confidence intervals. *Statistical Science*, **11(3)**, 189-228.
- DiCiccio, T.J. and Tibshirani, R., 1987. Bootstrap confidence intervals and bootstrap approximations. *Journal of the American statistical Association*, **82(397)**, 163-170.
- Ebegil, M. and Özdemir, Ş., 2016. Two Different Shrinkage Estimator Classes for the Shape Parameter of Classical Pareto Distribution. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, **45(4)**, 1231-1244.

- Efron, B., 1987. Better bootstrap confidence intervals. *Journal of the American statistical Association*, **82(397)**, 171 – 200.
- Efron, B., and Tibshirani, R., 1986. Bootstrap methods for standard errors; confidence intervals and other measures of statistical accuracy. *Statistical science*, **1**, 54-77.
- Efron, B., and Tibshirani, R., 1993. Introduction to the Bootstrap. Chapman & Hall.
- Efron, B., 1979. Bootstrap methods; another look at the jackknife. *Journal of the American Statistical Association*, **7**, 1-26.
- Efron, B., and Gong, G., 1983. A Leisurely Look at the Bootstrap, the Jackknife, and Cross-Validation. *The American Statistician*, **37(1)**, 36-48.
- Govindarajulu, Z., and Sahai, H., 1972. Estimation of the parameters of a normal distribution with known coefficient of variation. *Reports of Statistical Application Research. Union of Japanese Scientists and Engineers*, 1972, **91**, 85-98.
- Govindarajulu, Z., 1966. Best linear estimates under symmetric censoring of the parameters of the Double Exponential distribution. *Journal of the American Statistical Association*, **61(313)**, 248-258.
- Jani, P.N., 1991. A class of shrinkage estimators for the scale parameter of the exponential distribution. *IEEE Transactions on Reliability*, **40**, 68-70.
- Mehta, J.S. and Srinivasan, S.R., 1971. Estimation of the mean by shrinkage to a point. *Journal of the American Statistical Association*, **66(233)**, 86-90.
- Mehta, V., and Singh, H.P., 2014. Shrinkage Estimators of Parameters of Morgenstern Type Bivariate Logistic Distribution Using Ranked Set Sampling. *Journal of Basic and Applied Engineering Research (JBAER)*, **1(13)**, 1-6.
- Özdemir, Ş. and Ebegil, M., 2012. Shrinkage estimators for the shape parameter of classical Pareto distribution. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **16(1)**, 116-121.
- Park, L., 2011. Bootstrap confidence intervals for Mean Average Precision. *Proceedings of the Fourth Annual ASEARC Conference Papers*, 17-18 February University of Western Sydney, Paramatta, Australia.
- Raughunandan, K. and Srinivasan, R., 1971. Simplified estimation of parameters in a Double Exponential distribution. *Technometrics*, **13**, 689-691.
- Singh, H.P., and Mehta, V., 2016. A Class of Shrinkage Estimators of Scale Parameter of Uniform Distribution Based on K-Record Values. *National Academy Science Letters*, **39(3)**, 221-227.
- Singh, H.P., Saxena, S., and Joshi, H., 2008. A family of shrinkage estimators for Weibull shape parameter in censored sampling. *Statistical Papers*, **49(3)**, 513-529.
- Singh, H.P. and Saxena, S., 2003. A class of shrinkage estimators for variance of a normal population. *Brazilian Journal of Probability and Statistics*, **17**, 41–56.
- Singh, H.P. and Singh, R., 1997. A class of shrinkage estimators for the variance of a normal population. *Microelectron and Reliability*, **37(5)**, 863-867.
- Singh, H.P. and Katyar, N.P., 1988. A generalized class of estimators for common parameters of two normal distribution with known coefficient of variation. *Journal of the Indian Society of Agricultural Statistics*, **40(2)**, 127-149.
- Singh, H.P., 1990. Estimation of parameters in normal parent. *Journal of the Indian Society of Agricultural Statistics*, **XL11(1)**, 98-107.
- Thompson, J.R., 1968. Some shrinkage techniques for estimating the mean. *Journal of the American Statistical Association*, **63**, 113-122.
- Tiao, G.C., and Lund, D.R., 1970. The use of OLUMV estimators in inference robustness studies of the location parameter of a class of symmetric distributions. *Journal of the American Statistical Association*, **65**, 370-388,
- Vishwakarma, G.K., and Gupta, S., 2022. Shrinkage estimator for scale parameter of gamma distribution. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, **51(6)**, 3073-3080.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 045101 (941-954)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 045101 (941-954)

DOI: 10.35414/akufemubid.1259929

Araştırma Makalesi / Research Article

Classification of T-ALL, B-ALL and T-LL Malignancies Using Adaptive Network-Based Fuzzy Inference System Approach Combined with Nature-Inspired Optimization on Microarray Dataset

Fatma AKALIN¹, Nejat YUMUŞAK²¹ Information Systems Engineering Department, Faculty of Computer and Information Sciences, Sakarya University, Sakarya, 54187, Turkey.² Computer Engineering Department, Faculty of Computer and Information Sciences, Sakarya University, Sakarya, 54187, TurkeySorumlu yazar e-posta: fatmaakalin@sakarya.edu.tr
nyumusak@sakarya.edu.trORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-915X>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5005-8604>

Geliş Tarihi: 03.08.2023

Kabul Tarihi: 02.08.2023

Abstract

Leukemia is the formation of cancer with different characteristic findings. According to the progress type of disease in the body is called acute or chronic. Acute leukemias are characterized by the presence of blast cells that proliferate uncontrollably in the bone marrow and then go into the blood and tissues. Determination of T/B or non T/B cell class is important in the immunophenotypic evaluation related to subtypes of blast cells. Because the diagnosis and treatment processes of B-ALL, T-ALL and T-LL subtypes, which are composed of B and T cell lines, are different. Therefore, correct diagnosis is vital. In this study, the molecular diagnosis was provided for the accurate detection of T-ALL, B-ALL and T-LL subtypes through microarray datasets. But, microarray datasets have a multidimensional structure. Because it contains information related to the disease as well as information not related to the disease. This situation also affects the training situation and computational cost of the model. For this, the whale optimization algorithm was used in the first stage of the study. Thus, related genes were selected from the data set. Secondly, the selected potential genes were given as input to the ANFIS structure. Then, in order to improve the inference power, parameter optimization related to the membership function of the ANFIS structure was provided with ABC and PSO optimization algorithms. Finally, the predictions obtained from the ANFIS, ANFIS+ABC, and ANFIS+PSO methods for each sample were classified using the logistic regression algorithm and, an accuracy rate of 86.6% was obtained.

Keywords

Microarray Dataset;
Metaheuristic
Optimization
Algorithms; Adaptive
Network-Based Fuzzy
Inference System;
Logistic Regression.

Mikrodizi Veri Kümesi Üzerinde Doğadan İlham Alan Optimizasyon ile Birleştirilen Uyarlanabilir Ağ Tabanlı Bulanık Çıkarım Sistemi Kullanılarak T-ALL, B-ALL ve T-LL Malignitelerinin Sınıflandırılması

Öz

Lösemi farklı karakteristik bulgular gösteren kanser oluşumudur. Hastalığın vücut içerisinde ilerleme biçimine göre akut ya da kronik olarak isimlendirilir. Akut lösemiler, kemik iliğinde kontrolsüz çoğalan ve ardından kana ve dokulara geçen blast hücrelerinin varlığı ile karakterize edilir. Blast hücrelerinin alt türlerine ilişkin immünofenotipik değerlendirme sürecinde T/B ya da non T/B hücre sınıfının belirlenmesi önemlidir. Çünkü, B ve T hücre serisinden meydana gelen B-ALL, T-ALL ve T-LL alt türlerinin teşhis ve tedavi süreçleri farklıdır. Bu nedenle doğru tanı hayatidir. Bu çalışmada, mikrodizi veri kümeleri vasıtasıyla T-ALL, B-ALL ve T-LL alt türlerinin doğru tespiti için moleküler tanı sağlanmıştır. Fakat mikrodizi veri kümeleri, çok boyutlu bir yapıya sahiptir. Çünkü hastalıkla ilişkili bilgilerin yanı sıra hastalıkla ilişkisiz bilgiler de barındırmaktadır. Bu durum modelin eğitim durumunu ve hesaplama maliyetini de etkilemektedir. Bunun için çalışmanın ilk aşamasında balina optimizasyon algoritması

Anahtar kelimeler

Mikrodizi Veri Kümesi;
Metasezgisel
Optimizasyon
Algoritmaları;
Uyarlanabilir Ağ
Tabanlı Bulanık Çıkarım
Sistemi; Lojistik
Regresyon

kullanılmıştır. Böylece ilişkili genler veri setinden seçilmiştir. İkinci olarak seçilen potansiyel genler ANFIS yapısına girdi olarak verilmiştir. Ardından çıkarım gücünü iyileştirmek için ABC ve PSO optimizasyon algoritmaları ile ANFIS yapısının üyelik fonksiyonuna ilişkin parametre optimizasyonu sağlanmıştır. Son olarak her bir örnek için ANFIS, ANFIS+ABC, ANFIS+PSO yöntemlerinden elde edilen tahminler, lojistik regresyon algoritması kullanılarak sınıflandırılmış ve %86,6 doğruluk oranı elde edilmiştir.

1. Introduction

Leukaemia is a cancer formation that allows the classification of its main types with its different characteristic findings. This formation which can be seen in all age groups constitutes %25-%30 of childhood cancers. About %97 of leukaemias evaluated on this scale are acute leukaemias (Yöntem and Bayram 2018). Acute leukaemias which are frequently seen in childhood leukaemias compared to adults are haematological disorders that occur in the differentiation process of myeloid and lymphoid cells. This disorder which is also described as blood cancer is characterized by the presence of blast cells that begin to multiply uncontrollably in the bone marrow and then go into the blood and tissues. Immunophenotypic, morphological and biochemical features of blast cells provide a critical output in the classification of subtypes of these cells. The immunophenotype evaluation examined in this study is carried out in order to determine the T/B cell or non-T/B cell class and to confirm the diagnosis of ALL (Yöntem and Bayram 2018). Precursor B acute lymphoblastic leukaemia (B-ALL), precursor T acute lymphoblastic leukaemia (T-ALL) and T lymphoblastic lymphoma (T-LL) consisting of B and T cell series are formations that behave outside the current mechanism of life (Tecimer 2001). Precursor B cells constitute %80-85 of ALL cases and %10 of LBL cases. Precursor T cells consist %15-%20 of ALL cases and %90 of LBL cases. The World Health Organization (WHO) evaluated ALL and LBL malignancies within the scope of common terminology due to their immunological, cytogenetic, pathological, clinical and molecular properties in its 2001 classification (Tecimer 2001). On the other hand, there are different features distinguishing these types from each other (Tecimer 2001, Shiraz et al. 2021). These features,

- While the effects of bone marrow involvement and peripheral blood examinations on ALL(B-ALL, T-ALL) malignancy are high in the diagnosis and treatment process, the effect on LBL(T-LL) malignancy is mild or absent (Tecimer 2001, Shiraz et al. 2021).

-Generally, LBL(T-LL) has a structure that is examined over tissue disorders related to mass (Tecimer 2001, Shiraz et al. 2021).

-Treatment strategies such as chemotherapy, mediastinal irradiation or stem cell transplantation are applied differently for T-ALL and T-LL cases (Hoelzer and Gökbuget 2009).

-T-ALL and B-ALL malignancies have different structures in terms of genomic and molecular abnormalities and their response to treatment elements is different (Shiraz et al. 2021, Raetz et al. 2016).

In this context, correctly defining the subtypes for ALL and LBL malignancies, which are both evaluated within the scope of common terminology and have different characteristics (Tecimer 2001, Shiraz et al. 2021), is a vital issue that will affect the treatment process. Peripheral smear, bone marrow aspiration, bone marrow biopsy, immunophenotyping and cytogenetic examinations are frequently preferred methods in medicine in order to reach clear outputs. However, these methods are carried out over a long period of time within the scope of the cost factor. This situation creates a great workload for doctors as well as the possibility of creating anxiety for the patient. For this reason, the factors mentioned in this study are taken into account and an aim is determined. This aim is to create a decision support system that will not require many of the existing methods used in the medical world.

In this study, microarray technology is used to create a decision support system. Microarray is a preferred technology in order to obtain information about the diagnosis, treatment and course of diseases and to create an application area in cancer research (Hambali *et al.* 2020). The microarray dataset created with this technology contains a huge amount of gene expression data. This has the disadvantage that the current dataset includes all genes that carry and do not carry information about the investigating disease. This disadvantage can produce false results due to the noise that disease-unrelated genes will generate on related genes. It also increases computational complexity (Hambali *et al.* 2020). Therefore, obtaining potential genes in GSE1577 datasets containing 15434 genes is an important factor that will decide the course of the study. Therefore, genes associated with the disease are selected from the dataset using the whale optimization algorithm. Then, selected potential genes are given as input to the ANFIS. ANFIS is a structure that combines the learning power of neural networks with the inference power of fuzzy logic (Karaboga and Kaya 2016) and, it produces successful predictions. In addition, the particle swarm optimization algorithm (PSO) and artificial bee colony optimization algorithm (ABC) are used in the training of the ANFIS in order to improve the predictive power, respectively. Thus, improved predictions of output classes are produced. Finally, the predictions obtained from 3 different approaches for each sample are given as input to the logistic regression algorithm. A success rate of %86.6 is obtained with the logistic regression function, which makes smooth transitions to reduce the error value. All the steps performed in the classification process increase the ability to create strong relations and patterns for distinguishing ALL and LBL malignancies. This situation improves the result that provides a vital decision for the directions to be made in the diagnosis and treatment process.

Microarray datasets preferred in medicine have a high-dimensional structure. Therefore, inferences made using statistical information on computer-aided systems offer an easier workflow. For this purpose, many different studies (Mishra and Bhoi

2021, Sayed *et al.* 2019, Arun and Ramakrishnan 2017, Abd-Elnaby *et al.* 2021, Saeid *et al.* 2020) have been carried out in the literature. However, studies are still continuing on the application or discovery of alternative methods in order to achieve results with minimum cost and to reach successful outputs in a short time.

2. Methodology

This section presents our proposed approach for classifying T-ALL, B-ALL, and T-LL malignancies using microarray technology. In the framework of this approach, the format of the data set, informative gene selection, the prediction stage, the optimization algorithms used to improve the predictions and the classification process are explained below.

2.1 Dataset

In this study, two separate microarray datasets named GSE1577 are used to classify T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies. These datasets are obtained from <https://file.biollab.si/biollab/supp/bi-cancer/projections/> website. The first dataset consists of 10 T-ALL, 10 B-ALL and 9 T-LL classes. The number of genes for each sample is 15434. The second dataset consists of 10 T-ALL and 9 T-LL classes. In this dataset, the number of genes for each sample also is 15434. Microarray technology is used to analyze the transformation process into functional protein structures of genes (Begum *et al.* 2021). It also provides molecular diagnostics (Wang and Simon 2011). In this study, a decision support system is created for ALL and LBL cancer cases using microarray datasets, which are reported to be particularly successful in cancer research (Alshamlan *et al.* 2015, Panda M. 2020).

2.2 Informative Gene Selection

Microarray datasets have a high dimensional structure (Khorshed *et al.* 2020). This size of the dataset requires a large amount of memory and processing power in the process of discovering relationships and patterns related to investigated disease (Xu *et al.* 2007). At the same time, amount of genes not relating to the disease can create noise in the dataset. This causes incorrect results to be

produced (Ocampo-Vega et al. 2016, Li et al. 2022). Besides the complexity and cost of the microarray dataset (Panda M. 2020), having few samples and a multidimensional structure (Alshamlan et al. 2015) also affects the classification accuracy. For this reason, it is important to meticulously select the appropriate genes among all genes (Canayaz and Demir 2017). In engineering, it is used optimization algorithms to find optimal situations (Vafaei and Aliehyaei 2020). Therefore, in this study, the whale optimization algorithm is applied to the existing dataset and gene selection related to the disease is made. Thus, it is provided that disease-related genes are distinguished from disease-unrelated genes.

2.3 Whale Optimization Algorithm

The whale optimization algorithm is an approach that is inspired by the bubble-mesh hunting strategy of humpback whales (Doğan 2019). The hunting strategy consists of 3 steps. These are surrounding the prey, going towards the prey, and searching for prey (Canayaz and Demir 2017, Rana et al. 2020). The mathematical models for these 3 steps are given in equations 1-9 (Canayaz and Demir 2017, Mirjalili and Lewis 2016).

$$\vec{D} = |\vec{C} \cdot \vec{X}^*(t) - \vec{X}(t)| \quad (1)$$

$$\vec{X}(t+1) = \vec{X}^*(t) - \vec{A} \cdot \vec{D} \quad (2)$$

$$\vec{A} = 2\vec{a} \cdot \vec{r} - \vec{a} \quad (3)$$

$$\vec{C} = 2 \cdot \vec{r} \quad (4)$$

$$\vec{X}(t+1) = \vec{D}' \cdot e^{bl} \cdot \cos(2\pi l) + \vec{X}^*(t) \quad (5)$$

$$\vec{D}' = |\vec{X}^*(t) - \vec{X}(t)| \quad (6)$$

$$\vec{X}(t+1) = \begin{cases} \vec{X}^*(t) - \vec{A} \cdot \vec{D} , & \text{if } p < 0,5 \\ \vec{D}' \cdot e^{bl} \cdot \cos(2\pi l) + \vec{X}^*(t) & \text{if } p \geq 0,5 \end{cases} \quad (7)$$

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

$$\vec{X}(t + 1) = \vec{X}_{rand} - \vec{A} \cdot \vec{D} \quad (9)$$

Equations 1 and 2 model the behaviour of humpback whales wrapping around their prey. The

t given in the equations is the current iteration. X^* is the optimal output vector. The definitions of vectors A and C in these equations are given in equations 3 and 4. The “r” in these equations is the randomly assigned vector. The “a” that expressed in Equation 3 is the vector decreasing from 2 to 0 over the iterations. The circle around the prey is narrowed by reducing this vector. The act of creating spiral motion around the prey is calculated by equation 5 and equation 6. The “b” coefficient that is given in Equation 5 represents the logarithmic spiral constant. The “l” value is a random value assigned in the range [-1,+1]. Equation 7 expresses the two separate movement processes carried out by the whale toward its prey. In this equation, p is a randomly assigned value in the range [0,1]. The global output is obtained with the last step, the hunt search process. This output is obtained from randomly selected solutions. Equations 8 and 9 are the mathematical expression of this process. The X_{rand} in the equations is the randomly assigned solution vector. Vector A in Equation 9 decides whether to search globally or locally (Canayaz and Demir 2017, Mirjalili and Lewis 2016).

The convergence curve obtained as a result of 1000 iterations with the whale optimization algorithm applied to the dataset is given in Figure 1.

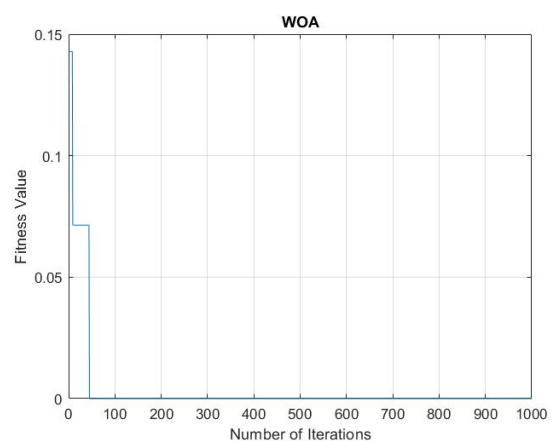


Figure 1. Convergence curve obtained after 1000 iterations

For the microarray dataset, the whale optimization algorithm avoids data complexity and also improves time and cost parameters. At the same time, it provides a solution to the overfitting problem that

can be caused by microarray data with a high dimensional and a small number of samples.

3. Prediction Process

At this stage, it is aimed to produce fuzzy predictions from the relationships between selected suitable genes for T-ALL, B-ALL and T-LL classes. Because these malignancies are evaluated in the scope of common terminology due to their immunological, cytogenetic, pathological, clinical and molecular features (Tecimer 2001). On the other hand, there are different features that allow these species to be distinguished from each other (Tecimer 2001, Shiraz et al. 2021). Therefore, the ANFIS structure is applied to produce fuzzy outputs to the uncertain structures of these malignancies.

3.1 Adaptive Network-Based Fuzzy Inference Systems – ANFIS

It is an artificial intelligence algorithm created by modelling the learning performance of neural networks and the mining capability of the fuzzy logic algorithm on data (Karaboga and Kaya 2016). Input-output data used in solving problems are evaluated in the framework of IF-THEN approaches. The existing structure which occurs antecedent and conclusion parts consists of 5 layers (Karaboga and Kaya 2016). In this method, membership function and result parameters can be adjusted over input and output datasets. It can also perform the learning function from the dataset (Mahdevari and Khodabakhshi 2021). In this study, the Gaussian membership function is preferred in order to transform the input models into fuzzy values. A representative ANFIS structure is given in Figure 2.

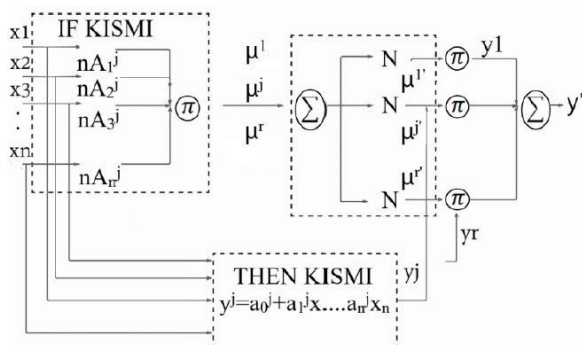


Figure 2. Structure of the ANFIS approach (Mahdevari and Khodabakhshi 2021)

ANFIS has an arbitrary linear function in the consequent part (Mahdevari and Khodabakhshi 2021). The mathematical expression of this function is given in equation 10.

$$R^j = \text{IF } x_1 \text{ is } A_1^j \text{ AND } x_2 \text{ is } A_2^j \text{ AND...AND } x_n \text{ is } A_n^j$$

$$\text{THEN } y^j = a_0^j + a_1^j x_1 + \dots + a_n^j x_n \quad (10)$$

For the fuzzy rule R^j , x_k is the k^{th} input variable of the n -dimensional input vector. A_k^j is the fuzzy membership function associated with x_k in the j^{th} fuzzy rule (Mahdevari and Khodabakhshi 2021). The mathematical expression of the blurring operation performed in the first layer of the ANFIS structure is given in equation 11.

$$\mu^j = \exp [-0.5(x_k - c_k^j / \sigma_k^j)^2] \quad (11)$$

In equation 11, c_k^j and σ_k^j are the k^{th} input variables representing the center and width of the j^{th} Gaussian membership function. Then the firing power is calculated in the second layer (Mahdevari and Khodabakhshi 2021). Its mathematical expression is given in equation 12.

$$\mu^j = \prod_{k=1}^n \mu^j_k \quad (12)$$

The normalized output of the j^{th} rule for all fuzzy rules is given in equation 13.

$$\mu^{*j} = \mu^j / \sum_{j=1}^R \mu^j \quad (13)$$

μ^{*j} is the variable that contributes to the firing power for each rule (Mahdevari and Khodabakhshi 2021). Firing power is given in equation 14.

$$y' = \sum_{j=1}^R \mu^{*j} y^j \quad (14)$$

The fourth layer calculates the weighted values of the rules for each node of this layer. The fifth layer collects all the rules from the fourth layer and obtains a clear output (Mahdevari and Khodabakhshi 2021).

Fuzzy logic is a preferred approach for producing fuzzy decisions in multi-criteria decision systems where expert knowledge is needed (Başlıgil 2005). In this study, it is planned that the powerful

architecture that emerges with the combination of the learning performance of the neural networks and the mining feature of the fuzzy logic algorithm on the data will be successful in the analysis of gene expression data.

4. Optimization

Optimization is a preferred method to improve the performance of the final output. This method is examined in two parts: the stochastic and the deterministic approaches. Stochastic optimization algorithms contain randomness. It is also divided into two parts: heuristic and metaheuristic algorithms. In this study, optimization algorithms based on swarm intelligence are used in the framework of metaheuristic algorithms (Doğan 2019). Optimization algorithms based on swarm intelligence are formed by the combination of entities with limited abilities in line with the main goal. Thus, improved outputs are produced for difficult problems (Doğan 2019).

In this study, the artificial bee colony optimization algorithm and particle swarm optimization algorithm are used for the training of the ANFIS approach.

4.1 Artificial Bee Colony Algorithm

The foraging behaviour of honey bees inspires the artificial bee colony algorithm. Optimization in the ABC algorithm, which consists of employed, onlooker and scout bees, consists of 3 stages. First, it is started with a random solution specified in equation 15 [29].

$$X_{ij}=X_j^{\min} + \text{rand}(0,1)(X_j^{\max} - X_j^{\min}) \quad (15)$$

SN is the population size. Any value between [1, SN] is used by i . X_i expresses the i th solution. Each solution consists of a D -element vector specifying the number of parameters to be optimized. X_j^{\min} and X_j^{\max} define the lowest and highest value respectively (Karaboğa and Kaya 2020). Each source consists of worker bees that identify new sources where the food source is located. These bees evaluate the quality of the source they have detected according to the quality of the previous

source. Equation 16 presents the mathematical expression related to the determination of a new food source (Karaboğa and Kaya 2020).

$$V_{ij} = X_{ij} + \Phi_{ij} (X_{ij} - X_{kj}) \quad (16)$$

BN is a parameter that shows the number of worker bees. Any value between [1, BN] is used by k . Φ_{ij} is a randomly determined number between [-1,1] and the food source V_i is found by changing a parameter of X_i (Karaboğa and Kaya 2020). After the search process is completed by all the employed bees, information about the resources is shared with the onlooker bees in the dance area. In the shared information direction, an evaluation is provided by the onlooker bee and a new source is selected according to the probability value. According to the amount of the new resource, the current position is compared with the previous position and evaluated. The selection of the new source by the onlooker bee is determined by the p probability value given in equation 17 (Karaboğa and Kaya 2020)

$$P_i = \frac{fitness_i}{\sum_{j=1}^{SN} (fitness_j)} \quad (17)$$

The $fitness_i$ parameter in equation 17 is the fitness value obtained by the employed bee of the i^{th} solution and SN is the number of food sources (Karaboğa and Kaya 2020). For this algorithm, the abandoned food source is replaced with a new food source by generating a random location. In cases where a position cannot be created in the number of control parameters, the food source is considered abandoned (Karaboğa and Kaya 2020).

In this section, the ANFIS structure is trained using the ABC algorithm. The parameters in the antecedent and conclusion part of this structure represent the food source. The location of food sources represents a solution related to the problem (Karaboğa and Kaya 2020). In order to find the best solution as a result of the training, the initial number of scout bees is chosen 10, the minimum value of the variable numbers is -10 and the maximum value is +10. Thus, during the training of the ANFIS structure, the best antecedent and result parameters were found with the ABC algorithm.

4.2 Particle Swarm Optimization Algorithm

PSO is an algorithm based on the bird model that aims to find the optimum state in a multidimensional space through populations of particles. In the first step of this approach, all particles are assigned to a random position and an optimal solution is presented by the position vector describing the position of each particle. As the number of iterations increases, a search behaviour is obtained based on the own experiences of each particle and the experiences of other particles. A historical path is created with the optimum state presented by the particles throughout the iterations performed. The output achieved in the final case is the optimized best output among the available positions (Chen and Zhao 2008, Houssein *et al.* 2021).

The mathematical expressions related to updating the position and velocity states of the particles are given in equation 18 and equation 19.

$$V_i[t+1]=wV_i[t]+c_1r_1(x_{i,best}[t]-x_i[t])+c_2r_2(x_{gbest}[t]-x_i[t]) \quad (18)$$

$$X_i[t+1]=x_i[t]+v_i[t+1] \quad (19)$$

In the equations, $v_i[t]$ is the velocity vector indicating the particle's current state. The w is the coefficient of its motion in own direction of the particle. The $x_i[t]$ is the position vector indicating the current state of the particle. The $x_{i,best}[t]$ is the particle's best position in the frame of past iterations. c_1 is the learning coefficient from the particle's own history. The $x_{gbest}[t]$ is the best position achieved for all particles. The c_2 is the learning coefficient from society's history for the particle. The r_1 and r_2 are variables that express random values assigned in the range (0,1) (Chen and Zhao 2008). Additionally, the pseudo code related to the particle swarm optimization algorithm is given below.

Algorithm 1: PSO Algorithm (Houssein *et al.* 2021)

Create a N-Dimensional swarm and start it

DO

FOR i FROM 1 TO n DO

if $f(x(i)) < p_{best}(i)$ **then**

$(p_{best}(i)= x(i));$

end

if $p_{best}(i) < g_{best}(i)$ **then**

$(g_{best}= p_{best}(i));$

end

if $g_{best}(i) > threshold_value$ **then**

$(selection_features(i)= g_{best}(i));$

end

END FOR

FOR i FROM 1 TO n DO

Update particle's velocity with equation 18

Update particle position with equation 19

END FOR

WHILE(until the maximum iteration is reached.)

In this section, the ANFIS structure is trained using the PSO algorithm. The parameters in the antecedent and conclusion part of this structure represent the food source. The location of food sources represents a solution within the scope of the problem. In order to find the best solution as a result of the training, the learning factors are 1.5, the coefficient of movement in our own way is 0.8, the decrease rate of the inertia weight is 0.99, population size is 10, the minimum value of the variable numbers is -10 and the maximum value is +10. Thus, during the training of the ANFIS structure, the best antecedent and result parameters were found with the PSO algorithm.

5. Classification

Classification is a process performed to distinguish target data from other categories and to qualify it as hierarchical, semantic and informative (Zhao et al. 2019). In this study, classification is made by logistic regression algorithm using fuzzy values obtained from three different techniques for each sample.

5.1 Logistic Regression Classification Algorithm

Logistic regression is a mathematical model used to predict the next probability of an event (El Mrabet et al. 2021). In this model, which is widely used in statistics, the classification result corresponds to a value between [0,1] (El Mrabet et al. 2021, Guerrero et al. 2021). The sigmoid function is used in the logistic function. The mathematical expression of the logistic function is given in equation 20.

$$f(z) = \frac{1}{1+e^{-z}} \quad (20)$$

The z given in equation 20 is defined in equation 21.

$$z = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n \quad (21)$$

The x_1 to x_n and β to β_n given in equation 21 represent the values of the n attributes and represent the weights, respectively (Guerrero et al. 2021). In this study, logistic regression algorithm is used to classify T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies and an accuracy rate of %86.6 is obtained.

6. Discussion and Results

Distinguishing T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies is a vital criterion for determining the treatment protocol to be applied to the patient. Therefore, in this study, an artificial intelligence-based structure was built in order to provide molecular analysis

related to malignancies. Microarray dataset was used in the scope of the study. A decision support system has been created for ALL and LBL cancer cases with the microarray technology, which is stated to be particularly successful in cancer research (Alshamlan et al. 2015, Panda 2020). However, microarray datasets involve high processing cost (Panda 2020). At the same time, having a small sample number and multidimensional structure (Alshamlan et al. 2015) affects the classification accuracy. For this reason, firstly whale optimization algorithm is applied to the dataset. Secondly, the selected appropriate genes are given as inputs to the ANFIS, ANFIS+ABC and ANFIS+PSO networks, respectively. Thirdly, classification is provided by logistic regression algorithm using fuzzy outputs obtained from 3 different methods for each sample. However, to evaluate the classification accuracy of the decision support system created to distinguish ALL and LBL malignancies and show the power of this proposed approach, a comparison is made with machine learning techniques in the framework of artificial intelligence. For this, the same dataset is given as input to classification algorithms named Decision Tree(DT), Random Forest(RF), Support Vector Machine(SVM), Naïve Bayes and clustering algorithm named K-Means. The success rates for DT, RF, SVM, NB, K-Means and the proposed algorithm are found to be %20, %73.33, %33.33, %66.66 and %86.6, respectively. The evaluation criteria obtained for each malignancy as a result of the classification are given in Table 1.

Table 1. Evaluation criteria obtained for malignancies of T-ALL, B-ALL and T-LL

Malignancies	T-LL			T-ALL			B-ALL		
	Pre.	Sens.	F1 Cr.	Pre.	Sens.	F1	Pre.	Sens.	F1 Cr.
DT	0	0	0	%20	%100	%33,3	0	0	0
RF	%100	%77,7	%87,5	%40	%66,6	%50	%66,6	%66,6	%66,6
SVM(poly)	%100	%22,22	%36,36	%23,07	%100	%42,85	0	0	0
NB	%100	%55,55	%71,42	%37,5	%100	%54,54	%100	%66,66	%80

K-Means	0	0	0	%100	%70	%82,35	0	0	0
Proposed	%100	%100	%100	%100	%77,7	%87,5	%50	%100	%66,66

In table 1 precision, sensitivity and F1 criteria evaluation results are %100 or close to %100 which indicates the model is successful. In this direction, when Table 1 is examined, it is seen that this study based on artificial intelligence and fuzzy logic is more successful than machine learning algorithms. The first reason for this is the selection of appropriate genes associated with the disease with the whale optimization algorithm used in the study. In this case, unrelated genes could not generate noise on related genes. At the same time, the raw form of the microarray dataset consists of 15434+1 columns and 48 rows. After applying the whale optimization algorithm, the new dataset consists of 27+1 columns and 48 rows. Thus, a solution to the overfitting problem is also produced. The second reason for the success of the proposed approach is the ANFIS approach, in which the learning performance of the artificial neural network on the data and the mining capability of the fuzzy logic algorithm are used together (Karaboga and Kaya, 2016). The third reason for

the success of the proposed approach is the improvement of the predictive power of the ANFIS approach with ABC and PSO algorithms. The last reason is the classification of 3 different predictions for each class with the logistic regression algorithm. Because the logistic regression algorithm uses the sigmoid function to explore the relationship between inputs and outputs. Thus, it provides smooth transitions between output classes to reduce the error value. Also, the optimization algorithms used in this study are metaheuristic optimization algorithms inspired by nature. The feature of these algorithms is derivative-free. This situation provides to avoid local optima for metaheuristic algorithms. Therefore, these algorithms are useful to solve optimization problems. However, the lack of mathematical proof related to convergence is a disadvantage of metaheuristic algorithms (Zamfirache et al. 2022).

The flowchart of the proposed approach in this study is given in Figure 3.

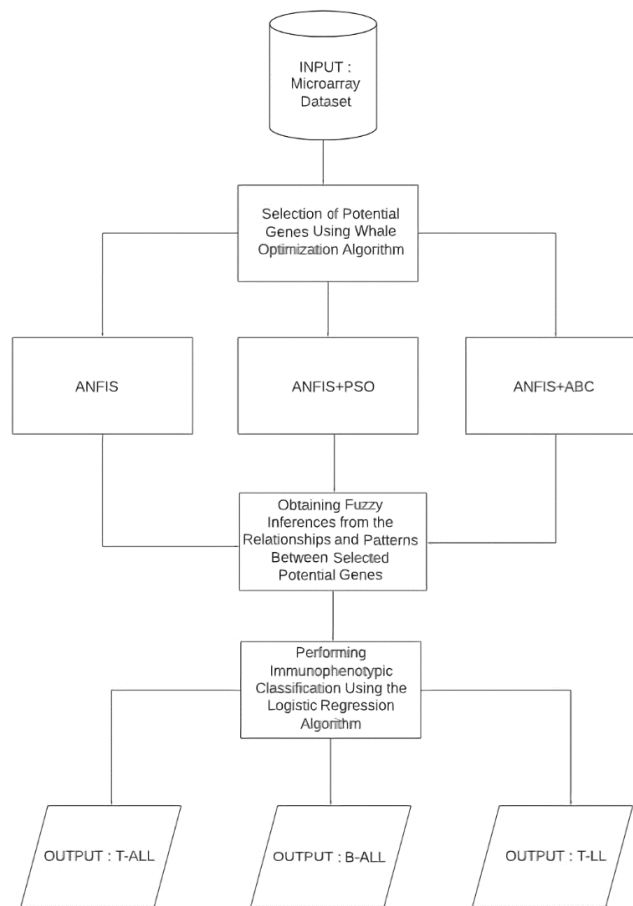


Figure 3. The flowchart of the proposed approach

The flowchart given in Figure 3 shows the decision support system built for a critical decision that affects human life. In this study, strong predictions are produced using artificial intelligence and fuzzy logic structures together. Then, a classification performs with these predictions within the scope of the logistic regression algorithm, which is a supervised learning approach. In addition to this study, artificial intelligence and fuzzy logic are preferred in many different fields to reach clear outputs in solving critical problems. In this context, the (Precup *et al.* 2021) study used a fuzzy logic-based approach that characterizes the position of wire actuators in order to obtain a good performance output. An enhanced ANFIS approach is used in the (Mishra and Bhoi 2021) study for the classification of cancer genes from microarray datasets. An ANFIS-based approach is also used in the (Akalın and Yumuşak 2023) study for the classification of ALL and CML malignancies on microarray datasets. However, in the (Öğütçü *et al.*

2022) study, an artificial intelligence-supported system is proposed for the early diagnosis of serious cases of covid disease and the vaccination priority of people who are not in the risk group.

In addition, there are many different studies for cancer research on microarray datasets in the literature. In this direction, a model has been developed for cancer research in (Begum *et al.* 2021) study in which the feature selection approach and support vector machine algorithms are used together. The (Peng *et al.* 2003) study used genetic algorithm and support vector machines together, and it is stated that it provided a successful output in cancer research. In the (Xu *et al.* 2007) study, suitable genes are selected from the dataset by particle swarm optimization method and are classified with the ssEAM neural network architecture. The (Chakraborty and Maulik 2014) study used a fuzzy coarse clustering method and semi-supervised support vector machines to identify cancer-related factors. In the (Dağlıyan *et al.*

2011) study, the hyper-box enclosure method is proposed in order to determine the related gene sequences. In the (Panda 2020) study, elephant search and firefly search optimization algorithms are used to select suitable genes from the data set. Then the selected genes are classified by deep neural networks. In the (Kar et al. 2015) study, potential genes are selected from the dataset by adaptive k nearest neighbour and particle swarm optimization method. Then, it is classified with the support vector machines algorithm. In the (Alshamlan et al. 2015) study, the artificial bee colony optimization algorithm and genetic algorithm are used together. Appropriate genes are selected with the proposed genetic bee colony algorithm and are classified by the support vector machine algorithm.

These studies in the literature, in which the microarray dataset is used within the scope of cancer research, enable the discovery of suitable genes for the target purpose from multidimensional datasets. Optimization algorithms, traditional machine learning methods or state-of-the-art approaches are the preferred frameworks for selecting potential genes.

In this study, an optimization algorithm was used to select related genes from the microarray dataset. Thus, the data size was reduced with the successful extraction of patterns among the data related to the disease. As a result, the memorization of the data by the model was prevented, the noise caused by the presence of unnecessary data was reduced and the training was provided with the correct data.

Successful classification of the target outcome after the gene selection process is another important step. When the studies on microarray datasets are examined, it is seen that hybrid approaches are generally used in the classification of cancer-related subsets. This indicates that stronger and more stable inferences are created by combining the advantages of two or more methods.

Therefore, the potential genes selected in this study were given as input to the ANFIS structure. ANFIS is an approach in which artificial intelligence and fuzzy

logic frameworks are used together. It combines the learning ability of artificial intelligence with the inference power of fuzzy logic on data. ANFIS approach produces fuzzy outputs related to the result and, it is suitable for workspaces working with intermediate values. It is preferred for experimental research in many fields such as electricity or medicine. It was also thought to be a suitable method for T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies, which have different diagnoses and treatment processes, although they are under common terminology. In addition, parameter optimization of the membership function in the ANFIS structure was also provided in this study. In this direction, the success of inference has been strengthened with the ANFIS structure, which was separately optimized with ABC and PSO optimization algorithms. Thus, it is planned to produce more successful predictions without getting stuck at local optimum points. Then, fuzzy outputs from 3 different predictions were analyzed within the scope of the ensemble learning framework. This structure, which was developed using different approaches together has produced successful results in the classification of T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies. The F score, which is the harmonic mean of the Precision and Sensitivity criteria, was obtained as 87.5%, 66.6% and 100% for T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies, respectively. According to the results, the F score for B-ALL malignancy is lower than other malignancies. It is thought that this situation is based that the number of B-ALL data given to the model is less than for T-ALL and T-LL malignancies. It is expected that the prediction success will improve with the increase in the number of input data.

As a result, the proposed approach has powerful hierarchy and successful inference. It is thought that this study will contribute to the literature as a decision support system.

7. Conclusion

In this study, the molecular diagnosis is performed using microarray datasets to differentiate T-ALL, B-ALL and T-LL malignancies. In this context, firstly, potential genes are selected from high-dimensional microarray datasets with the whale optimization

algorithm. Secondly, these selected genes are given as input to the ANFIS structure. ANFIS is a method in which the mining capability of the fuzzy logic algorithm and the learning performance of the artificial neural network are used together. But, it is also aimed to improve the current performance of the ANFIS structure. Therefore, the ANFIS structure is retrained with ABC and PSO optimization algorithms, respectively. As a result of the training, 3 different inferences are obtained for each sample. Thirdly, all the obtained predictions are classified by the logistic regression algorithm, which provides smooth transitions to reduce the error value. As a result of the classification, a success rate of %86.6 is obtained. It is expected that this decision support system, which was built to give ideas to doctors, will find its place in the literature. In the future, it is aimed the hybrid use with iterative neural networks of fuzzy logic structure. It is thought that the output to be produced will be successful.

8. References

- Yöntem, A. and Bayram I., 2018. Çocukluk Çağında Akut Lenfoblastik Lösemi. *Archives Medical Review Journal*, **27(4)**, 483–499.
- Tecimer, T., 2001. Prekürsör B ve T Lenfoblastik Lösemi / Lenfoblastik Lenfoma Patolojisi. *Türk Hematoloji Derneği, Klinisyen-Patolog Ortak Lenfoma Kursu*. 24–27.
- Shiraz, P., Jehangir, W. and Agrawal, V., 2021. T-cell acute lymphoblastic leukemia—current concepts in molecular biology and management. *Biomedicines*. **9(11)**, 1–19.
- Hoelzer, D. and Gökbuğut, N., 2009. T-cell lymphoblastic lymphoma and T-cell acute lymphoblastic leukemia: a separate entity?. *Clinical Lymphoma & Myeloma & Leukemia Supplement*, **9**, S214–S221.
- Raetz, E.A. and Teachey, D.T., 2016. T-cell acute lymphoblastic leukemia. *Pediatric Hematologic Malignancies*, **2016(2)**, 580–588.
- Hambali, M.A., Oladele, T.O. and Adewole, K.S., 2020. Microarray cancer feature selection: Review, challenges and research directions. *International Journal of Cognitive Computing in Engineering*, **1**, 78–97.
- Karaboga, D. and Kaya, E., 2016. An adaptive and hybrid artificial bee colony algorithm (aABC) for ANFIS training. *Applied Soft Computing Journal*, **49**, 423–436.
- Mishra, P. and Bhoi, N., 2021. Cancer gene recognition from microarray data with manta ray based enhanced ANFIS technique. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, **41(3)**, 916–932.
- Sayed, S., Nassef, M., Badr, A. and Farag, I., 2019. A Nested Genetic Algorithm for feature selection in high-dimensional cancer Microarray datasets. *Expert Systems with Applications*, **121**, 233–243.
- S., S. and G., H.G., 2020. A novel distance measure for microarray dataset using entropy. *Materials Today: Proceedings*.
- Arun Kumar, C., P.S., M. and Ramakrishnan, S., 2017. A Comparative Performance Evaluation of Supervised Feature Selection Algorithms on Microarray Datasets. *Procedia Computer Science*, **115**, 209–217.
- Abd-Elnaby, M., Alfonse, M. and Roushdy, M., 2021. Classification of breast cancer using microarray gene expression data: A survey. *Journal of Biomedical Informatics*, **117**, 1-9.
- Saeid, M.M., Nossair, Z.B., Saleh, M.A., 2020. A microarray cancer classification technique based on discrete wavelet transform for data reduction and genetic algorithm for feature selection. *Proceedings of the Fourth International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICOEI 2020)*.
- <https://file.biomedcentral.com/suppl/10.1186/s12911-022-01888-8>, (2022).
- Begum, S., Sarkar, R., Chakraborty, D., Sen, S. and Maulik, U., 2021. Application of active learning in DNA microarray data for cancerous gene identification. *Expert Systems with Applications*. **177**, 1-8.
- Wang, X., and Simon, R., 2011. Microarray-based cancer prediction using single genes. *BMC Bioinformatics*. **12**, 1-9.
- Alshamlan, H.M., Badr, G.H. and Alohali, Y.A., 2015. Genetic Bee Colony (GBC) algorithm: A new gene selection method for microarray cancer classification. *Computational Biology and Chemistry*. **56**, 49–60.
- Panda, M., 2020. Elephant search optimization combined with deep neural network for microarray data

- analysis. *Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences*, **32**, 940–948.
- Khorshed, T., Moustafa, M.N. and Rafea, A., 2020. Learning Visualizing Genomic Signatures of Cancer Tumors using Deep Neural Networks. *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks*.
- Xu, R. Anagnostopoulos, G.C. and Wunsch, D.C., 2007. Multiclass cancer classification using semisupervised ellipsoid ARTMAP and particle swarm optimization with gene expression data. *IEEE/ACM Transactions on Computational Biology and Bioinformatics*, **4(1)**, 65–77.
- Ocampo-Vega, R., Sanchez-Ante, G., De Luna, M.A., Vega, R., Falcón-Morales, L.E. and Sossa H., 2016. Improving pattern classification of DNA microarray data by using PCA and Logistic Regression. *Intelligent Data Analysis*, **20**, S53–S67.
- Li, J., Liang, K., and Song, X., 2022. Logistic regression with adaptive sparse group lasso penalty and its application in acute leukemia diagnosis. *Computers in Biology and Medicine*, **141**, 1-10.
- Canayaz, M. and Demir, M. 2017. Balina Optimizasyon Algoritması ve Yapay Sinir Ağı ile Öznitelik Seçimi. *2017 International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP)*.
- Vafaei, A. and Aliehyaei, M.A., 2020. Optimization of micro gas turbine by economic, exergy and environment analysis using genetic, bee colony and searching algorithms. *Journal of Thermal Engineering*, **6(1)**, 117–140.
- Doğan, C., 2019. Balina Optimizasyon Algoritması ve Gri Kurt Optimizasyonu Algoritmaları Kullanılarak Yeni Hibrit Optimizasyon Algoritmalarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 55.
- Rana, N., Latiff, M.S.A, Abdulhamid, S.M, and Chiroma, H., 2020. Whale optimization algorithm: a systematic review of contemporary applications, modifications and developments. *Neural Computing and Applications*, **32(20)**, 16245–16277,
- Mirjalili, S. and Lewis, A., 2016. The Whale Optimization Algorithm, *Advances in Engineering Software*, **95**, 51–67.
- Mahdevari, S. and Khodabakhshi, M.B., 2021. A hybrid PSO-ANFIS model for predicting unstable zones in underground roadways. *Tunnelling and Underground Space Technology*, **117**, 1-18.
- Başlıgil, H., 2005. Bulanık AHP ile Yazılım Seçimi, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **3**, 24–33.
- Karaboga, D. and Kaya, E, 2020. Estimation of number of foreign visitors with ANFIS by using ABC algorithm. *Soft Computing*, **24**, 7579–7591.
- Chen, Y. and Zhao, Y., 2008. A novel ensemble of classifiers for microarray data classification. *Applied Soft Computing Journal*, **8**, 1664–1669.
- Houssein, E.H., Gad, A.G., Hussain, K. and Suganthan, P.N., 2021. Major Advances in Particle Swarm Optimization: Theory, Analysis, and Application, *Swarm and Evolutionary Computation*, **63**, 1-39.
- Zhao, Z.Q., Zheng, P., Xu, S.T., and Wu, X., 2019. Object Detection with Deep Learning: A Review, *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, **30(11)**, 3212-3232.
- El Mrabet, M.A., El Makkaoui, K. and Faize, A., 2021. Supervised Machine Learning: A Survey, *Proceedings-4th International Conference on Advanced Communication Technologies and Networking, CommNet 2021*.
- Guerrero, M.C., Parada, J.S. and Espitia, H.E., 2021. EEG signal analysis using classification techniques: Logistic regression, artificial neural networks, support vector machines, and convolutional neural networks. *Heliyon*, **e07258**, 1-19
- Zamfirache, I.A., Precup, R.E., Roman, R.C., and Petriu, E.M., 2022. Policy Iteration Reinforcement Learning-based control using a Grey Wolf Optimizer algorithm. *Information Sciences*, **585**, 162–175.
- Precup, R.E., Bojan-Dragos, C.A., Hedrea, E.L., Roman, R.C. and Petriu, E.M., 2021. Evolving Fuzzy Models of Shape Memory Alloy Wire Actuators. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, **24(4)**, 353–365.
- Akalın, F. and Yumuşak, N., 2023. Lösemi hastalığının temel türlerinden ALL ve KML malignitelerinin graf sinir ağları ve bulanık mantık algoritması ile sınıflandırılması. *Journal of the Faculty of Engineering*

and Architecture of Gazi University, **38(2)**, 707–719, 2023.

Öğütçü, S., İnal, M., Çelikhasi, C., Yıldız, U., Doğan, N.Ö. and Pekdemir, M., 2022. Early Detection of Mortality in COVID-19 Patients Through Laboratory Findings with Factor Analysis and Artificial Neural Networks, *Romanian Journal of Information Science and Technology*, **25(3–4)**, 290–302.

Peng, S., Xu, Q., Ling, X.B., Peng, X., Du, W. and Chen, L., 2003. Molecular classification of cancer types from microarray data using the combination of genetic algorithms and support vector machines. *FEBS Letters*, **555(2)**, 358–362.

Xu, R., Anagnostopoulos, G.C. and Wunsch, D.C., 2007. Multi-class cancer classification by semi-supervised ellipsoid ARTMAP with gene expression data. *IEEE/ACM Transactions on Computational Biology and Bioinformatics*, **4(1)**, 65–77.

Chakraborty, D. and Maulik, U., 2014. Identifying Cancer Biomarkers from Microarray Data Using Feature Selection and Semisupervised Learning. *IEEE Journal of Translational Engineering in Health and Medicine*, **2**, 1–11.

Dagliyan, O., Yuksektepe, F.U., Kavakli, I.H. and Turkey, M., 2011. Optimization based tumor classification from microarray gene expression data. *PLoS One*, **6(2)**, 1-10.

Kar, S., Sharma, K.D. and Maitra, M., 2015. Gene selection from microarray gene expression data for classification of cancer subgroups employing PSO and adaptive K-nearest neighborhood technique. *Expert Systems with Applications*, **42(1)**, 612–627.

Detection of Autistic Spectrum Disorder Using Artificial Neural Network

Şeyma Nur ÖZDEMİR¹, Kazım YILDIZ²

¹Marmara University, Institute of Pure and Applied Sciences, Computer Engineering, İstanbul, Türkiye

²Marmara University, Faculty of Technology, Computer Engineering, İstanbul, Türkiye

Corresponding author e-mail*:seymaozdemir22@marun.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1033-4501>

e-mail : kazim.yildiz@marmara.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6999-1410>

Geliş Tarihi: 19.01.2023

Kabul Tarihi: 18.08.2023

Abstract

Autistic Spectrum Disorder (ASD) is a neuro-developmental disorder that is congenital or manifests with a delay in social relations and physiological development at an early age, and also causes problems in communication. It is possible to reduce the effect of the disease on individuals with early diagnosis. However, detecting ASD at an early age requires time and cost. In the studies conducted in recent years, it is seen that there is a serious increase in ASD cases. In order to prevent this increase, decision support systems should be established for early diagnosis. It is important to develop decision support models to diagnose ASD, especially for children aged 12-36 months. In this study, a model was developed that can help in detecting ASD with high accuracy for 12-36 months old children. The data set used in the created model was collected from the mobile application named ASDTests developed by Thabtah. In the estimation phase, four different machine learning algorithms which are support vector machine, Naive Bayes, Random Forest and Artificial Neural Network were used. In the classification process, high success rate was obtained with artificial neural network, random forest classifier.

Keywords

Autism Spectrum Disorder; Early Diagnosis System; Random Forest; Artificial Neural Network.

Otistik Spektrum Bozukluğunun Yapay Sinir Ağları ile Tespiti

Öz

Otistik Spektrum Bozukluğu (OSB), doğuştan gelen yada yaşamın ilk yaşlarında sosyal ilişkilerde ve fizyolojik gelişimde gecikme ile kendini gösteren ve aynı zamanda iletişimde sorunlara neden olan nöro-gelişimsel bir bozukluktur. Hastalığın bireyler üzerinde etkisinin erken tanı ile azaltılması mümkündür. Ancak OSB'yi erken yaşta tespit etmek zaman ve maliyet gerektirmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda OSB vakalarında ciddi bir artış olduğu görülmektedir. Bu artışı önlemek için erken tanı için karar destek sistemleri oluşturulmalıdır. Özellikle 12-36 aylık çocuklar için OSB tanısı koymak için karar destek modellerinin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Bu çalışmada 12-36 aylık çocuklar için yüksek doğrulukta OSB tespitinde yardımcı olabilecek bir model geliştirilmiştir. Oluşturulan modelde kullanılan veri seti Thabtah tarafından geliştirilen ASDTests isimli mobil uygulamadan toplanmıştır. Tahminleme aşamasında destek vektör makinesi, Naive Bayes, rasgele orman, yapay sinir ağları olmak üzere dört farklı makine öğrenimi algoritması kullanılmıştır. Sınıflandırma sürecinde yapay sinir ağları, rasgele orman sınıflandırıcı ile yüksek başarı oranı elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Otistik Spektrum Bozukluğu; Erken Tanı Sistemi; Rasgele Orman; Yapay Sinir Ağları.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Autistic Spectrum Disorder (ASD) is a neuro-developmental difference that occurs at birth or at an early age. Research shows that early diagnosis and education will significantly reduce the problems to be experienced in the future.

The increase in ASD cases worldwide in recent years reveals the need for effective and easy-to-use diagnostic methods. Among these diagnostic methods, there is also the development of helpful decision support software that will assist specialists and reduce the time to clinical diagnosis for patients.

ASD is a developmental disability caused by differences in the brain (Int Kyn. 1). There are many situations that scientists have uncovered about individuals with ASD. The exact cause is not yet known. ASD begins to appear between the ages of 1-3. Over time, the disease begins to progress, and they gradually lose their acquired abilities.

Human genes can be adversely affected by environmental factors. There are some behaviors that people with ASD show: not being able to make eye contact, rocking movements, interest in rotating objects (Mohanty *et al.* 2021). Diagnosing autism takes a significant amount of time and cost. (Omar *et al.* 2019)

Machine learning methods in the field of health are used to detect many diseases due to their advantages such as cost and time. It is aimed to take faster results and early measures by using machine learning methods in ASD detection. Zhao *et al.* (2019) proposed a model using eye tracking data obtained from face-to-face interviews. In this study, four different machine learning techniques were used. These are SVM, Linear Discrimination Analysis, Decision Tree and Random Forest. As a result, 92.31% success rate was obtained with the SVM classifier.

Vaishali *et al.* (2018) aimed to develop a prediction model for ASD detection. In this study, a 21-feature ASD dataset from UCI was used. This study claims that machine learning models trained with minimal behavioral data are more successful. A success rate of 99.66% was obtained with the SVM and Multi Layer Perceptron method.

Thabtah and Fadi (2018) proposed a new mobile application by developing an autism spectrum disorder detection tool called ASDTests. With the application, 1452 samples were collected. It is aimed to predict the disease using logistic regression and naive bayes algorithm. In the study, it was shown that logistic regression was the most successful classification algorithm with a rate of 97.94% in the child category.

Erkan and Thanh (2019) developed a model for the diagnosis of ASD in children, adolescents and adults in their study. They used K-Nearest Neighbors (KNN), SVM and Random Forest (RF) algorithms. In terms of performance, the RF algorithm showed 100% success.

Baranwal *et al.* (2020) created a prediction model for adults, children and adolescents. In this study,

they used the ASD scanning dataset. Artificial Neural Networks (ANN), RF, Logistic Regression, Decision Tree and SVM were used. ANN gave the best accuracy rate about 98.15%.

Mohanty *et al.* (2021) analyzed all individual categories of 2154 samples and 21 features from the UCI ML repository and Kaggle. It has been stated that using the Deep Neural Network (DNN) classifier algorithm performed acceptable for all object categories.

Metlek *et al.*(2020) used six different machine learning methods as supervised and unsupervised in their study. In the observed learning times used, 100% classification success rate was obtained in the operation process with support vector machines.

Al-Diabat (2018) used fuzzy data mining methods for ASD estimation. Fuzzy data mining classification algorithms FURIA (Dahe *et al.* 2021), JRIP (Catania 2021), RIDOR (Negin *et al.* 2021) and PRISM (Hadi *et al.* 2017) were used in the study. The FURIA classification model performed better. The aim of the study is to diagnose ASD in children aged 12-36 months.

Studies are aimed at diagnosing ASD in children. For this purpose, an important contribution has been made to the literature. First of all, there is a need for data sets containing behavioral characteristics of people diagnosed with ASD. Except for some European countries, there is no comprehensive dataset on the subject. Such datasets enable more detailed analyzes to be made by increasing the efficiency, sensitivity, specificity and performance ratio of the software to be developed to shorten the ASD diagnosis process. The data set provided by the Manukau Institute of Technology, which provides international source data, to researchers interested in ASD, was used in this study. The dataset has 18 features. There are 10 questions about ASD in the dataset. There is also a feature that includes the score in return for the answers to these questions. SVM, Naive Bayes, RF and ANN were used in the study. This paper is organized as follows: Section 2 describes material and method. Section 3 shows the experimental results. And finally conclusion part is given.

2. Material and Methods

2.1 İkinci dereceden başlık

In the application, 1054 records containing 18 different features presented by Manukau Institute of Technology for the detection of autistic spectrum disorder in infants (12-36 months) were used (Int Rfn. 3). A data set was created with the answers to the questions prepared according to the last parameters accepted in the literature for the diagnosis of ASD. Table 1 shows the attributes of the dataset.

such as ethnicity, kindship, score and age were excluded from the dataset.

Table 2. The numeric data

Gender	Have Jaundice		Family member with ASD		Who entered the data		
	0	No	0	No	0		
female	0	No	0	No	0	Healthcare Professional	1
male	1	Yes	1	Yes	1	Others	2
-	-	-	-	-	-	Parent	3

Table 1. The attributes of the dataset

No	Field Name	Description
1	Questions 1	The situation where the child looks at you when called by his/her name
2	Questions 2	The situation of making eye contact with the child
3	Questions 3	The state of the child to point out when he wants something
4	Questions 4	The state of the child pointing out something that he or she finds interesting
5	Questions 5	The child's state of playing games that require imitation
6	Questions 6	The state of the child to follow the place where the other person is looking with his eyes
7	Questions 7	If someone in the family is unhappy, the child's reaction to the person concerned
8	Questions 8	How to identify the first word the child speaks
9	Questions 9	The child's use of simple body movements to communicate
10	Questions 10	Child's focus on one place for no reason
11	Age(Months)	Age
12	Sex	Male or Female
13	Ethnicity	Ethnicities
14	Bom with jaundice	Have jaundice
15	Family member with ASD	Is there a family history of autistic spectrum disorder?
16	Who entered the data (Family/Another)	Family, health personel,etc.
17	Score	The score obtained according to the answers given to the questions in the test
18	Class	Ground truth

The answers were collected with the ASDTests app. Among the attributes used as input in the data set used, there are ten questions measuring the ASD as well as information containing demographic characteristics. The data set includes numeric and categorical data types. Some samples in the dataset have missing data. In the data set consisting of a total of 18 features; 17 features were used as input and 1 feature was used as output because it contained the result. First, all attributes were converted to numerical values In this study. These values are shown in Table-2. In order to be able to analyze the data set more effectively, data preprocessing steps such as completing the missing data and normalizing the data between 0 and 1 were carried out. The missing data on attributes

2.2. Performance Metrics

The results obtained in the estimations made with the test data are expressed with the error matrix. Table-3 shows the confusion matrix. The key metrics used to evaluate the success of classifiers are F-Measure, precision, and accuracy(Nishat et al, 2021).

Table 3. Confusion Matrix

Predicted		Actual	
		ASD	Not ASD
ASD	ASD	TP(True Positive)	FP(False Positive)
	Not ASD	FN(False Negative)	TN(True Negative)

They are defined as equation 1, 2 and 3 respectively:

$$accuracy = \frac{TP+TN}{TP+FP+FN+TN} \quad (1)$$

$$sensitivity = \frac{TP}{TP+FN} \quad (2)$$

$$F - measure = \frac{2*TP}{(2*TP+FP+FN)} \quad (3)$$

2.3. Classification Algorithms

In this section, information about machine learning methods will be given.

2.3.1 Support Vector Machine

SVM (Cortes et al. 1995) is a powerful machine learning algorithm based on statistical theories. Traditional AI algorithms require large amounts of training data for learning. In addition, overfitting problems are encountered. However, with the SVM algorithm, successful results are obtained with multidimensional and less data. The purpose of SVMs is to find the separator plane with the highest distance between classification algorithms, as shown in Figure 1. x and y axes indicate points of data. w; weight, x; input vector, b; represents the amount of deviation. If the result of a new value is less than 0, it will be closer to the dots on the right. Conversely, if the result is greater than or equal to 0, it will be closer to the left dots. In this study, linear SVM was used. The cost value for the SVM algorithm was determined as 1 and the gamma value as 0.1. While determining these values, cost and gamma values were obtained by using k-cross validation method, in which svm performed best.

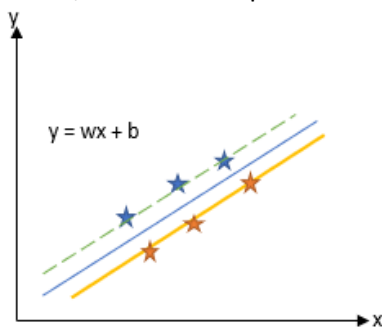


Figure 1. SVM Classifier (Linearly Separable Data) (Cortes et al. 1995)

2.3.2 Naive Bayes

It is a simplified version of Bayes' theorem with independent evaluation of properties. It works

based on Bayes' Theorem, which provides a way to calculate the probability of hypothesis based on our prior knowledge (Nayeem et al. 2021). The posterior probability is computed as equation 4:

$$P(X|Y) = \frac{P(Y|X)P(X)}{P(Y)} \quad (4)$$

Laplace smoothing technique is used for the Naive Bayes classifier which process the problem of zero probability in Naïve Bayes.

2.3.3 Random Forest

It is aimed to join the decisions of trees with many variables, each of which is trained on a different tree, instead of producing a single decision tree. The success and accuracy of the result of different data groups with a single classifier increases (Breiman 2001). Random forest is a collective learning method in which more than one decision tree is used. Collective methods are learning algorithms that generate multiple classifiers instead of one, and then classify new data with votes from their predictions. It uses the decision tree structure while performing the classification process. The number of trees determined for the random forest classifier is 400. The importance parameter is set to true in order to use the importance levels of this algorithm in the dataset.

2.3.3 Artificial Neural Networks (ANN)

It is a mathematical model which is revealed by the human brain (NASSER et al. 2019). ANN relies on its ability to adapt to changing situations by adjusting its connections (weights) and learning from experience. Artificial neurons are organized into layers, as shown in Figure (2). Each layer consists of a group of neurons that perform similar functions. Input, output and hidden layers are type of the layers. The hidden layer is optional. The input and output layers are mandatory. In this study, multiple layer perceptron (MLP) and deep neural network (DNN) algorithms were used from the ANN family. For DNN, predictions were made using a model with two hidden layers of sizes (30, 3).

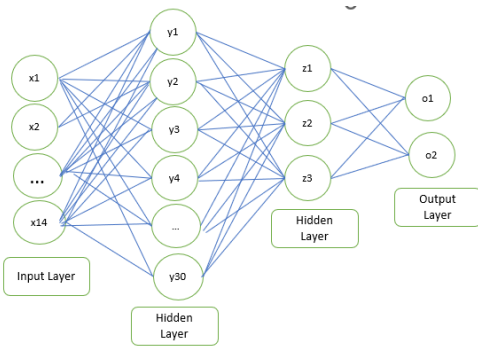


Figure 2. ANN Architecture

detection of ASD can be achieved using DNN and MLP.

When examining the results obtained in this study, it is evident that high success rates were achieved using ANN algorithms. The use of ANN algorithms for ASD detection has been emphasized, as they can demonstrate high performance even with larger datasets

The flowchart of the study is depicted in Figure-3.

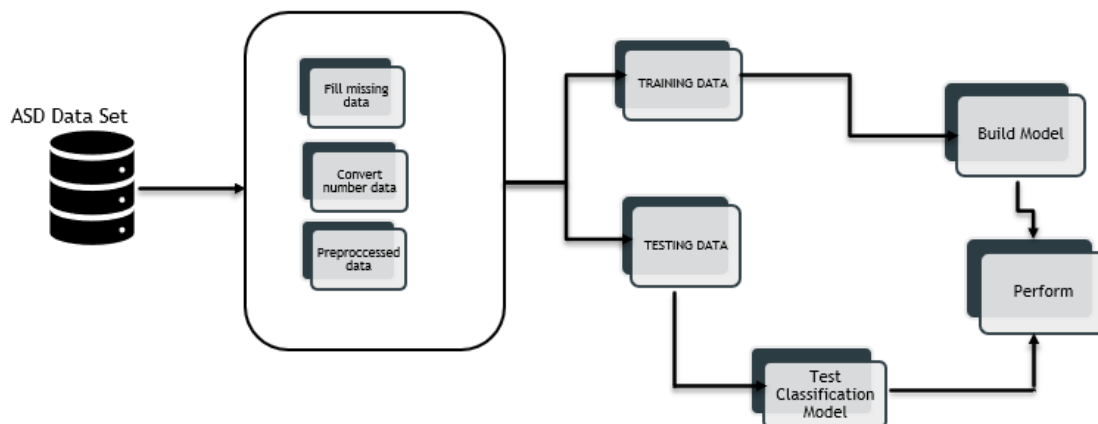


Figure 3. The flowchart of the proposed model

3. Results and Discussion

After the preprocessing, the dataset is divided as training and test. In order to obtain the most successful result of the model, the dataset is divided at different rates. Based on these ratios, the F-measure, accuracy and sensitivity values were calculated. Table 4 shows the accuracy, sensitivity and F-measure values of the classification algorithms.

As can be seen, SVM, random forest, DNN and MLP algorithms are 100% successful in all cases. Although the success rate of the Naive Bayes algorithm is lower, it is also quite effective.

As a result, it was seen that DNN and MLP gave very successful results in detecting ASD. The model that can be used in the diagnosis of ASD has been developed for children between 12-36 months. It has been shown that faster and more successful

4. Conclusion

Individuals with ASD need early diagnosis. The earlier the disease is diagnosed, the slower the rate of progression. With the development of technology, many diseases can be diagnosed early. Models created using data sets of individuals with ASD are important for early diagnosis. Based on the autism screening test data provided by the Manukau Institute of Technology, various machine learning algorithms were used to find the appropriate model. An artificial neural network and classical machine learning algorithm models were proposed for autism diagnosis. In the artificial neural network, the input factors were obtained from the dataset of an autism screening application, representing detailed screening results of the users. The ANN model was tested and achieved 100% accuracy in the overall results. This study demonstrated the capability of artificial neural networks in diagnosing ASD. Obtained results show that ANN, RF and SVM methods give high success rates. Machine learning

methods and artificial neural networks should be applied by replicating the data and the results should be re-evaluated. In future studies, The aim is to utilize deep learning algorithms for autism diagnosis using brain MRI images.

Table 4. Classification result for data set

Tests	Methods	Accuracy	Sensitivity	F-measure
Train(50%) Test(50%)	NaiveBayes	94.47%	91.87%	91.02%
	Random Forest	100%	100%	100%
	SVM	100%	100%	100%
	MLP	100%	99.72%	99.86%
	DNN	100%	100%	100%
Train(60%) Test(40%)	Naive Bayes	97.33%	94.44%	95.54%
	Random Forest	100%	100%	100%
	SVM	100%	100%	100%
	MLP	100%	100%	100%
	DNN	100%	100%	100%
Train(70%) Test(30%)	Naive Bayes	98.6%	95.70%	97.26%
	Random Forest	100%	100%	100%
	SVM	100%	100%	100%
	MLP	100%	100%	100%
	DNN	100%	100%	100%
Train(80%) Test(20%)	Naive Bayes	98.46%	96.72%	97.52%
	Random Forest	100%	100%	100%
	SVM	100%	100%	100%
	MLP	100%	100%	100%
	DNN	100%	100%	100%
Train(90%) Test(10%)	Naive Bayes	100%	100%	100%
	Random Forest	100%	100%	100%
	SVM	100%	100%	100%
	MLP	100%	100%	100%
	DNN	100%	100%	100%

5.References

Al-Diabat, M, 2018. Fuzzy data mining for autism classification of children. *Int. J. Adv. Comput. Sci. Appl.*, **9**.

Baranwal, A. and Vanitha, M., 2020. Autistic spectrum disorder screening: prediction with machine learning models. In *2020 International conference on emerging trends in information technology and engineering*,1-7.

Beykikhoshk, A., Arandjelovi´, O., Phung, D., Venkatesh, S., and Caelli, T. ,2014. Data-mining twitter and the autism spectrum disorder: *2014 IEEE/ACM International Conference on Advances in Social Networks Analysis and Mining (ASONAM 2014)* , 349 – 356

Breiman, L., 2001.Random forests. *Machine learning*, **45**, 5-32.

Catania, L. J., 2021. AI applications in prevalent diseases and disorders. *Foundations of Artificial Intelligence in Healthcare and Bioscience, Elsevier*, 293-444.

Cordova, M., Shada, K., Demeter, D. V., Doyle, O., Miranda-Dominguez, O., Perrone, A., and Feczko, E. ,2020. Heterogeneity of executive function revealed by a functional random forest approach across ADHD and ASD. *NeuroImage: Clinical*, **26**, 102245.

Cortes, C. and Vapnik, 1995. V. Support-vector networks. *Mach Learn* **20**, 273–297

Duda, M., Ma, R., Haber, N., and Wall, D., 2016. Use of machine learning for behavioural distinction of autism. *Translational Psychiatry*, **221**.

- Erkan, U. and Thanh, D. , 2019. Autism spectrum disorder detection with machine learning methods. *Current Psychiatry Research and Reviews Formerly*,**15**, 297-308.
- Gultekin, M. , and Kalipsiz, O., 2019. Story Point-Based Effort Estimation Model with Machine Learning Techniques, *Int'l Journal of Software Engineering and Knowledge Engineering*.
- Hadi W., Issa G., Ishtaiwi A. ACPRISM, 2017. Associative classification based on PRISM algorithm. *Inf. Sci. (NY)*, **417** , 287-300
- Metlek, S. and Kayaalp, K., 2020. Otistik Spektrum Bozukluğunun Makine Öğrenme Algoritmaları ile Tespiti. *Journal of Intelligent Systems: Theory and Applications*, **3.2** , 60-68.
- Mohanty, A. S., Parida, P. and Patra, K. C. ,2021. ASD Classification for Children using Deep Neural Network. *Global Transitions Proceedings*, **2**, 461-466
- Mohanty, A. S., Parida, P. and Patra, K. C., 2021. Identification of autism spectrum disorder using deep neural network. *In Journal of Physics: Conference Series* , **1**, 012006.
- Nayeem, M. J., Rana, S., Alam, F., and Rahman, M. A., 2021. Prediction of Hepatitis Disease Using K-Nearest Neighbors, Naive Bayes, Support Vector Machine, Multi-Layer Perceptron and Random Forest. *2021 International Conference on Information and Communication Technology for Sustainable Development (ICICT4SD)*, 280-284.
- Nasser, Ibrahim M.; Al-Shawwa and Mohammed O.; Abu-Naser, Samy S. Artificial neural network for diagnose autism spectrum disorder. 2019.
- Negin, F., Ozyer, B., Agahian, S., Kacdioglu, S., Ozyer, G. T. ,2021. Vision-assisted recognition of stereotype behaviors for early diagnosis of Autism Spectrum Disorders. *Neurocomputing*, **446**, 145-155.
- Nielsen, J. A., Zielinski, B. A., Fletcher, P. T., Alexander, A. L., Lange, N., Bigler, E. D. and Anderson, J. S. ,2013. Multisite functional connectivity MRI classification of autism: ABIDE results. *Frontiers in human neuroscience*, **7**, 599.
- Nishat, M. M., Hasan, T., Nasrullah, S. M., Faisal, F., Asif, M. A. A. R., and Hoque, M. A, 2021. Detection of Parkinson's disease by employing boosting algorithms. In *2021 Joint 10th International Conference on Informatics, Electronics & Vision (ICIEV) and 2021 5th International Conference on Imaging, Vision & Pattern Recognition (icIVPR)*, 1-7.
- Omar, K. S., Mondal, P., Khan, N. S., Rizvi, M. R. K. and Islam, M. N., 2019. A Machine Learning Approach to Predict Autism Spectrum Disorder. *2019 International Conference on Electrical, Computer and Communication Engineering (ECCE)*, 1-6.
- Rabbi, M. F., Hasan, S. M., Champa, A. I., and Zaman, M. A. , 2021 A convolutional neural network model for early-stage detection of autism spectrum disorder. *In: 2021 international conference on information and communication technology for sustainable development (icict4sd)*. *IEEE*, 110-114.
- Tapak L., Afshar S., Afrasiabi M., Ghasemi M.K. and Alirezai P., 2021. Application of Genetic Algorithm-Based Support Vector Machine in Identification of Gene Expression Signatures for Psoriasis Classification. *Biomed Research International*, **10**.
- Thabtah, F., 2019. An accessible and efficient autism screening method for behavioural data and predictive analyses, *Health informatics journal* **25(4)**, 1739-1755.
- Virendra S. Dahe, Sai G. Manikandan, Jegadeeshwaran R., Sakthivel G. and Lakshmipathi J, 2021. Tool condition monitoring using Random forest and FURIA through statistical learning Mater. *Today Proc.*, **46**, 1161-1166.
- Shahamiri, S. R., and Thabtah, F. ,2020. Autism AI: a new autism screening system based on artificial intelligence. *Cognitive Computation*, **12(4)**, 766-777.
- Vaishali, R., and Sasikala R., 2018. A machine learning based approach to classify autism with optimum behaviour sets, *International Journal of Engineering & Technology* **7(4)** , 18.

References of Internet

1-<https://www.cdc.gov/ncbddd/autism/facts.html>, (09.12.2022)

2-<http://fadifayez.com/publications/#datasets>, (07.07.2017)

3-<https://www.kaggle.com/datasets/fabelja/autism-screening-for-toddlers> (06.2018)

Farklı Yapay Sinir Ağları Yöntemlerini Deneysel Olarak Ölçülen Güneş Işınım Tahminine Etkisi

Enes YILDIZ^{1*}, Fatih SERTTAŞ²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

Sorumlu yazar e-posta*: enesyildiz@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9116-4980>

fserttas@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3109-716X>

Geliş Tarihi: 16.01.2023

Kabul Tarihi: 24.06.2023

Öz

Mevcut enerji rezervlerinin azalması, fotovoltaik güneş enerjili sistemleri popüler hale getirmiştir. Sistemin etkin bir şekilde işletilebilmesi için etkin bir şekilde yönetilmesi ve ışınımının başarılı şekilde tahmin edilmesi gerekmektedir. Çalışma; Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesinde saatlik olarak ölçülmüş bir yıllık güneş ışınım verisi (1*8760 boyutlu data seti) ve belirli saat aralıklarla (05:00 ile 14:00) ölçülen bir yıllık ışınım, basınç ve ortalama sıcaklık değerlerini içeren 3*7310 boyutlu data seti kullanılarak, Yapay Sinir Ağları temelli birden fazla modellerle gerçekleştirilmiştir. Birinci model; 1*8760 veri boyutuna sahip bir yıllık ışınım verisiyle, ikinci ve üçüncü model ise; günlük 10'ar saatlik kayıtlar altına alınan farklı girdi değerlerinin kullanılmasıyla oluşturulmuştur. Aynı tarihlerde aynı bölge için alınan farklı ölçüm değerleri ile yapay sinir ağları eğitilmiş ve performansları kıyaslanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada birinci modelin başarı oranı %87,78, ikinci modelde başarı oranı %73, üçüncü modelde ise %71'dir. Çalışma; girdi verilerinin, gizli katmanda kullanılacak nöron sayısının ve kullanılacak eğitim fonksiyonunun önemine dikkat çekilmiştir.

Anahtar kelimeler

Işınım; Güneş; Tahmin;
Yapay Sinir Ağları
(YSA); Modelleme.

Effects of Artificial Different Neural Network Methods on Experimentally Measured Solar Radiation Estimation

Abstract

The decrease in available energy reserves has made photovoltaic solar systems popular. In order for the system to be operated effectively, it must be managed effectively and its radiations must be predicted successfully. The study; A yearly solar radiation data (1*8760 size data set) measured hourly within Afyon Kocatepe University and a 3*7310 size data containing the annual radiation, pressure and average temperature values measured at certain hourly intervals (05:00 am - 02:00 pm). It has been carried out with multiple models based on Artificial Neural Networks, using the set. First model; With a one-year radiation data with a data size of 1*8760, the second and third models; It was created by using different input values recorded daily for 10 hours. Artificial neural networks were trained with different measurement values taken for the same region on the same dates and their performances were compared. In the study carried out, the success rate of the first model was 87.78%, the success rate of the second model was 73%, and the third model was 71%. Study; The importance of the input data, the number of neurons to be used in the hidden layer and the training function to be used has been pointed out.

Keywords

Radiation; Sun;
Prediction; Artificial
Neural Networks
(ANN); Modelling.

1. Giriş

Küresel ısınmanın artması, mevcut fosil enerji kaynak rezervlerinin azalması, yenilenebilir enerjiye yönelmeyi zorunlu hale getirmiştir. Özellikle ülkemizdeki mevcut enerjinin, rezervi sıkıntılı olan

petrol ve doğalgaz gibi yakıtlardan karşılandığı göz önüne alındığında yenilenebilir enerji türlerine yapılacak olan yatırımların daha da artacağına işaretler (Jain et al 2011).

Yenilenebilir enerji arasında güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm için tasarlanan

sistemler, verimlilikleri düşük olsa bile amortisman süresi ve kullanım kolaylığı bakımından diğer sistemler ile karşılaştırıldığında avantaj sağlamaktadır. Ülkemiz, güneş kuşağı olarak adlandırılan bölgede bulunması ve güneş enerjisi açısından zengin bir konumda yer almasıyla, fotovoltaik güneş panellerinin kullanımına son derece elverişlidir. Güneş enerji sistemlerinin kullanımının artışıyla birlikte, günümüz enerji problemi, çevreye zarar vermeden çözüme yaklaşacaktır (Angarita and Usaola, 2007).

Güneş panellerinin doğru ve etkin kullanılabilmesi önemli bir konudur. Güneş ışınlarının sağladığı enerji her bölgede aynı değildir. Panellerden elde edilen enerjinin artırılabilmesi gelen ışınım ile orantılı bir durumdur (Bakırcı, 2009). Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü'nün yaptığı açıklamalara göre ülkemizin günlük güneş ışığı (güneşlenme) süresi 7,2 saat civarındadır. Yeryüzüne ulaşan güneş enerji potansiyellerinin tespit edilebilmesi fotovoltaik (FV) sistemlerin verimliliği bakımından oldukça önemli bir konudur (Güçlü, 2020). Bir bölgenin enerji potansiyelini tespit edebilmek için; gözlem cihazlarına, verilerin kaydedilebilmesi için gerekli kayıt cihazlarına, gözlem istasyonlarına vb. gibi birçok ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Ekipman maliyetleri ve işlemlerin zorlukları güneş ışınım tahminlemenin önemini ortaya çıkarmaktadır (H. Glahn and D. Lowry, 1972).

Tahminlemenin amacı, gelecek hakkında bir fikir oluşumunu sağlamaktır. Belirsizliklerin önüne geçerek, geleceğe yönelik yatırımların sağlıklı olmasına yardımcı olmaktır. Ancak tahminleme modellerinin yanlış oluşturulması istenilen bir durum değildir (Köken, 2022). Tahminleme modelleri doğru oluşturulmuş yöntemlerin dahi dezavantajları olabilmektedir. Yöntem her ne kadar doğru modelleme yapsa da gözlem dışı bir değer üretmesi tahminlemenin bir dezavantajıdır ve hata payının olması beklenen bir durumdur (Makridakis and Wheelwright, 1989). Tahmin yöntemleri, geçmiş verileri işleyerek veya öğrenerek gelecekte benzer koşullar altında meydana gelebilecek durumlar hakkında başarılı sonuçlar elde etmektedir (Prasad *et al* 2016).

Tahmin sonuçlarında hatanın en az seviyelerde olması istenir. Öncelikle mevcut veriler için yapay sinir ağları (YSA) eğitilir. Eğitim sonucunda ve test sonucunda YSA'nın yaptığı tahmin verilerine bakılır. YSA'nın başarı oranı yüksek ise, yani YSA'da gerçekleştirilen yöntem başarılı kabul edilebilir ise gelecek değerlere yönelik tahminleme ile devam edilir. Ancak yetersiz ise yeni bir modelin tanımlanarak işlemlerin tekrarlanması gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji sistemlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması ve genişlemesi nedeniyle, güneş radyasyonu ile ilgili daha doğru modelleme ve tahmin yöntemlerine ihtiyaç artmaktadır. Dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınımı birçok çevresel etkilere bağlı olduğu için tahminleme güçleşmektedir. Tahmin değerleri FV uygulamalarının tasarımında gereklidir. Sabit sıcaklıktaki güneş panelinde, güç üretimi küresel radyasyona doğrudan bağlıdır ve güneş radyasyonunu tahmin etmek FV gücünü tahmin etmekten neredeyse farksızdır (J. Cao and S. Cao, 2005).

Tahminleme yöntemleri tahmin süresi ve girdi tipine göre farklılık göstermektedir. Literatürde bu konuda gerçekleştirilen birçok yöntem ve araştırma mevcuttur (Şekertekin, 2019). Bu çalışma, YSA ile birden fazla ağ kurularak gerçekleştirilmiş olup, ışınımın tahmin edilirken farklı girdi verilerinin kullanılmasıyla oluşturulan modellerin performansları birbirleri ile karşılaştırılmıştır (Kara, 2019).

Gerçekleştirilen çalışmada oluşturulan Yapay Sinir Ağları modellerinin tahminleme üzerine etkisi araştırılmıştır. Kullanılan birinci modelde kesintisiz bir şekilde kayıt altına alınan 24 saatlik ışınım verisi ile oluşturulmuş ışınım verisi kullanılmıştır. İkinci ve üçüncü modelde ise belirli saatlerde kayıt altına alınan ışınım, basınç ve ortalama sıcaklık değerini içeren veri setleri kullanılmıştır. Bu modellerin karşılaştırılmasındaki amaç girdi verilerinin türlerinin ve boyutunun Yapay Sinir Ağları modelleri üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Oluşturulan Yapay Sinir Ağları modelleri farklı eğitim

fonksiyonları ve farklı nöron sayılarıyla eğitilerek, oluşturulan modellerde eğitim fonksiyonlarının ve gizli katman nöron sayılarının etkisi gözlemlenmiştir. Modellerin oluşturulması, verilerin kullanılması ve elde edilen başarı oranlarına makalenin diğer bölümlerinde daha ayrıntılı yer verilmiştir.

Kullanılan yöntemler sayesinde oluşturulan modeller için en uygun eğitim fonksiyonu ve en doğru gizli katman nöron sayısı seçilebilecektir. Ayrıca girdi verileri içerisinde başarı oranına az etkileyen data setlerinin ayıklanması oluşturulan modelin daha hızlı çalışmasını sağlayacaktır. Kullanılan modelin dezavantajı ise eğitim fonksiyonlarının ve nöron sayılarının birden fazla denemesi modelin çalışma süresini artırmaktadır.

2. Materyal ve Metot

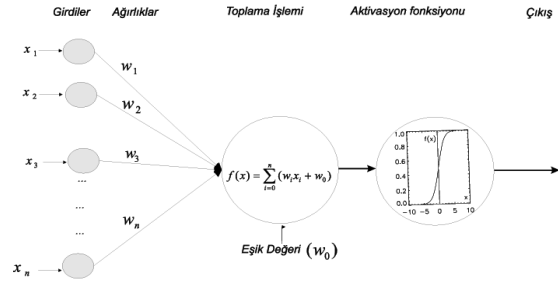
Yapay zekâ yöntemlerinden biri olan yapay sinir ağları son zamanların popüler konusu haline gelmiştir. Sunduğu imkanlar ve kullanımının kolay olması sebebiyle birçok alanda sıklıkla tercih edilmektedir. Bu çalışmada, doğrusal olmayan ve karmaşık güneş ışınım verileri, yapay sinir ağları yardımıyla tahmin edilmektedir (Akarslan ve Hocaoglu, 2018). Kullanılan değerler aynı tarihler için farklı yöntemler ile kaydedilmiş, Afyonkarahisar şehrine ait bir yıllık ışınım verileridir. Işınım verileri bulutluluk, nem gibi veya birçok öngörülemez sebeplerden dolayı atmosfer dışı ışınımına göre bozulabilir. Düzgün bir doğrusallık göstermemesi sebebiyle güneş ışınım verilerinin tahmini normal şartlarda mümkün olamayacak kadar zordur. Ancak yapay sinir ağlarının ve benzer birçok yöntemlerin geliştirilmesi ile tahminlemeleri gerçekleştirmek kolaylaşmaktadır (Louzazni M et al, 2022).

YSA, insan beyninin çalışma ilkesinden esinlenilerek oluşturulmuş bir sistemdir. İnsan beynindeki sinir hücrelerinin yapay olarak taklit edilmesini baz alarak oluşturulmuştur ve karmaşık problemleri çözmek amacıyla bilgisayar sistemlerine uygulanmaktadır (Ceylan ve Bulkan, 2018). Mükemmel bir veri işleme tekniği olarak kabul edilebilir. YSA kendisine verilen örnek verileri kullanarak öğrenmektedir. Çok karmaşık ve doğrusal olmayan verilerin

çözülmesinde büyük kolaylıklar sağlamaktadır (Arslan, G. vd 2019).

YSA'nın yapay sinir hücrelerinden bir diğer adıyla nöronlardan meydana gelmektedir. YSA'nın girişindeki verilere; girdiler denir. Girişindeki girdiler YSA'nın kendi belirlediği ağırlıklar ile çarpımıyla çıktı değerleri oluşmaktadır. Bu işlemler aktivasyon fonksiyonu ile gerçekleştirilir. Sonucu oluşturmak için aktivasyon fonksiyonunun etkisi yüksektir. Çıktılar; aktivasyon fonksiyonuna göre işlem yapılarak alınır. Bir yapay sinir hücresinin öğrenme yeteneği, seçilen öğrenme algoritması içerisinde ağırlıkların uygun bir şekilde ayarlanmasına bağlıdır. Şekil 1'de YSA'nın matematiksel olarak genel yapısı gösterilmektedir. Şekilde aktivasyon fonksiyonu kısmında, bu çalışmada da kullanılan, sigmoid fonksiyonu görülmektedir (Şahan ve Okur 2016).

Her bir tabakayı birbirlerine bağlayan ileri yayımlı (Feedforward Propagation) ya da geriye yayımlı (Feedback propagation) olmak üzere iki tane öğrenme (training) algoritması vardır.



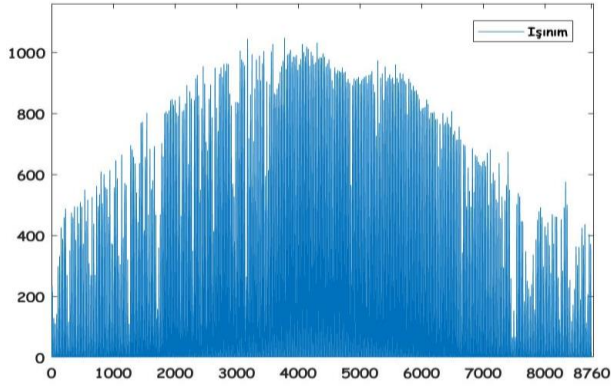
Şekil 1. YSA'nın Matematiksel Olarak Genel Yapısı

En iyi öğrenme algoritmalarının başında Levenberg-Marquardt öğrenme algoritması kullanan geri yayımlı YSA olduğu görülmektedir (Yıldız vd. 2023).

2.1 Modellerin Oluşturulması

Bu çalışmada yapay sinir ağları farklı yöntemlerle kurulmuştur. Tasarlanan ilk yapay sinir ağı 1*8760 veri boyutuna sahip bir yıllık (01 Ocak 2011 – 31 Aralık 2011) ışınım verisi ile kurulmuştur. Kullanılan bir yıllık ışınım verisi şekil 2'de gösterildiği gibidir. Yapay sinir ağının tahmin yapabilmesi için veri seti girdi matrisi ve çıktı vektör olarak düzenlenmiştir. Girdi matrisi ve çıktı vektörü; YSA her 24 saatlik eğitimin sonunda bir sonraki ışınım değerini tahmin edebilecek şekilde ayarlanmıştır. Girdi matrisi

8736*24 boyutunda bir matris ve çıktı vektörü de 8736*1 şeklinde oluşmuştur.

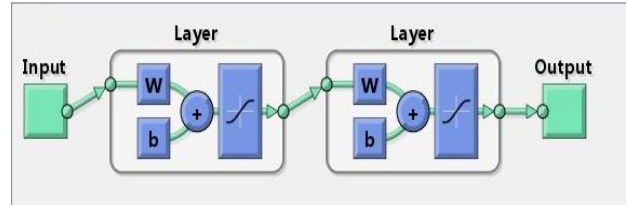


Şekil 2. Bir Yıllık (8760 Saatlik) Işınım Verisi

İkinci yöntemde, çıkışta belirli saatler için (05:00 – 14:00) tahmin edilmesi istenen ışınım değeri için; girişte belirli saatlerde alınan (05:00 – 14:00) ışınım, basınç ve sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Üçüncü modelde ise ışınım verilerinin tahmininde, özellik seçiminin önemine dikkat edilebilmesi amacıyla giriş olarak sadece sıcaklık ve basınç verileri, çıkış ise ışınım verisi olarak tasarlanmıştır. Oluşturulan 3 modelin performansları birbirleri ile mukayese edilmiştir. Başarı oranı R kare yüzde başarı olarak verilmiştir. Oluşturulan modelde verilerin %80'i eğitim için %20'si ise test olarak kullanılmıştır.

İlk olarak çıktı verileri olan ışınım miktarları aynı zamanda girdi vektörü olarak da kullanılmış ve YSA eğitilmiştir. Elde edilen sonuçlar kaydedilerek YSA'nın başarı sonuçları değerlendirilmiştir. Oluşturulan modeller, farklı nöron sayıları ve farklı eğitim fonksiyonları ile eğitilerek test edilmiştir (Ehmeind Maham and Akarslan, 2022).

Gerçekleştirilen modellerde bir adet gizli katman kullanılmıştır. Aktivasyon fonksiyonu olarak en yaygın kullanılan aktivasyon fonksiyonu sigmoid fonksiyon seçilmiştir (Momeni el all, 2014). Birden fazla eğitim fonksiyonu ile ayrı ayrı eğitilen modeller tasarlanırken gizli katman nöron sayısı da algoritmalar yardımıyla farklı değerlerde denenmiştir ve başarı oranı en yüksek ağ modeli tespit edilmiştir. Oluşturulan yapay sinir ağları modeli Şekil 3'te gösterildiği gibidir.



Şekil 3. Kullanılan YSA Modelinin Yapısı

Oluşturulan modeller, 8 adet eğitim fonksiyonu ile ayrı ayrı eğitilmiştir. Kullanılan eğitim fonksiyonları sırasıyla; TrainLMLevenberg-Marquardt (TrainLM), Conjugate gradient with Polak-Ribière (TrainCGP), Gradient descent with momentum and adaptive learning rate (TrainGDX), Scaled conjugate gradient (TrainSCG), Resilient (TrainRP), One-step secant (TrainOSS), Conjugate gradient with Fletcher - Reeves Updates (TrainCGF)TrainCGF, BFGS quasi-Newton (TrainBFG) eğitim fonksiyonlarıdır. Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde eğitim fonksiyonları kısaltmalarıyla belirtilecektir. Gerçekleştirilen modellerin doğruluk oranları performans değerlendirme kriterleri olan Ortalama Kare Hatası (Mean Squared Error – MSE), Ortalama Mutlak Hata (MAE) ve Kök Ortalama Kare Hata (RMSE) ile kontrol edilmiştir (Gökçe ve Sonugür, 2015). Değerlendirme performanslarına ait denklemler aşağıda verildiği gibidir.

Ortalama Kare Hatası (Mean Squared Error – MSE);

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n e^2 \quad (1)$$

Kök Ortalama Kare Hata (RMSE);

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n e^2} \quad (2)$$

Ortalama Mutlak Hata (MAE);

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n |e| \quad (2)$$

Gerçekleştirilen modelde test sonuçlarına göre performansı en iyi olan ağ, 'trainlm' (Levenberg-Marquardt) ve 'traincgf' (Fletcher-Powell Conjugate Gradient) eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağ olmuştur. Oluşturulan YSA modeline ait hata katsayıları çizelge 1'de verildiği gibidir. Çizelge test sonuçlarına göre sıralanmış olup, başarı oranı en yüksekte en düşüğe doğru sıralanmıştır. Nöron sayılarının etkisi çalışmanın ilerleyen bölümlerinde açıklanmıştır (Yıldız vd. 2023).

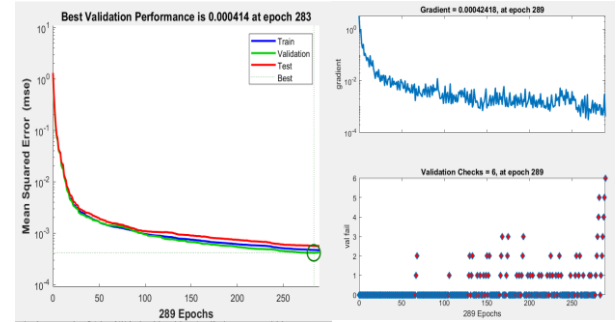
Eğitim performansları karşılaştırıldığında Yapay Sinir Ağ modeli en iyi performansı TrainCGF ,TrainRP ve TrainLM eğitim fonksiyonları ile eğitildiğinde elde edilmiştir. Ancak TrainCGP eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağın eğitim performansı diğer ağlara göre düşük gibi gözükürken, test performansının yüksek olduğu görülmüştür. Birinci modele ait en iyi test performansı TrainLM eğitim fonksiyonu kullanılarak eğitilen 15 nöronlu ağa aittir ve modele ait performans grafikleri Şekil 4’te gösterilmiştir.

Oluşturulan Yapay Sinir Ağ modellerinin başarıları farklı grafiklerle gösterilmiştir. MSE-Epochs grafiği, YSA'nın eğitim örneklerine karşı ortalama karesel hata (Mean Squared Error - MSE) değerlerinin, eğitim süreci boyunca nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu grafik, YSA modelinin başarı oranının belirlenmesinde önemli bir gösterge olarak kullanılır. MSE değeri ne kadar düşük olursa, modelin performansı o kadar yüksek olur.

Gradient - Epoch grafiği YSA'nın eğitim sırasında gradient değerlerinin değişimini göstermektedir. Gradient, ağın eğitim verilerine uyum sağlamasını

sağlamak için kullanılan bir optimizasyon algoritmasıdır. Bu grafikteki değerler, gradient değerinin ne kadar doğru bir şekilde hesaplandığını gösterir.

Validation Checks – Epoch grafiği ise YSA'nın eğitim sırasında doğrulama setindeki başarısını göstermektedir. Bu grafik, modelin doğrulama verileri üzerindeki performansını izlemek için kullanılır. Doğrulama seti, modelin genelleştirilmesini ve aşırı uyuma (overfitting) karşı korunmasını sağlar.



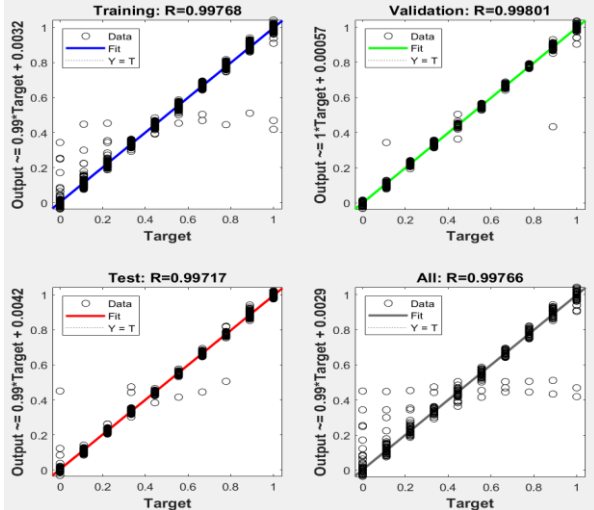
Şekil 4. Birinci YSA Modeline Ait Performans Grafikleri (TrainLM ile Eğitilen 15 Nöronlu Ağ)

Çizelge 1. Oluşturulan Birinci Modele Ait YSA için Hata Katsayıları

Eğitim Fonksiyonu	Nöron Sayısı	Eğitim			Test				
		MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)	MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)
Levenberg-Marquardt (TrainLM)	15	0,1213	0,0421	0,2052	87,8670	0,1221	0,0435	0,2085	87,7853
Conjugate gradient with Fletcher-Reeves Updates (TrainCGF)	14	0,1214	0,0422	0,2054	87,8572	0,1223	0,0437	0,2089	87,7666
Resilient (TrainRP)	14	0,1218	0,0426	0,2064	87,8180	0,1223	0,0437	0,2089	87,7661
Conjugate gradient with Polak-Ribière (TrainCGP)	15	0,1216	0,0424	0,2060	87,8357	0,1224	0,0438	0,2092	87,7553
BFGS quasi-Newton (TrainBFG)	15	0,1214	0,0422	0,2054	87,8572	0,1225	0,0438	0,2092	87,7545
One-step secant (TrainOSS)	20	0,1216	0,0424	0,2059	87,8397	0,1225	0,0438	0,2093	87,7516
Conjugate gradient with Polak-Ribière (TrainCGP)	17	0,1216	0,0424	0,2059	87,8395	0,1225	0,0438	0,2093	87,7500
Scaled conjugate gradient (TrainSCG)	15	0,1216	0,0424	0,2059	87,8430	0,1227	0,0440	0,2097	87,7318
Gradient descent with momentum and adaptive learning rate (TrainGDX)	17	0,1222	0,0428	0,2068	86,7952	0,1236	0,0458	0,2139	86,6925

Levenberg-Marquardt (TrainLM)	18	0,1206	0,0413	0,2033	87,9430	0,1235	0,0448	0,2117	87,6515
Levenberg-Marquardt (TrainLM)	19	0,1206	0,0414	0,2034	87,9426	0,1229	0,0442	0,2103	87,7095
Conjugate gradient with Fletcher - Reeves Updates (TrainCGF)	24	0,1211	0,0419	0,2047	87,8876	0,1227	0,0440	0,2099	87,7276
Resilient (TrainRP)	22	0,1211	0,0419	0,2047	87,8871	0,1228	0,0441	0,2100	87,7209

Birinci modelin başarı grafiği ise Şekil 5'te gösterilmiştir. Grafikteki doğrular, veri yoğunluğunun çok olduğu bölgelere işaret etmekte, uyumsuz veriler ise hata olarak kabul edilmektedir. Oluşturulan ikinci modelde ise aynı tarihler arasında, belirli saatlerde ölçülen ışınım, sıcaklık ve basınç değerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Birinci YSA Modeline Ait Başarı Grafiği (TrainLM ile Eğitilen 15 Nöronlu Ağ)

Giriş verileri olarak ışınım, saat, ortalama sıcaklık ve basınç değerleri kullanılmıştır. Girdi matrisi 7310*13 boyutundadır. Karşılığında ise 7310*1 boyutunda ışınım verilerinden meydana gelen çıktı vektörü kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen ikinci modele ait hata katsayıları Çizelge 2'de gösterilmiştir. Çizelge test sonuçlarına göre başarı oranı en yüksekten en az olana göre dizilmiştir.

Eğitim performansları karşılaştırıldığında, Yapay Sinir Ağ modeli en iyi performansını TrainLM eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağ modelinde gerçekleştirmektedir. Ancak test verileri için ise en başarılı ağ TrainRP eğitim fonksiyonu ile eğitilen modelde ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 2. Oluşturulan İkinci Modele Ait YSA için Hata Katsayıları

Eğitim Fonksiyonu	Nöron Sayısı	Eğitim İçin				Test İçin			
		MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)	MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)
TrainRP	22	0,2658	0,0977	0,3126	73,4225	0,2702	0,0985	0,3138	72,9791
TrainBFG	16	0,2661	0,0981	0,3132	73,3869	0,2709	0,0991	0,3148	72,9122
TrainLM	20	0,2645	0,0965	0,3106	73,5493	0,2711	0,0994	0,3152	72,8876
TrainLM	18	0,2657	0,0977	0,3125	73,4267	0,2712	0,0994	0,3153	72,8811
TrainBFG	24	0,2662	0,0981	0,3133	73,3802	0,2714	0,0996	0,3156	72,8630

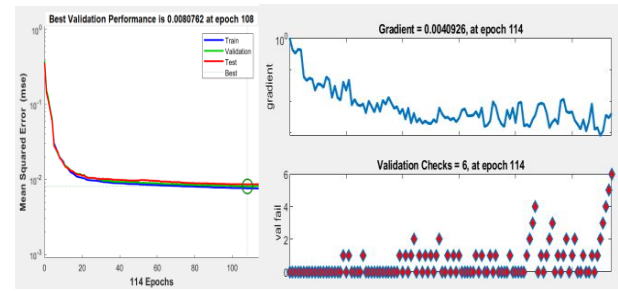
TrainLM	25	0,2651	0,0970	0,3115	73,4928	0,2714	0,0997	0,3157	72,8568
TrainCGF	25	0,2656	0,0975	0,3123	73,4416	0,2716	0,0999	0,3160	72,8384
TrainCGP	12	0,2668	0,0987	0,3142	73,3223	0,2717	0,0999	0,3161	72,8331
TrainSCG	26	0,2654	0,0974	0,3120	73,4580	0,2718	0,1000	0,3163	72,8221
TrainOSS	24	0,2675	0,0994	0,3153	73,2538	0,2720	0,1002	0,3165	72,8048
TrainCGP	16	0,2657	0,0976	0,3124	73,4328	0,2722	0,1005	0,3170	72,7758
TrainCGF	29	0,2649	0,0968	0,3112	73,5133	0,2723	0,1006	0,3172	72,7660
TrainLM	23	0,2656	0,0976	0,3124	73,4378	0,2724	0,1006	0,3172	72,7632
TrainGDX	10	0,2684	0,1004	0,3168	73,1585	0,2759	0,1041	0,3227	72,4102

Bunların dışında başarısız olan ağlarda mevcuttur. Başarı oranı en kötü 4 yapay sinir ağ modeli Çizelge 3'te verilmiştir.

Oluşturulan model için başarısız en kötü ağlar TrainGDX eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağlarda ortaya çıkmaktadır. Eğitim fonksiyonunun aynı olmasına rağmen farklı başarı oranlarının görülmesi modelde kullanılan nöron sayıları ile alakalıdır. TrainGDX eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağ için nöron sayısının 10 olması durumunda başarı oranı %73'ün üzerindeyken, nöron sayısının 28 olması durumunda başarı oranı %46 seviyelerine gerilemektedir. Nöron sayılarının başarı oranına olan etkisi iki çizelgede de net bir şekilde görülmektedir.

Değerler incelendiğinde nöron sayıları ile başarı oranının doğru orantılı olmadığı görülmektedir.

Oluşturulan ikinci modele ait en iyi test performansı TrainRP eğitim fonksiyonu kullanılarak eğitilen 22 nöronlu ağa aittir ve modele ait performans grafikleri Şekil 6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 6. İkinci YSA Modeline Ait Performans Grafikleri (TrainRP ile Eğitilen 22 Nöronlu)

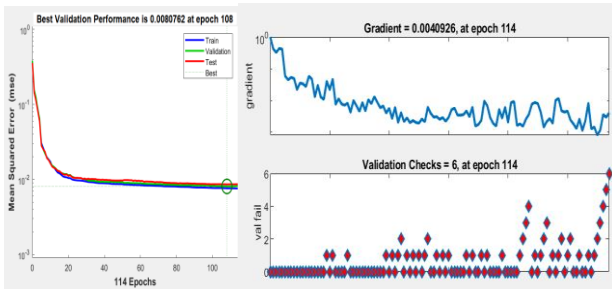
Çizelge 3. Oluşturulan İkinci Modele Ait En Kötü Durumlar

Eğitim Fonksiyonu	Nöron Sayısı	Eğitim				Test			
		MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)	MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)
TrainGDX	28	0,5336	0,3867	0,6218	46,6413	0,5367	0,3891	0,6238	46,3344
TrainGDX	29	0,4962	0,3706	0,6087	50,3812	0,5033	0,3718	0,6098	49,6694
TrainGDX	26	0,4161	0,2694	0,5190	58,3886	0,4242	0,2750	0,5244	57,5839
TrainGDX	30	0,4079	0,2696	0,5193	59,2072	0,4161	0,2740	0,5235	58,3850

Oluşturulan model için başarısız en kötü ağlar TrainGDX eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağlarda

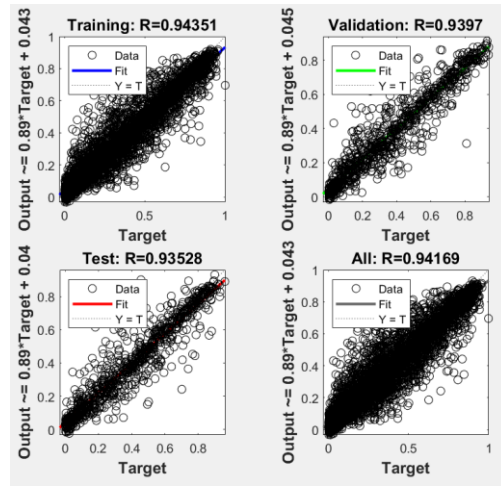
ortaya çıkmaktadır. Eğitim fonksiyonunun aynı olmasına rağmen farklı başarı oranlarının görülmesi

modelde kullanılan nöron sayıları ile alakalıdır. TrainGDX eğitim fonksiyonu ile eğitilen ağ için nöron sayısının 10 olması durumunda başarı oranı %73'ün üzerindeyken, nöron sayısının 28 olması durumunda başarı oranı %46 seviyelerine gerilemektedir. Nöron sayılarının başarı oranına olan etkisi iki çizelgede de net bir şekilde görülmektedir. Değerler incelendiğinde nöron sayıları ile başarı oranının doğru orantılı olmadığı görülmektedir. Oluşturulan ikinci modele ait en iyi eğitim performansı ise TrainLM eğitim fonksiyonu kullanılarak eğitilen 25 nöronlu ağa aittir ve modele ait performans grafikleri Şekil 7'de gösterildiği gibidir.



Şekil 7. İkinci YSA Modeline Ait Performans Grafikleri (TrainLM ile Eğitilen 25 Nöronlu Ağ)

İkinci modelin başarı grafiği ise Şekil 8'de gösterilmiştir. Oluşturulan diğer modelde ise yine aynı tarihler arasında, belirli saatlerde ölçülen ışınım, sıcaklık ve basınç değerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. İkinci YSA Modeline Ait Başarı Grafiği (TrainRP ile Eğitilen 22 Nöronlu Ağ)

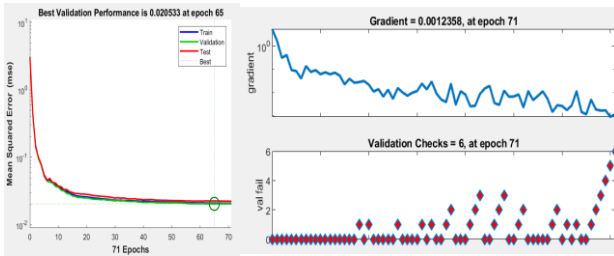
Ancak bu modelde giriş verisi olarak saat, sıcaklık ve basınç verileri kullanılmış, bu verilere dayanarak ışınım verisi tahmin edilmiştir. Oluşturulan YSA modeline ait hata katsayıları Çizelge 4'de verilmiştir. Oluşturulan üçüncü modelin ikinci model ile farkı girdi verilerinin değiştirilmesidir. İkinci modelde elde edilen ışınım verileri hem girdi hem çıktı matrisi olacak şekilde düzenlenirken üçüncü modelde kaydedilen ışınım verileri orijinal boyutuyla (7320*1) sadece çıktı olarak kullanılmıştır. Buna karşın girdi matrisi saat bilgisi, basınç ve sıcaklık verilerinden meydana gelen bir matristen (7320*3) oluşmaktadır (Agbo G et al 2012).

Çizelge 4. Oluşturulan Üçüncü Modele Ait YSA için Hata Katsayıları

Eğitim Fonksiyonu	Nöron Sayısı	Eğitim			Test				
		MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)	MAE	MSE	RMSE	Başarı Oranı (%)
TrainLM	29	0,2856	0,1171	0,3422	71,4431	0,2881	0,1186	0,3444	71,1872
TrainRP	28	0,2883	0,1198	0,3462	71,1680	0,2883	0,1189	0,3448	71,1655
TrainBFG	22	0,2867	0,1182	0,3439	71,3275	0,2884	0,1189	0,3449	71,1574
TrainLM	11	0,2863	0,1178	0,3433	71,3686	0,2885	0,1190	0,3449	71,1550
TrainRP	26	0,2872	0,1187	0,3445	71,2812	0,2885	0,1191	0,3450	71,1452
TrainOSS	21	0,2875	0,1190	0,3449	71,2547	0,2890	0,1195	0,3457	71,0998
TrainCGF	14	0,2880	0,1195	0,3458	71,1969	0,2892	0,1197	0,3459	71,0846

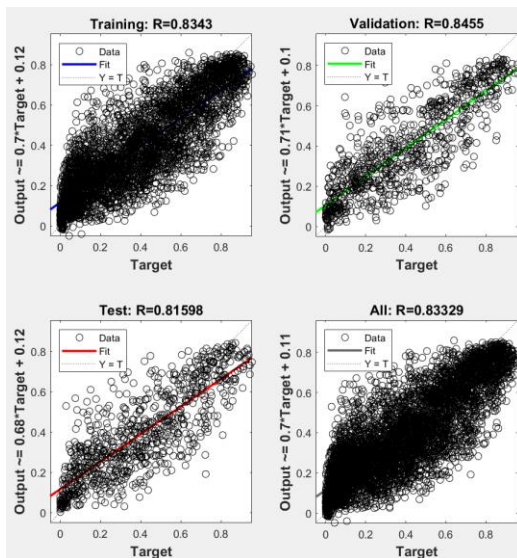
TrainBFG	23	0,2879	0,1194	0,3455	71,2146	0,2892	0,1197	0,3460	71,0760
TrainLM	11	0,2872	0,1187	0,3445	71,2820	0,2893	0,1198	0,3461	71,0746
TrainCGF	19	0,2875	0,1190	0,3450	71,2479	0,2894	0,1199	0,3462	71,0620
TrainSCG	15	0,2874	0,1189	0,3449	71,2577	0,2895	0,1200	0,3464	71,0498
TrainCGP	13	0,2879	0,1194	0,3456	71,2086	0,2896	0,1201	0,3465	71,0419
TrainCGP	17	0,2882	0,1197	0,3459	71,1841	0,2901	0,1206	0,3473	70,9925
TrainGDX	19	0,2883	0,1198	0,3461	71,1726	0,2901	0,1206	0,3473	70,9911

Oluşturulan üçüncü modele ait en iyi test performansı TrainLM eğitim fonksiyonu kullanılarak eğitilen 29 nöronlu ağa aittir ve modele ait performans grafikleri şekil 7'de gösterildiği gibidir.



Şekil 8. Üçüncü YSA Modeline Ait Performans Grafikleri (TrainLM ile Eğitilen 29 Nöronlu Ağ)

Girdi değişkenlerinin değiştirilmesi modelin başarı oranını etkilemektedir. Üçüncü modelin başarı grafiği ise Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 9. Üçüncü YSA Modeline Ait Başarı Grafiği (TrainLM ile Eğitilen 29 Nöronlu Ağ)

3. Sonuç ve Öneriler

Gerçekleştirilen üç modelde de aynı tarihe ait farklı zaman aralıklarıyla alınan ışınım verileri farklı yöntemlerle tahmin edilmeye çalışılmıştır. Modellerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde yapay sinir ağları için eğitim fonksiyonunun ve nöron sayısının başarı oranına etkisi gözükmemektedir. Nöron sayılarının başarı oranı üzerinde etkili olduğu ancak başarı oranı ile doğru bir orantıya sahip olmadığı görülmektedir.

Işınım verileri birinci modeldeki gibi 24 saat boyunca kayıt altına alındığında oluşturulan modelin performansının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak ikinci modeldeki gibi giriş verileri (ışınım, sıcaklık, basınç ve saat bilgileri) sadece belirli saatler aralığında alınırsa başarı oranının düştüğü anlaşılmaktadır. Üçüncü modelde ise giriş verilerinde ışınım verilerinin kullanılmaması başarı oranını daha da azaltmıştır.

Giriş verileri oluşturulurken tahminleme ile alakalı verilerin kullanılması ve verilerin tam olması başarı oranının yüksek olmasını sağlayacaktır. Bir tahminleme yapılırken girdi verilerinin, çıktı verilerini etkileyebilecek alakalı veriler olması gerekmektedir.

Birinci model için eğitim sırasındaki en yüksek başarı; Levenberg-Marquardt (TrainLM) eğitim

fonksiyonunun kullanılmasıyla elde edilmiştir. Eğitim sırasında 19 adet nöron kullanılmıştır. Test için ise yine Levenberg-Marquardt (TrainLM) eğitim fonksiyonu ile oluşturulan ve 15 adet gizli nöron kullanılan model daha başarılı olmuştur. Eğitim fonksiyonlarının ve nöron sayılarının oluşturulan modele uygun seçilmesi modelin başarı oranının artması için önemli bir konudur. Yapay sinir ağları modeli oluştururken girdilerin, tahmin edilmesi istenilen verilerle ilgisi ve boyutu da başarı oranı için önemli bir husustur.

5. Kaynaklar

- Agbo G. A., Ibeh G. F., Ekpe J. E., 2012. Estimation of global solar radiation at Onitsha with regression analysis and artificial neural network models. *Res. J. Recent Sci.*, 1 27-31.
- Akarşlan, E. and Hocaoğlu, F.O., 2018. Bir Fotovoltaik Güç Sisteminin Üretimine Çok Boyutlu Tahmin Filtreleri ile Modellenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(2), 516-522.
- Angarita J. and Usaola J., 2007. Combining hydro-generation and wind energy biddings and operation on spot electricity markets. *Electric Power Systems Research*, 77(5-6):393-400.
- Arşlan, G., Bayhan, B. and Yaman, K., 2019. Mersin / Türkiye için Ölçülen Global Güneş Işınımının Yapay Sinir Ağları ile Tahmin Edilmesi ve Yaygın Işınım Modelleri ile Karşılaştırılması. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 7 (1) , 80-96.
- Bakırcı, K., 2009. Yatay Yüzeye Gelen Anlık Global Güneş Işınımının Tahmini İçin Basit Bir Hesaplama Metodu . *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi* , 29 (2) , 53-58 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/isibtet/issue/33926/375558>
- Cao J. and Cao. S., 2005. Forecast of solar irradiance using recurrent neural networks combined with wavelet analysis. *Applied Thermal Engineering*, 25:161-172.
- Ceylan, Z. and Bulkan, S., 2018. Türkiye Ulaşım Kaynaklı Enerji İhtiyacının Hibrit ANFIS-PSO Metodu ile Tahmini *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18 (2), 740-750.
- Ehmeind Maham, F. and Akarşlan, E. 2022. Güneş Işınım Tahmini için Farklı Güneşlenme Durumlarından Faydalanan Hibrit Bir Yöntem Tasarımı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22 (3), 588-596.
- Glahn H. and Lowry D., 1972. The use of Model Output Statistics (MOS) in objective weather forecasting, *Journal of Applied Meteorology*, 11:1203-1211.
- Gökçe, B. and Sonugür, G., 2015. ANFIS ve YSA Yöntemleri ile İşlenmiş Doğal Taş Üretim Sürecinde Verimlilik Analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (1), 174-185.
- Güçlü, Y. S. & Şen, Z., 2020. Güneş Işınımı Tahmini için Yeni Bir Yaklaşım: OrtLin Modeli . İklim Değişikliği ve Çevre, 5 (1) , 26-31 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/idec/issue/53338/698839>
- Jain, A., Mehta, R. and Mittal, S.K., 2011. Modeling impact of solar radiation on site selection for solar PV power plants in India. *International Journal of Green Energy*, 8(4), 486-498.
- Kara A., 2019. Uzun-Kısa Süreli Bellek Ağı Kullanarak Global Güneş Işınımı Zaman Serileri Tahmini. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology* , 7 (4) , 882-892.
- Köken, E., 2022. Modeling the Throughput of Horizontal Shaft Impact Crushers Using Regression Analyses, Artificial Neural Networks and Multivariate Adaptive Regression Spline . *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* , 22 (5) , 1193-1203 . DOI: 10.35414/akufemubid.1116702
- Louzazni M., Mosalam H., and Khouya A., A non-linear auto-regressive exogenous method to forecast the photovoltaic power output, *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 38, p. 100670, Apr. 2020.
- Makridakis, S., and S. C. Wheelwright., 1989. Forecasting Methods for Management. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 102-170 pp.

Momeni, E.; Nazir, R.; Armaghani, D.J.; Maizir, H., 2014.

Prediction of pile bearing capacity using a hybrid genetic algorithm-based ANN. *Measurement*, 57: 122–131.

Prasad K., Gorai A.K., Goyal P., 2016. Development of ANFIS models for air quality forecasting and input optimization for reducing the computational cost and time, *Atmos Environ.*, 128, 246–262.

Şahan M. and Okur Y., 2016. Akdeniz Bölgesine Ait Meteorolojik Veriler Kullanılarak Yapay Sinir Ağları Yardımıyla Güneş Enerjisinin Tahmini. *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, vol. 11, no. 1, pp. 61-71.

Şekertekin, A. 2019. Işınım Transferi Denklemi Baz Alınarak Yer Yüzey Sıcaklığının Landsat-8 Uydu Verileri ile Haritalanması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19 (3) , 769-777 . DOI: 10.35414/akufemubid.559576

Yıldız E., Kelek M.M., Hocaoğlu F.O. and Oğuz Y., 2023. Forecasting The Impact of Vaccination on Daily Cases in Turkey for Covid-19", *Academic Platform Journal of Engineering and Smart Systems*, vol. 11, no. 1, pp. 19-26.

Anahtarlama Relüktans Makinanın Fiziksel Modeli ve Performans Analizi

Eyyüp ÖKSÜZTEPE¹

¹Fırat Üniversitesi, Sivil Havacılık Yüksekokulu, Havacılık Elektrik Elektronik Bölümü, Elazığ.

Sorumlu yazar e-posta: eoksuztepe@firat.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5446-4308>

Geliş Tarihi: 07.03.2023

Kabul Tarihi: 24.06.2023

Anahtar kelimeler

Anahtarlama relüktans motor; Anahtarlama relüktans generatör; Sonlu elemanlar analizi; Elektrik makinalarının modellenmesi; Matlab Simscape Toolbox.

Öz

Son yıllarda ulaşım araçlarında elektrik makinelerin hem itki hem de generatör olarak kullanılması gittikçe yaygınlaşmaktadır. Ulaşım aracının özel gereksinimleri ve çalışma şartları hangi elektrik makinasının kullanılmasının uygun olacağını belirlemektedir. Zorlu çalışma şartlarında, kullanılan elektrik makinasının performans analizi gerçek ortam yerine bilgisayar ortamında gerçekleştirilmesi prototip imalat giderlerinin azaltılması bakımından gereklidir. Bu çalışmada zorlu çalışma şartlarının olduğu ulaşım araçlarında hata toleransı yüksek olması, basit yapı ve yüksek verime sahip olması nedeniyle Anahtarlama Relüktans Makina ele alınmış ve fiziksel modeli Matlab Simscape Toolbox'da modellenmiştir. Sonlu Elemanlar Analizi'den elde edilen veriler kullanılarak modellenen makina hem motor hem de generatör olarak kontrol edilmiş ve performans analizi gerçekleştirilmiştir. Benzetim sonuçları ile önerilen yöntemin doğruluğu ispatlanmıştır.

Physical Model and Performance Analysis of Switched Reluctance Machine

Keywords

Switched reluctance motor; Switched reluctance generator; Finite Element analysis; Modeling of electrical machines; Matlab Simscape Toolbox.

Abstract

In recent years, the use of electrical machines as both propulsion and generator in transportation vehicles has become increasingly common. The special requirements and operating conditions of the transport vehicle determine which electrical machine is suitable to use. In harsh working conditions, performing the performance analysis of the electrical machine used in the computer environment instead of the real environment is necessary in order to reduce the prototype manufacturing costs. In this study, a Switched Reluctance Machine has been discussed and its physical model has been modeled in Matlab Simscape Toolbox, due to its high fault tolerance, simple structure and high efficiency in transportation vehicles with difficult operating conditions. Using the data obtained from Finite Element Analysis, the modeled machine was controlled as both engine and generator, and performance analysis was carried out. The accuracy of the proposed method has been proven by the simulation results.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son yıllarda ulaşım araçlarında elektrik makinelerinin kullanımı, fosil yakıtların bitmeye yüz tutması ve maliyetlerinin artması, karbon salınımlarının neden olduğu küresel ısınma, endüstrideki otomatik sistemlerin yaygınlaşması ve daha verimli sistemlerin kullanılma isteği nedeniyle yaygınlaşmaktadır (Kocabey, 2018). Elektrikli trenlerle başlayan bu eğilim, elektrikli otomobiller ve elektrikli hava araçları ile devam etmektedir. Elektrikli tren ve otomobillerde

kullanılan elektrik makineleri ile itme kuvveti elde edildiği gibi yokuş aşağı inişlerde rejeneratif çalışma ile kinetik enerjiden elektrik enerjisi de elde edilip güç kaynağına aktarılabilir. İnsansız hava araçlarında itki doğrudan elektrik makinasına bağlanan pervanelerle sağlanır (Elmas ve Alkan 2023). Yolcu uçaklarında itkinin elektrik makinası ile elde edildiği uçaklar, deneme amaçlı yapılsalar da, şu an itibarı ile jet yakıtının, batarya enerji yoğunluğuna göre daha avantajlı olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle

günümüzde ticari taşımacılıkta kullanılan uçak üretici firmaları, sistemlerde mekanik, hidrolik, pnömatik gücün yerine elektrik gücünün daha yaygın kullanıldığı Boeing 787, Airbus 380 gibi uçaklara ilgi duymaktadır.

Ulaşım araçlarında yaygın olarak, yüksek verim, yüksek güç yoğunluğu, düşük atalet gibi üstünlüklerinden dolayı sabit mıknatıslı senkron makinalar tercih edilmektedir (Akar vd. 2021). Ancak bu makinaların rotorunda bulunan nadir toprak elementlerinden yapılmış mıknatısların zorlu çalışma şartlarında manyetik özelliklerinin değişmesi, sıcaklık ve ters manyetik alan ile manyetikliğini yitirmesi, hammaddesinin belirli bir ülkenin elinde bulunması gibi nedenlerle bilim dünyası ulaşım araçlarında farklı elektrik makinalarının kullanılmasına ilgi duymaktadır. Aslında her bir elektrik makinasının kullanım yeri, kullanım şekli, çalıştığı hız, çalışma gerilimi gibi etkenler göz önüne alındığında elektrik makinaları arasında birbirine rekabet edebilecek özellikleri ön plana çıkmaktadır. Anahtarlamalı relüktans makinalar (ARM'ler), basit yapısı, rotorunda sargı veya mıknatıs bulunmaması, yüksek hızlarda çalışabilme özellikleri, düşük atalet, verimlerinin indüksiyon makinalara göre yüksek olması gibi üstünlükleri nedeniyle özellikle zorlu çalışma şartlarında tercih edilmektedir. ARM'ler özellikle sıcaklığın yüksek olduğu, alan zayıflatma nedeniyle mıknatısların demanyetize olması ihtimalinin yüksek olduğu havacılık uygulamalarında hem motor hem de generatör olarak kullanılmaktadır. Havacılık uygulamalarının yanı sıra ARM'ler teker içi otomobil tahrik sistemlerinde de önemli bir üstünlük sağlamaktadır (Öksüztepe 2018). Ayrıca faz sargılarının birbirinden bağımsız kontrol edilmesinden dolayı, herhangi bir fazda meydana gelen arıza durumlarında, hatalı fazın devre dışı bırakılarak çalışmasını sürdürebilmesi, özellikle havacılık uygulamalarında hata toleransı yüksek ARM'lerin çok büyük üstünlüğüdür. ARM'lerin en önemli dezavantajı ise moment dalgalanmalarının fazla olmasıdır, ancak büyük kütleli sistemlerde bu moment dalgalanmaları sönmülenebilmektedir. Ayrıca ARM'lerin tasarımında ve kontrol

sistemlerinde moment dalgalanmaları belirli oranda azaltılmaktadır (Önder vd. 2019).

ARM'ler hem stator hem de rotorunda çıkıntılı bulunan, manyetik devresindeki relüktans değişiminden enerji dönüşümü yapan makinalardır. Manyetik devreyi teşkil eden çekirdekteki doymalar, ARM'lerin performansının belirlenmesi için yapılan modellerin akım değerine ve rotor konumuna göre değişmesine neden olmaktadır. ARM'lerin yapısı gereği bu değişimler doğrusal değildir ve modellenmesi zordur (Büyükbıçakçı ve Boz 2021). ARM'nin endüktans değişimi birçok çalışmada bir fonksiyon uydurularak modellenenir. Makina akısının veya endüktansların değişimi için yapay sinir ağları gibi modeller de kullanılabilir. Makina manyetik akısının veya endüktans değerlerinin konuma göre değişimi kolaylıkla laboratuvar test düzeneği ile ölçülebilir. Ancak akının veya endüktansın konuma ve akıma göre değişimini bir test düzeneği ile elde etmek özellikle büyük güçlü makinalarda kolay değildir. Büyük güçlü ARM'nin her bir konumunda sargılarından özellikle yüksek genlikli akımları geçirmek, büyük momentlerin oluşmasına ve rotorun bu momentlerle konumunun değişmemesini sağlayacak kilitli özel mekanizmalara ihtiyaç duyulmasına sebep olur. Sonlu Elemanlar Analizi (SEA) ile makina çekirdeğinin manyetik özellikleri tanımlanarak rotorun her bir konumunda ve akım değerinde makinanın manyetik akısı, sargı endüktansı ve momenti yüksek doğrulukta hesaplanır (Yetgin 2021). SEA'dan alınan verilerle sargı indüktanslarının değişimi, sargı manyetik akısının değişimi ve moment değişimi belirlenir ve modellenenir.

ARM'ler için yapılan tek bir matematiksel model ile hem motor çalışma hem de generatör çalışma sağlanamaz. Bir ARM'nin zorlu çalışma şartları, deneysel çalışmalarda oluşturulması çok zor olduğu gibi, çoğu zaman da mümkün değildir. Matlab Simulink'de kullanılacak makinanın dört çalışma bölgesinde çalıştırılmasının sağlandığı elektriksel modeller mevcut olmasına rağmen, bu hazır modellerde manyetik doyma dikkate

alınmayıp, farklı kutup sayılarına, faz sayılarına ve geometrilere sahip ARM'ler için kullanılamamaktadır. Bu nedenle özel ARM'lerin hem motor hem de generatör olarak çalıştırıldığı, zorlu şartların modellenebildiği model oluşturmak bir gereklilik olmaktadır.

Bu çalışmada boyutları optimize edilen, dış rotorlu bir ARM'nin SEA'dan elde edilen veriler kullanılarak Matlab Simscape'de fiziksel modeli geliştirilmiş ve hem motor hem de generatör olarak performans analizi gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntem ile çok farklı geometrilere sahip tüm ARM'ler modellenebilir ve makinanın performans analizi gerçekleştirilebilir.

2. Materyal ve Metot

ARM'nin modellenmesi için öncelikle boyutları optimize edilmiş veya bir firma tarafından üretilmiş makina çekirdek malzemesinin B-H eğrisi, boyutları ve sargılarının sarım sayısı girilerek her bir rotor konumu ve akım değeri için *Maxwell Manyeto Statik* SEA gerçekleştirilir (Özupak 2022). Bu analizler ile akım ve rotor konumuna göre sargı halkalanma akıları ve üretilen momentlerden oluşan bir veri kümesi elde edilir. Bu veri kümesi ve makinanın matematiksel denklemleri de kullanılarak ARM modellenir.

2.1 Dış rotorlu ARM'nin yapısı ve Matematiksel Modeli

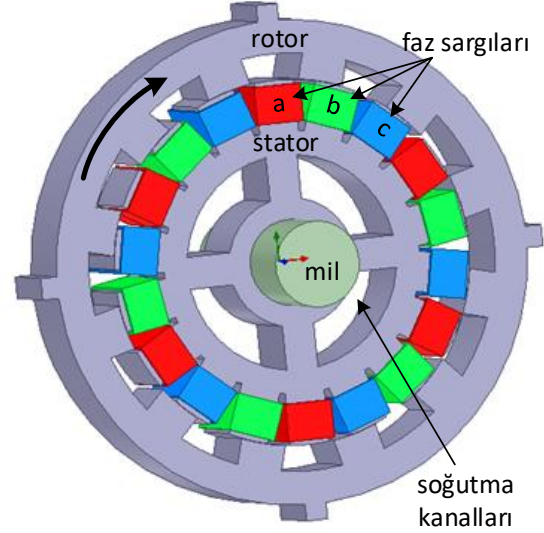
Üç fazlı, dış rotorlu, 18 stator, 12 rotor kutup sayısına sahip ARM'nin yapısı şekil 1'de verilmiştir. ARM'nin bir fazında her biri 46 sarımdan oluşmuş 6 tane toplu sargı bulunmaktadır. ARM'lerde toplu sargı kullanıldığından dolayı sargıların ortak endüktansı ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır. Stator ve rotor 0.5 mm M19 silisyumlu çelik saçların preslenmesi ile oluşturulmuştur. ARM'nin bir faz gerilim denklemi (1)'de verilmiştir.

$$v_f = R_f \cdot i_f + \frac{d\lambda_f(i_f, \theta_r)}{dt} \quad (1)$$

Burada R_f bir faza ait sargının direnci, $\lambda_f(i_f, \theta_r)$ bir faz sargısına ait manyetik akı olup hem i_f faz akımına hem de θ_r rotor konumuna göre

değişmektedir. Manyetik akının kısmi integrali alındığında faz gerilimi (2) ile ifade edilir.

$$v_f = R_f \cdot i_f + \frac{\partial \lambda_f}{\partial i_f} \cdot \frac{di_f}{dt} + \frac{\partial \lambda_f}{\partial \theta_r} \cdot \frac{d\theta_r}{dt} \quad (2)$$



Şekil 1. ARM'nin yapısı

Rotor hızı ω_r (3)'de, bir faz endüktansı (4)'de verilmiştir.

$$\omega_r = \frac{d\theta_r}{dt} \quad (3)$$

$$L_f(i_f, \theta_r) = \frac{d\lambda_f(i_f, \theta_r)}{di_f} \quad (4)$$

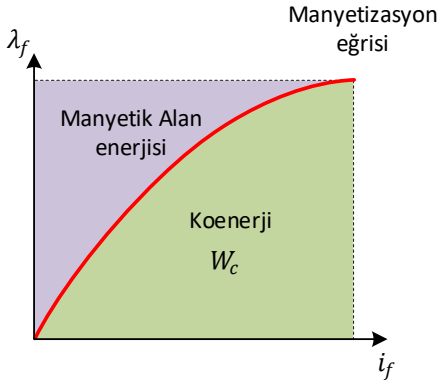
Arm'nin sargılarında indüklenen gerilim, e_f , (5)'de verilmiştir.

$$e_f = \frac{\partial \lambda_f}{\partial \theta_r} \cdot \omega_r \quad (5)$$

ARM'nin ürettiği moment, W_c koenerjinin rotor konumuna göre türevi olarak (6) ile elde edilir.

$$T_f = \frac{\partial W_c(\theta_r)}{\partial \theta_r} \quad (6)$$

Koenerji, Şekil 2'de görüldüğü gibi manyetizasyon eğrisinin altında kalan alan olarak (7) ile tanımlanıp, akıma göre kullanılan malzemede oluşan doymayla artmaktadır. Bu nedenle ARM'ler manyetik doymanın olduğu şartlarda daha fazla moment üretmektedir.



Şekil 2. ARM'nin manyetizasyon eğrisi

$$W_c(i_f, \theta_r) = \int_0^{i_f} \lambda_f(i_f, \theta_r) \cdot di_f \quad (7)$$

ARM'nin her bir sargısının ürettiği moment (8) ile ifade edilir.

$$T_f(i_f, \theta_r) = \int_0^{i_f} \frac{\partial \lambda_f(i_f, \theta_r)}{\partial \theta_r} \cdot di_f \quad (8)$$

F_s faz sayısına sahip bir ARM'nin toplam ürettiği moment (9) ile bulunur.

$$T_e(i_f, \theta_r) = \sum_{j=1}^{F_s} T_f(j) \quad (9)$$

ARM'nin mekanik denklemi (10)'da verilmiştir.

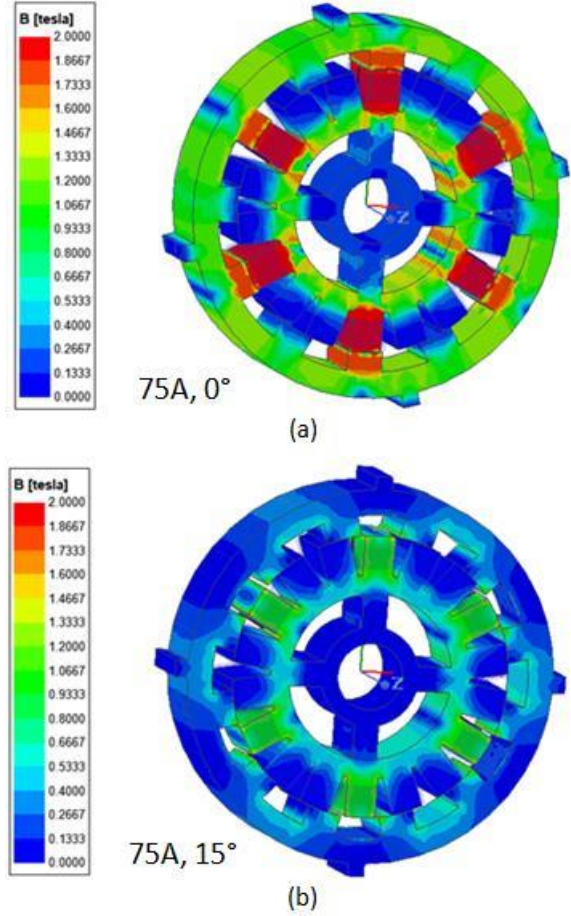
$$J \cdot \frac{d\omega_m}{dt} = T_e - T_y - B \cdot \omega_m \quad (10)$$

Burada ω_m rad/s olarak mekanik hız, T_e Nm olarak ARM'nin ürettiği moment, T_y yük momenti, B sürtünme katsayısı, J atalet momentidir (Şahin 2022).

2.2 ARM'nin Sonlu Elemanlar Analizi

Sonlu elemanlar analizi ile tasarlanan makinanın herhangi bir konumda ve verilen akım değerlerindeki halkalanma akıları, sargı endüktansları ve üretilen moment kullanılan malzemenin manyetik özelliklerine ve boyutlarına göre hesaplanır (Omaç et al. 2018). Üç fazlı ARM'nin *manyeto statik analizi* ile birer derece rotor konum ve beşer amper sargı akım aralıkları için bir sargısının akı değişimleri ve üretilen momentler elde edilmiştir. Rotor ve stator kutuplarının çakışık olduğu konum 0° , stator

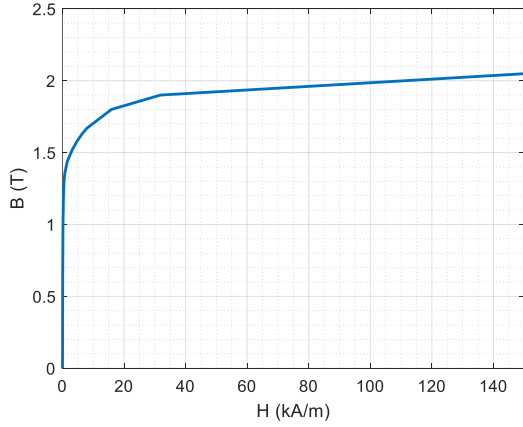
kutbunun iki rotor kutbunun tam ortasında olduğu konum 15° olarak kabul edilmiş ve bu konumlardaki manyetik alan yoğunlukları Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3.a'da rotor ve stator kutupları çakışık rotor konumunda, 75A akımda manyetik indüksiyon yoğunluğunun 1.7 ile 2T arasında değiştiği görülmektedir. Rotor kutbu ile stator kutbunun çakışık olduğu bu konumda a faz sargısının endüktansı maksimum seviyesindedir.



Şekil 3. ARM'nin manyetik alan yoğunluğu

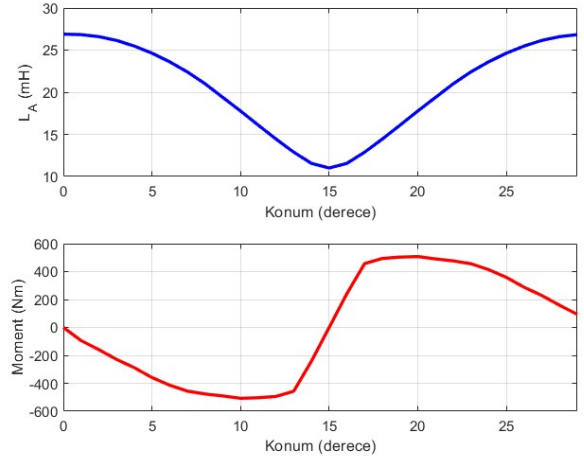
Rotor ve statorun üretildiği Şekil 4'de verilen M19 çeliğinin BH eğrisinden hem stator hem de rotor kutuplarının doyuma girdiği görülebilir. Şekil 3.b'de ise rotor ve stator kutuplarının çakışık olmadığı rotor konumunda ve A fazı sargılarından 75A akımın geçtiği durumdaki manyetik indüksiyon dağılımı verilmiştir. Şekilden stator kutuplarındaki manyetik indüksiyon değerinin yaklaşık 0.9 T değerinde olduğu, ancak rotor kutuplarındaki manyetik indüksiyon değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Rotor

konumunun çakışık olmadığı bu konumda A faz endüktansı ise minimum değerdedir. Her bir faz sargısından sırasıyla akımın geçmesiyle çalışan ARM'nin endüktansının hem rotor konumu hem de sargı akımıyla değişmesi, ARM'nin doğrusal olmayan bir özellik kazanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle belirli adımlarla değiştirilen her bir rotor konumunda bir faz sargısından yine belirli adımlarla değiştirilen her bir akım değeri için endüktansın hesaplanabildiği Sonlu Elemanlar Analizinden akılar elde edilmelidir. Yapılan her bir Sonlu Elemanlar Analizinden ARM'nin ürettiği moment değerleri de elde edilmesi gerekir.



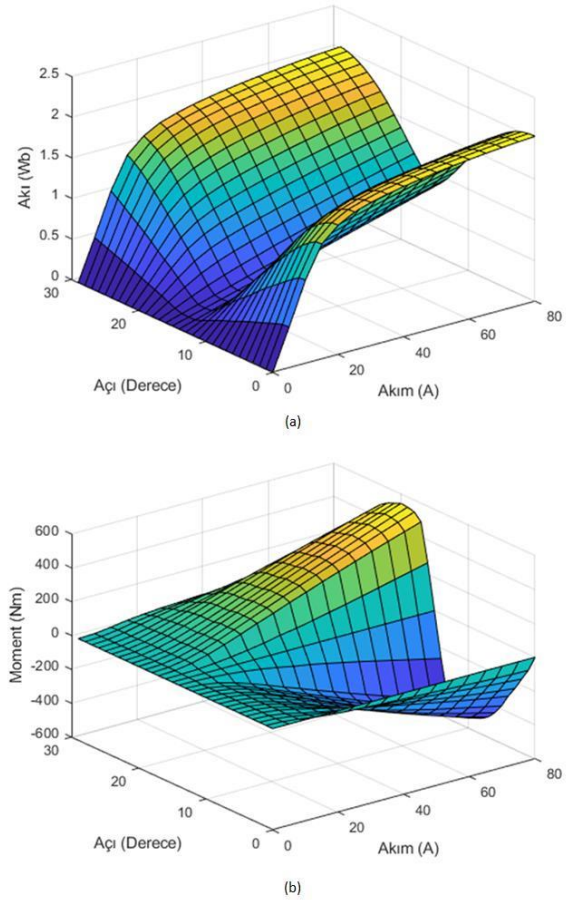
Şekil 4. M19 çeliğin BH eğrisi

ARM'nin bir faz sargılarından geçirilen 75A akımda rotor konumuna göre endüktans ve moment değişimi sonlu elemanlar *manyeto statik analiz* sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre A sargısına ait endüktansın azaldığı konumlarda negatif yönde bir moment üretilirken, endüktansın arttığı konumlarda pozitif yönde bir moment üretildiği görülmektedir. Böylece ARM motor olarak pozitif yönde çalışıyorsa pozitif momentin üretildiği konumlarda, negatif yönde çalışıyorsa negatif momentin üretildiği konumlarda sargı enerjilendirilmelidir. ARM generatör olarak pozitif yönde dönerken negatif momentin üretildiği konumlarda, negatif yönde dönüyorsa pozitif momentin üretildiği konumlarda sargı uyarılmalıdır.



Şekil 5. 75A'de rotor konumuna göre endüktans ve moment değişimi

Bu çalışmada üç fazlı dış rotorlu ARM'nin sıfırdan başlayarak 30 dereceye kadar birer derece aralıklarla ve 5A'den başlayıp 80A'e kadar 5A aralıklarla akı ve moment değişimleri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. ARM'nin akım ve rotor konumuna göre manyetik akı ve moment değişimi

Şekil 6'da verilen sonuçlar tek bir faz için elde edilmiştir ve ARM üç fazlı olduğundan 10 derece faz farkı dikkate alınarak diğer sargılara ait moment, akı ve endüktans değerleri elde edilir. Tasarlanan ARM'nin elektriksel ve mekanik parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

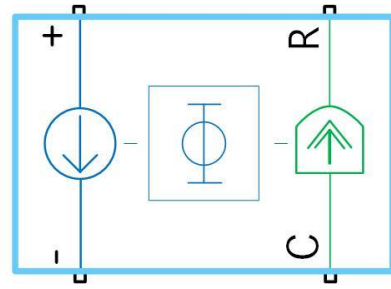
Çizelge 1. ARM'nin elektriksel ve mekanik parametreleri

Parametre	Değer
Faz sayısı	3
Güç	25 Kw
Hız	3000 dev/dk
Maksimum moment	500 Nm
Minimum endüktans (75A için)	7.94 mH
Maksimum endüktans (75A için)	26.7 mH
Bir faz sargı direnci	0.5 Ω
Sürtünme katsayısı, B	0.01
Atalet momenti, J	0.9
Rotor dış çapı	450 mm
Hava aralığı	0.5 mm
Stator kutup açısı	12.30°
Rotor kutup açısı	12.81°
Paket boyu	100 mm
Stator boyunduruk uzunluğu	82.31 mm
Rotor boyunduruk uzunluğu	19.94 mm
Bir faz toplam sarım sayısı	270

2.3. SEY verilerinin kullanıldığı ARM modeli

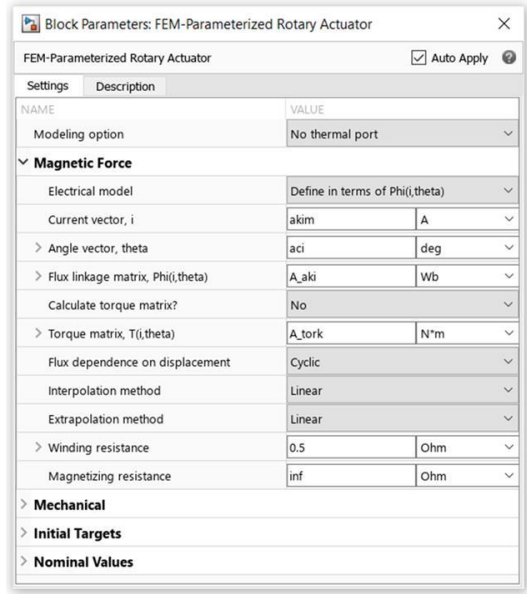
18/12 kutup sayısına sahip dış rotorlu ARM'nin her bir fazı için *Matlab Simscape Toolbox*'da bulunan bir *FEM-Parameterized Rotary Actuator* kullanılarak modellenir. Şekil 7'de *FEM-Parameterized Rotary Actuator* görseli ve blok parametreleri verilmiştir.

Blok parametrelerinde SEA'dan elde edilmiş akım vektörü, açı vektörü ve bunlara karşılık gelen akı ve moment matrisleri, sargı direnci girilerek ARM'nin bir fazı modellenir. Modellenmesi istenen ARM'nin faz sayısı kadar *FEM-Parameterized Rotary Actuator* kullanılır. *FEM-Parameterized Rotary Actuator*'un pozitif ve negatif terminallerine bir gerilim uygulandığında kaynaktan çekilen akıma karşılık C terminaline göre üretilen moment, açı ve hız bilgileri R portundan alınabilir. Aynı zamanda R terminalinden uygulanan bir mekanik enerji ile pozitif negatif terminallerinden gerilim elde edilir.



FEM-Parameterized Rotary Actuator

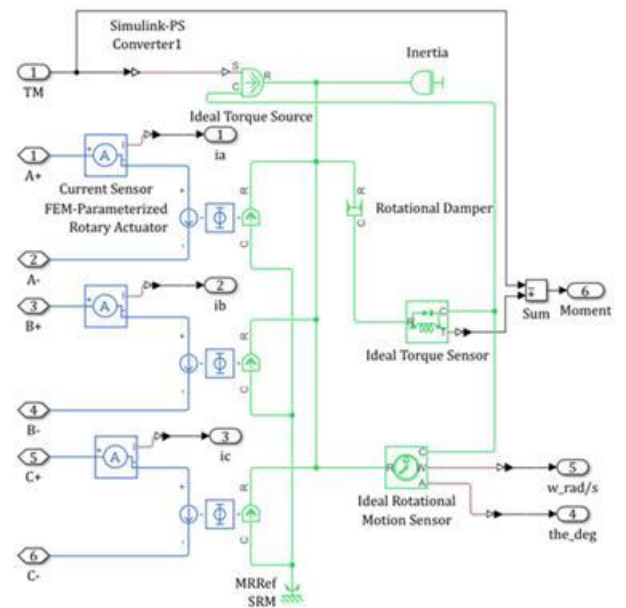
(a)



(b)

Şekil 7. Simscape SEA parametrelili dönen aktuatör

Üç fazlı dış rotorlu ARM'nin Matlab Simscape modeli Şekil 8'de verilmiştir.

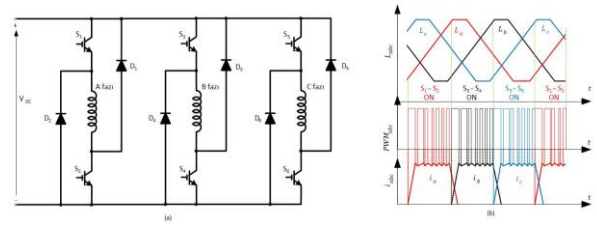


Şekil 8. ARM'nin Matlab Simscape modeli

Verilen makina modelinde, motor modda giriş olarak yük momenti, elektrik terminallerden uygulanan gerilim iken, model çıkışı makinanın çektiği faz akımları, rotor hızı, rotor konumu olmaktadır. Generatör modda makina çalışırken model girişi moment iken, çıkışı elektriksel portlardan gerilim, rotor hızı ve konumu olmaktadır. Makinaya *Ideal Torque Source* yerine *Ideal Speed Angular Velocity Source* bağlayarak makinaya giriş olarak moment yerine açısal hız da verilebilir.

3. Bulgular

Matlab Simscape'de modellenen 18 stator, 12 rotor kutbuna sahip üç fazlı dış rotorlu ARM, hem motor modda hem de generator modda çalıştırılması için, mutlaka bir sürücüye ihtiyaç duyar. ARM'nin kontrolünde yaygın olarak kullanılan sürücü, Şekil 9.a'da gösterilen H köprü asimetrik konverter devresidir. ARM motor modunda pozitif yönde döndüğü durum için endüktans değeri yükselen sargı enerjilendirilir. Bu durum Şekil 9.b'de gösterilmiştir. ARM'nin devir yönü sargılardan geçen akımın yönünden bağımsız olup, sargıların uyarım sırasına göre değiştirilir. ARM generatör modda pozitif yönde dönerken endüktans değeri düşen sargı uyarılır. Hem motor modunda üretilen moment hem de generatör modunda üretilen güç, sargılara uygulanan PWM'in görev periyodu ile ayarlanır.

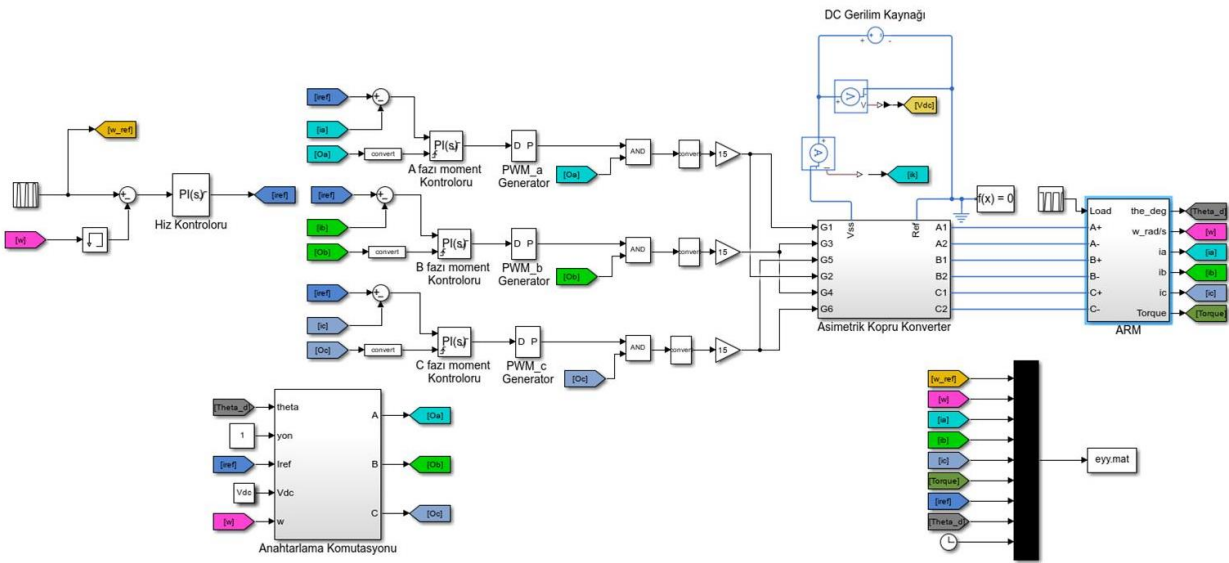


Şekil 9. ARM'nin sürücü devresi ve akım kontrolü

Bu çalışmada modellenen ARM'nin performans analizi motor mod ve generatör mod için ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

3.1. ARM'nin motor olarak performans sonuçları

ARM'nin motor modunda çalıştığı Matlab Simscape modeli Şekil 10'da verilmiştir. Verilen referans hız rotor hızı ile karşılaştırılarak hata sinyaline karşılık gelen referans akım değeri, PI kontrolöründen oluşmuş hız kontrolcüsü tarafından elde edilir. Referans akım ile rotor konumu, rotor hızı ve referans akıma göre komütasyon bloğunun aktif ettiği faza ait gerçek akım karşılaştırılır. Elde edilen akım hatası P'dan oluşan moment kontrolcüsü tarafından PWM üretimi için görev periyoduna dönüştürülür. PWM üretici, verilen görev periyoduna göre ilgili faz sargılarını enerjilendiren IGBT geyt sinyallerini oluşturur. ARM'nin her bir sargısı birbirinden bağımsız kontrol edildiğinden dolayı, komütasyon bloğu tarafından aktif edilen faza ait moment kontrolörünün integralinin sıfırlanması gerekir.

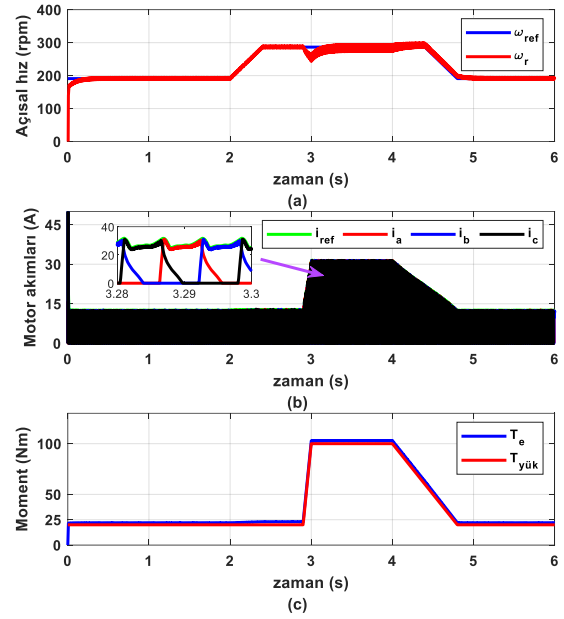


Şekil 10. ARM'nin motor olarak çalıştırıldığı Matlab Simscape benzetimi

ARM'nin besleme gerilimi 270V DC, PWM anahtarlama frekansı 10 khz, benzetim örnekleme zamanı *fixed time* 1e-6 s olarak seçilmiştir. ARM'nin motor çalışma modunda belirli hız ve yük momenti için elde edilen Matlab Simscape sonuçları Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11.a'da 0-2 s aralığında 200 rpm, 2-2.4s aralığında 200 rpm'den 300 rpm'e hız artışı, 2.4-4.4 s aralığında 300 rpm sabit hız, 4.4-4.8 s aralığında 300 rpm'den 200rpm hız azalması, 4.8-6 s aralığında ise 200 rpm sabit referans hız değişimi verilmiştir. ARM'nin rotor hızının bu referans hızı takip ettiği Şekil 11.a'dan görülmektedir. Bu hız senaryosu için referans akım ve faz akımları Şekil 11.b'de verilmiş ve faz akımlarının referans akımı takip ettiği görülmektedir. ARM'nin 6s süren bu motor çalışmasında değişken hızla birlikte Şekil 11.c'de verilen değişken yük momenti de ARM'ye uygulanmıştır. ARM'ye başlangıçta 25 Nm sabit yük uygulanırken, yük momenti 2.9-3 s aralığında 25 Nm'den 100 Nm'ye çıkarılmış, yük momenti 4-4.8 s aralığında tekrar 25 Nm'ye düşürülmüştür. ARM yük momentini karşılamak ve referans hızı takip etmek için DC gerilim kaynağından çektiği faz akımlarının yüksek yük momentlerinde arttığı, yük momentinin azaltıldığında ise faz akımlarının da azaldığı Şekil 11.b'de görülmektedir. Değişken yük momentlerinde ARM'nin referans hızı takip ettiği Şekil 11.a'dan görülmektedir. ARM'nin özellikle yüksek yük momentlerinde moment dalgalanmalarının daha fazla olduğu, Şekil 11.a'da motora uygulanan 100 Nm yük momentindeki hız dalgalanmalarından anlaşılmaktadır. ARM'nin yüzde olarak moment dalgalılığı denklem 11 ile hesaplanabilir.

$$T_d = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{ort}} * 100 \quad (11)$$

Burada T_d moment dalgalılığı, T_{max} maksimum moment, T_{min} minimum moment, T_{ort} ise ortalama momenttir. Yapılan simülasyonda 3.2s ile 4s arasında moment dalgalılığı %0.26 hesaplanmıştır. Bu moment dalgalılığı hızda %8.87 hız dalgalanmasına neden olmaktadır. Bu aralıkta makinanın verimi %90.83 hesaplanmıştır.

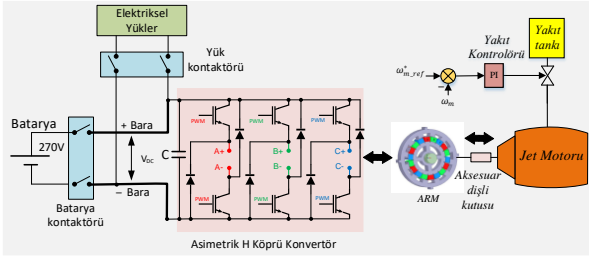


Şekil 11. ARM'nin motor çalışma benzetim sonuçları

Moment dalgalanmaları ARM'nin dezavantajı olarak bilinir ve iki yaklaşımla giderilmeye çalışılır. Birinci yaklaşımda, özel tasarım optimizasyonları kullanılarak ARM'nin boyutlarının optimize edilmesi sonucu moment dalgalanmalarının azaltılmasıdır (Ye et al. 2015). İkinci yaklaşımda ise farklı kontrol yöntemleri ile anahtarlama stratejilerinin uygulandığı ARM'nin moment dalgalanmalarının azaltılması yaklaşımıdır. (Sun et al. 2021).

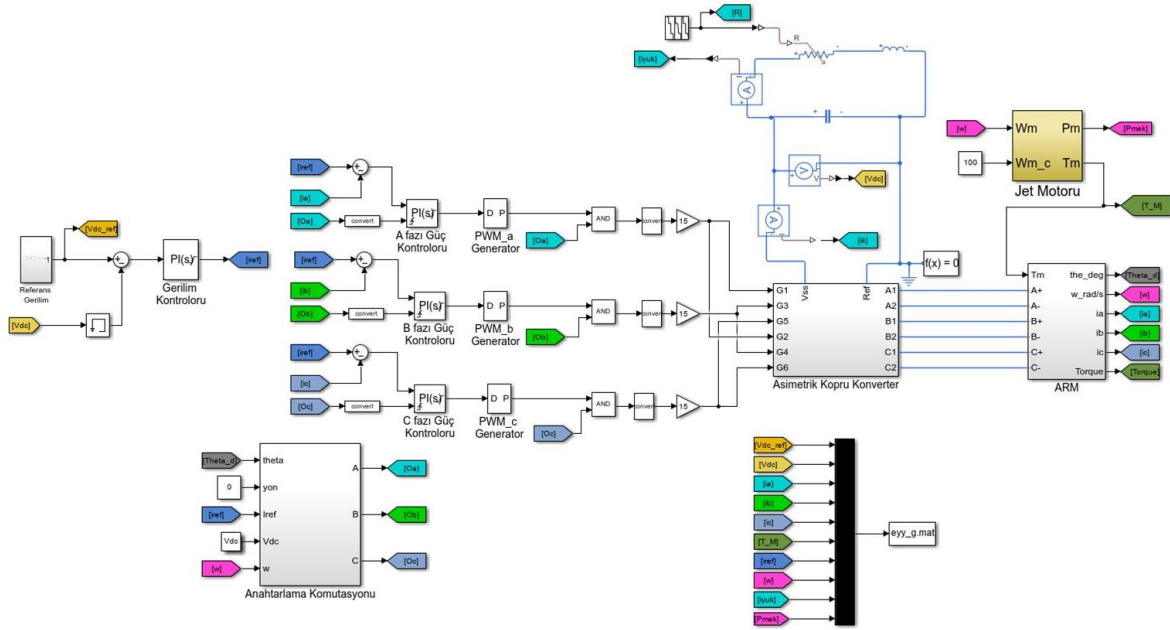
3.2. ARM'nin generatör olarak performans sonuçları

ARM'nin generatör modda çalışması için mekanik enerji girişine ihtiyaç duyulur. Bu mekanik enerji bir uçakta jet motoru, otomobilde içten yanmalı motor olacağı gibi araç kütlelerinin kinetik enerjisi ile de sağlanabilir. Bu çalışmada, bir jet motorunun mekanik enerjisi sağladığı düşünülmüş ve ARM'nin istenen hızı yakalaması için gerekli moment üretecek bir kontrolör vasıtasıyla elde edilen moment, ARM'nin mekanik moment girişine uygulanmıştır. ARM'nin generatör mod çalışmasının açıklandığı blok diyagramı Şekil 12'de verilmiştir.



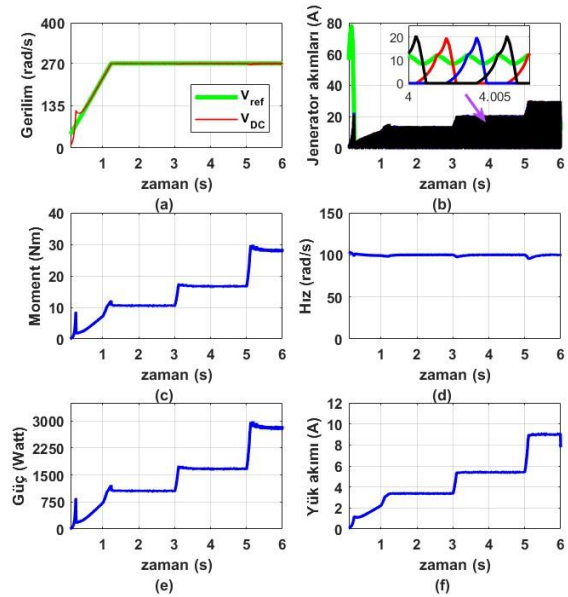
Şekil 12. ARM'nin generatör mod çalışma blok şeması

ARM generatör olarak çalışabilmesi için başlangıçta DC linke bağlı bir kondansatörün en az 24V'da şarjlı olması gereklidir. ARM sargılarının bu kondansatör gerilimi ile uyartılması sonucu, giriş olarak verilen mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülerek istenen referans geriliminin elde edilmesi sağlanır. ARM'nin generatör olarak kontrol edildiği Matlab Simscape benzetim modeli Şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 13. ARM'nin generatör olarak çalıştırıldığı Matlab Simscape benzetimi

Generatör olarak çalışan ARM'nin benzetim modelinde referans gerilimi ile gerilim sensörü ile ölçülen DC link gerilimi karşılaştırılarak gerilim hatası elde edilir. Bu hata PI'dan oluşan gerilim kontrolcüsü tarafından, istenen gücü oluşturacak referans akım değeri belirlenir. Referans akım değeri ile makinadan ölçülen akım değeri arasındaki hataya göre PWM için görev periyodu güç kontrolcüsü tarafından sağlanır. Jet motoru tarafından pozitif yönde döndürülen ARM'nin hangi faz sargılarının aktif edileceği motor modda olduğu gibi komütasyon bloğu tarafından belirlenir. Pozitif yönde döndürülen rotorun konumuna göre komütasyon bloğu sargılarının endüktans değişiminin negatif olduğu konumlardaki fazı aktif eder. ARM'nin generatör olarak çalıştığı ve farklı yük akımlarının olduğu benzetim sonuçları Şekil 14'de verilmiştir.



Şekil 14. ARM'nin generatör çalışma benzetim sonuçları

Benzetimde ARM'nin dönüş hızı, jet motorunun ürettiği moment ile kontrol edilmekte olup, 100 rad/s olarak düşünülmüştür. ARM'den üretilen gerilim, uçak sistemlerinde yaygın kullanılan 270 V yüksek DC gerilim olarak seçilmiştir. ARM'nin hızı 100 rad/s'ye ulaştıktan sonra generatör olarak kontrol edilmiş, daha öncesinde PWM görev periyodu sıfır verilerek geçici yüksek akımlardan korunmuş olur. Yapılan benzetimde 270 V gerilim elde edildikten sonra, DC linke bağlanan ve Şekil 14.f'de verilen farklı yük akımlarına sahip, elektrik yükleriyle ARM yüklenmiştir. Bu senaryoya göre ARM'nin performans analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 14.a'da referans akım kondansatörün şarj gerilimi olan 24 V'dan 270 V'a çıkarıldığı ve ARM'nin çıkış geriliminin referans gerilimi yakaladığı görülmektedir. Generatör tarafından beslenen elektrik yüklerin çektiği akıma göre çıkış geriliminin 270 V'da sabit tutulduğu gerilim kontrolünün başarılı bir kontrol gerçekleştirdiği anlamına gelmektedir. Şekil 14.b generatör sargılarından geçen akımı göstermektedir. Bu şekilden generatör yüklendikçe sargılardan geçen akımın arttığı görülebilir. Aynı zamanda jet motorunun ARM'nin hızını şekil 14.d'de görüldüğü gibi 100 rad/s'de tutmak için daha fazla moment ürettiği şekil 14.c'den görülmektedir. Jet motorunun daha fazla momenti elde etmesi için daha fazla yakıt sarf edeceği unutulmamalıdır. Mekanik açısal hız ile momentin çarpımı mekanik güç olup, Şekil 14.e'de verilmiştir. Alınan sonuçlardan makinanın verimi, 2s ile 3s aralığında %86.30, 3s ile 5s aralığında %86,93, 5s ile 6s aralığında %86.74 olarak hesaplanmıştır. Şekil 14.f'de bir direnç ve endüktanstan oluşan elektriksel yük değişimlerinde yükün generatörden çektiği akım verilmiştir. Farklı yük akımlarında generatör çıkış geriliminin 270 V'da sabit tutulduğu, yük akımı arttıkça jet motorunun daha fazla güç ürettiği bu benzetimde ispatlanmış ve yapılan benzetimin doğru olduğu doğrulanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada dış rotorlu, 18 stator, 12 rotor kutbuna sahip bir ARM'nin Matlab Simscape Toolbox'da fiziksel sinyal benzetim modeli

gerçekleştirilmiştir. Yapılan makina modeli kullanılarak hem motor hem de generatör olarak ARM kontrol edilmiştir. Yapılan benzetimin doğruluğu sonuçlarla gösterilmiştir. ARM'nin yüksek yük akımlarında veya yüksek yük momentlerinde oluşan moment dalgalanmaları, anahtarlama açılarının yük akımına veya yük momentine ve hıza göre uyarlamalı olarak değiştirilmesi ile giderilebilir. Böylece daha düzgün momentin ve hızın alındığı sonuçlar elde edilebilir. Modellenen ARM'de kullanılan çekirdeğin manyetik özellikleri ve doyma, yapılan SEA'dan elde edilen verilerin kullanılması ile dikkate alınmıştır. Ancak makinanın veriminin hesaplanması için kullanılan manyetik malzemenin demir kayıpları doğrudan hesaba katılmamıştır. Bu çalışmada jet motoru tarafından sabit hız sistemleri ile jet motorunun hızından daha düşük bir hızda tahrik edildiğinden, demir kayıplarının çok düşük olduğu ve bu nedenle hesaba katılmadığı söylenebilir. Daha sonraki çalışmalarda, demir kayıplarının hesaba katıldığı, jet motorunun yakıt sarfiyatının tasarlanan makina ile nasıl değiştiği bilgisayar ortamında görülebilir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 113M090 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Akar, M. , Eker, M. & Akın, F., 2021. BLDC motor design and application for light electric vehicle. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21 (2)**, 326-336.
- Büyükbıçakçı, E. & Boz, A. F., 2021. Yeni tip 5 – fazlı segmental rotorlu anahtarlamalı relüktans motora ait durum denklemlerinin ve dinamik simülasyon sonuçlarının incelenmesi. *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **7 (2)**, 232-256.
- Elmas, E. E. & Alkan, M., 2023. Bir insansız hava aracı sisteminin tasarımı, benzetimi ve gerçekleştirilmesi. *Politeknik Dergisi*, **1-1**.
- Kocabey, S., 2018. Elektrikli otomobillerin dünü, bugünü ve geleceği. *Akıllı Ulaşım Sistemleri ve Uygulamaları Dergisi*, **1(1)**, 16-23.

- Omaç, Z., Polat, M., Öksüztepe, E., Yıldırım, M., Yakut, O., Eren, H., Kaya, M., and Kürüm, H., 2018. Design, analysis, and control of in-wheel switched reluctance motor for electric vehicles. *Electrical Engineering*, **100**, 865–876.
- Öksüztepe, E., 2017. In-wheel switched reluctance motor design for electric vehicles by using a pareto-based multiobjective differential evolution algorithm. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, **66(6)**, 4706 – 4715.
- Önder, M. , Doğan, M. U. & Arslan, M., 2019. Anahtarlama frekansının anahtarlamalı relüktans motorda tork dalgalanmasına etkisinin incelenmesi. *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, **11 (1)**, 13-23.
- Özupak, Y., 2022. Sonlu elemanlar yöntemi tabanlı Ansys-Maxwell kullanılarak elektrikli araç uygulamaları için yüksek-hızlı motorların tasarımı ve performanslarının karşılaştırılması. *Rahva Teknik ve Sosyal Araştırmalar Dergisi*, **2(2)**, 137-149.
- Sun, X., Wu, J., Lei, G., Guo, Y. and Zhu, J., 2021. Torque ripple reduction of SRM drive using improved direct torque control with sliding mode controller and observer. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **68, 10**, 9334-9345.
- Şahin, C., 2022. Eksenel akılı tam adım sargılı anahtarlamalı relüktans makinasının stator/rotor kutup şekillerinin motor performansına etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **13(2)**, 181-189.
- Ye, J., Bilgin, B. and Emadi ,A., 2015. An offline torque sharing function for torque ripple reduction in switched reluctance motor drives. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **30, 2**, 726-735.
- Yetgin, A. G., 2021. Maxwell gerilme tensör yöntemini kullanarak anahtarlamalı relüktans motorun hava aralığı uzunluğunun radyal ve teğetsel kuvvetler üzerindeki etkisinin belirlenmesi. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **12(1)**, 491-499.

Characterization of Stimuli-Responsive Acrylamide/Sodium Methacrylate/Kaolin Semi-Interpenetrating Polymer Network Composite Hydrogels

Gülcihan GÜZEL KAYA^{1*}, Hüseyin DEVECİ²

^{1,2}Konya Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Chemical Engineering, Konya, Türkiye.

Corresponding e-mail: ggkaya@ktun.edu.tr
e-mail: hdeveci@ktun.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2753-7724>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1103-7234>

Geliş Tarihi: 03.02.2023

Kabul Tarihi: 31.07.2023

Abstract

With the advantages of their self-healing, stimuli-response ability, water sorption capacity and shape memory, hydrogels have been commonly utilized. However, new strategies have been developed to enhance mechanical and thermal properties of hydrogels in addition to increase their water sorption. In this study, stimuli-responsive acrylamide/sodium methacrylate based hydrogels were synthesized with the optimization of sodium methacrylate amount by free radical polymerization. With the incorporation of optimum amount of polyethylene glycol 400 (PEG-400) into the hydrogel network, semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) hydrogels were prepared. With the addition of kaolin, swelling properties of the semi-IPN composite hydrogels were investigated in water under the effect of different pH and temperature. Maximum swelling percent of the semi-IPN composite hydrogels was determined as 24214% at pH 7 and 25 °C. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses revealed that hydrogel samples were successfully synthesized. Morphological structure of hydrogel samples was examined by scanning electron microscopy (SEM) analyses. Both of the water motion through the hydrogel layered structure and water diffusion into the pores made the semi-IPN composite hydrogel more swollen material compared to the acrylamide/sodium methacrylate based hydrogel.

Keywords

Composite hydrogel;
Semi-interpenetrating;
Swelling properties;
Stimuli-responsive

Uyarı-Cevap Akrilamid/Sodyum Metakrilat/Kaolin Yarı-İç İç Geçmiş Polimer Ağ Kompozit Hidrojellerinin Karakterizasyonu

Öz

Kendi kendini onarma, uyarı-cevap yeteneği, su sorpsiyonu kapasitesi ve şekil hafızası avantajları ile hidrojeller yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak hidrojellerin su sorpsiyonuna ek olarak mekanik ve termal özelliklerini de geliştirmek amacıyla yeni stratejiler geliştirilmiştir. Bu çalışmada sodyum metakrilat miktarının optimizasyonu yapılarak serbest radikal polimerizasyonu ile akrilamid/sodyum temelli uyarı-cevap hidrojelleri sentezlenmiştir. Hidrojel ağına optimum miktarda polietilen glikol 400 (PEG-400) eklenmesi ile yarı-iç içe geçmiş polimer ağ (semi-IPN) hidrojelleri hazırlanmıştır. Kaolin ilavesi ile semi-IPN kompozit hidrojellerinin farklı pH ve sıcaklık etkisi altında şişme özellikleri incelenmiştir. Semi-IPN kompozit hidrojelinin pH 7 ve 25 °C'de maksimum şişme yüzdesi 24214% olarak belirlenmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri hidrojel örneklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya çıkarmıştır. Hidrojel örneklerinin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile incelenmiştir. Hem hidrojin tabakalı yapısında suyun ilerleyişi hem de suyun gözeneklere difüzyonu, semi-IPN kompozit hidrojelin akrilamid/sodyum metakrilat temelli hidrojel ile karşılaştırıldığında daha çok şişen bir malzeme yapmıştır.

Anahtar kelimeler

Kompozit hidrojel;
Yarı-iç içe geçmiş ağ;
Şişme özellikleri;
Uyarı-cevap

1. Introduction

Hydrogels are defined as hydrophilic polymer network which swells in water or various biological fluids. Cross-linked structure of hydrogels provides insolubility in aqueous media (Laftah *et al.* 2011). Without using a cross-linker, physically cross-linked hydrogels are synthesized by hydrogen bonds, self-assembly of polymers, crystallization, ionic interactions and protein interaction. Through covalent bonding between polymer chains, energy radiation and free radical polymerization, chemically cross-linked hydrogels are synthesized (Hennink and van Nostrum 2012). Depending on preparation methods, hydrogels are separated into four groups: homo-polymers, co-polymers, semi-interpenetrating networks (semi-IPN) and interpenetrating networks. Semi-IPN hydrogels consist of one linear polymer penetrated into another cross-linked structure. Semi-IPN make hydrogels rapid responsive materials to various stimuli (Ullah *et al.* 2015).

Stimuli-responsive hydrogels are promising materials for drug delivery, biotechnology and biomedical applications (Hoffman 2012). Against to physical stimuli (temperature, pressure, mechanical stress, electrical and magnetic field) and chemical stimuli (pH, chemical agents and ionic parameters), stimuli-responsive hydrogels can show changes including swelling, shrinkage or discoloration. Moreover, dual responsive hydrogels which respond to two stimuli are another smart hydrogels (Khan *et al.* 2016).

With the advantages of their self-healing, stimuli response ability, water sorption capacity and shape memory, hydrogels have been commonly utilized. However, new strategies have been developed to enhance mechanical and thermal properties of hydrogels in addition to increase their water sorption (Mahinroosta *et al.* 2018). Preparation of composite hydrogels with the combination of hydrogel network and filler including metals, metal oxides, clays and carbon based materials is one of the most effective strategies to obtain hydrogel networks with better properties (Hu *et al.* 2022, Sivakumar and Lee 2022). Composite hydrogels are generally prepared by five methods: (1) hydrogel

synthesis in a filler suspension, (2) filler impregnation into hydrogel network, (3) dual synthesis of functional filler and hydrogel network, (4) hydrogel synthesis in the presence of filler as cross-linker and (5) hydrogel synthesis through cross-linking of polymers, filler and other precursors (Pereira *et al.* 2021).

Incorporation of clays such as montmorillonite, bentonite, mica etc. into hydrogel structure is a significant approach to improve mechanical properties, thermal stability and swelling capacity (Shirsath *et al.* 2013). Kaolin consisting of tetrahedral silicon and octahedral alumina flakes is a cheap and abundant natural material which is generally evaluated in ceramic, dye, paper industry and waste treatment (Pourjavadi *et al.* 2007a, Sirousazar *et al.* 2012). Kaolin represents good surface activity which provides easy surface modification or functionalization (Huang *et al.* 2022).

This study focused on synthesis of stimuli-responsive semi-IPN hydrogels including kaolin as a filler. In the first stage, acrylamide/sodium methacrylate based composite hydrogels were prepared by free radical polymerization. In the second stage, swelling properties of the composite hydrogels were examined in distilled water. At different pH and temperature, their swelling percent was also investigated to reveal stimuli response properties of the composite hydrogels. Structural and morphological characteristics of the composite hydrogels were determined in the last stage.

2. Materials and Method

Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) obtained from Industrial Minerals Industry, Turkey was used as filler. Acrylamide (monomer), sodium methacrylate (monomer), *N,N*-methylenebisacrylamide (cross-linker), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (accelerator) and ammonium persulfate (initiator) were purchased from Sigma-Aldrich. Polyethylene glycol 400 (PEG-400) obtained from Sigma-Aldrich was used in the formation of semi-IPN.

2.1 Preparation of semi-IPN composite hydrogels

Acrylamide/sodium methacrylate hydrogels were

firstly synthesized using free radical polymerization technique. Acrylamide solution was mixed with sodium methacrylate (1, 5 and 10 wt%) at 40 °C. With the addition of 0.01 g cross-linker, 0.01 g initiator and 100 µL accelerator, the monomer solution was stirred under the reflux condenser. Reaction between initiator and accelerator results in the formation of sulfate and hydroxyl radicals which initiate polymerization (Dragan and Apopei 2011). Following to cross-linking, gel formation was seen at approximately 50 °C. To remove impurities and unreacted precursors, the gel was washed, and then dried until the constant mass at 50 °C.

To synthesize acrylamide/sodium methacrylate semi-IPN hydrogels, PEG-400 (0.45, 0.90 and 1.35 mL/g) was added to monomer solution and gel was formed with the same method as mentioned above.

With the incorporation of kaolin (0.01, 0.02 and 0.04 g) into monomer solution, acrylamide/sodium methacrylate/kaolin composite hydrogels were prepared with the same method as mentioned above. Before the kaolin addition into the monomer solution, kaolin dispersion was provided in the 5 mL of distilled water for 30 min using ultrasonic bath.

Lastly, acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogels were prepared with the combination of optimum amount of PEG-400 (1.35 mL/g) and kaolin (0.04 g) with the same method as mentioned above.

2.2 Characterization of semi-IPN composite hydrogels

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra (4000-400 cm⁻¹) were recorded by Bruker Vertex 70 spectrometer. Scanning electron microscopy (SEM) analyses of the thin gold layer coated samples were conducted by SM Zeiss LS-10 equipment.

2.3 Swelling study of semi-IPN composite hydrogels

Swelling properties of the samples were studied with gravimetric method. Dried sample was dipped in distilled water (about pH 7) at 25 °C.

Swollen sample was withdrawn from the water and excess water on the sample surface was removed using filter paper at certain time intervals. After weighing the swollen sample, swelling percent (S%) of the sample was calculated by Eq. (1) (Sujan *et al.* 2020):

$$S (\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

where m_1 and m_0 shows the swollen and dry sample mass, respectively.

Furthermore, the swelling capacity of the samples was studied under the effect of different pH (2, 5 and 9) and temperature (40 and 60 °C).

3. Results and Discussion

Figure 1 shows swelling behaviour of the acrylamide/sodium methacrylate hydrogels depending on sodium methacrylate ratio. While using low content of sodium methacrylate, lower swelling percent of the hydrogel was observed. With increasing amount of sodium acrylate, synergistic effects on the swelling behaviour of the hydrogels were determined. Maximum swelling percent was 18165% in the presence of 10 wt% sodium methacrylate. The ionic groups in the sodium methacrylate (-COONa) led to the formation of hydrophilic groups, which increases both the swelling capacity and swelling rate of the hydrogels. Moreover, an increase in the ionic groups by the completely ionization of the salt groups makes hydrogel chains flexible which are effective in more water uptake (Murali Mohan *et al.* 2005, Üzümlü and Karadağ 2011).

Influence of PEG-400 on the water uptake of the acrylamide/sodium methacrylate semi-IPN hydrogels including 10 wt% sodium methacrylate is shown in Figure 2. It was clear that the swelling percent of the semi-IPN hydrogels reached to approximately 32630% with the incorporation of 1.35 mL/g PEG-400 in 1440 min. An increase in the swelling percent of the semi-IPN hydrogels was contributed to acting of PEG-400 molecules like a pore-forming agent. Formation of porous structure of hydrogels provides easy water diffusion into the hydrogel network which

increases swelling capacity (Dogu and Okay 2006). And also, hydrophilic groups of PEG-400 molecules tend to combine with water molecules that affects swelling behaviour of hydrogels positively (Xu *et al.* 2016).

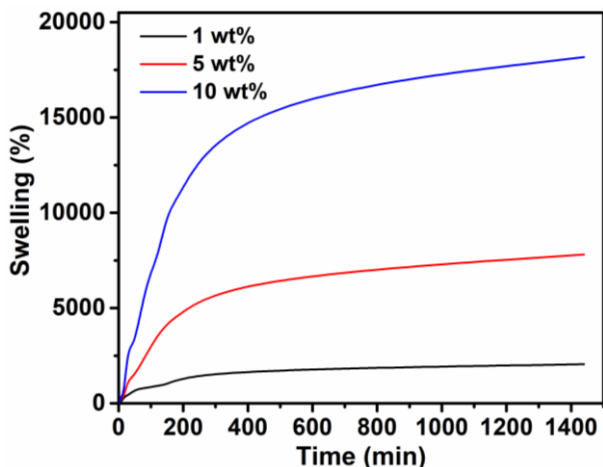


Figure 1. Swelling of the acrylamide/sodium methacrylate hydrogels as a function of sodium methacrylate ratio

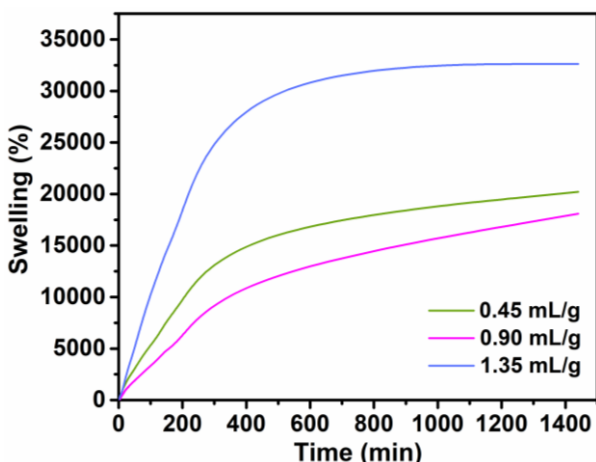


Figure 2. Swelling of the acrylamide/sodium methacrylate semi-IPN hydrogels including 10 wt% sodium methacrylate depending on PEG-400 content

Swelling behaviour of the acrylamide/sodium methacrylate composite hydrogels including 10 wt% sodium methacrylate was investigated as a function of kaolin content (Figure 3). In case of using higher kaolin content, higher swelling percent of the composite hydrogels was specified. Depending on kaolin content and hydrogel structure, swelling behaviour of hydrogels can change. Optimum amount of kaolin addition generally increases swelling capacity of hydrogels

owing to functional groups of kaolin such as -OH groups and its layered structure which facilitates water diffusion (Dai and Huang 2017, Kaşgöz *et al.* 2008). However, a decrease in swelling capacity of hydrogels can be determined that is explained with two reasons: (1) acting of kaolin as a cross-linker and (2) restriction of polymer chain growth (Pourjavadi *et al.* 2008, Pourjavadi *et al.* 2007b). Kaolin incorporation into the hydrogel structure improved water uptake of the composite hydrogel in this study. The swelling percent of the composite hydrogel including 0.04 g kaolin was specified as about 36000%.

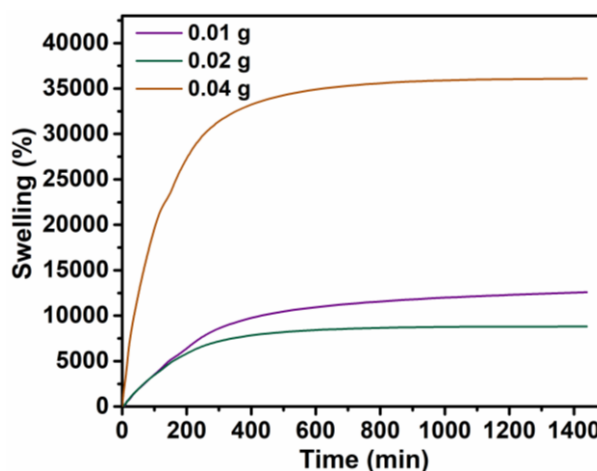


Figure 3. Swelling of the acrylamide/sodium methacrylate/kaolin composite hydrogels including 10 wt% sodium methacrylate depending on kaolin content

After optimizing amount of PEG-400 and kaolin, swelling behaviour of the acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogels including 10wt% sodium methacrylate was examined at different pH values. It was observed that the swelling percent of the semi-IPN composite hydrogels was lower at pH 2 than other pH values (Figure 4). At low pH, polymer chains connected each other by hydrogen bonding inhibited water uptake. Moreover, no significant impacts of -COOH groups in non-ionic form belonged to the semi-IPN composite hydrogel structure on the swelling capacity were specified. At pH 7, the semi-IPN composite hydrogels represented the highest swelling percent. An increase in the swelling capacity from pH 2 to pH 7 was contributed to -COO⁻ anionic groups originated

from ionization of -COOH groups (Kalagasidis Krušić *et al.* 2012). Electrostatic repulsion forces between the -COO⁻ groups promoted relaxation of polymer network leading high water diffusion into the polymer network (Murali Mohan *et al.* 2006). It was seen that swelling percent of the semi-IPN composite hydrogels decreased at high pH values. A decrease in the swelling percent of the semi-IPN composite hydrogels resulted from weak hydrogen bonding between polymer network and water molecules that caused release of water (Mohan *et al.* 2005).

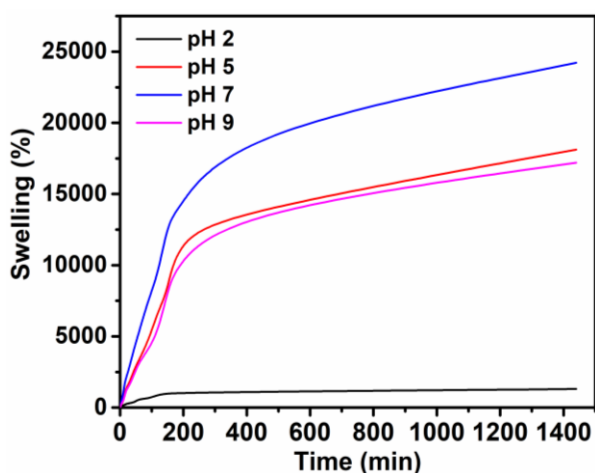


Figure 4. Swelling of the acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogels including 10 wt% sodium methacrylate at different pH

Swelling behaviour of the acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogels including 10wt% sodium methacrylate is shown at different temperature in Figure 5. An increase in temperature caused adverse effects on the swelling properties of the semi-IPN composite hydrogels. The hydrophilicity of the semi-IPN composite hydrogels may decrease with increasing temperature, as a result of disruption of hydrogen bonding (Boztepe *et al.* 2020). Furthermore, water release generally tends to prevail over water retention in case of high temperature (Tanan *et al.* 2019).

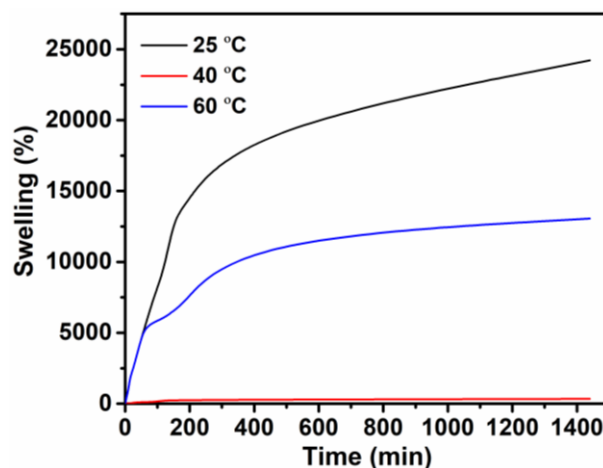


Figure 5. Swelling of the acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogels including 10 wt% sodium methacrylate at different temperature

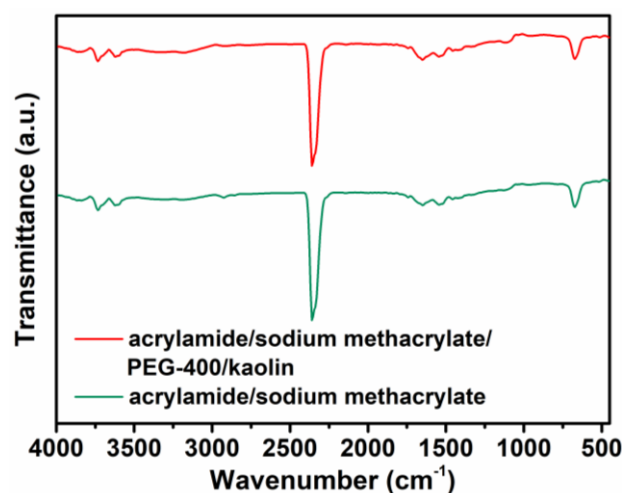


Figure 6. FTIR spectra of hydrogel samples

Figure 6 shows FTIR spectrum of the acrylamide/sodium methacrylate hydrogel including 10 wt% sodium methacrylate and acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogel including 10 wt% sodium methacrylate. The peaks at about 3600 cm⁻¹ and 3700 cm⁻¹ were contributed to -OH stretching vibrations. The broad band with low intensity centered at 3170 cm⁻¹ was associated with N-H stretching vibrations. The peaks originated from C-H asymmetric and symmetric stretching vibrations were observed at 2920 cm⁻¹ and 2850 cm⁻¹, respectively (Wang *et al.* 2022). The peak at 1741 cm⁻¹ was attributed to C=O bonding of sodium methacrylate. C=O bonding belonged to acrylamide resulted in formation of peak at 1653 cm⁻¹. The peaks at 1533 cm⁻¹ and 1439 cm⁻¹ were

assigned to -COO^- asymmetric and symmetric stretching vibrations, respectively. The peaks contributed to C-O stretching vibrations at 1103 cm^{-1} and C-H bending vibrations at 673 cm^{-1} were determined (Üzüm and Karadağ 2012). Adsorption of CO_2 molecules in the atmosphere caused a peak appearance at 2347 cm^{-1} .

SEM images of the acrylamide/sodium methacrylate hydrogel including 10 wt% sodium methacrylate and acrylamide/sodium methacrylate/kaolin semi-IPN composite hydrogel including 10 wt% sodium methacrylate are shown in Figure 7. The acrylamide/sodium methacrylate hydrogel had regular layered structure which provides water uptake easily (Nie *et al.* 2015). However, the semi-IPN composite hydrogel consisted of porous structure as well as layers. Porosity of the semi-IPN composite hydrogel due to PEG molecules promoted higher water diffusion. In other words, both of water motion through the layers and water diffusion into the pores made the semi-IPN composite hydrogel more swollen material (Huang *et al.* 2013, Wang *et al.* 2012).

4. Conclusion

Acrylamide/sodium methacrylate hydrogels were synthesized as a function of sodium methacrylate ratio using free radical polymerization technique. In case of 10 wt% sodium methacrylate, the swelling percent was specified as 18165% in water at room temperature. The semi-IPN hydrogels were prepared with the incorporation of optimum amount of PEG-400. The swelling percent of the semi-IPN hydrogels including 1.35 mL/g PEG-400 reached to 32630%. Kaolin was used as a filler for composite hydrogels and an increase in the water uptake of the composite hydrogels were observed with increasing amount of kaolin.

Stimuli-responsive properties of the semi-IPN composite hydrogel were examined under the influence of pH and temperature. Maximum swelling percent of the semi-IPN composite hydrogel was observed at pH 7. Moreover, the swelling percent of the semi-IPN composite hydrogel decreased with increasing temperature. Characteristic chemical bonding of the samples was

investigated by the FTIR analyses. SEM images supported higher swelling percent of the semi-IPN composite hydrogel than that of the acrylamide/sodium methacrylate hydrogel. Combination of water motion through the hydrogel layers and water diffusion into the hydrogel pores improved swelling capacity of the semi-IPN composite hydrogel.

The promising results showed that semi-IPN composite hydrogels were stimuli-responsive materials and can be utilized in many engineering fields and biomedical applications.

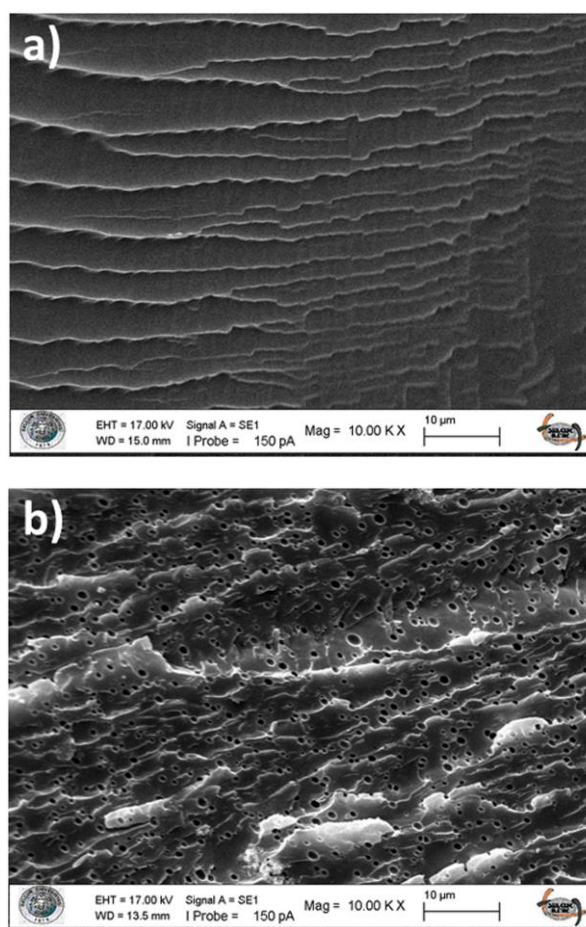


Figure 7. SEM image of the **a)** acrylamide/sodium methacrylate hydrogel and **b)** semi-IPN composite hydrogel including 10 wt% sodium methacrylate

Acknowledgement

This study was supported by the Konya Technical University Coordinationship of Scientific Research Projects with the grant number 191016039.

5. References

- Boztepe, C., Künkül, A., Yüceer, M., 2020. Application of artificial intelligence in modeling of the doxorubicin release behavior of pH and temperature responsive poly(NIPAAm-co-AAc)-PEG IPN hydrogel. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **57**, 101603.
- Dai, H., Huang, H., 2017 Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink. *Cellulose*, **24(1)**, 69-84.
- Dogu, Y., Okay, O., 2006 Swelling–deswelling kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels formed in PEG solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, **99(1)**, 37-44.
- Dragan, E. S., Apopei, D. F., 2011. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*, **178**, 252-263.
- Hennink, W. E., van Nostrum, C. F., 2012. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **64**, 223-236.
- Hoffman, A. S., 2012. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **64**, 18-23.
- Hu, S., Zhi, Y., Shan, S., Ni, Y., 2022. Research progress of smart response composite hydrogels based on nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, **275**, 118741.
- Huang, H., Yang, Q., Zhang, L., Huang, C., Liang, Y., 2022. Polyacrylamide modified kaolin enhances adsorption of sodium alginate/carboxymethyl chitosan hydrogel beads for copper ions. *Chemical Engineering Research and Design*, **180**, 296-305.
- Huang, L., Li, C., Yuan, W., Shi, G., 2013. Strong composite films with layered structures prepared by casting silk fibroin–graphene oxide hydrogels. *Nanoscale*, **5(9)**, 3780-3786.
- Kalagasidis Krušić, M., Milosavljević, N., Debeljković, A., Üzümlü, Ö. B., Karadağ, E., 2012. Removal of Pb²⁺ Ions from Water by Poly(Acrylamide-co-Sodium Methacrylate) Hydrogels. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223(7)**, 4355-4368.
- Kaşgöz, H., Durmuş, A., Kaşgöz, A., 2008. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. *Polymers for Advanced Technologies*, **19(3)**, 213-220.
- Khan, S., Ullah, A., Ullah, K., Rehman, N.-u., 2016. Insight into hydrogels. *Designed Monomers and Polymers*, **19(5)**, 456-478.
- Laftah, W. A., Hashim, S., Ibrahim, A. N., 2011. Polymer Hydrogels: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **50(14)**, 1475-1486.
- Mahinroosta, M., Jomeh Farsangi, Z., Allahverdi, A., Shakoobi, Z., 2018. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*, **8**, 42-55.
- Mohan, Y. M., Murthy, P. S. K., Sreeramulu, J., Raju, K. M., 2005. Swelling behavior of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylamide-co-sodium methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, **98(1)**, 302-314.
- Murali Mohan, Y., Keshava Murthy, P. S., Mohana Raju, K., 2005. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide–sodium methacrylate superabsorbent copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, **63(1)**, 11-26.
- Murali Mohan, Y., Keshava Murthy, P. S., Mohana Raju, K., 2006. Preparation and swelling behavior of macroporous poly(acrylamide-co-sodium methacrylate) superabsorbent hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, **101(5)**, 3202-3214.
- Nie, J., Lu, W., Ma, J., Yang, L., Wang, Z., Qin, A., et al., 2015. Orientation in multi-layer chitosan hydrogel: morphology, mechanism and design principle. *Scientific Reports*, **5(1)**, 7635.
- Pereira, A. G. B., Rodrigues, F. H. A., Paulino, A. T., Martins, A. F., Fajardo, A. R., 2021. Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, **284**, 124703.
- Pourjavadi, A., Ayyari, M., Amini-Fazl, M. S., 2008. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly(acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel. *European Polymer Journal*, **44(4)**, 1209-1216.

- Pourjavadi, A., Ghasemzadeh, H., Soleyman, R., 2007a. Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g-poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **105(5)**, 2631-2639.
- Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., Mahdavinia, G. R., Zohuriaan-Mehr, M. J., 2007b. Carrageenan-g-Poly(sodium Acrylate)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Characterisation and Swelling Behaviour. *Polymers and Polymer Composites*, **15(1)**, 43-51.
- Shirsath, S. R., Patil, A. P., Patil, R., Naik, J. B., Gogate, P. R., Sonawane, S. H., 2013. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*, **20(3)**, 914-923.
- Sirousazar, M., Kokabi, M., Hassan, Z. M., Bahramian, A. R., 2012. Mineral kaolinite clay for preparation of nanocomposite hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, **125(S1)**, E122-E130.
- Sivakumar, R., Lee, N. Y., 2022. Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. *Chemosphere*, **286**, 131890.
- Sujan, M. I., Sarkar, S. D., Sultana, S., Bushra, L., Tareq, R., Roy, C. K., 2020. Bi-functional silica nanoparticles for simultaneous enhancement of mechanical strength and swelling capacity of hydrogels. *RSC Advances*, **10(11)**, 6213-6222.
- Tanan, W., Panichpakdee, J., Saengsuwan, S., 2019. Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, characterization, swelling/reswelling and biodegradability. *European Polymer Journal*, **112**, 678-687.
- Ullah, F., Othman, M. B., Javed, F., Ahmad, Z., Md Akil, H., 2015. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C: Materials Biological Applications*, **57**, 414-33.
- Üzüm, Ö. B., Karadağ, E., 2011. Dye Sorption and Water Uptake Properties of Crosslinked Acrylamide/Sodium Methacrylate Copolymers and Semi-Interpenetrating Polymer Networks Composed of PEG. *Separation Science and Technology*, **46(3)**, 489-499.
- Üzüm, Ö. B., Karadağ, E., 2012. Behavior of semi IPN hydrogels composed of PEG and AAm/SMA copolymers in swelling and uptake of Janus Green B from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, **125(5)**, 3318-3328.
- Wang, J., Lin, L., Cheng, Q., Jiang, L., 2012. A Strong Bio-Inspired Layered PNIPAM–Clay Nanocomposite Hydrogel. *Angewandte Chemie International Edition*, **51(19)**, 4676-4680.
- Wang, Y., Xia, Y., Xiang, P., Dai, Y., Gao, Y., Xu, H., 2022. Protein-assisted freeze-tolerant hydrogel with switchable performance toward customizable flexible sensor. *Chemical Engineering Journal*, **428**, 131171.
- Xu, Z., Li, J., Zhou, H., Jiang, X., Yang, C., Wang, F., 2016. Morphological and swelling behavior of cellulose nanofiber (CNF)/poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels: poly(ethylene glycol) (PEG) as porogen. *RSC Advances*, **6(49)**, 43626-43633.

Araştırma Makalesi / Research Article

Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretilen Karbon Fiber Kumaş Katkılı ZrB₂-SiC Kompozitlerinin Yapısal ve Mekanik Özellikleri

Aslı Asiye AĞIL^{*1}, Erhan AYAS¹¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE

*Sorumlu yazar e-posta: aaagil@eskisehir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0683-2954>
e-posta: erayas@eskisehir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0592-3990>

Geliş Tarihi: 03.09.2022

Kabul Tarihi: 19.07.2023

Öz

Bu çalışma kapsamında ZrB₂-SiC matris fazı içerisine karbon fiber kumaş takviyesi yapılarak seramik matris kompozit malzemeleri üretilmiştir. Kullanılan seramik malzemeler etanol ortamında karıştırılarak bir seramik çamuru hazırlanmış ve bu çamur karbon fiber kumaşlara basınçsız emdirme işlemi yapılarak uygulanmıştır. Seramik malzemelerin kütlece oranı ZrB₂-ağ.%20SiC şeklindedir. Bağlayıcının etkisini araştırmak amacıyla bazı kompozitler polivinil butiral (PVB) kullanılarak hazırlanmıştır. Homojen bir seramik çamuru elde etmek amacıyla başlangıç tozları bir polietilen (PET) şişe içerisine eklenmiş ve Si₃N₄ bilyeler kullanılarak bilyeli değirmende 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan seramik çamurunun karbon fiber kumaşlara uygulanma ve kurutma işlemlerinin ardından kompozit malzemeler Spark Plazma Sinterleme (SPS) işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme işlemi tek aşamalı ve çift aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Ulaşılan maksimum sinterleme sıcaklığı 2000 °C ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 30 dk şeklindedir. Uygulanan maksimum basınç ise 50 MPa'dır. Sinterleme sürecinin ardından çeşitli karakterizasyon işlemleri için uygun boyutlarda kesilen numunelerin Arşimet Prensibi ile yoğunluk analizleri, X-ışını toz kırınımı yöntemi ile faz analizleri, taramalı elektron mikroskobu ile mikro yapısal analizleri ve Instron cihazı ile 3 nokta eğme testi analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; sinterleme aşamasının çift aşamada gerçekleştirilmesi ve çamur hazırlama sürecinde bağlayıcı kullanılması yapısal ve mekanik özellikler açısından daha verimli olduğu saptanmıştır. Maksimum yoğunluğa (2,3972 g/cm³) çift aşamada sinterlenen ve bağlayıcı kullanılan malzemede ulaşılmıştır. Ayrıca aynı malzeme 5,59 GPa'lık maksimum elastik modülü ile karakterize edilir.

Anahtar kelimeler

Karbon fiber; Seramik matris kompozitler; Spark plazma sinterleme; Yoğunlaşma

Structural and Mechanical Properties of Carbon Fiber Fabric Reinforced ZrB₂-SiC Composites Produced by Spark Plasma Sintering Method

Keywords

Carbon fiber; Ceramic matrix composites; Spark plasma sintering; Densification

Abstract

Within the scope of this study, ceramic matrix composite materials were produced by reinforcing carbon fiber fabric into the ZrB₂-SiC matrix phase. A ceramic slurry was prepared by mixing the ceramic materials used in the ethanol environment, and this ceramic slurry was impregnated with carbon fiber fabrics by applying pressureless impregnation. The mass ratio of ceramic materials is ZrB₂-20wt%SiC. In order to investigate the effect of the binder, some composites were prepared using polyvinyl butyral (PVB). In order to obtain a homogeneous ceramic slurry, the starting powders were added into a polyethylene (PET) bottle and mixed for 24 hours in a ball mill using Si₃N₄ balls. Composite materials were subjected to Spark Plasma Sintering (SPS) process after the application of the prepared ceramic slurry to carbon fiber fabrics and drying. The sintering process was carried out as single-stage and double-stage. The maximum sintering temperature reached is 2000 °C and the waiting time at the maximum temperature is 30 minutes. The maximum applied pressure is 50 MPa. After the sintering process, density analysis with Archimedes Principle, phase analysis with X-ray powder diffraction method, micro-structural analysis with scanning electron microscope and 3-point bending test analysis

with Instron device were performed for the samples cut in suitable sizes for various characterization processes. According to the results obtained; It has been determined that performing the sintering step in double stages and using binders in the slurry preparation process are more efficient in terms of structural and mechanical properties. The maximum density (2.3972 g/cm³) was reached in the sample that was sintered in double stages and used binder. In addition, the same sample is characterized by a maximum elastic modulus of 5.59 Gpa.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Zirkonyum diborür (ZrB₂) hipersonik hava araçlarının keskin yüzeylerinde kullanım için tercih edilen bir malzemedir. ZrB₂; yüksek ergime sıcaklığından dolayı, 1900-2500°C sıcaklıklara dayanması gereken motor kaputu girişleri, kanat ön kenarları ve burun boşlukları gibi kısımlarda kullanılmaktadır. ZrB₂'ye SiC ilavesinin ise oksitlenme direncini arttırdığı ve diborür tane büyümesini sınırlandırdığı bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Tang *et al.* 2007).

En sık kullanılan Ultra Yüksek Sıcaklık Seramik (UHTC) kompozisyonlarından biri ZrB₂-SiC'dir. ZrB₂ gibi ergime sıcaklığı 3000°C'nin üzerinde olan bileşikler diğer fazlarla (yani sinterleme yardımcıları, katkı maddeleri, oksitlenme arttırıcı katkı maddeleri, vb.) birleştirildiğinde veya safsızlıklar mevcut olduğunda, 3000°C'nin altında da ergime veya sıvı faz oluşumu gözlemlenebilir.

ZrB₂-SiC materyali geliştirilse de şu an hala daha birçok engelle karşı karşıyadır. Birincisi, güçlü kovalent bağları nedeniyle karmaşık şekilli ve yüksek yoğunluklu parçaların şekillendirilmesi, üretilmesi ve sinterlenmesi zordur. Karbon; ZrB₂-SiC sisteminin ısı gerilme direncini geliştirmek için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır ancak yine de düşük kırılma dayanıklılığı ve düşük termal şok direnci özelliklerinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, ZrB₂-SiC malzemesinin kırılma tokluğunu arttırmak, kabul edilebilir bir termal gerilme seviyesine ulaşmasını sağlamak ve yoğunluğunu azaltmak için bir fiber takviye fazının kullanılmasından faydalanılabilir. Karbon fiber, 3000 K'nin altında ZrB₂-SiC ile termodinamik uyumluluğu, yüksek spesifik dayanımı ve sertliği, 2000 K'nin üzerinde ise yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle bu rol için ilgi çekici bir adaydır (Tang *et al.* 2007).

Literatürde kompozit malzemelerle ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında metalik bir matris yerine çok daha düşük bir aşınma direnci gösteren yumuşak ve homojen bir polimer matrisin kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Matrise seramik parçacıkların eklenmesinin ise malzemenin aşınma katsayısını 50 kata kadar azalttığı gözlenmiştir (Durand *et al.* 1995).

Karbon fiber katkı seramik matris kompozitlerin üretimi ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında; farklı türlerdeki karbon fiberler (kısa karbon fiber, dokuma olmayan karbon fiber kumaşlar ve dokuma karbon fiber kumaşlar) kullanılarak, farklı üretim prosesleri (infiltrasyon, ön infiltrasyon, piroliz (PIP) vb.) uygulanarak, çeşitli sinterleme yöntemlerinin (basınçsız sinterleme (PS), sıcak presle sinterleme (HP), spark plazma sinterleme (SPS) vb.) kullanıldığı ve elde edilen kompozit numunelerde yüksek bağıl yoğunlukların (%98-99) elde edildiği çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Ding *et al.* 2007, Hu *et al.* 2010, Nasiri *et al.* 2015, Zoli ve Sciti 2017, Zimmermann *et al.* 2008, Centeno *et al.* 2012, Ghasali *et al.* 2017, Shen *et al.* 2003).

Geleneksel sinterleme, sıcak presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleri; seramik matris kompozitlerin üretiminde kullanılan sinterleme yöntemleri arasında yer almaktadır. Sıcak Presleme (HP), seramik ve kompozitlerin imalatı için geleneksel bir yöntemdir. Monolitik UHTC'ler yüksek ergime noktasına sahip olduğundan ve kendi kendine difüzyon sabitleri düşük olduğundan yüksek sinterleme sıcaklıklarına (~2000°C) ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle de sıcak presle sinterlenmeleri zordur. Karbon/UHTC kompozitlerinin sıcak pres yöntemi ile üretilmesi için genellikle katkı maddesi olarak karbon fiberler kullanılmaktadır (Arai *et al.* 2019). Ayrıca sürekli

karbon fiber destekli karmaşık yapılarıdaki UHTC'lerin sıcak presleme yoluyla üretilmesinin zor olduğu ifade edilmiştir (Guo 2013). Diğer yöntemlerle kıyaslandığında Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi; seramik matris kompozitlerin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlenmesini mümkün kılmaktadır. SPS tekniğinde, içerisine toz doldurulan grafit kalıba bir doğru akım uygulanırken aynı anda kalıba tek eksenli bir basınç uygulanmaktadır. Böylelikle tane büyümesi, hızlı ısıtma oranı sayesinde engellenebilmekte ve daha yoğun bir mikro yapıya ulaşılabilir. Ayrıca mikro yapı; daha hızlı ısıtma hızları ve daha kısa işlem süreleri yardımıyla kontrol altında tutulabilmektedir (Akin *et al.* 2009). SPS ile sinterlenen SiC seramiklerinin sıcak presle sinterlenenlere kıyasla yoğunlaşma mekanizmasının çok daha iyi sonuçlar verdiği ve düşük sinterleme sıcaklıkları ve düşük bekleme sürelerinde SPS ile sinterlenen numunelerin sıcak presle sinterlenenlere kıyasla mükemmel mekanik özellikler sergilediği bildirilmiştir (Tamari *et al.* 1995).

Kısa karbon fiberlerle yapılan çalışmalara bakıldığında; ZrB₂-hacimce %20 SiC-hacimce %10 kısa karbon fiber bileşiği için optimum üretim koşullarının 1850°C sıcaklık, 6 dakika bekleme süresi ve 30 MPa basınç olduğu bildirilmiştir. Optimum sinterleme koşullarında 14,8 GPa'lık bir sertlik ve 6,8 MPa·m^{1/2}'lik bir kırılma tokluğu değerine sahip olduğu bildirilmiştir (Asl 2017). ZrB₂-hacimce %20 SiC-hacimce %20 kısa karbon fiber içeren bileşik ise 2000°C sıcaklık ve 30 MPa basınç koşullarında 1 saat boyunca sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen kompozitlerde %99'luk bir bağıl yoğunluğa ulaşılmış ve fibersiz ZrB₂ esaslı kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan ile aynı oranda bağıl yoğunluk elde edilmiştir. Hacimce %20 kısa karbon fiber katkı ZrB₂-SiC seramiklerinde kısa karbon ilavesinin, kırılma tokluğunu 4,25 MPa·m^{1/2}'den 6,56 MPa·m^{1/2}'ye arttırdığı bulunmuştur. Kısa karbon fiber katkı ZrB₂-SiC seramiklerinin eğme dayanımının 445 MPa olduğu ve fiber katkısız olanlara kıyasla %1 azaldığı gözlenmiştir (Yang *et*

al. 2008-a, Yang *et al.* 2008-b, Yang *et al.* 2009). SPS yöntemi ile üretilen hacimce %20 kısa karbon fiber katkı SiC matris kompozitler için ise sinterleme koşulları 1550°C-1600°C aralığında 150°C/dk ısıtma hızı şeklindedir. Uygulanan basınç 800°C'ye kadar 25 MPa ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 3 dakika şeklindedir. Mekanik özellikler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığı ile malzemenin elastik modülü ve eğilme gerilimi değerlerinin artış gösterdiği görülmüştür (Ding *et al.* 2007). Artan fiber katkısı ile kompozitlerin termal iletkenliğinin azaldığı ve artan fiber hacim oranıyla da elektriksel direncin arttığı rapor edilmiştir (Guo 2013).

Sürekli karbon fiberlerle yapılan çalışmalara bakıldığında ise karbon fiber takviyeli ZrB₂-hacimce %20 SiC içeren kompozite dağıtıcı ve bağlayıcı olarak kütlece %2 oranında polietilenimin (PEI) ve kütlece %1 oranında polivinil butiral (PVB) ilave edilmiştir. Sinterleme koşulları 1300 °C'de 1 saat ön ısıl işlemin ardından vakum altında 15°C/dk ısıtma hızı ile 1450°C sıcaklığa çıkma ve o sıcaklıkta 30 MPa basınç altında 2 saat sıcak presleme şeklindedir. Elde edilen sonuçlara göre üretilen kompozitin kırılma tokluğu 4,47 ± 0,15 MPa·m^{1/2} ve yoğunluğu %90,6 olarak bulunmuştur (Zhang *et al.* 2019). Yapılan bir diğer çalışmada ise sürekli karbon fiber katkı ZrB₂ içeren kompozitler sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Farklı türden fiberler kullanılmıştır ve yapıya ZrSi₂, Si₃N₄ gibi farklı sinterleme yardımcıları eklenmiştir. Sinterleme koşulları 1600–1800 °C ve uygulanan basınç 20–40 MPa aralığındadır. Elde edilen kompozit numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır (Sciti *et al.* 2015).

Bu çalışma kapsamında ise karbon fiber kumaş takviyeli ZrB₂-SiC kompozitleri farklı üretim parametreleri (bağlayıcı ilavesi ve sinterleme adımları) kullanılarak üretilmiş ve bu parametrelerin yoğunlaşma, mikro yapı ve mekanik özelliklere etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kompozit malzemelerin hazırlanması

Kompozit malzemelerin üretimi için ilk aşama; seramik çamurlarının hazırlanma aşamasıdır. Çamur hazırlarken kullanılan başlangıç tozları beta-SiC (Alfa Aesar, 1 mikron, %99 saflık) ve ZrB₂ (H.C. Starck, Grade A)'dir. Ayrıca dağıtıcı olarak polietilenimin (PEI) ve bağlayıcı olarak da polivinil butiral (PVB) kullanılmıştır.

ZrB₂-kütlece %20 SiC oranına sahip seramik tozları hassas terazi aracılığıyla tartılarak PET şişelere eklenmiş ve Si₃N₄ bilye kullanılarak bilyeli değirmende 24 saat boyunca etanol ortamında karıştırılmıştır. Toz bilye oranı 1:1 şeklindedir. Seramik çamuru hazırlanma aşaması tamamlandıktan sonra kompozit malzeme hazırlanma aşamasına geçilmiştir.

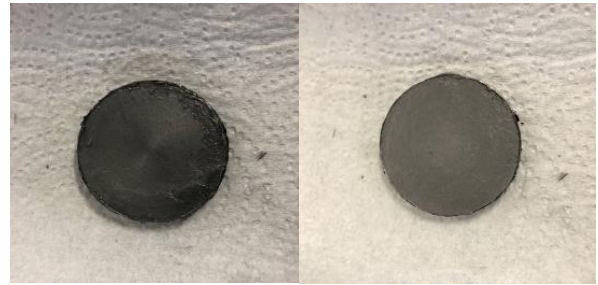
Kompozit malzeme üretimi için çapraz dokuma karbon fiber kumaş (245 g/m², 3k twill) kullanılmıştır. Karbon fiber kumaşlar 40 mm çapında daireler şeklinde kesilmiştir. Kesilen dairesel kumaşların üzerine hazırlanan seramik çamuru dökülerek basınçsız emdirme işlemi uygulanmıştır. Ardından kumaşlar etüv fırınında 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

2.2. Kompozitlerin sinterlenmesi

Spark plazma sinterleme (SPS) fırınında kullanılacak grafit kalıpların yanal ve alt üst yüzeyleri grafit folyo ile kaplanmıştır. Ardından kurutulmuş dairesel kumaşlar 24 kat olacak şekilde 40 mm çapındaki grafit kalıplara yerleştirilmiştir. Tüm üretim aşaması vakum altında (5 Pa) bir SPS

fırını (FCT Systeme, GmbH, Almanya) kullanılarak yapılmıştır.

Sinterleme işlemi tek aşamalı ve çift aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Yine aynı şekilde bağlayıcının etkisini gözlemleyebilmek için üretilen numunelerin bir kısmında bağlayıcı kullanılırken, bir kısmında kullanılmamıştır. Sinterleme parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Tek aşamalı sinterleme işleminde uygulanan basınç, maksimum sıcaklık ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi sırasıyla P₁, T₁ ve t₁ şeklinde ifade edilirken; çift aşamalı sinterlemede ilk basınç, sıcaklık ve bekleme süresi değerleri sırasıyla P₁, T₁ ve t₁ şeklinde ve ikinci aşamada uygulanan basınç, maksimum sıcaklık ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi sırasıyla P₂, T₂ ve t₂ şeklinde belirtilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen malzemelere ait görüntüler Şekil 1'de yer almaktadır. Sinterleme işleminin ardından elde edilen numunelerin çapları 4 cm ve kalınlıkları ise yaklaşık olarak 3,5 mm'dir.



Şekil 1. Sinterleme işlemi sonrası elde edilen kompozit malzemelere ait görüntüler

Çizelge 1. Sinterleme parametreleri

Numune Adı	Basınç (P1)	Sıcaklık (T1)	Bekleme Süresi (t1)	Basınç (P2)	Sıcaklık (T2)	Bekleme Süresi (t2)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Soğutma hızı (°C/dk)
ZSC-2000-30dk	50 MPa	2000 °C	30 dk	-	-	-	100 °C/dk	kontROLSÜZ
ZSC-2000-çift-30dk	30 MPa	1600 °C	5 dk	50 MPa	2000 °C	30 dk	100 °C/dk	kontROLSÜZ
ZSC-2000-çift-30dk-PVB	30 MPa	1600 °C	5 dk	50 MPa	2000 °C	30 dk	100 °C/dk	kontROLSÜZ

Şekil 2. (a) β-SiC (b) ZrB₂, (c) karbon fiber kumaş ve (d) SPS ile üretilen ZrB₂-SiC-C_f kompozitlerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri

3.2. Yoğunluk analizleri

Sinterlenmiş kompozitlerin bulk yoğunlukları (d) ve açık porozite ($A.P$ (%)) değerleri Denklem (1) ve (2) kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM C 373-88 Standard 2006).

$$d = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad (1)$$

$$A.P (\%) = \frac{W_3 - W_2}{W_3 - W_1} \times 100 \quad (2)$$

Burada d ; g/cm³ cinsinden kompozitlerin bulk yoğunluğunu, W_3 , W_2 ve W_1 sırasıyla gram cinsinden kuru, yaş ve askıdaki ağırlıkları ifade etmektedir. Hesaplanan bulk yoğunlukları ve açık porozite değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Spark plazma sinterleme ile üretilmiş karbon fiber kumaş takviyeli ZrB₂-SiC kompozitlerin bulk yoğunlukları ve açık porozite değerleri

Malzeme	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	A.P (%)
ZSC-2000-30 dk	1,9316	8,79
ZSC-2000-Çift-30 dk	1,9603	6,93
ZSC-2000-Çift-30 dk-PVB	2,3972	8,55

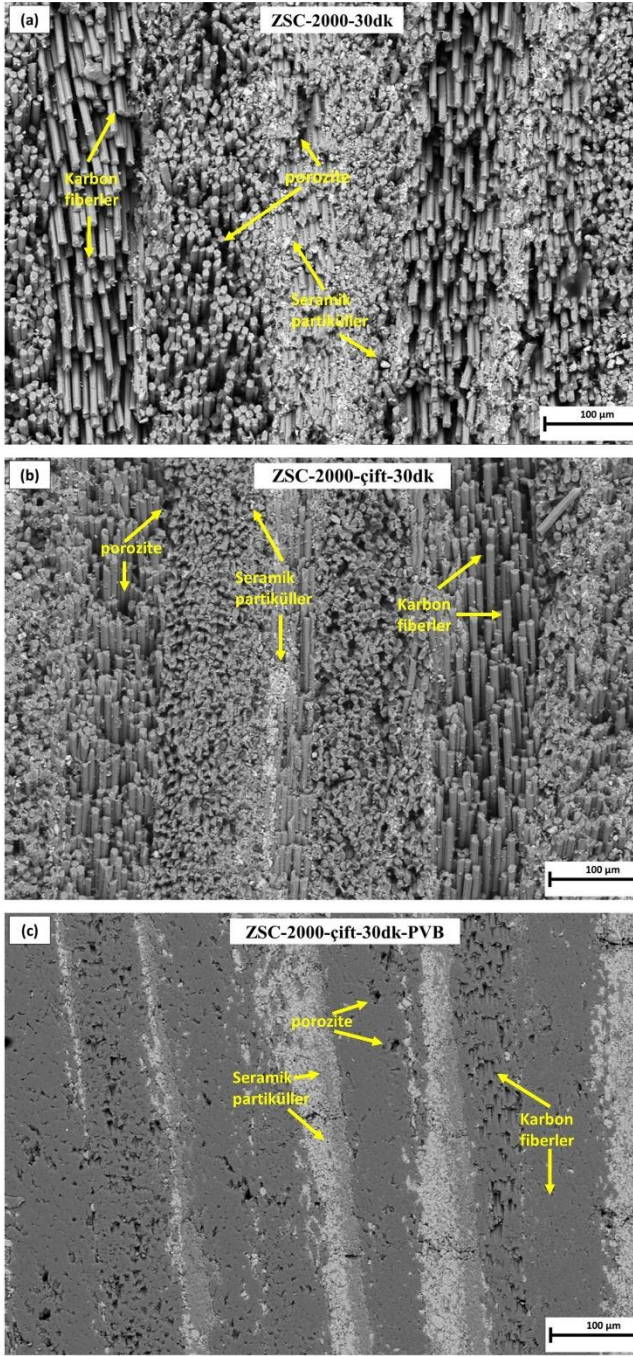
Kompozitlerin yoğunluk analizlerinin sonuçları incelendiğinde; tek aşamada sinterlenen malzemenin en düşük yoğunluğa sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca malzeme hazırlanma aşamasında bağlayıcı olarak PVB kullanılan ve çift aşamada sinterlenen kompozitin ise en yüksek

yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar kompozit yoğunluğu açısından analiz edildiğinde optimum üretim parametrelerinin PVB kullanılarak ve çift aşamalı sinterleme uygulanarak elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

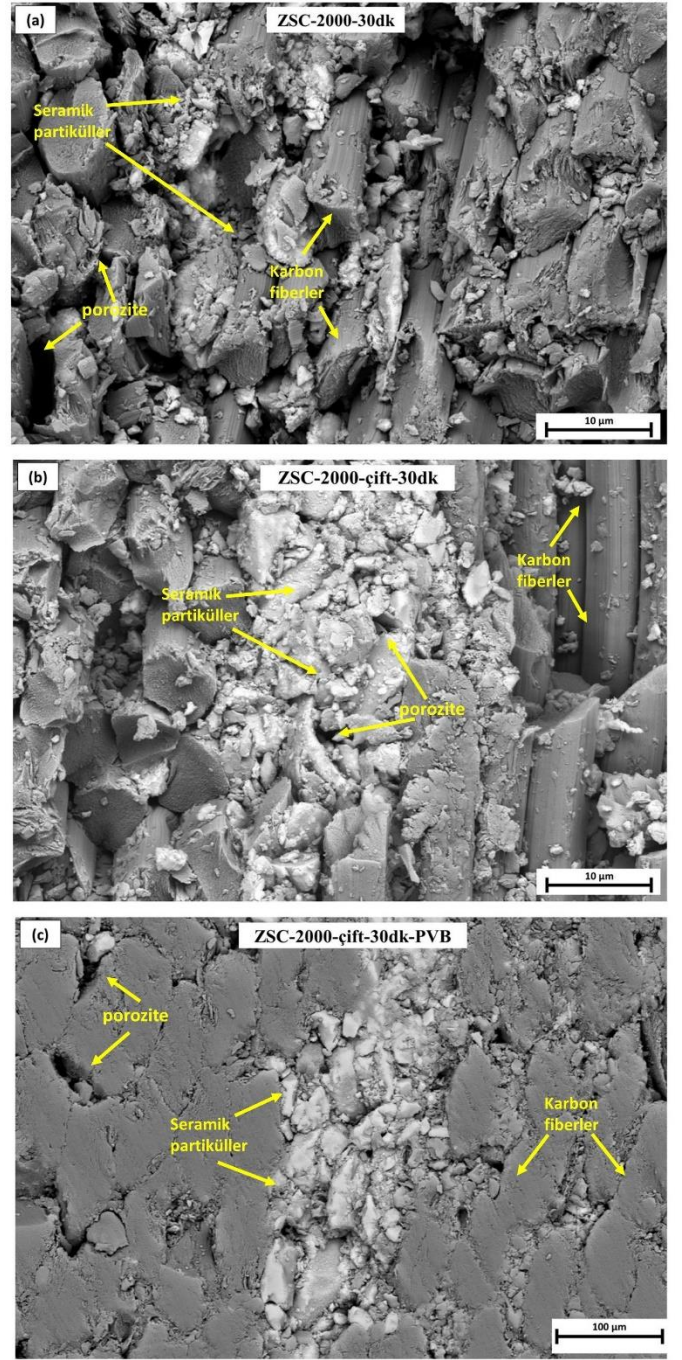
3.3. Mikroyapı analizleri

Üretilen kompozitlerin 500x ve 5000x büyütmelemede alınmış taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sırasıyla Şekil 3 ve 4’te yer almaktadır. Kompozitlerin mikroyapıları incelendiğinde beklendiği gibi bağlayıcı ihtiva eden çamur kullanılarak üretilmiş kompozit malzemenin (ZSC-2000-Çift-30dk-PVB) en yoğun yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, Arşimet yöntemi ile belirlenen bulk yoğunluk sonuçları ile de doğrulanmıştır. Ayrıca PVB bulunan kompozitte hem karbon fiberlerde hem de seramik parçacıklarda yoğunlaşma olduğu açıkça görülmektedir.

Bununla birlikte tüm kompozitlerin mikroyapıları göz önüne alındığında tüm yapı boyunca homojen bir yoğunluk elde edilemediği ve fiberler arasında toz parçacıklarının tam anlamıyla nüfuz edemediği gözlemlenmiştir. Mikroyapıdan görüleceği üzere yer yer yoğun bölgeler olmakla birlikte hala fiberler arasında bölgesel boşluklar olduğu da görülmektedir. Yoğunlaşmanın artırılması için kompozitte kullanılan toz miktarının artırılması gerektiği ve uygulama yönteminin geliştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 3. (a) ZSC-2000-30dk (b) ZSC-2000-çift-30dk ve (c) ZSC-2000-çift-30dk-PVB numunelerinin 500x büyütmede alınmış SEM görüntüleri



Şekil 4. (a) ZSC-2000-30dk (b) ZSC-2000-çift-30dk ve (c) ZSC-2000-çift-30dk-PVB numunelerinin 5000x büyütmede alınmış SEM görüntüleri

3.4. Üç nokta eğme testi

Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini analiz etmek için üç nokta eğme testi yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında üretilen kompozitlerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen sayısal veriler Çizelge 3'te verilmektedir.

Mekanik özellikler açısından kompozitleri kıyasladığımızda en iyi mekanik özellik sergileyen

malzemenin ZSC-2000-çift-30dk-PVB olduğu tespit edilmiştir. Hem yoğunluk hem de mikro yapı açısından en iyi özelliklere sahip olan bu

malzemede bağlayıcı ilavesinin mekanik özellikleri de iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3. Üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen sayısal veriler

Numune Adı	Maksimum eğme yükü (kN)	Maksimum eğme yükü altında eğme gerilimi (MPa)	Elastik modül (GPa)	Kırılma anındaki kopma gerinimi (mm/mm)	Maksimum yük altındaki eğme uzaması (mm)	Kırılma anındaki eğme gerilimi (MPa)
ZSC-2000-30dk	0,034	26,985	3,10	0,14320	1,01483	5,34447
ZSC-2000-çift-30dk	0,045	28,799	4,07	0,11159	0,22175	5,74171
ZSC-2000-çift-30dk-PVB	0,060	39,951	5,59	0,10998	0,31097	4,56299

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada β -SiC ve ZrB₂ başlangıç tozları ve 3k filamentli çapraz dokuma karbon fiber kumaş kullanılarak Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiş ve yoğunluk, mikro yapı, faz analizleri ve mekanik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar özetlenecek olursa;

- Yoğunluğu en yüksek olan malzemenin ZSC-2000-çift-30dk-PVB olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuca göre tek ve çift aşamalı sinterleme sonucunda üretilen numuneler birbirleri ile kıyaslandığında; çift aşamalı sinterleme işleminin yoğunlaşma mekanizması üzerine olumlu etki sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte bağlayıcı kullanılarak üretilen kompozitlerin daha yoğun bir yapı sergilediği sonucuna ulaşılmıştır.
- Mikroyapı analizleri incelendiğinde yoğunluk analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak yine çift aşamada sinterlenmiş olan ve bağlayıcı ihtiva eden numunelerin daha yoğun bir mikro yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir.
- Mekanik özellikler analiz edildiğinde ise en iyi özelliklere sahip malzemenin yine ZSC-2000-Çift-30dk-PVB olduğu tespit edilmiştir. En iyi mekanik özelliğe sahip olan bu malzemede bağlayıcı olarak PVB kullanılmıştır. Bu nedenle mekanik

özelliklerde artış olduğu düşünülmektedir. Bağlayıcı ilave edilmeyen malzemelerin mekanik dayanımlarının da düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak ultra yüksek sıcaklık seramiklerden biri olan ZrB₂-SiC kompozitine karbon fiber kumaş ilave edilerek hazırlanan kompozitlerin sinterleme aşamasının çift aşamada gerçekleştirilmesi ve çamur hazırlama sürecinde ise bağlayıcı kullanılmasının bu çalışma kapsamında yapılan tüm analizler açısından daha verimli olacağı belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir. Proje No: 20DRP021.

5. Kaynaklar

- Akin, I., Hotta, M., Sahin, F.C., Yucel, O., Goller, G., Goto, T., 2009. Microstructure and densification of ZrB₂-SiC composites prepared by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 11, 2379–2385.
- Arai, Y., Inoue, R., Goto K., Kogo, Y., 2019. Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: A review. *Ceramics International*, **45**, 12, 14481–14489.

- Asl, M.S., Golmohammadi, F., Kakroudi, M. G., Shokouhimehr, M., 2016. Synergetic effects of SiC and Csf in ZrB₂-based ceramic composites. Part I: densification behavior, *Ceramics International*, **42**, 3, 4498–4506.
- Asl, M. S., 2017. Microstructure, hardness and fracture toughness of spark plasma sintered ZrB₂-SiC-Cf composites. *Ceramics International*, **43**, 17, 15047–15052.
- ASTM C 373-88: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006.
- Centeno, A., Rocha, V.G., Borrell, A., Blanco, C., Fernández, A., 2012. Fabrication of C/SiC composites by combining liquid infiltration process and spark plasma sintering technique. *Ceramics International*, **38**, 2171–2175.
- Ding, Y., Dong, S., Huang, Z., Jiang, D., 2007. Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering. *Ceramics International*, **33**, 1, 101–105.
- Durand, J.M., Vardavoulias, M., Jeandin, M., 1995. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites. *Wear*, **181-183**, 2, 833-839.
- Ghasali, E., Alizadeh, M., Pakseresht, A.H., Ebadzadeh, T., 2017. Preparation of silicon carbide/carbon fiber composites through high-temperature spark plasma sintering. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **5**, 4, 472–478.
- Guo, S., 2013. Thermal and electrical properties of hot-pressed short pitch-based carbon fiber-reinforced ZrB₂-SiC matrix composites. *Ceramics International*, **39**, 5, 5733–5740.
- Hu, H., Wang, Q., Chen, Z., Zhang, C., Zhang, Y., Wang, J., 2010. Preparation and characterization of C/SiC-ZrB₂ composites by precursor infiltration and pyrolysis process. *Ceramics International*, **36**, 3, 1011–1016.
- Nasiri, Z., Mashhadi, M., Abdollahi, A., 2015. Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC-C_{sf} nanocomposite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **51**, 216–223.
- Sciti, D., Murri, N., Medri, V., Zoli, L., 2015. Continuous C fibre composites with a porous ZrB₂ Matrix. *Materials&Design*, **85**, 127–134.
- Shen, Q., Li, R., Wang, C.B., Zhang, L.M., 2003. Densification of Short Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide by Spark Plasma Sintering. *Key Engineering Materials*, **249**, 133- 136.
- Tamari, N., Tanaka, T., Tanaka, K., Kondoh, I., Kawahara, M., and Tokita, M., 1995. Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **103**, 1199, 740–742.
- Tang, S., Deng, J., Wang, S. and Liu, W., 2007. Fabrication and characterization of an ultra high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB₂-SiC matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 10, 3320–3322.
- Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S., 2008-a. Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics. *Materials&Design*, **29**, 9, 817–1820.
- Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S., 2008-b. Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites. *Materials Letters*, **62**, 17–18, 2925–2927.
- Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S., 2009. Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Alloys and Compounds*, **472**, (1–2), 395–399.
- Zhang, D., Hu, P., Feng, J., Xie, M., Zhao, H., Xinghong Zhang, X., 2019. Characterization and mechanical properties of C_f/ZrB₂-SiC composites fabricated by a hybrid technique based on slurry impregnation, polymer infiltration and pyrolysis and low temperature hot pressing. *Ceramics International*, **45**, 5, 5467–5474.
- Zimmermann, J. W., Hilmas, G.E., Fahrenholtz, W.G., 2008. Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂-

SiC Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 5, 1405–1411.

Zoli, L., Sciti, D., 2017. Efficacy of a ZrB₂ –SiC matrix in protecting C fibres from oxidation in novel UHTCMC materials. *Materials & Design*, **113**, 207-213.

Araştırma Makalesi / Research Article

Modeling of Surface Modification of Stainless Steel by Halide Activated Pack Cementation MethodFulya KAHRIMAN^{1*}, Maria-Ioanna T. TZINI², Gregory N. HAIDEMENOPOULOS²¹ Kocaeli University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Kocaeli, Turkey.² The University of Thessaly, Department of Mechanical Engineering, Laboratory of Materials, Volos, Greece.

Corresponding author* e-mail: fulya.kahriman@kocaeli.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9609-0562>
hgreg@mie.uth.gr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9071-0118>
margiannatz@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4641-7701>

Geliş Tarihi: 14.09.2022

Kabul Tarihi: 19.07.2023

Abstract

In high-temperature applications, ferrous-based materials are important due to their excellent combination of desirable mechanical properties, ease of production, corrosion resistance at room temperature and cost-effectiveness. However, mechanical properties must be optimized against environmental effects. Depending on the industrial applications, various corrosion types may also occur. An approach to preserve the mechanical properties of the structural alloy being protected against corrosion is the application of protective coatings to the surfaces. Diffusion coatings are an effective method to obtain corrosion, oxidation and abrasion resistance against detrimental conditions of high temperature. According to the literature, the halide activated pack cementation method has been widely used for ferrous-based materials for a long time. However, most studies concerned with developing coating applications are based on experimental investigations that include microscopic, chemical, and mechanical analyses. Limited studies have been conducted based on computational alloy approaches. In this study, Cr coating of the AISI 316L steel by halide activated pack cementation method was considered as a diffusional problem and the kinetics of the coating deposition process were examined. The effect of process variables such as temperature, time and the compositions of coating layers formed on the surfaces were investigated thermodynamically with Thermo-Calc software and kinetically with DICTRA module. This approach provides insight into the dependence of solid-state diffusions on the processing parameters, and a better understanding of the phases that form along the coating and substrate material.

Keywords

Surface modification;
Pack cementation;
Thermo-Calc; DICTRA

Halid Aktive Edilmiş Kutu Sementasyon Yöntemi İle Paslanmaz Çeliğin Yüzey Modifikasyonunun Modellenmesi**Öz**

Yüksek sıcaklık uygulamalarında demir esaslı malzemeler, beklenen mekanik özellikler, üretim kolaylığı, oda sıcaklığı korozyon direnci ve maliyet etkinliğinin kombinasyonlarından dolayı önemlidir. Fakat mekanik özellikler, çevresel etkilere karşı optimize edilmelidir. Endüstriyel uygulamaya bağlı olarak çeşitli korozyon türleri oluşabilir. Korozyona karşı korunurken yapısal alaşımın mekanik özelliklerinin de korunmasına yönelik bir yaklaşım, koruyucu kaplamaların uygulanmasıdır. Difüzyon kaplamaları, zararlı yüksek sıcaklık koşullarına karşı korozyon, oksidasyon, aşınma direncinin elde edilmesinde etkili bir yöntemdir. Literatürlere göre, halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi, demir esaslı malzemeler için uzun süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kaplama uygulamalarının geliştirilmesi ile ilgili çalışmaların çoğu, mikroskobik, kimyasal ve mekanik analizleri içeren deneysel araştırmalara dayanmaktadır. Hesaplamalı alaşım yaklaşımlarına dayalı sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, AISI 316L çeliğinin halid aktive edilmiş kutu sementasyonu ile Cr kaplanması bir difüzyonel problem olarak ele alınmış olup, kaplama kinetiği simülasyon çalışmaları ile incelenmiştir. Proses değişkenlerinin etkileri

Anahtar kelimeler

Yüzey modifikasyonu;
Kutu sementasyonu;
Thermo-Calc; DICTRA

ve yüzeyde oluşturacakları kaplama tabaka bileşimleri termodinamik olarak Thermo-Calc ve kinetik olarak DICTRA ile modellenmiştir. Bu yaklaşım katı hal difüzyonlarının proses parametrelerine bağımlılığını ve kaplama ve altlık malzemesi boyunca oluşan fazların daha iyi anlaşılmasını sağlar.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The surfaces of steel parts such as heat exchangers, welded parts, gears and molds must present good wear resistance, corrosion resistance and high temperature oxidation resistance to meet the increasing demand in harsh environments characterized by high speed, heavy load, high temperature, corrosive and oxidative environment (Krauss 1992, Hu *et al.* 2019, Kong *et al.* 2012, Smith *et al.* 2013, ASM Handbook 2003). When aggressive forces reach the limits of the resistance of a material, fracture, fatigue, wear and corrosion failure at the surface occur. For these reasons, surface modification and enhancement should be applied to these materials (Krauss 1992).

Diffusion coatings formed by thermochemical procedures are relatively simple and low cost processes that produce high performance wear and/or corrosion resistant layers. The coatings are formed by the diffusion of protective elements into a substrate at elevated temperatures (Casteletti *et al.* 2009). The formation of the surface layers by thermochemical process changes the chemical composition, structure and properties of the substrate allowing the modified surface to operate under conditions which are impossible for the bulk material (Krastev 2012, Bianco *et al.* 1991).

Halide activated pack cementation process is essentially an in situ chemical vapor deposition (CVD) coating process. A typical pack consists of four components (Chen *et al.* 2012):

- substrate or parts to be coated;
- master alloy (i.e. a powder of the element or elements to accumulate on the surface of parts such as Cr, Al, Si);
- a halide salt activator (NaCl, NaF, NH₄Cl, etc.);
- inert filler powder (Al₂O₃, SiO₂ or SiC, etc.).

Master alloy powder, halide salt activator and inert filler are mixed thoroughly and the parts to be coated are embedded in this mixture in a heat-resistant retort. The sealed retort is heated to a temperature of 750-1200 °C under an inert argon atmosphere and held for a certain period of time. At the elevated temperature, the master alloy reacts with the halide salt activator to produce volatile metal halides that diffuse through the gas phase of the porous pack, such that they deposit and diffuse into the substrate to be coated. The processing temperature is so chosen that both adequate halide vapor pressures are generated and solid-state diffusion occurs (Bianco and Papp 1996, Ravi 2003, Wierzba *et al.* 2014, Sahoo *et al.* 2017, Tian and Guo 2009). The diffusion elements modify the surface chemical composition resulting in phase transformations along the depth of the material (Casteletti *et al.* 2009). Therefore, the coating composition is dependent on processing temperature, time, substrate composition, and atmosphere (Chen *et al.* 2012).

The best-known types of pack cementation coating processes are aluminizing, chromizing and siliconizing. These processes are based on coating the substrate with a single element, that is, aluminum, chromium, or silicon respectively (Ravi 2003). Due to their different metallurgical properties, each alloy requires special pack chemistry to achieve the optimum coating composition.

The aim of the present study is to investigate the effect of processing parameters on the compositional profiles and phase fraction variation during the diffusion of Cr element on the surface of iron-based material by using the Thermo-Calc software and DICTRA module. These thermodynamic and kinetic calculations to be made prior to the experimental studies will provide

information about the intermetallic compounds that may occur between the coating and the substrate material, as well as determine the suitable processing parameters. The data obtained by modeling coating processes caused by kinetic conditions will direct the inter-diffusion layers that will occur during the testing and development of coating processes. In addition, the data obtained by modeling will significantly reduce the experimental effort required for alloy development, both in terms of time and material cost.

2. Material and Method

The AISI 316L stainless steel is selected as the substrate material for the coating process of iron-based materials with the halide activated pack cementation method. The chemical composition of AISI 316L stainless steel employed for the thermodynamic and kinetic calculations is given in Table 1. Common uses for type AISI 316L stainless steel include in the construction of exhaust manifolds, furnace parts, heat exchangers, jet engine parts, valve and pump parts, chemical processing equipment, tanks, evaporators and proton exchange membrane fuel cell bipolar plates (İnt. Kyn. 1, Dong *et al.* 2019, Cho *et al.* 2008).

Table 1. The chemical composition of the substrate material (wt. %).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	Fe
0.03	2	1	16-18	10-14	2-3	-	Bal.

The study is carried out by using the thermodynamic computational software Thermo-Calc and the diffusion-controlled transformation module DICTRA. More specifically, the phase diagrams and the phases that are present in AISI 316L stainless steel with respect to carbon and chromium content at different processing temperatures under equilibrium conditions are calculated first using the Thermo-Calc software and the TCFE6 thermodynamic database for ferrous-based alloys. Then the diffusion between the elements to be coated and the substrate material is simulated with the DICTRA software and the MOB2 mobility database.

According to the coating process temperatures and times in the literature, the temperatures at which the thermodynamic and kinetic calculations will be performed for the coating processes are determined as 600, 800, and 1000 °C and the times are 4, 8, 10, and 12 hours.

While the formation of equilibrium phases gives information about the microstructure formed under equilibrium conditions at a certain temperature, the microstructure is usually controlled by kinetic at high temperature processes. The simulation of transformations with diffusion control has been known for a long time. Very good results have been obtained by making some simplifications in boundary conditions and assuming that the system consists of only two components. However, in reality there are multi-component systems in materials. As the number of components increases, it becomes difficult to obtain the values of mobility and activation energy, which are parameters related to diffusion. Therefore, modeling is not possible without computer assistance. Calculations are based on the modeling of diffusion transformations in a system determined geometrically (e.g. plane, cylinder or spherical planar, cylindrical and spherical) (Souza *et al.* 2017, Li *et al.* 2019, Kučera and Mazancová 2014, Borgenstam *et al.* 2012, T.C. Software 2015, T.C. Software 2016). In the halide activated pack cementation process, substrate material and coating element (Cr) are embedded in the powder mixture in a closed vessel and then heated under a constant temperature. Series of chemical reactions occur between the coating element and system components during heating, resulting in activations of the coating element atoms. These atoms diffuse into the substrate. The coating is formed at high temperatures by reactions of metal halide vapors on the substrate surface, followed by solid state diffusion between the diffusion elements and the substrate. Process atmosphere, composition, temperature and time are the most important factors in such processes. Considering the processing temperature, time and solid-state diffusions of the elements during the chromizing, it is planned to model how the elements to be coated behave at the interfaces with a

computer-calculated program. As with all diffusion coatings, the microstructure is largely dependent on the substrate material being coated.

1D multi-component diffusion simulations are performed using the DICTRA module in Thermo-Calc with the TCFE6 and MOB2 databases. During the simulations it is assumed that the chromizing process causes precipitation of carbides and other phases in an austenitic matrix phase for AISI 316L stainless steel. Simulations are carried out at 600, 800, and 1000 °C isothermal process temperatures, as previously mentioned, and the parameters monitored are the compositional profiles and the variation of the phase fractions. A single cell planar geometry is employed, shown in Figure 1. A planar geometry corresponds to an infinitely wide plate of a certain thickness. This reflects the substrate material geometry. The total cell size is taken equal to 20 μm after careful examination of its effect on the diffusion kinetics.

To solve the diffusion equations numerically, the matrix is discretized with a geometric grid of 90 points, so that the composition is calculated only at the grid points and it is assumed to vary linearly between the grid points. Geometric grid point demonstrates a varying density of grid points in the matrix. A geometrical factor larger than one and equal to 1.11 is selected which yields a higher density of grid points at the lower end of the cell. For the Cr coating process of AISI 316L stainless steel with halide activated pack cementation method, the matrix is set austenite and the carbides that form are set as spheroid phases dispersed in austenite matrix. The dispersed phase model assumes that diffusion takes place only in the matrix and the dispersed phases act as point sinks or sources of solute atoms; thereby the phase fraction and composition are calculated from the average composition in each node, assuming that equilibrium holds locally in each volume element.

To represent the impeding effect of dispersed phases on the diffusivity of the matrix, a labyrinth factor is introduced. In the present study, the labyrinth factor is set as the volume fraction of the

matrix phase, while the initial volume fraction of the dispersed phases is calculated according to the equilibrium conditions. Note that the dispersed phase model is appropriate for problems where diffusion occurs mainly in a continuous matrix phase and the volume fraction of dispersed phases is significantly low.

For the chromizing process, it is assumed that Cr diffuses continuously in the substrate material through the lower interface of the cell. The chromizing kinetics are controlled by the chromium activity at the interface which usually takes values in the range of 0.5-1. In this work, a value of 0.8 is selected. Therefore, the boundary conditions set on the lower interface of the cell are,

$$\alpha_{Cr} = 0.8 \tag{1}$$

$$\left. \frac{\partial c_k}{\partial x} \right|_{x=0 \mu m} = 0, k \neq Cr \tag{2}$$

where α_{Cr} is the activity of chromium, and $\frac{\partial c_k}{\partial x}$ is the concentration gradient of element k (mol/m⁴). The system is considered closed for all the elements except chromium, since the fluxes J_k (mol/m²s) are equal to zero. The fluxes can be described by Fick-Onsager law for a multicomponent system with n elements,

$$J_k = \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \tag{3}$$

where D_{kj}^n is the diffusion coefficient matrix (m²/s). For the upper interface, the system is considered closed for all elements and the boundary conditions are,

$$\left. \frac{\partial c_k}{\partial x} \right|_{x=20 \mu m} = 0 \tag{4}$$

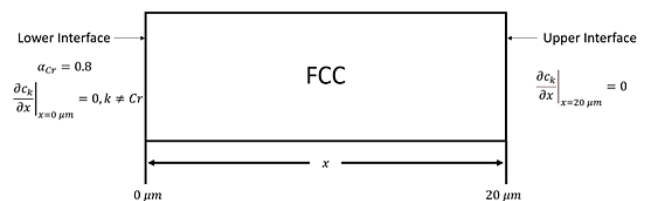


Figure 1. Schematic illustration of the cell employed in the DICTRA simulations for the chromizing processing.

3. Discussion and Results

The equilibrium phase diagram is given in Figure 2 depending on the carbon content calculated with Thermo-Calc for AISI 316L stainless steel alloy.

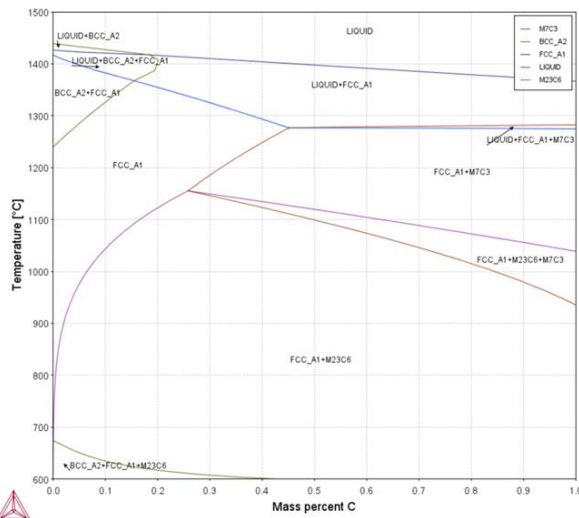


Figure 2. Equilibrium phase diagram calculated with Thermo-Calc for AISI 316L stainless steel alloy.

The phases in the AISI 316L alloy equilibrium phase diagram provide information about phases that may occur depending on the temperature during the coatings process to be made by the halide activated pack cementation method. Therefore, these phases were used as input phases in the database during Thermo-Calc calculations of coatings for AISI 316L alloy. The phase diagram with respect to Cr content

calculated with by Thermo-Calc for the chromizing process is depicted was given in Figure 3.

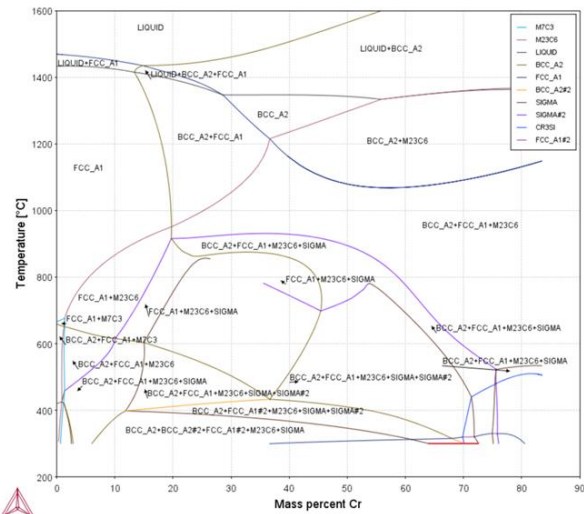


Figure 3. Calculated isopleth section by using Thermo-Calc for the chromizing processing in AISI 316L stainless steel alloy.

In this study, process temperatures were chosen as 600, 800 and 1000 °C. Therefore, in the diagram in Figure 3, the phase fields at these temperatures indicate the phases that may occur in the chromizing process for AISI 316 L stainless steel alloys. The phase fields that can occur in sequence, depending on the increasing Cr content in the processing temperatures from the diagram are given in Table 2.

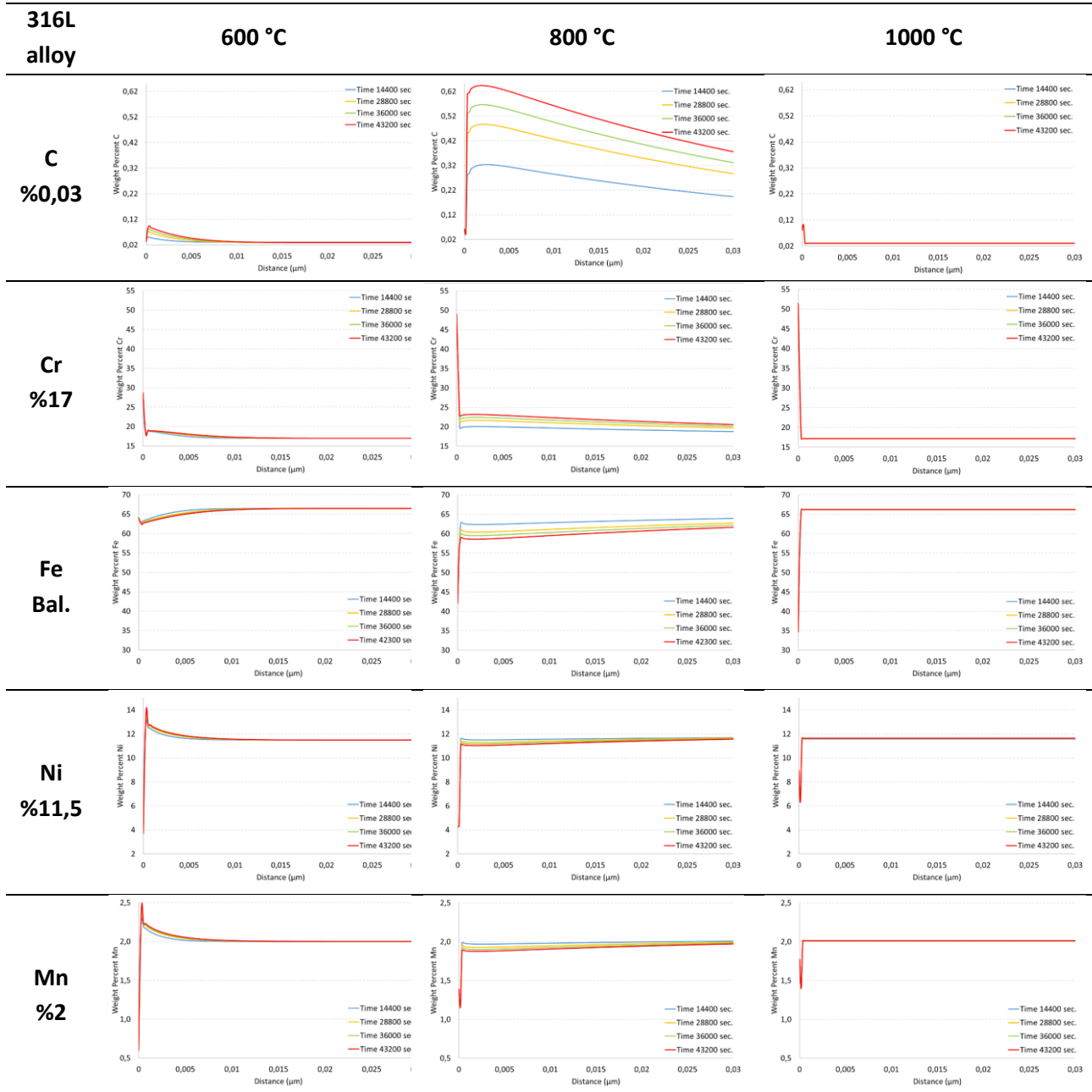
Table 2. Phase that can occur sequentially depending on the increasing Cr content at process temperatures.

For 600 °C: 9 phase fields;	Delta-ferrite+austenite+M ₇ C ₃ , Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ +M ₇ C ₃ , Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ , Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma, Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma+Sigma#2, FCC_A1#2+M ₂₃ C ₆ +Sigma+Sigma#2, Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma + Sigma#2, Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma, Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ .
For 800 °C: 6 phase fields;	Austenite, Austenite+M ₂₃ C ₆ , Austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma Austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma+Sigma#2, Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ +Sigma, Delta-ferrite+austenite+M ₂₃ C ₆ .
For 1000 °C: 3 phase fields;	Austenite,

Delta-ferrite+austenite,
Delta-ferrite+austenite+M₂₃C₆.

During the coating process, diffusion occurs in alloying elements (C, Cr, Fe, Ni, Mn, Si, Mo) depending on the process conditions. Figure 4 shows the compositional profiles of C, Cr, Fe, Ni, Mn, Si and Mo obtained by DICTRA simulations of diffusion for different processing times at 600, 800

and 1000 °C in the chromizing process for AISI 316L stainless steel alloy.



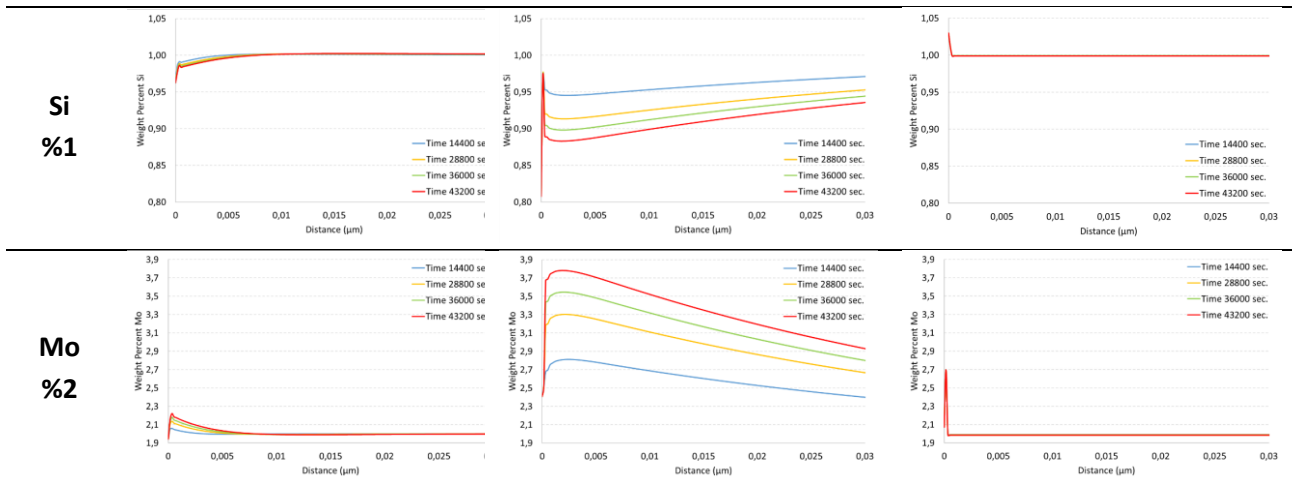


Figure 4. Compositional profiles indicating the of alloy elements for different process times at 600, 800 and 1000 °C in the chromizing processing for AISI 316L stainless steel alloy.

A magnified region of the C compositional profile at 1000 °C in the chromizing process for AISI 316L stainless steel alloy are given in Figure 5. It is observed that for the selected processing times compositional profiles are almost identical.

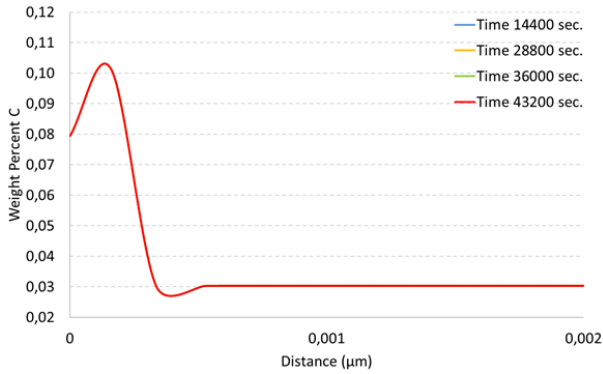


Figure 5. Compositional profile of C at 1000 °C in the chromizing processing for AISI 316L stainless steel alloy.

Evolution of integrated volume per volume (ivv) of ferrite (BCC) at 1000 °C in the chromizing process for 316L stainless steel alloy is given in Figure 6.

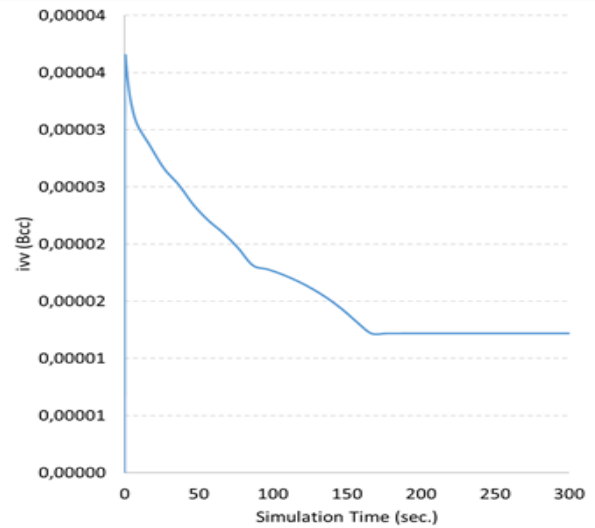


Figure 6. Evolution of ferrite (BCC) of volume fraction at 1000 °C in the chromizing processing for 316L stainless steel alloy.

Comparison of compositional profiles of Cr and Fe elements for different process times at 1000 °C in the chromizing processing for 316L stainless steel alloy are given in Figure 7.

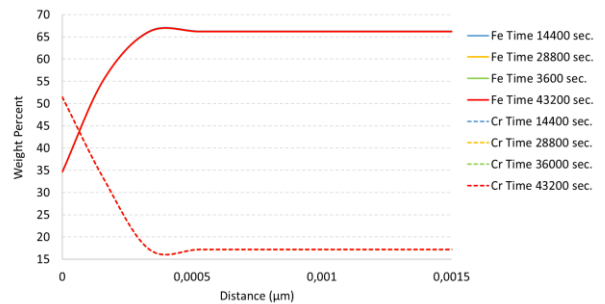


Figure 7. DICTRA simulations of diffusion of Cr and Fe elements at 1000 °C in the chromizing processing for 316L stainless steel alloy.

4. Conclusions

During the deposition of Cr on the substrate surface, a chromium carbide (Cr_{23}C_6) is formed rapidly on the surface depending on the carbon diffusion. Chromium carbide was formed due to an outward diffusion of carbon and the strong affinity of Cr towards carbon. The formation of this type of carbide layer blocks the diffusion of Cr from the substrate surface and locally carries the carbon in the steel content, causing decarburization in the steel substrate material.

Presence of this layer shows that a chromization induced ferrite layer was formed between the coating and substrate material. The presence of this ferrite layer is highest between the coating and the substrate material. This layer decreases over time.

A sharp decrease of Cr concentration appeared in the depth of 0.0005 μm , while the intensity of Fe increased rapidly at the same location, indicating the interface between chromizing induced ferrite layer and the substrate.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support of the TÜBİTAK 2219-International Postdoctoral Research Fellowship Program for Turkish Citizens (Application period: 2018/2).

5. References

ASM Handbook, 2003. Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. APA (6th ed.) ASM International.

Bianco, R., Harper, M. A., Rapp, R. A., 1991. Co-depositing elements by halide activated pack cementation. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, **43(11)**, 68-73.

Bianco, R., Rapp, R. A., 1996. Pack Cementation Diffusion Coatings, In: Stern K.H. (eds) Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, Springer, Dordrech.

Borgenstam, A., Höglund, L., Ågren, J., Engström, A., 2012. DICTRA, a tool for Simulation of Diffusional

Transformations in Alloys. *Journal of Phase Equilibria*, **21**, 269-280, 10.1361/105497100770340057.

Casteletti, L. C., Fernandes, F. A. P., Heck, S. C., Oliveira, C. K. N., Lombardi, A. N., Totten, G. E., 2009. Pack and Salt Bath Diffusion Treatments on Steels. *Heat. Treat. Progr*, **9**, 49-52.

Chen, J. K., Chen, S. F., Huang, C. S., 2012. Formation of Al and Cr Dual Coatings by Pack Cementation on SNCM439 Steel. *ISIJ International*, **(52)1**, 127-133.

Cho, K. H., Lee, W. G., Lee, S. B., Jang, H., 2008. Corrosion Resistance of Chromized 316L Stainless Steel for PEMFC Bipolar Plates. *Journal of Power Sources*, **178**, 671-676.

Dong, Z., Zhou, T., Liu, J., Zhang, X., Shen, B., Hu, W., Liu, L. 2019. Performance of Surface Chromizing Layer on 316L Stainless Steel for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 22110-22121.

Hu, J., Zeng, J., Yang, Y., Yang, X., Li, H., Guo, N. 2019. Microstructures and Wear Resistance of Boron-Chromium Duplex-Alloyed Coatings Prepared by a Two-Step Pack Cementation Process. *Coatings*, **9(9)**, 529.

Kučera, P., Mazancová, E., 2014. Structural-Mechanical Properties of V-N Microalloyed 34CrMo4 Steel After Control Cooling Process. Metal Conference, May 21-23, Brno, Czech Republic, EU.

Kong, J. H., Takeda, T., Okumiya, M., Tsunekawa, Y., Yoshida, M., Ki, S. G., 2012. The study about surface modification of steel by water plasma. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 10-14, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 157-160.

Krauss, G., 1992. Advanced Surface Modification of Steels. *J. Heat Treating*, **9**, 81-89.

Krastev, D. 2012. Improvement of Corrosion Resistance of Steels by Surface Modification. Corrosion Resistance, Dr Shih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0467-4, InTech.

Li, Y., Fang, W., Lu, C., Gao Z., Ma, X., Jin, W., Ye, Y., Wang, F., 2019. Microstructure and Mechanical Properties of

34CrMo4 Steel for Gas Cylinders Formed by Hot Drawing and Flow Forming. *Materials*, **12**, 1351.

Ravi, V. A., 2003. Pack Cementation Coatings, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 763–771.

Sahoo, P., Das, S. K., Davim, J. P., 2017. Surface finish coatings. *Comprehensive Materials Finishing*, **3-3**, 38-55.

Smith, K. L., Kutyan, A., Abolian, S. A., Krenek, T. F., Salas, S. A., Ravi, V. A., 2013. Aluminide coatings on 304 stainless steel. *Corrosion*, 17-21 March, Orlando, Florida.

Souza, J. S. de , Oliveira, L. A. de , Sayeg, I. J. , Antunes, R. A., 2017. Electrochemical Study of the AISI 409 Ferritic Stainless Steel: Passive Film Stability and Pitting Nucleation and Growth. *Materials Research*, **20(6)**, 1669-1680.

T. C. Software, DICTRA User Guide Version 2015b, 2015. Foundation of Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden.

T. C. Software, Thermo-Calc User Guide Version 2016a, 2016. Foundation of Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden

Tian, X., Guo, X., 2009. Structure of Al-modified silicide coatings on an Nb-based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation techniques. *Surface & Coatings Technology*, **203**, 1161-1166.

Wierzba, B., Tkacz-Smiech, K., Nowotnik, A., Dychton, K. 2014. Aluminizing of nickel alloys by CVD: The effect of HCl flow. *Chem. Vap. Deposition*, **20**, 80-90.

Web references

1-<https://www.thebalance.com/type-316-and-316l-stainless-steel-2340262>, (02.03.2019)

Dinamik Termokimyasal Yöntem ile Si₃N₄/SiC Kompozit Tozunun Üretilmesi

Betül ARSLAN¹, Nazlı ERKEN¹, Nuray CANİKOĞLU^{1,2}

¹ Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya/ TÜRKİYE

² Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya/ TÜRKİYE

Sorumlu yazar e-posta: betul.ozdemir4@ogr.sakarya.edu.tr,
erkennazli@gmail.com
nurayc@sakarya.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4350-8886>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5816-0582>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3480-5096>

Geliş Tarihi: 26.01.2023

Kabul Tarihi: 31.01.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Silisyum nitrid;
Silisyum karbür;
Kompozit toz;
Dinamik
termokimyasal
yöntem;
FactSage

Bu çalışmada, silisyum nitrid/silisyum karbür (Si₃N₄/SiC) kompozit tozu, 2 adımlı dinamik termokimyasal yöntem ile azot ve argon atmosferlerinde silisyum oksit ve karbonun reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Bu amaçla farklı reçeteler hazırlanmış olup nitridlenme ve karbürlenme sıcaklıkları (1400, 1450 ve 1500°C) ile işlem süresi (1 ve 2 saat) üzerine çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle farklı reçeteler FactSage programı yardımıyla termodinamik olarak incelenmiştir. Uygun olabilecek reçeteler belirlendikten sonra hammadde karışımları, SiO₂ ve karbon siyahı kullanılarak C/SiO₂ oranı 2.25 ve 3 olacak şekilde hazırlanmıştır. Toz karışımlarından elde edilen granüllere uygulanan termokimyasal işlemler sonrasında kompozit toz üretimi için en optimum sonuç, 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitridleme ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemleriyle 4 rpm dönme hızında sağlanmıştır. Üretilen tozların mikroyapı ve faz incelemeleri SEM-EDS ve XRD yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Production of Si₃N₄/SiC Composite Powder by Dynamic Thermochemical Method

Abstract

Keywords

Silicon nitride;
Silicon carbide;
Composite powder;
Dynamic
thermochemical
method;
FactSage

In this study, silicon nitride/silicon carbide (Si₃N₄/SiC) composite powder was synthesised via the reaction of silicon oxide and carbon in nitrogen and argon atmospheres by 2-step dynamic thermochemical method. For this purpose, different recipes were prepared and studies were carried out on nitriding and carburizing temperatures (1400, 1450 and 1500°C) and processing time (1 and 2 hours). First of all, different recipes were examined thermodynamically with the help of FactSage program. After determining the suitable recipes, raw material mixtures were prepared using SiO₂ and carbon black with a C/SiO₂ ratio of 2.25 and 3. After the thermochemical processes applied to the granules obtained from the powder mixtures, the optimum result for the production of composite powder was obtained by nitriding in N₂ atmosphere for 2 hours at 1450°C and carburizing in Ar atmosphere for 1 hour at 1450°C at a rotational speed of 4 rpm. Microstructure and phase investigations of the produced powders were carried out by SEM-EDS and XRD methods.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte bir malzemeden birden fazla özellik beklenebilmektedir. Bu nedenle kompozit malzemelere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu malzemelerin ilgi gördüğü alanlardan biri de savunma sektörüdür. Savunma sektöründe kullanılacak malzemelerden yüksek

sıcaklık, oksitleyici atmosfer, asit ve alkali ortam gibi zorlu koşullarda mükemmel mekanik özelliklere sahip kararlı yapıda olmaları beklenir (Yılmaz ve Evcı 2015). Seramikler, bahsedilen bu zorlu ortamlarda her zaman metal ve iletken polimerlerden daha iyi sonuç verir (Liu *et al.* 2019). Bu yüzden seramik esaslı kompozitler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle ileri teknolojik seramiklerden Si₃N₄ ve SiC,

yüksek termal ve kimyasal stabilite, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve zorlu koşullarda yüksek sertlik özellikleri sayesinde birçok yapısal uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Real *et al.* 2018). Bu üstün özellikleri nedeniyle seramik esaslı kompozitlerde de kullanılan SiC ve Si₃N₄ seramik malzemelere ait bazı özellikler Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge1. Si₃N₄ ve SiC’nin bazı özellikleri (Pierson 1997)

	Si ₃ N ₄		SiC	
	α	β	α	β
Yoğunluk (g/cm ³)	3.184	3.187	3.2 11	3.214
Erime Noktası (°C)	1900		2545	2830°
Isı kapasitesi (C _p , J/mol.K)	75.7- 98.2		27.69	28.63
Termal İletkenlik (K.W/m.°C)	25-36		41.0	25.5
Elastik modül (GPa)	260-330		475	441
Sertlik (GPa)	16-18		24.5- 28.2	
Oksitlenme Sıcaklığı (°C)	~1350		~500	

Si₃N₄/SiC kompozit malzemeler, korozyon direnci, aşınma, yüksek termal şok direnci, düşük termal iletkenlik, oksidasyon direnci, kimyasal kararlılık ve yüksek mukavemet özellikleri gibi özellikleriyle bilinir. Avantajlı bu özelliklerinden dolayı da havacılık-uzay, nükleer uygulamalar ve savunma sanayi gibi birçok alanda ilgi görmektedir (Shahrestani *et al.* 2021, Öztürk vd. 2019). Literatürde bu kompozit tozun üretimi üzerine genel olarak sinterleme (Shahrestani *et al.* 2020, Saleem *at al.* 2019, Khajelakzay and Bakhshi 2017) kendiliğinden yanma sentezi (Khajelakzay and Bakhshi 2017, Guo *et al.* 2012), mikrodalga destekli yöntemler (Han *et al.* 2018) ve farklı indirgeme ajanlarının kullanıldığı indirgeme yöntemleri (Real *et al.* 2018, Dong *et al.* 2019, Ortega *et al.* 2008) kullanılmıştır. Ekonomi ve verimlilik açısından, karbotermal indirgeme yöntemi, kompozit tozu sentezlemek için en iyi yaklaşımdır. Adından da anlaşılacağı üzere karbotermal reaksiyon, karbonun bir indirgeyici ajan ve bir reaktan olarak kullanıldığı yüksek sıcaklık reaksiyonudur. Reaksiyonun normal oksitleri daha düşük oksitlere, metal oksitleri metallere indirgemedi oldukça etkili olduğu bulunmuştur. Karbotermal reaksiyon, karbonun oksidasyonunu önlemek için normal olarak inert bir gaz atmosferinde (argon veya azot) gerçekleştirilir (Ortega *et al.* 2008, Weimer *et al.* 1997).

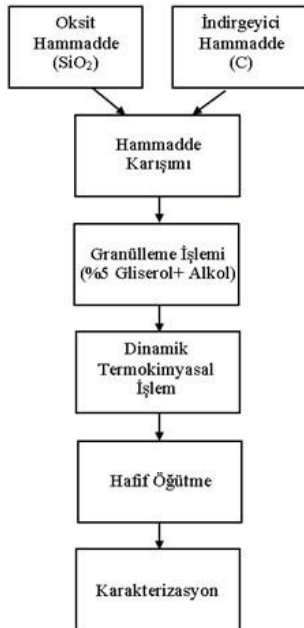
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Suri and Shaw (2014) atık silika dumanından mekanik ve termal aktivasyon işlemi kullanarak elde ettikleri tozlara sırasıyla 700°C’de 2 saat karbon yakma ve HF asit ile liç işlemleri uygulamışlardır. Bunun sonucunda nano yapıya sahip %93 α -Si₃N₄-%7 β -SiC tozu elde etmişler ve bu tozların sıvı faz sinterlenmesini (LPS) incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada farklı miktarda sinterleme katkısı (hacimce %5 ve %20), sinterleme sıcaklığı (1700-1800°C) ve süresi (2 ve 4 saat) gibi parametreleri incelemişlerdir. Yoğun Si₃N₄/SiC nano kompozitler, sinterleme katkı maddeleri olarak hacimce %20 Al₂O₃ ve Y₂O₃ kullanılarak azot atmosferi altında 1700°C’de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenmiş bu ürünün yoğunluğunun %98’den büyük olduğu, sertliğinin 12.1 GPa ve kırılma tokluğunun 5.5 MPa.m^{0.5} olduğu raporlanmıştır. Real *et al.* (2018), yapmış oldukları çalışmada 1450°C’de azot-argon atmosferi altında pirinç kabuğunun karbotermal indirgenmesiyle SiC/Si₃N₄ kompozitleri üretmişlerdir. Bu çalışmada farklı C/SiO₂ oranları, farklı Ar/N₂ oranları araştırılmış ve elde edilen ürünlere XRD, SEM, FT-IR analizleri yapılmıştır. Başlangıç hammaddesine uygulanan fosforik asit işlemi ile pirinç kabuğuna piroliz işlemine gerek kalmadığını, işlem basamaklarını kısalttığını ve kalıntı oksit fazı olmadan 1450°C’de farklı oranlarda Ar/N₂ atmosferi kullanarak her oranda SiC/Si₃N₄ kompozitlerinin karbotermal yöntemle üretilebildiğini raporlamışlardır. Lan *et al.* (2021), yapmış oldukları çalışmada SiC/Si₃N₄ kompozitinin sentezini iki aşamalı olarak gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan SiO₂, Si ve C karışımından, karbotermal indirgeme yöntemi ile Ar atmosferi altında 1500°C’de 2 saatte SiC ve 1300°C’de 2 saatte SiC/C elde etmişlerdir. İkinci aşamada ise SiC/C kompoziti ve SiO₂ ile oluşturulan karışım 1500°C’de 2 saat boyunca azot atmosferinde işlem görmüş ve SiC/Si₃N₄ kompoziti elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre SiC/Si₃N₄ kompozitinin iki aşamalı bir işlemle üretilebilir olduğu ve elektromanyetik dalga absorpsiyonu, elektromanyetik girişim koruması, yüksek sıcaklık direnci, düşük yoğunluk gibi benzersiz özellikler sergilediği raporlanmıştır. Bu çalışmada, karbotermal indirgeme-nitrürleme ve karbürleme yöntemlerinin esas alındığı, reaksiyon

boyunca başlangıç karışımının fırın içerisinde sürekli olarak hareket halinde olduğu dinamik bir sistem içerisinde termokimyasal işlemler ile Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için farklı reçetelerin, üretim sıcaklıklarının (1400, 1450 ve 1500°C) ve işlem süresinin (1 ve 2 saat) etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Bu sayede ekonomik bir hammadde olan SiO₂'den katma değeri yüksek kompozit bir tozun üretimi gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, Si₃N₄/SiC kompozit tozu üretimi ile ilgili çalışmalar statik sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma sayesinde literatüre dinamik sistemde kompozit toz üretimi ile ilgili katkı sağlanmış olacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Hammaddeler

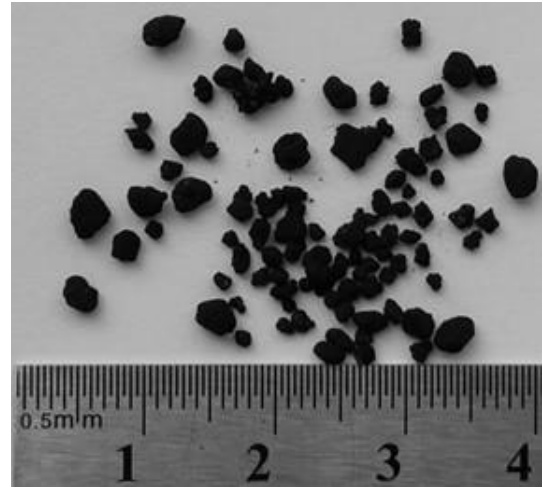
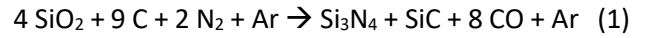
Deneysel çalışmalarda EGE Kimya A.S.'ye ait 14 µm tane boyutuna ve %99 saflığa sahip silika tozu (VN2) başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. İndirgeme amacıyla karbon kaynağı olarak Körfez Petro Kimya'ya ait 20 nm tane boyutuna sahip karbon karası (ISAF N-220) kullanılmıştır. Nitrürleme ve karbürleme işlemleri için Artok Gaz Ltd. Şti 'den alınan yüksek safiyette (%99.99) Azot gazı ve saf Argon gazı kullanılmıştır. Üretim sırasında gaz akışı 60 L/sa olacak şekilde ayarlanmıştır. Kompozit toz üretim işlemine ait akım şeması Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Kompozit toz üretiminin akım şeması

2.2 Karışım Hazırlama ve Granülleme İşlemleri

Si₃N₄/SiC kompozit tozunun dinamik termokimyasal yöntem ile sentezine ait deneysel çalışmalarda kullanılan reaksiyon Reak. (1)'de görülmektedir. Oluşması beklenen reaksiyona göre C/SiO₂ oranı 2.25'tir. Dolayısıyla üretim için bu stokiometrik oran esas alınarak C/SiO₂=2.25 ve bir miktar daha fazla C ilavesiyle C/SiO₂=3 olacak şekilde iki farklı reçete oluşturulmuştur. Bu reçetelere uygun hammaddeler kuru olarak polipropilen bir kabın içinde bilya/toz oranı 5 olacak şekilde alümina bilyalar ile karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımları hacimce %5'lik gliserol-saf alkol çözeltisiyle manuel olarak granülendirilmiştir. Elde edilen granüllerin 1-3 mm'lik eleklerden geçirilmesiyle elek altı granüller dinamik termokimyasal işlemlere tabi tutulmuştur. Kompozit toz sentezi amacıyla elde edilen granüllerin işlem öncesindeki makro görüntüsü Şekil 2'de görülmektedir.



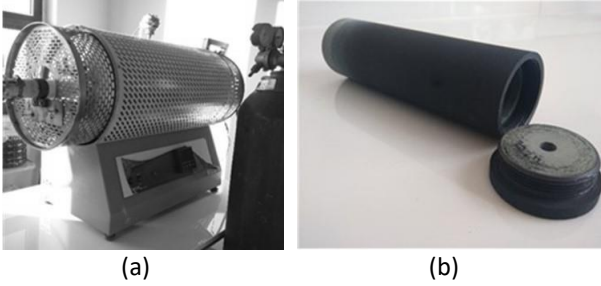
Şekil 2. Hazırlanan SiO₂+C karışımından elde edilen granüller

2.3. Dinamik Termokimyasal İşlemler

Si₃N₄/SiC kompozit toz üretiminde DC servo motor ve dişli bir sistem ile tüpü dönebilir hale getirilmiş olan Protherm marka yatay tip atmosfer kontrollü bir fırın kullanılmıştır. Toz üretimi için belirlenen reçetelere göre elde edilen granüller, grafit bir reaktörün içerisine yüklenmiş ve bu reaktör fırının

döner hale getirilmiş olan alümina tüpü içerisine yerleştirilmiştir. Fırın ve granüllerin içinde bulunduğu reaksiyonun gerçekleştiği grafit reaktör Şekil 3(a) ve (b)'de verilmiştir. Dişli çarklar vasıtasıyla fırının alümina tüpünün döndürülmesi neticesinde silindirik formda hazırlanmış olan grafit reaktör de tüpün içinde dönmektedir. Termokimyasal işlemler sırasında kullanılan N₂ ve Ar gazlarının akış debilerinin ayarı, fırın ekipmanına bağlı bulunan bilgisayar kontrollü kütle akış metre cihazı (MFC) ile ayarlanmaktadır.

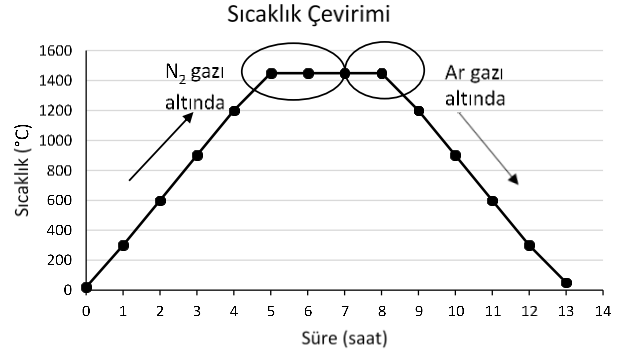
Şekil 4'de deneysel çalışmalarda kullanılan dinamik termokimyasal işlemlerin gerçekleştirildiği fırın ve ona ait ekipmanlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. (a) Toz üretim işlemlerinin gerçekleştirildiği dinamik fırın, (b) Kullanılan grafit reaktör

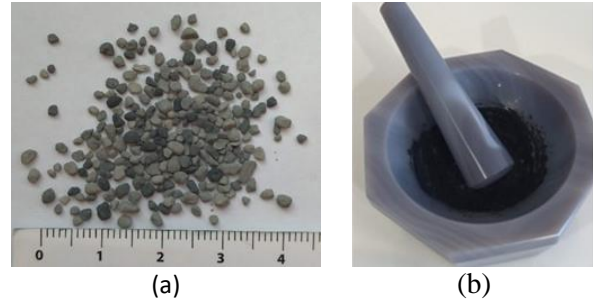
Kompozit toz üretimi için belirlenen reçetelere göre hazırlanan granüller grafit reaktörün içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde dinamik termokimyasal işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem iki basamaklı olarak gerçekleştirilmektedir. İlk adımda sistemden azot gazı akışı sağlanırken ikinci adımda ise sistem içerisinde argon gazı kullanılmaktadır. Üretim işlemlerinde öncelikle fırın içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması için 60 L/sa'lık akışla N₂ gazı verilmiştir. Sonrasında gaz akışı 30 L/sa'e düşürülüp reaksiyon başlama sıcaklığına kadar oksijen temasının kesilmesi için sabit tutulmuştur. Sıcaklık 900°C'ye ulaştığında gaz akışı 60 L/sa olarak ayarlanmış ve ilk adım gerçekleşene kadar bu miktarda devam edilmiştir. İlk adım tamamlandıktan sonra silisyum karbürlerin oluşabilmesi için FactSage programı ve literatüre göre SiC oluşum sıcaklıkları göz önüne alınarak belirlenen sıcaklıklarda ve sürede sisteme 60 L/sa Ar gazı verilmiştir. İşlem süresi bittikten sonra fırın soğurken 1000°C'ye geldiğinde Ar gazı akışı 20 L/sa'e ayarlanmış ve işlem bitene kadar Ar gazı akışı sabit tutulmuştur. İşlemler

sırasında gaz akışının azaltılması ile gaz kullanım sarfiyatının engellenmesi amaçlanmıştır. İki kademede gerçekleşen termokimyasal işlemin sıcaklık çevirimi Şekil 5'de verilmiştir. Burada görülen işlemler 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitrüleme ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemine aittir.



Şekil 5. Termokimyasal işlemin sıcaklık çevirimi

işlem sonrasında elde edilen granüllerin karakterizasyonu için, agat havan içinde hafif öğütme işlemi uygulanarak granüllerin toz haline getirilmesi sağlanmıştır. Dinamik termokimyasal işlemlerde elde edilen granüller ve sonrasında agat havanda öğütülerek toz haline getirilen ürün Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen (a) granüller ve (b) tozlar

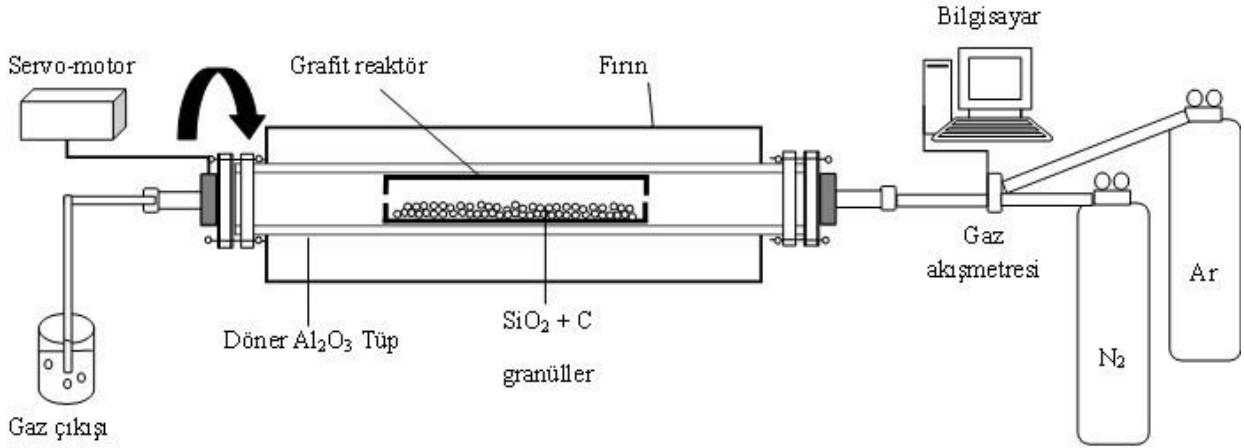
Dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen tozların faz analizleri ve mikroyapı incelemeleri için X-ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/Max-2200/PC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 6060 LV) analizleri uygulanmış ve kompozit tozlar karakterize edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

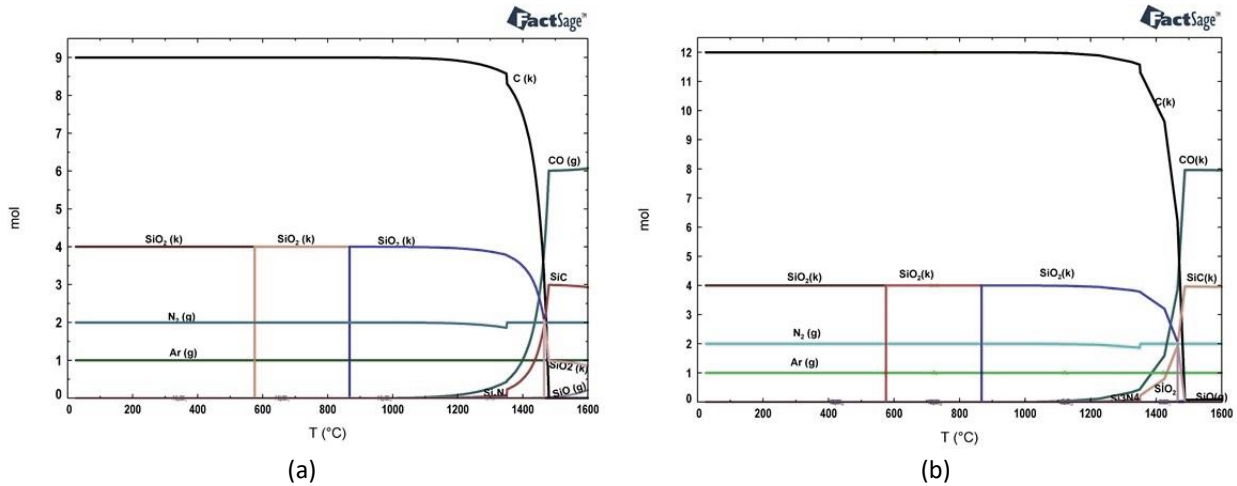
Üretimi amaçlanan Si₃N₄/SiC kompozit tozunun sentezlenebilmesi için uygun deney şartlarının belirlenebilmesinde termodinamik bir simülasyon programı olan FactSage 7.0 yazılımı kullanılmıştır. FactSage, hidrometalurji, pirometalurji, malzeme bilimi, elektrometalurji, korozyon, seramik, cam teknolojisi gibi konularda çok fazla endüstriyel, akademik ve resmi kullanıcıya sahip lisansüstü ve uluslararası araştırma ve eğitim alanlarında kullanılabilen termodinamik bir yazılımdır. Bu program ile bileşiklerin termodinamik veri tabanlarına erişim sağlanmakta ve güncel hesaplamalara ulaşılabilmektedir. Bu sayede Gibbs Enerji hesaplamaları ve karmaşık modellemeler kullanılarak, değişik türdeki çok fazlı, çok bileşenli malzemeler için çeşitli grafik ve tablo modları sunmaktadır. FactSage programı ile bulunan termodinamik veriler, dünyadaki organik olmayan sistemler için en geniş biçimde değerlendirilmiş ve en iyi sonuç veren termodinamik veri tabanlarını oluşturur (Erken 2023). Bu program, kimyasal

reaksiyonlar neticesinde oluşabilecek muhtemel ürünleri, bu reaksiyonların serbest enerjilerini ve oluşacak ürünlerin reaksiyon sıcaklıklarını belirleyebilmektedir.

Şekil 7’de Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi için kullanılan silika tozunun farklı stokiometrik oranda C ile gerçekleştirmesi muhtemel olan reaksiyonların FactSage ile oluşturulmuş mol-sıcaklık grafikleri verilmiştir. Grafiklerde sadece C oranının değiştiği ve oluşum sıcaklıkları açısından iki grafiğin benzer olduğu görülmektedir. Grafikte SiO₂’nin yaklaşık olarak 575°C ve 870°C’lerde faz değişimleri gözükmemektedir. Artan sıcaklıkla birlikte SiO₂, karbon ve azot gazının varlığında öncelikle 1200-1350°C sıcaklık aralığında Si₃N₄ oluştuğu gözlenmiştir. Aynı zamanda 1350°C üzerinde SiC oluşmaya başlamaktadır. Sıcaklık 1480°C’ye geldiğinde sistemde var olan SiO₂ bir faz değişimi daha geçirmektedir. 1500°C civarında ise SiO₂ sistemden SiO gazı haline dönüşmektedir.

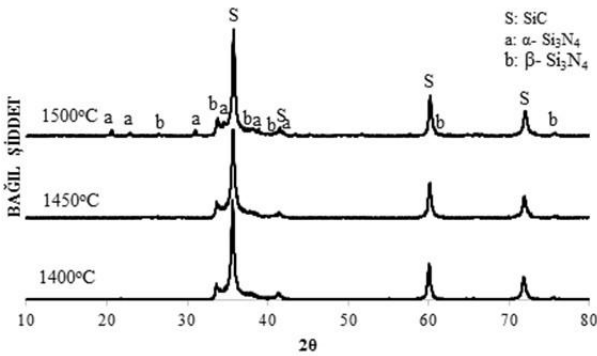


Şekil 4. Dinamik termokimyasal işlemlerin gerçekleştirildiği fırın ve ekipmanların şematik gösterimi



Şekil 7. Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi için farklı C/SiO₂ oranlarında FactSage programından elde edilen Mol-Sıcaklık grafikleri (a) C/SiO₂ = 2.25 ve (b) C/SiO₂= 3

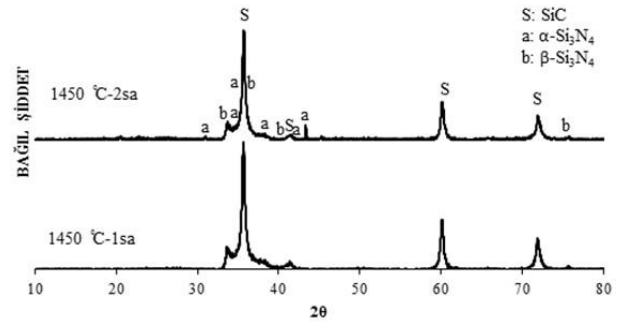
Bu çalışmada dinamik termokimyasal yöntem ile Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretilebilmesi için ilk önce FactSage yazılımı ile oluşturulan grafiklerin yardımıyla proses sıcaklıkları belirlenmiştir. Öncelikle C/SiO₂ oranı 2.25 olarak hazırlanan toz karışımına 1400, 1450 ve 1500°C sıcaklıklarda 1'er saat N₂ atmosferinde nitrüleme ve 1500°C sıcaklıkta 1 saat Ar gazı atmosferinde karbürleme işlemleri 4 rpm dönme hızında uygulanmış ve sentezlenen tozlara ait XRD sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Daha önce yapılan benzer tozların (TiN, ZrN) üretiminde dönme hızının belirlenmesiyle ilgili çalışmalarda en iyi sonucun 4 rpm olarak belirlenmesinden dolayı (Özdemir 2019, Canikoğlu *et al.* 2018) bu çalışmanın hepsinde fırının dönme hızı 4 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu grafikten görüldüğü gibi yapı içerisinde α-Si₃N₄, β-Si₃N₄ ve SiC bulunmaktadır. Bu sonuçlara göre, birinci işlem basamağındaki artan sıcaklıkla birlikte Si₃N₄ dönüşümünün arttığı söylenebilir.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda (1400, 1450 ve 1500°C) 1 saat N₂ ve 1500°C' de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızında dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Stokiyometrik oranda SiO₂+C toz karışımından 1450°C'de farklı nitrüleme sürelerinde N₂ atmosferinde 4rpm dönme hızıyla nitrüleme işlemi ve 1500°C sıcaklıkta 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla karbürleme işlemi sonucunda elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları grafik olarak Şekil 9'da verilmiştir. Burada amaç ilk işlem basamağının süresinin etkisini görmektir. Bu grafiğe göre artan nitrüleme süresi ile yapı içerisinde SiC fazının yanında α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ fazlarının da oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla 1. basamakta 1450°C'de

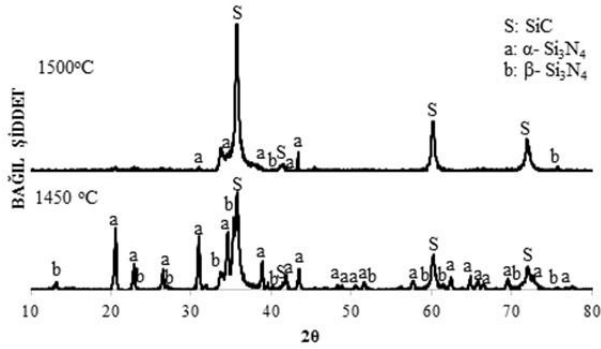
1 saatlik işlem süresi yetersiz kalmıştır. Yapılan bir araştırmada, SiO₂+C karışımından azot atmosferinde yapılan karbotermal indirgeme işlemleri sonrasında 1400-1500°C'lerde Si₃N₄'e tam dönüşümün gerçekleştiği raporlanmıştır (Wang *et al.* 2021). Bir başka çalışmada ise yine karbotermal yöntemle, organik esaslı karbon kaynağı ile SiO₂ karışımından azot atmosferinde 2 saatte 1450°C ve üzeri sıcaklıkta Si₃N₄ dönüşümünün gerçekleştiği belirtilmiştir (Li *et al.* 2019).



Şekil 9. 1450°C'de 1, 2 saat N₂ ve 1500°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızında dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Şekil 10'da stokiyometrik oranda SiO₂+C toz karışımından ilk işlem basamağı 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve ikinci işlem basamağı 1450 ve 1500°C sıcaklıklarda 1 saat Ar atmosferinde olmak üzere, 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonucunda elde edilen ürünlerin XRD analizi sonuçları grafik olarak görülmektedir. Burada amaç, Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretilebilmesi için iki kademede gerçekleşen dinamik termokimyasal prosesin ikinci kademesi olan SiC reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmesidir. Bu grafiğe göre karbürleme sıcaklığının yükselmesi (1500°C) yapı içerisinde bulunan α ve β-Si₃N₄ fazlarının azalmasını ve SiC oluşumunun artmasını sağlamıştır. İkinci işlem basamağının sıcaklığının 1450°C olmasıyla ilk kademede elde edilen Si₃N₄ fazlarının korunduğu ve aynı zamanda SiC fazının da meydana geldiği görülmektedir. Buradan hareketle, ikinci kademe işlem sıcaklığının 1450°C olmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla Si₃N₄/SiC kompozit toz üretimi için dinamik termokimyasal işlem ile

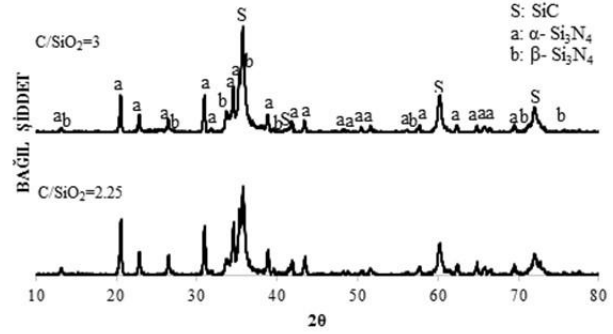
optimum proses parametrelerinin, 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızı olduğu belirlenmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada SiO₂ ve grafen karışımından mikrodalga sinterleme işlemi ile SiC nano çubuklar elde edildiği raporlanmış ve bu çalışmaya göre 1500°C'nin üzerinde tam dönüşümün gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca literatürde SiO₂'nin C ile indirgenmesi sonucu 2100°C üzerinde α-SiC ve 1500-1600°C sıcaklıkları arasında β-SiC üretilebileceği belirtilmiştir (Pierson 1997, Qin *et al.* 2022). Literatürde yapılan bir çalışmada Si₃N₄/SiC kompozit tozunun üretimi bu çalışmaya benzer şekilde iki kademe gerçekleştirilmiş ancak toz üretimi 1450°C'de 4 saat ve 1500°C'de 4 saat olmak üzere uzun işlem süreleri sonrasında elde edilmiştir (Çalışkan *et al.* 2017).



Şekil 10. 1450°C'de 2 saat N₂ ve farklı sıcaklıklarda (1450 ve 1500 °C) 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünlerin XRD analizleri

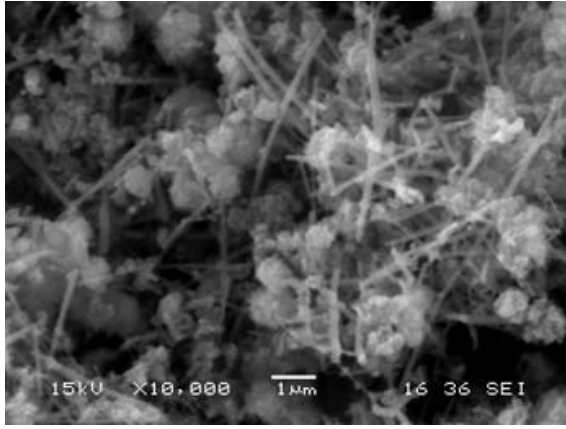
Şekil 11'de farklı oranda SiO₂+C toz karışımından 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitrürleme işlemi ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemi ile 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlemler sonrasında elde edilen ürünlere ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Burada C/SiO₂ oranı 2.25 olacak şekilde stokiometrik olarak hazırlanan karışım ve karbon oranının artmasının etkisinin gözlenebilmesi için C/SiO₂ oranı 3 olacak şekilde iki reçete hazırlanmıştır. XRD analiz sonuçlarına bakıldığında her iki reçetede de yapı içerisinde SiC, α-Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ fazlarının varlığı görülmüştür. Ayrıca karbon oranının artması silisyum karbür pik şiddetlerinde az miktarda artışa

sebeptir. Dolayısıyla stokiometrik oranın 2.25 olması halinde istenilen Si₃N₄/SiC kompozit oluşumu elde edilebilmiş ve bu oran bu çalışma için en iyi sonuç olarak belirlenmiştir.



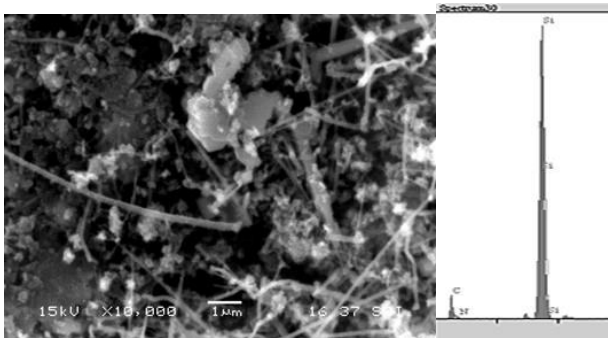
Şekil 11. C/SiO₂ oranı 2.25 ve 3 olan karışımların 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrası elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Şekil 12'de C/SiO₂=2.25 olan stokiometrik orana göre hazırlanan karışımın 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla gerçekleştirilen dinamik termokimyasal işlem sonucu elde edilen ürünün SEM görüntüsü verilmiştir. Burada, eş eksenli taneler ve fiber şeklinde çubuksu yapılar görülmektedir. Yapının oldukça ince tane boyutuna sahip olduğu ve yaklaşık 100 µm çapa sahip çubuksu tanelerin oluştuğu söylenebilir. Oluşan çubuksu yapıların β-Si₃N₄ ve SiC fazlarına ait olduğu, eş eksenli tanelerin ise α-Si₃N₄ fazına ait olduğu düşünülmektedir. Ji *et al.* (2014)'nın yaptığı çalışmada, 1450°C'de üretilen Si₃N₄ ürünlerin hem fiber hem de mikro yapı kristallerden oluştuğu raporlanmıştır. Taşlıçukur (2010)'un çalışmasında elde edilen Si₃N₄/SiC kompozitlerde α-Si₃N₄ tane yapısı eş eksenli iken, β-Si₃N₄ uzamış tane yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Şahin (2009)'in yaptığı çalışmada da Si₃N₄ matrisli SiC kompozitlerde ince uzun yapıdaki β-Si₃N₄ tanelerin oluştuğu rapor edilmiştir.



Şekil 12. 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen ürünün SEM görüntüsü

1450°C'de 2 saat N₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem sonrasında elde edilen kompozit tozun EDS analizi Şekil 13'de verilmiştir. Genel görüntüden alınan analiz sonuçlarına göre azot, silisyum ve karbon elementleri belirlenmiş, bunun yanında dönüşmemiş oksijen kalıntısına rastlanmamıştır. Burada elde edilen veriler Şekil 10'da görülen XRD analiz sonucunu desteklemektedir.



Şekil 13. 1450°C'de 2 saat N₂ ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde 4 rpm dönme hızıyla dinamik termokimyasal işlem ile elde edilen toza ait EDS analizi

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Si₃N₄/SiC kompozit tozu, 2 adımlı dinamik termokimyasal yöntem ile SiO₂ ve C karışımından üretilmiş ve bazı işlem parametreleri incelenmiştir. Hazırlanan karışımlardan elde edilen

granüllere uygulanan dinamik termokimyasal işlemler sonrasında en iyi sonuç, C/SiO₂ oranı 2.25 olan karışımla, 1450°C'de 2 saat N₂ atmosferinde nitrüleme ve 1450°C'de 1 saat Ar atmosferinde karbürleme işlemleriyle 4 rpm dönme hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda, oldukça ince tane boyutuna sahip yaklaşık 100 µm çapa sahip çubuksu taneler elde edilmiştir. Yapılan XRD ve EDS analizi sonuçlarına göre yapıda dönüşmemiş oksit kalmadığı ve yapının tamamen Si₃N₄ ve SiC'den meydana geldiği görülmüştür.

Teşekkür

Yazarlardan Betül Özdemir, YÖK 100/2000 Doktora Bursu ile destek verdiği için YÖK'e teşekkür eder. Yazarlar ayrıca Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje: 2021-7-25-74) teşekkür eder.

5. Kaynaklar

- Canikoğlu, N., Özdemir, B., Yaralı Özbek Y. and Kurt, A.O., 2018. Synthesis of TiN powders using dynamic CRN method. *Sakarya University Journal of Science*, **22** (5), 1438-1443.
- Çalışkan, F., Kocaman, E. and Cömert, S., 2017. Synthesis of the in-Situ Si₃N₄-SiC composite nano powders by carbothermal reduction. *Acta Physica Polonica A*, **131**, 601-604.
- Dong, X., Guo, C., Liu, X., Gu, C., Wu, P., Lin, W., Lu, Y., Su, Z., Yu, Z. and Liu, A., 2019. Processing, characterization and properties of novel gradient Si₃N₄/SiC fibers derived from polycarbosilanes. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 3613-3619.
- Erken, N., 2023. Dinamik termokimyasal yöntem ile Si₃N₄/SiC kompozit tozu üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 73.
- Guo, T., Jin, H. and Lin, Y., 2012. Preparation of SiC/Si₃N₄ composites with rod-like microstructure by combustion synthesis. *Powder Technology*, **224**, 410-414.
- Han, L., Wang, J., Li, F., Wang, H., Deng, X., Zhang, H. and Zhang, S., 2018. Low-temperature preparation of Si₃N₄ whiskers bonded/reinforced SiC porous

- ceramics via foam-gelcasting combined with catalytic nitridation. *Journal of the European Ceramic Society*, **38**, 1210-1218.
- Ji, H., Huang, Z., Chen, K., Li, W., Gao, Y., Fang, M., Liu, Y. and Wu, X., 2014. Synthesis of Si₃N₄ powder with tunable α/β -Si₃N₄ content from waste silica fume using carbothermal reduction nitridation. *Powder Technology*, **252**, 51-55.
- Khajelakzay, M. and Bakhshi, S.R., 2017. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si₃N₄-SiC composite using response surface methodology (RSM). *Ceramics International*, **43**, 6815-6821.
- Lan, X., Zhao, H., Zhang, B., Wu, L. and Wang, Z., 2021. Ultralight, compressible, and high-temperature-resistant dual-phase SiC/Si₃N₄ felt for efficient electromagnetic wave attenuation. *Chemical Engineering Journal*, **425**, 130727.
- Li, B., Feng, Y., Li, G., Chen, H., Chena, J. and Hou, X., 2019. Preparation of high-purity α -Si₃N₄ nano-powder by precursor-carbothermal reduction and nitridation. *Ceramics International*, **45**, 6335-6339.
- Liu, X., Yin, X., Duan, W., Ye, F. and Li, X., 2019. Electromagnetic interference shielding properties of polymer derived SiC-Si₃N₄ composite ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, **35** (12), 2832-2839.
- Ortega, A., Alcal'a, M.D. and Real, C., 2008. Carbothermal synthesis of silicon nitride (Si₃N₄): Kinetics and diffusion mechanism. *Journal of Materials Processing Technology*, **195**, 224-231.
- Özdemir, B., 2019. Dinamik karbotermal indirgeme yöntemi ile TiN ve ZrN tozu üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 111.
- Pierson, H., 1997. Handbook Of Refractory Carbides And Nitrides. Noye Yayıncılık, A.B.D.
- Qin, Q., Chen, J., Song, M. and Diao, Q., 2022. Preparation of SiC nanowires based on graphene as the template by microwave sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **910**, 164746.
- Real, C., Córdoba, J.M. and Alcalá, M.D., 2018. Synthesis and characterization of SiC/Si₃N₄ composites from rice husks. *Ceramics International*, **44**, 14645-14651.
- Saleem, A., Zhang, Y., Gong, H. and Majeed, M. K., 2019. Fluoride doped SiC/Si₃N₄ composite as a high thermal conductive material with enhanced mechanical properties. *Ceramics International*, **45**, 21004-21010.
- Shahrestani, S., Ismail, M.C., Kakooei, S. and Beheshti, M., 2020. Effect of additives on slip casting rheology, microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/SiC composites. *Ceramics International*, **46**, 6182-6190.
- Shahrestani, S., Ismail, M.C., Kakooei, S. and Beheshti, M., 2021. Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered SiC/Si₃N₄ composites. *Ceramics International*, **47**(9), 13173-13180.
- Suri, J. and Shaw, L.L., 2014. Liquid phases intering of Si₃N₄/SiC nanopowders derived from silica fume. *Ceramics International*, **40**, 9179-9187.
- Şahin, C., 2009. Si₃N₄ matriksli SiC kompozitlerinin sinterlenmesinde C veya SiC ilavesinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 95.
- Taşlıçukur, Z., 2010. Si₃N₄/SiC Kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) prosesi ile üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 182.
- Taşlıçukur Öztürk, Z. , Şahin, C. and Kuşkonmaz, N., 2019. Effect of SiC on the Properties of Pressureless and spark plasma sintered Si₃N₄ composites. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, **12** (2), 568-575.
- Wang, Y., Wu, H., Jia, B., Zhang, D., Zhang, Y., Zhang, Z., Liu, C., Tian, J., Qin, M. and Qu, X., 2021. Synthesis of monodisperse and high-purity α -Si₃N₄ powder by carbothermal reduction and nitridation. *Advanced Powder Technology*, **32**, 3101-3106.
- Weimer, A.W., Eisman, G.A., Susnitzky, D.W., Beaman, D.R. and McCoy, J.W., 1997. Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of-silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 2853-63.
- Yılmaz, U. ve Evcı C., 2015. Havacılık ve savunma sektöründe kompozit malzemelerin geleceği. *Savunma Bilimleri Dergisi*, **14**, 77-109.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 045705 (1019-1028)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 045705 (1019-1028)

DOI: 10.35414/akufemubid.1228239

Araştırma Makalesi / Research Article

Filament Eritme Yöntemiyle Üretilen PA12 ile Ticari PA12'nin Morfolojik, Termal ve Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Serbay BEKTAŞ¹, Münir TAŞDEMİR²¹ Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi, İstanbul, Türkiye² Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, TürkiyeSorumlu yazar e-posta: serbaybektas@hotmail.com
munir@marmara.edu.trORCID ID: 0000-0002-6777-3265
ORCID ID : 0000-0001-8635-7251

Geliş Tarihi: 02.01.2023

Kabul Tarihi: 03.08.2023

Öz

Polimer malzemeler, dünya ekonomisinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmakta ve özellikleri hızla gelişmektedir. Eklemeli imalat (Eİ) gibi yeni teknolojilerin ortaya çıkışı, polimer malzemeler ve kompozitler için daha yüksek performans ve işlevsellik gibi ihtiyaçlar doğurmuştur. Polimer toz malzemeler, Eİ teknolojilerinde en çok kullanılan sarf malzemelerindendir ve ağırlıklı olarak seçici lazer sinterleme (SLS) teknolojisinde kullanılır. SLS, birbirini izleyen toz hammadde katmanlarını 3 boyutlu (3B) bilgisayar destekli tasarım modeline göre seçici olarak sinterleyerek 3B katı bileşenleri üreten bir toz yatağında füzyon işlemidir. Bu çalışmada; Poliamid 12 (PA12), fiber eritme yöntemi kullanılarak toz halinde üretilmiş ve masaüstü SLS sistemlerde kullanılmak üzere optimize edilmiştir. Yapılan çalışmada PA12, eriyik eğirme cihazında farklı çaplarda fiber iplikler haline getirilmiştir. Elde edilen fiber iplikler kesilerek ısıtıcı balon karıştırıcı içinde Polietilen Oksit (PEO) ile termal işleme tabi tutulmuş ve küresel forma yakın tozlar elde edilmiştir. Kurutma ve eleme işlemlerinden geçirilen bu tozlarla, açık parametreye sahip bir SLS (Seçici lazer sinterleme) 3B yazıcıda baskı alınmıştır. Toz numunelerine diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve elek analizi yapılmıştır. Baskı numunelerine ise; çekme, sertlik, darbe, yoğunluk, ergime akış indeksi (EAI), vicat yumuşama sıcaklığı testleri yapılmıştır ve numunelerin mikroyapı incelemesi için SEM analizi kullanılmıştır. Numunelerin testlerin sonuçları incelenerek ticari ve üretilen PA12'nin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

SLS; Eklemeli imalat;
PA12; Fiber eritme

Comparison of Morphological, Thermal and Mechanical Properties of PA12 Produced by Filament Melting Method and Commercial PA12

Abstract

Polymer materials are widely used in various fields of the world economy and their properties are developing rapidly. The emergence of new technologies such as additive manufacturing (AM) has created needs such as higher performance and functionality for polymer materials and composites. Polymer powder materials are one of the most used consumables in EI technologies and are mainly used in selective laser sintering (SLS) technology. SLS is a powder bed fusion process that produces 3D solid components by selectively sintering successive layers of powder raw materials according to a 3D (3D) computer aided design model. In this study, Polyamide 12 (PA12) pellets were pulverized by fiber melting method and optimized for use in desktop SLS systems. In the study, PA12 was turned into fiber yarns of different diameters in the melt spinning device. The fiber yarns obtained were cut and subjected to thermal treatment with Polyethylene Oxide (PEO) in a heated balloon mixer and powders close to spherical form were obtained. These powders, which have undergone drying and sieving processes, were printed on an SLS (Selective laser sintering) 3D printer with open parameter. Differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and sieve analysis were performed on powder samples. For printing samples; tensile, hardness, impact, density, melt flow index (EAI), vicat softening temperature tests were performed and SEM analysis was used for microstructural examination of the samples. The results of the tests of the samples were examined and the properties of commercial and produced PA12 were compared.

Keywords

SLS; Additive
manufacturing; PA12;
fiber melting

1. Giriş

Son 30 yılda artan kaliteli ve düşük maliyetli ürünlere olan talep, endüstride önemli değişiklikleri beraberinde getirmiştir. Bu durum üretici firmaların daha kaliteli, daha hızlı ve daha düşük maliyetli ürün üretime ihtiyacını doğurmuştur. Ürünlerin pazara çıkış süresini kısaltan hızlı prototipleme günümüzde kademeli olarak eklemeli imalata kaydırılırken, birkaç yıl öncesine kadar sadece düşük adetli özel parçaların üretiminde uygulanmaktaydı. Havacılık, uzay, denizcilik, kalıp imalatı ve takı imalatı gibi hemen hemen tüm uygulamalarda fonksiyonel parçaları hızlı üretmeye yarayan hızlı prototipleme sistemlerinde kullanılan malzeme biçimleri sıvı bazlı, katı bazlı ve toz bazlı olabilir (Caulfield vd. 2007, Chaudhari ve Patil 2016, Schmidta vd. 2015, Wang vd. 2020, Yuan vd. 2019).

Hızlı prototipleme sistemlerinden biri olan SLS, katmanlı ve toz bazlı bir lazer üretim yöntemi kullanarak bilgisayarlı 3B tasarımları fiziksel nesnelere dönüştürmek için kullanılır (Gomes vd. 2022, Schmid vd. 2015, Feng vd. 2019). Enjeksiyon kalıplama gibi geleneksel yöntemlere kıyasla SLS işlemleri tasarımdan üretime kısa çevrim süresi, yüksek geometrik özgürlük, özelleştirilmiş bileşenler ve az sayıda parçanın ucuz üretimi gibi birçok avantaja sahiptir (Salazar vd. 2014). SLS gibi toz yataklı eklemeli imalat sistemleri, erime ve kristalizasyon sıcaklıkları arasında yüksek sıcaklık farkı olan polimerler gerektirmektedir. Ayrıca SLS yöntemi ile üretilen parçaların rengi, kullanılan malzemenin rengi olduğundan ve işlem sırasında yalnızca homojen toz (veya toz kompozitler) kullanılabileceğinden çok renkli prototipler yapılamaz. Prototip parçaları çeşitli termoplastik, metal kompozit ve seramik kompozit tozları kullanılarak üretilebilir (Salazar vd. 2014, Williams ve Deckard 1998, Floersheim vd. 2009, Ming ve Gibson 1999). Poliamidler ve poliamid bazlı termoplastik kompozitler, SLS başta üzere toz yataklı eklemeli imalat sistemlerine özgü malzeme pazarının %95'ini oluşturmaktadır (Goodridge vd. 2012). PA12 diğer termoplastiklere ve hatta diğer poliamidlere kıyasla çok yüksek tokluğa, yüksek kimyasal dirence, yüksek yorulma direncine ve iyi tribolojik özelliklere sahiptir. SLS üretim sistemi için oldukça uygun bir

hammadde olan PA12 toz kalitesini iyileştirme ve işleme koşullarını optimize etme çabalarıyla birlikte özellikle havacılık ve otomotiv endüstrisinde nihai ürün haline gelmiştir (Goodridge vd. 2012, Salmoria vd. 2011, Salmoria vd. 2012, Bai ve Li 2011, Obsta vd. 2018). PA12'nin sahip olduğu geniş sinterleme penceresi, yavaşça soğumasını sağlar. Bu da parçaların bozulmasına neden olabilecek artık gerilimlerin birikmesini önlemek için yeniden kristalleşmesinin gecikmesine ve en aza indirilmesine neden olur. Poliamid bazlı tozların hazırlanması için emülsiyon polimerizasyonu, mekanik ezme ve solvent çöktürmeden oluşan üç farklı yöntem bulunmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde bu toz hazırlama yöntemlerinin yüksek sıcaklık, yüksek basınç koşulları, üretim sonrası dar ve pürüzlü parçacık geometrisi ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahip olduğu görülmüştür (Kleijnen vd. 2019, Faselow vd. 2016, Yuan vd. 2019, Wang vd. 2015). Toz malzemelere dayalı bu Eİ tekniğinin verimli uygulanmasını kısıtlayan en önemli sorunlardan biri, iyi akışkanlığa ve geniş sinterleme penceresine sahip toz malzemelerin hazırlanmasında düşük maliyetli ve uygulaması kolay ideal bir yöntemin olmamasıdır. Boyutları kontrol edilebilen küresele yakın polimer tozları hazırlamak için yüksek verimliliğe sahip bir yöntemin kullanılması ve bunun masaüstü SLS 3B yazıcılara uygun hale getirilmesi gerekliliği ile bu tez çalışmasına başlanmıştır.

Yapılmış olan bir çalışmada; SLS yöntemi ile üretilen PA12'nin kısa ve düzensiz cam elyaf (ağırlıkça %25) takviyesi sonucunda yorulma çatlak büyümesi davranışını geliştirmek hedeflenmiştir (Salazar vd. 2014). Oda sıcaklığında (23°C) ve düşük sıcaklıklarda (-50 °C) yapılan testlerin sonuçlarında lif ilavesinin, yorulma çatlakları ilerlemesi sırasında çatlak oluşumunu bastırdığını gözlemlenmiş, düşük sıcaklıkta görülen yüksek yorulma direncinin, lifler ve matris arasındaki farklı termal genleşmeden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Salazar vd. 2014).

Bir başka çalışmada; eriyik eğiirme yöntemi ile hazırlanan PA12 lifleri PEO matrisinde ısıtılarak elde edilen küresel yapıya sahip tozlar, SLS için uygun morfolojiye sahip hale getirilmiş, toz yapısının belirlenmesinde termal işlem sıcaklığının termal işlem süresine kıyasla daha etkili olduğu ortaya

koyulmuştur (Zhou vd. 2020). Buna göre lifleri yaklaşık 1 dk süreyle 220°C sıcaklığa eritmek ve ardından daha düşük bir sıcaklıkta tutmak, yüzey dalgalanmalarının hızlı bir şekilde başlamasına sebep olur ve liflerin dönüşüm sürecini büyük ölçüde hızlandırabilir (Zhou vd. 2020).

Bu çalışmada; PA12 tozunun hazırlanması için yeni ve verimli bir yöntemle duyulan ihtiyacı gidermek amacıyla fiber eritme yöntemi kullanılmıştır ve masaüstü SLS sistemlerinde kullanılmak üzere optimize edilmiştir. Yapılan çalışmada PA12, eriyik eğirme cihazında farklı çaplarda fiber iplikler haline getirilmiştir ve kesilerek ısıtıcı balon karıştırıcı içinde PEO ile termal işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan termal işlem sonucunda kesilen ipliklerden küresel forma yakın şekilde tozlar elde edilmiştir. Diyot lazerin yaydığı (700 nm-6000 nm) dalgalar, beyaz ve renksiz plastikler tarafından iyi emilemez. Bu nedenle dalga absorpsiyonunu artırmak için tozlar infrared absorpsiyon özelliği sunan boyar madde ile boyanmıştır. Bu işlem için kurutma ve eleme işlemlerinden geçirilen tozlar 2-[2-[2-chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cylohexen-1-yl]-ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indolium 4-methylbenzenesulfonate (ADS830AT) isimindeki boyar madde ile karıştırılmıştır. Kullanıma hazır hale gelen tozlar açık parametreye sahip bir SLS 3B yazıcıda baskıya alınmıştır. Toz numunelerine DSC, SEM ve elek analizi yapılmıştır. Baskı numunelerine ise; çekme, sertlik, darbe, yoğunluk, EAİ, Vicat yumuşama sıcaklığı testleri yapılmıştır ve numunelerin mikroyapı incelemesi için SEM analizi kullanılmıştır. Numunelerin testlerin sonuçları incelenerek ticari ve üretilen PA12'nin özellikleri karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Malzemeler

Yapılan çalışmada kullanılan Ticari PA12 tozu Sinterit (Polonya) firmasından temin edilmiştir. Bu tozun granüllerine ulaşamadığımız için muadili PA12 granülleri Arkema firması (Rilsamid AMNO P40TLD NATURAL) ve EMS-GRIVORY firması (Grilamid L25W20Y) tarafından temin edilmiştir. Ticari PA12 tozunun yoğunluğu 0,92 g/cm³, erime sıcaklığı 185°C'dir. Ayrıca Dupont firmasından temin edilen Polietilen Oksit (katı, Mw: 50000 g/mol) (POLYOX™ WSR N10) polimerlere çözücü bir ortam oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Diyot lazerin yaydığı (700 nm - 6000 nm) dalgaların polimer tarafından absorbe edilmesini sağlayan ADS830AT ticari isimli boyar madde American Dye Source firmasından temin edilmiştir.

2.2 Eriyik eğirme cihazında farklı çaplarda PA12 liflerinin üretilmesi

Poliamid, yapısında nem tutma özelliğine sahip olduğundan dolayı, granüller lif üretiminden önce 24 saat boyunca 100°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Polimer lif üretiminde kullanılan eriyik eğirme cihazı için en uygun EAİ değeri 25-30 cm³/10dk olarak verilmiştir. Bu sebeple ideal viskozite değerine ulaşmak için farklı firmalardan temin edilen PA12 granülleri 1:1 oranında ilk olarak Patterson marka bir karıştırıcıda 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışımda EAİ değeri 27 cm³/10dk olarak ölçülmüştür. Eriyik eğirme cihazında ölçüm pompasının hacim akış hızı ve sarım hızında değişiklik yapılarak farklı çaplarda lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Eriyik eğirme cihazına ait üretim bilgileri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Kullanılan cihazın vida çapı 20 mm ve uzunluk/çap oranı 30'dur. Ayrıca iplik üretimi 240°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.1 Eriyik eğirme işleminde pompa ve sarım hızına bağlı lif çapı değişimi

Metalik pompa hızı ve sarım hızı (rpm)	14/430	18/300	22/250	24/150	28/110	30/100
Lif çapı (mikron)	22	42	51	60	72	95

2.3 PA12 liflerinin termal işleme ve toz üretimi

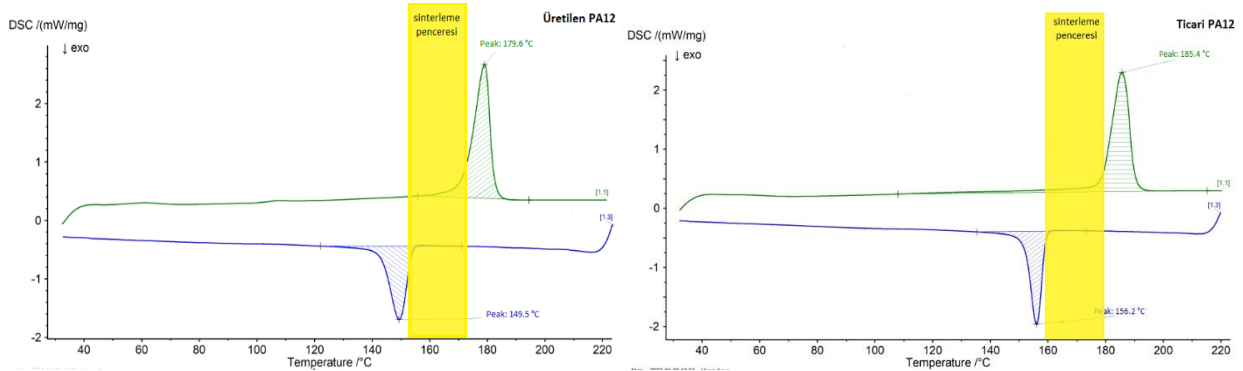
Lif üretiminin ardından farklı çaplardaki PA12 lifleri bir makas yardımıyla 1-5 mm uzunluklarında kesilmiştir. Nemi uzaklaştırmak için kesilen lifler 6 saat boyunca 100°C sıcaklıkta, PEO ise 2 saat boyunca 40°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kesilen parçaları toz haline getirmek amacıyla PEO ve PA12 lifi ağırlıkça 100:1 oranında 1000 ml'lik bir balon joje içerisinde manyetik karıştırıcıda ısıtılmıştır. Karışım, ilk olarak PEO'yu eritmek için 160°C'ye ısıtılarak 20 dakika boyunca bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 30 dakika boyunca 220°C sıcaklığa kadar kademeli olarak ısıtılmıştır. Termal işlem sırasında, erimiş liflerin Plateau-Rayleigh instabilitesi yoluyla PA12 küresel tozları elde edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutma yapılmasının ardından saf su ile ortam seyreltilerek PA12 tozları çöktürmüştür. Elde edilen PA12 tozları, 80°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. SLS 3B yazıcıda kullanılabilmesi için PA12 tozları bir elek yardımıyla boyutları 100 mikrondan küçük olacak şekilde eilenmiştir. Kullanılan SLS 3B yazıcıdaki 808 nm'lik diyot lazerin yaydığı kızılötesi dalgaların PA12 tozları tarafından en verimli şekilde emilebilmesi için 10 gr ADS830AT, 350 ml metil alkol içinde çözünerek 2 kg toz ile karıştırılmıştır. Daha sonra metil alkolü uçurmak amacıyla 100°C sıcaklıktaki etüvde 2 saat boyunca ısıtılmıştır.

2.4 3B baskı ile test numunelerinin üretimi ve test yöntemleri

Ticari PA12 ve deneyler sonucunda üretilen PA12'e ait test numunelerinin üretimi için Sinterit Lisa SLS 3B yazıcı kullanılmıştır. Sinterleme penceresi, polimerin erime başlangıcı sıcaklığı ile kristalleşme başlangıcı sıcaklığı arasındaki bölgedir. Aslında bu alan katı ve sıvı olmak üzere iki fazın bir arada bulunduğu bir alandır ve SLS işleminin en güvenli yapıldığı sıcaklık aralığıdır. Geniş sinterleme penceresi, sinterlenmiş parçaların doğruluğunu artırabilir ve çarpılma deformasyonunu azaltabilir. Bu sebeple baskı parametreleri ayarlanabilir olan bu yazıcıda en uygun sıcaklığı bulmak için DSC analizi yapılmıştır. DSC sonuçları Çizelge 2.2'de ve analiz grafiği ise Şekil 2.1'de verilmiştir. Grafiklerde yeşil ile gösterilen ısıtma eğrisi, mavi ile gösterilen ise soğutma eğrisidir. Üretilen PA12'nin erime başlangıç sıcaklığı 173,1°C ve kristalleşme başlangıç sıcaklığı 153,4°C olarak ölçülmüştür. Ticari PA12'nin erime başlangıç sıcaklığı 179,7°C ve kristalleşme başlangıç sıcaklığı 159,6°C olarak ölçülmüştür. Buna göre üretilen PA12 için sinterleme penceresi genişliği 19,7°C iken ticari PA12 için 20,1°C bulunmuştur.

Çizelge 2.2 PA12 tozlarına ait DSC analiz sonuçları

Örnek	T _m (°C)	T _m başl. (°C)	T _c (°C)	T _c başl. (°C)	Sinterleme penceresi (°C)
Ticari PA12	185,4	179,7	156,2	159,6	20,1
Üretilen PA12	179,6	173,1	149,5	153,4	19,7



Şekil 2.1 PA12 tozlarına ait DSC grafiği

SLS 3B yazıcı ile üretilen ve ticari PA12 numuneleri için çekme testleri; Zwick Z010 markalı cihaz kullanılarak ASTM D638 Tip 1 standardına uygun olarak yapılmıştır. Beş numunenin ortalaması alınarak yapılan testlerde çekme hızı 50 mm/dk olarak ayarlanmıştır ve test sonuçlarına göre polimerlerin max. çekme mukavemeti ve elastiklik modülü değerleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan darbe testi numuneleri 80x10x4 mm boyutlarında bir model tasarlanarak üretilmiştir. Çentiksiz olarak yapılan Izod darbe testinde 5,4 kJ'lük sarkaç kullanılmıştır ve test ASTM D256 standardına göre Zwick marka test cihazında yapılmıştır. ASTM D-1706-67 standardına göre yapılan sertlik testinde batma derinliğine bağlı olarak polimerin Shore sertlik değeri belirlenmiştir. Polimerlerin akışı hakkında yorum yapmamızı sağlayan EAİ testi ISO 1133 standardına göre Zwick marka test cihazında 2.16 kg yük altında 235°C sıcaklıkta yapılmıştır ve test sonuçları üç adet numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

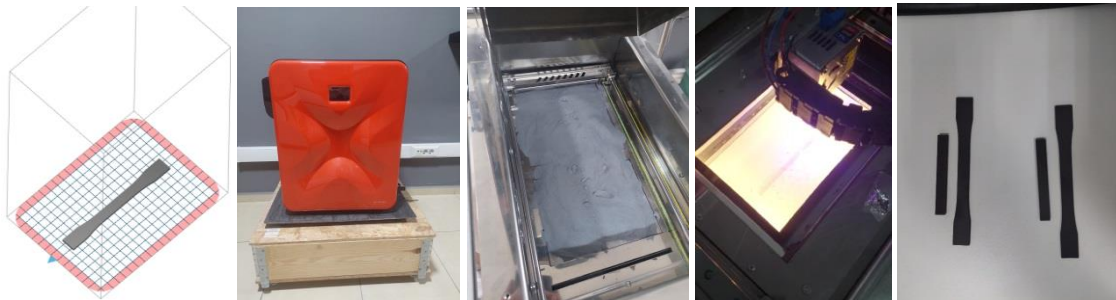
Üretilen PA12 numunelerinin termal özelliklerini belirlemek için HDT ve Vicat testleri sırayla ISO 75 ve ISO 306 standartlarına göre Devotrans marka test cihazında yapılmıştır. Tane boyutu dağılımını saptamak için yapılan elek analizi testinde Retsch AS 200 marka test cihazı kullanılarak numuneler, farklı mesh numaralarından oluşan elek düzeneğinde 15 dk boyunca sabit hızda titreşime maruz bırakılmıştır. Numunelerin yoğunluk tayini ISO 2781 standardına uygun olarak yapılmıştır. Elek analizi için 100°C sıcaklıkta 2 saat boyunca etüvde kurutulan PA12 tozlarından ilk olarak 100 gr tartılmıştır. Ardından tozlar 90-38 mikron aralığında farklı mesh büyüklüklerine sahip olan elek analizi cihazında 15 dk boyunca 60 rpm hızında titreşime maruz bırakılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan PA12 tozlarının üretimi ve 3B baskısına ait üretim şeması Şekil 2.2'de verilmiştir.



Lif üretim aşamaları



Toz üretim aşamaları



3B yazıcı baskı aşamaları

Şekil 2.2 Üretim aşamaları

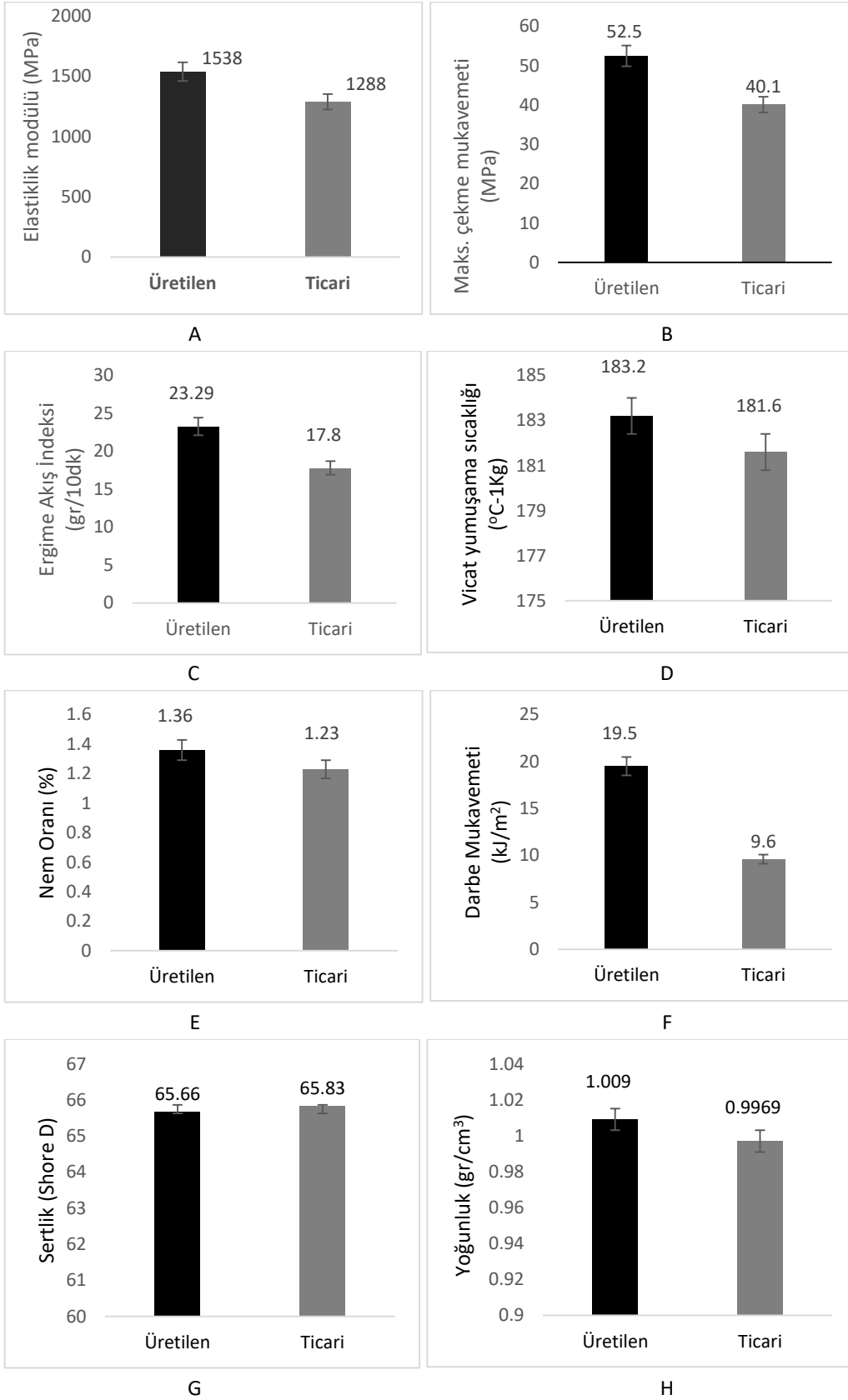
3. Bulgular

Yapılan test sonuçlarına göre ticari ve üretilen PA12'ye ait bazı özellikler Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekil 3.1A'daki çekme testi sonuçlarından elde edilen elastiklik modülü değerleri incelendiğinde üretilen PA12'nin ticari PA12'ye kıyasla daha yüksek elastiklik modülü değerine sahip olduğu görülmüştür. Verilen değerlere göre üretilen PA12'nin elastiklik modülünün ticari PA12'den yaklaşık %19 oranında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Maksimum çekme mukavemeti malzemelerin maksimum dayanabileceği mukavemet değerini ifade etmektedir. Şekil 3.1B'de verilen maksimum çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde üretilen PA12'nin 52,5 MPa, ticari PA12'nin 40,1 MPa mukavemete sahip olduğu görülmüştür. Verilen değerlere göre üretilen PA12'nin maksimum çekme mukavemetinin ticari PA12'ye kıyasla yaklaşık %30 oranında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Malzemelerin akışkanlığı hakkında yorum yapmamıza imkan sağlayan EAİ testi sonuçları Şekil 3.1C'de verilmiştir. Yapılan test sonuçları incelendiğinde üretilen PA12'nin daha akışkan özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Üretilen PA'ye kıyasla daha viskoz yapıya sahip olan ticari PA12'nin EAİ değeri 17,8 g/10dk olarak hesaplanmıştır. Malzemenin yumuşamaya başladığı sıcaklığı ifade eden termal özellikleri belirlemede kullanılan vicat yumuşama sıcaklığına ait değerler Şekil 3.1D'de verilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde üretilen PA12 ve ticari PA12'nin vicat yumuşama sıcaklığı arasında kayda değer bir fark görülmemiştir. Her iki PA12 arasında yaklaşık %0,8 oranında bir fark bulunmaktadır. Poliamid numunelerine bünyesinde tutabileceği nem miktarını belirlemek için nem tayini testi yapılmıştır. Yapılan test sonuçlarına ilişkin görselleri içeren Şekil 3.1E'deki grafik incelendiğinde üretilen PA12'nin %1,36 oranında, ticari PA12'nin %1,23 oranında nem çekme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Nemin polimerlerin mekanik özelliklerinde olumsuz etkiye sahip olduğu düşünüldüğünde, üretilen

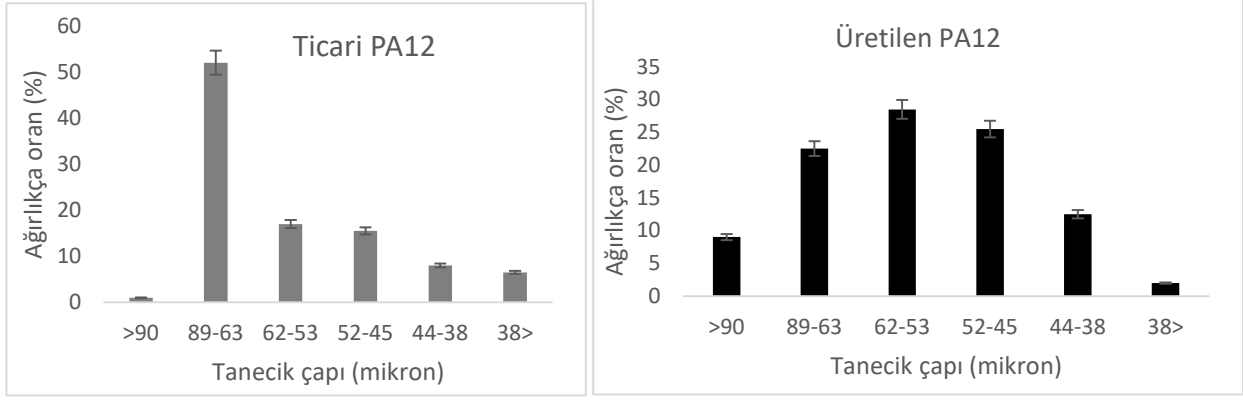
PA12'nin ticari PA12'ye kıyasla nem tutma açısından dezavantaja sahip olduğu görülmektedir. Numune üzerine uygulanan ani bir kuvvet sonucunda absorbe edebileceği yük miktarını hesaplamak için yapılan darbe testi sonuçları Şekil 3.1F'de verilmiştir. Verilen grafik incelendiğinde üretilen PA12'nin darbe mukavemeti değerinin ticari PA12'ye kıyasla yaklaşık %103 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 3.1G'de verilen sertlik testi sonuçları incelendiğinde üretilen PA12 ve ticari PA12'nin sertlik değerleri arasında kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. Her iki polimer arasında yaklaşık %0,2 oranında bir fark görülmektedir. Şekil 3.1H'de verilen yoğunluk değerleri incelendiğinde üretilen PA12'nin ticari PA12'ye kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu ve her iki polimer arasında yaklaşık %7 oranında bir artış görülmektedir. Yapılan çalışmada SLS 3B yazıcı ile numune üretimi için kullanılan PA12 tozlarının partikül boyutlarını belirleyen elek analizine ait sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir. Ortalama partikül boyutunu belirlemek amacıyla her iki PA12 için 100 gram toz referans olarak alınmıştır. Ticari PA12 tozu; %1 oranında 179-90 µm aralığında, %52 oranında 89-63 µm aralığında, %17 oranında 62-53 µm aralığında, %15,5 oranında 52-45 µm aralığında, %8 oranında 44-38 µm aralığında ve %6,5 oranında 38≥ µm aralığında bulunan partiküllerden oluşmaktadır. Üretilen PA12 ise; %9 oranında 179-90 µm aralığında, %22,5 oranında 89-63 µm aralığında, %12,5 oranında 62-53 µm aralığında, %28,5 oranında 52-45 µm aralığında, %25,5 oranında 44-38 µm aralığında ve %2 oranında 38≥ µm aralığında bulunan partiküllerden oluşmaktadır. Üretilen ve ticari PA12 numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Termal işlem görmüş PA12 elyafları düşük sıcaklıklarda arayüzey geriliminden kaynaklı olarak şekillerini büyük ölçüde korurlar. Termal işlem sırasında, erimiş PA12 liflerinin ara yüzey enerjisini en aza indirmek için Plateau-Rayleigh kararsızlığı tarafından yönlendirilen küresele yakın pürüzsüz yüzeye sahip mikro kürelere dönüştüğü görülmüştür. Ticari PA12'nin

SEM görüntüsü incelendiğinde çözültiden çöktürme yönteminden

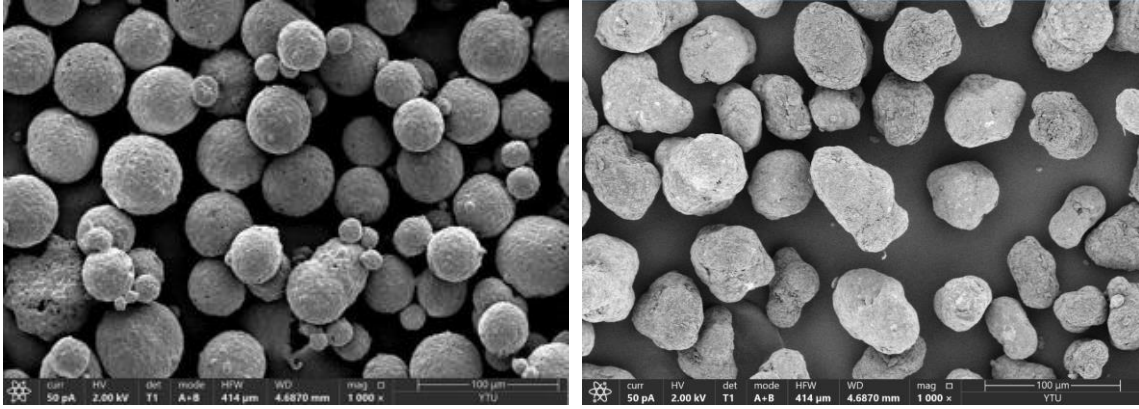
kaynaklanan patates gibi düzensiz partikül formunda olduğu görülmektedir.



Şekil 3.1 SLS yöntemi ile üretilen PA12 numunelerine ait özellikler



Şekil 3.2 PA12 tozlarının elek analizi sonuçları



Şekil 3.3 Üretilen ve Ticari PA12 numunelerine ait SEM görüntüleri

4. Tartışma ve Sonuç

SLS 3B yazıcıda baskı için eriyik eğirme yöntemi ile üretilen ve ticari PA12 tozlarının özelliklerinin karşılaştırıldığı bu çalışmada; çekme, sertlik, darbe, vicat yumuşama sıcaklığı, EAİ, DSC, nem oranı tayini, yoğunluk testleri, partikül büyüklüklerini belirlemek için elek analizi, mikroyapı özelliklerini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Yapılan çalışmalara ilişkin sonuçlar aşağıda verilmiştir. SLS 3B baskı yönteminde toz yüzeyinin pürüzlülüğü, boyut dağılımı ve tozun geometrisi malzemenin mekanik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. SLS işlemi sırasında daha eriyik forma geçen tozlar heterojen bir dağılıma sahip ise küçük partiküller büyük partiküllerin arasına yerleşeceği için daha sıkı istiflenirler ve buna bağlı olarak malzemenin mekanik özellikleri artış gösterir. Elek analizi sonuçları ve SEM görüntüleri yapılan bu yorumu doğrulamaktadır, başka bir deyişle üretilen PA12 tozları ticari PA12 tozlarına kıyasla daha heterojen bir boyut dağılımına sahiptir. Bu çalışmada ortalama toz çapları 89, 62, 52, 44 µm olan üretilen PA12'ye

ait yoğunluk değeri 1,0042 g/cm³ olarak bulunmuştur. Çekme testi sonuçları incelendiğinde, fiber eritme yöntemi sonucunda üretilen PA12 numunelerine çekme mukavemetinde %30, elastiklik modülünde %19 oranında bir artış sağlamıştır. EAİ 23,29 g/10dk olan üretilen PA12 numuneleri ticari PA12'ye kıyasla daha akışkan bir yapıya sahiptir. EAİ sonuçları, fiber eritme yöntemi ile hazırlanan tozların yuvarlama, ekleme gibi ekstra bir son işleme ihtiyaç duyulmadan daha akışkan ve küresel bir yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Toz üretimi esnasında termal işlemler, liflerin morfolojik dönüşümünü etkilediği için kademeli ısıtma yapılmıştır. Yapılan tüm testler SLS PA12 tozlarının hazırlanmasında fiber eritme yönteminin ve liflere uygulanan kademeli ısıtmanın uygun ve verimli bir yöntem olduğunu doğrulamıştır. Sonuçlar üretilen tozların, başarılı bir SLS işlemi için uygun olan üstün bir morfolojiye, akışkanlığa ve termal özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir. Proje no: FYL-2022-10566.

5. Kaynaklar

- Bai, P. and Li, Y., 2011. Preparation and properties of nylon composite powder by selective laser sintering. *Advanced Materials Research*, **152-153**, 326-329.
- Caulfield, B., McHugh, P.E. and Lohfeld, S., 2007. Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process. *Journal of Materials Processing Technology*, **182**, 477-488.
- Choudhari, C.M. and Patil, V.D., 2016. Product development and its comparative analysis by SLA, SLS and FDM rapid prototyping processes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **149**, 1-8.
- Fanselow, S., Emamjomeh, S.E., Wirth, K.E., Schmidt, J. and Peukert, W., 2016. Production of spherical wax and polyolefin microparticles by melt emulsification for additive manufacturing. *Chemical Engineering Science*, **141**, 282-292.
- Feng, L., Wang, Y. and Wie, Q., 2019. PA12 Powder recycled from SLS for FDM. *Polymers*. **11**, 727-742.
- Floersheim, R.B., Hou, G. and Firestone, K., 2009, CFPC material characteristics and SLS prototyping process, *Rapid Prototyping Journal*, **15(5)**, 339-345.
- Gomes, P.C., Piñeiro, O.G., Alves, A.C. and Carneiro, O.S., 2022. On the reuse of sls polyamide 12 powder. *Materials*. **15(16)**.
- Goodridge, R.D., Tuck, C.J. and Hague, R.J.M., 2012 Laser sintering of polyamides and other polymers. *Progress in Materials Science*. **57(2)**, 229-267.
- Kleijnen, R.G., Schmid, M. and Wegener, K., 2019. Production and processing of a spherical polybutylene terephthalate powder for laser sintering. *Applied Science*, **9**, 1308-1325.
- Ming, L.W. and Gibson I., 1999. Possibility of colouring SLS prototypes using the ink-jet method. *Rapid Prototyping Journal*. **5(4)**, 152-153.
- Obsta, P., Launhardt, M., Drummer, D., Osswald, P.V. and Osswald, T.A., 2018. Failure criterion for PA12 SLS additive manufactured parts. *Additive Manufacturing*, **21**, 619-627.
- Salazar, A., Rico, A., Rodríguez, J., Segurado Escudero, J., Seltzer, R. and Cutillas, M.E.F., 2014. Fatigue crack growth of SLS polyamide 12: Effect of reinforcement and temperature. *Composites: Part B*, **59**, 285-292.
- Salmoria, G.V., Paggi, R.A., Lago, A. and Beal, V.E., 2011. Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite manufactured by selective laser sintering. *Polymer Testing*, **30(6)**, 611-615.
- Salmoria, G.V., Leite, J.L., Vieira, L.F., Pires, A.T.N. and Roesler, C.R.M., 2012. Mechanical properties of PA6/PA12 blend specimens prepared by selective laser sintering. *Polymer Testing*, **31**, 411-416.
- Schmid, M., Amado, A. and Wegener, K., 2015. Polymer powders for selective laser sintering (SLS). *AIP Conference Proceedings*, **1664**, 160009-160014.
- Schmid, J., Sachsa, M., Blümela, C., Winzera, B., Tonia, F., Wirtha, K.E. and Peukert, W., 2015. A novel process chain for the production of spherical SLS polymer powders with good flowability. *Procedia Engineering*, **102**, 550-556.
- Wang, G., Wang, P., Zhen, Z., Zhang, W. and Ji, J., 2015. Preparation of PA12 microspheres with adjustable morphology and size for use in SLS processing. *Materials&Design*, **87**, 656-662
- Wang, Y., Xu, Z., Wu, D. and Bai, J., 2020. Current status and prospects of polymer powder 3D printing technologies. *Materials*, **13**, 2406-2425.
- Williams, J.D. and Deckard, C.R., 1998, Advances in modeling the effects of selected parameters on the SLS process. *Rapid Prototyping Journal*, **4(2)**, 90-100.
- Yuan, S., Shen, F., Chua, C.K. and Zhou, K., 2019. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. *Progress in Polymer Science*, **91**, 141-168

Zhou, Y., Xi, S., Huang, Y., Kong, M., Yang, Q. and Li, G.,
2020. Preparation of near-spherical PA12 particles for
selective laser sintering via Plateau-Rayleigh
instability of molten fibers. *Materials&Design*, **190**.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 045801 (1029-1044)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 045801 (1029-1044)

DOI: 10.35414/akufemubid.1233689

Araştırma Makalesi / Research Article

Salda Gölü Hidroloji Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Ayşen DAVRAZ¹, Fatma AKSEVER¹¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Isparta.

*Sorumlu yazar e-posta: aysendavraz@sdu.edu.tr

ORCHID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2442-103X>

e-posta: fatmaaksever@sdu.edu.tr

ORCHID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9907-8451>

Geliş Tarihi: 13.01.2023

Kabul Tarihi: 19.07.2023

Öz

Salda Gölü doğal güzelliği ve stramatolit oluşumları ile dünyadaki ender alkali göllerden birisidir. Salda Gölü'nün beslenimi göl yüzeyine ve alt havza geneline düşen yağışlar, mevsimlik ve sürekli akan dereler ile yeraltısuyu akımı ile sağlanmaktadır. Salda Gölü için yağıştan beslenme miktarı $21.95 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yıl}$ 'dır. Gölün boşalımı ise sadece buharlaşma ile gerçekleşmekte olup göl alanından buharlaşma miktarı $51.96 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olarak hesaplanmıştır. Salda Gölü su seviyesinin Eylül-2015'den itibaren sürekli düştüğü ve Ocak-2022'ye kadar düşüm miktarının 3.17 m olduğu belirlenmiştir. Salda Gölü çevresinde gölü besleyen çok sayıda su kaynağı bulunmaktadır. Bu kaynaklarda Mayıs 2021-2022 arasında yapılan debi ölçümlerine göre, göle ortalama $0.286 \text{ m}^3/\text{s}$ beslenme olacağı öngörülmektedir. Salda Gölü havzasında en önemli akifer alüvyon olup bu birimde açılmış çok sayıda sondaj kuyusu bulunmaktadır. Şubat-2021 ve Ekim-2022 tarihleri arasında kuyulardan seviye ölçümleri yapılmıştır. Havzada statik seviye Salda köyü çevresinde 0.5-4.85 m ve Yeşilova'da 13.27-21.15 m olarak tespit edilmiştir. Havzada yeraltısuyu akım yönü Salda Gölü'ne doğrudur. Salda Gölü çevresinde geniş alanlarda yüzeyleyen Marmaris peridotiti birimlerinden de yüzeyaltı akışı ile göle yeraltısuyu beslenimi gerçekleşmektedir. Bu beslenme Salda Gölü suyunun hidrojeokimyasal özelliklerini denetleyen en önemli unsurdur. Bu çalışmada, göl seviye değişimini denetleyen hidrolojik parametreler ve bunların etkileri irdelenmiştir. Salda Gölü çevresinde bulunan meteoroloji istasyonlarından alınan yıllık yağış verileri ile göl seviyesindeki dalgalanmalar incelendiğinde yağış miktarının Salda Gölü seviye değişimini denetleyen en önemli parametre olduğunu görülmektedir. Buharlaşma etkisi ise daha azdır.

Anahtar kelimeler

Salda Gölü, Hidroloji,
Göl Su Seviyesi,
Kavramsal Model.

Evaluation of Salda Lake Hydrology Parameters

Abstract

Salda Lake is one of the rare alkaline lakes in the world with its natural beauty and stramatolite formations. The recharge of Salda Lake is provided by precipitation falling on the lake surface and in the lower basin, seasonal and continuously flowing streams and groundwater flow. The amount of rainfall recharge for the Salda Lake is $21.95 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{year}$. The discharge of the lake takes place only by evaporation and the amount of evaporation from the lake area was calculated as $51.96 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{year}$. It has been determined that the water level of the Salda Lake has decreased continuously since September-2015 and the decrease amount was 3.17 m until January-2022. There are many water springs feeding the lake around Salda Lake. According to the flow measurements made between May 2021 and 2022 in these springs, it is predicted that there will be an average of $0.286 \text{ m}^3/\text{s}$ recharge to the lake. The most important aquifer in the Salda Lake basin is alluvial and there are many boreholes drilled in this unit. Level measurements were made from the wells between February-2021 and October-2022. The static level in the basin was determined as 0.5-4.85 m around Salda village and 13.27-21.15 m in Yeşilova. Groundwater flow direction in the basin is towards the Salda Lake. Groundwater is recharged to the lake by subsurface flow from Marmaris peridotite units, which crop out in large areas around the Salda Lake. This recharge is the most important factor controlling the hydrogeochemical properties of the Salda Lake water. In this study, the hydrological parameters controlling the lake level change and their effects were examined. When the annual precipitation data from the meteorology stations around the Salda Lake and the fluctuations in the lake level are examined, it is seen that the precipitation amount is the most important parameter controlling the level change in the Salda Lake. Evaporation effect is less.

Keywords

Salda Lake, Hydrology,
Lake Water Level,
Conceptual Model

1. Giriş

Özellikle son yıllarda etkilerini artırarak varlığını hissettiren Küresel İklim Değişikliği su potansiyelini doğrudan etkileyen en önemli faktördür. İklim değişikliğinden en çok etkilenecek bölgelerin başında Akdeniz çevresindeki ülkeler gelmektedir. Günümüzde havzalarda karşılaşılan mevcut duruma bakıldığında iklim değişikliği ile genel olarak yeraltı suyu ve yüzeysel su potansiyellerinde bir azalma ve buna bağlı olarak da kalitede olumsuzluklar gözlenmektedir.

Göller küresel su döngüsünün bir parçası olduğundan yağış, buharlaşma, yeraltı suyu veya yüzeysel su akışlarından etkilenirler. Göl seviyeleri iklimsel ve hidrolojik faktörlere tepki olarak doğal dalgalanmalar gösterebilir. Ancak, bu doğal sürecin dengesi iklim anomalileri veya antropojenik faktörler gibi dış kuvvetler nedeniyle bozulabilmektedir. Bir göl, havzasının yansımasıdır. Havza, belirli bir su yoluna veya göle doğru akan tüm kara ve su alanlarıdır. Göl havzası "sistemi", etkileşim halindeki biyo-fiziksel, kimyasal ve antropojenik bileşenlere sahip işleyen bir birimdir. Her göl ve havzası benzersiz bir sistemdir. Maalesef ülkemizde ve dünyada göl seviyelerinde ve su miktarında azalma ile kalite bozulmalarının yaşandığı çok sayıda göl bulunmaktadır (Davraz et al. 2019a, Dursun 2010, Çalışkan 2008, Han et al. 2022, Desta et al. 2015, Wei et al. 2020, Dehghanipour et al. 2020). Ülkemizde yüzeysel sularının kalite ve miktar açısından sürdürülebilirliğinin sağlanması ve korunabilmesi için tüm yüzeysel sularına ait iyi bir koruma-kullanım planına gereksinim duyulmaktadır. Su kaynaklarının kullanımını doğrudan etkileyen en önemli parametre kullanılabilir su bütçesindeki değişimlerdir. Göllerin sürdürülebilir yönetiminin sağlanması gölü etkileyen hidroloji parametrelerinin ve hidrolojik süreçlerin doğru bir şekilde tanımlanması ile mümkündür.

Salda Gölü temiz ve derin suları, göl kıyısında ve içinde gözlenen stromatolit oluşumları ile dünyanın sayılı özel göllerinden biridir. Son yıllarda gölün

turizm kapasitesinin artırılmasına yönelik havza ve göl kıyısında yapılan düzenlemeler ile tanıtım faaliyetleri gölün popülerliğini artırmıştır. Gölün seviye değişimini denetleyen hidroloji parametrelerinin miktar ve etkisinin bilinmesi gölün sürdürülebilir kullanımı, göl ekosisteminin sürdürülebilirliği ve su yönetimi açısından gerekli ve önemlidir. Bu çalışmada, Salda Gölü hidroloji parametreleri irdelenerek göl seviyesi üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Ayrıca, Salda Gölü havzası hidrojeolojik özellikleri ve hidroloji parametreleri ile birlikte değerlendirilerek gölün kavramsal modeli tanımlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Çalışma Alanı

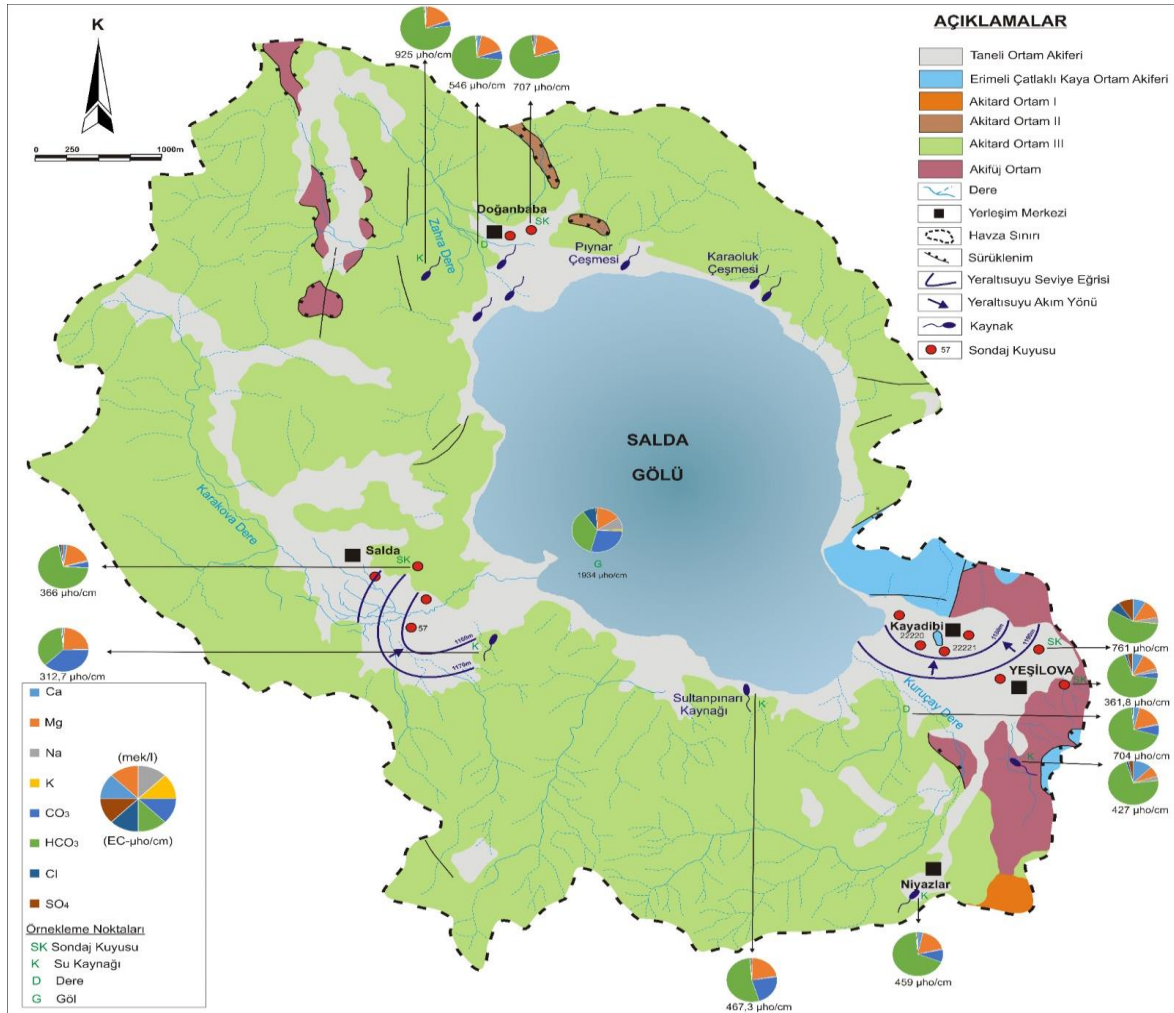
Burdur Gölü kapalı havzası içerisinde bulunan Salda Gölü Türkiye'nin uluslararası öneme sahip sulak alanlarından birisidir (Şekil 1). Salda Gölü 1139 m kotunda, yaklaşık olarak 9.186 km uzunluğunda, 6.8 km genişliğinde ve 184 m'lik maksimum derinliği ile Türkiye'nin en derin göllerinden birisidir. İlk olarak 1989 yılında "I. Derece Doğal Sit Alanı" olarak ilan edilen Salda Gölü 2019 yılında "Özel Çevre Koruma Bölgesi" ilan edilmiştir. Göl için belirlenen "1. Derece Doğal Sit Alanı" 1992 yılında 12 hektar iken bu alan 2019 yılında 570 dekara genişletilmiştir.

Gölün doğal güzelliği ve temiz suyunun yanı sıra ön plana çıkmasını sağlayan en önemli unsur, göl çevresinde gözlenen stromatolit oluşumlarıdır. Salda Gölü stromatolitlerinin oluşumuna yönelik modeller önerilmiştir (Braithwaite and Zedef 1996; Russell et al. 1999, Shirokova et al. 2013). Bu modellerde ortak görüş stromatolitlerin oluşumunda siyanobakterilerin etkin olduğudur. Stromatolitlerin gelişiminde gölün kimyasal yapısını denetleyen su-kayaç etkileşimi ile iklimsel koşulların ana denetleyici kontrol mekanizması oldukları da belirtilmiştir.

2.3 Salda Gölü Havzası Hidrojeolojisi

Tutturulmamış çakıl, kum, kil ve silt düzeylerinden oluşan alüvyon, havzada Yeşilova ilçesi ile Doğanbaba ve Salda Köyleri civarlarında geniş alanlarda ve dere yataklarında yüzelemektedir (Şekil 2). Birim içerisindeki çakıl ve kum seviyeleri gözenekli yapıları nedeniyle iyi bir akiferdir. Yeşilova içerisinde açılan kuyularda akifer kalınlığının 100 m'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Havzada geniş alanlarda yüzeleyen Kuvaterner alüvyon ve yamaç molozu "Taneli ortam akiferi" olarak tanımlanmıştır. Bölgede karstik akifer özelliği taşıyabilecek olan Dutdere kireçtaşı Kayadibi Köyü civarında Kale Tepe

(1472 m)'de ve Yeşilova İlçesi güneyinde küçük alanlarda yüzelemektedir. Dutdere kireçtaşı birimi "Erimeli çatlaklı kaya ortam akiferini" temsil etmektedir. Havzanın güneyinde küçük bir alanda gözlemlenen çakıltaşı, kumtaşı, kiltası, killi kireçtaşı, marn, konglomera vb., kaya türlerinden oluşan Çameli formasyonu ise "Akitard ortam 1" olarak ayrılmıştır. Doğanbaba köyü kuzeydoğusunda oldukça küçük bir alanda yüzeleyen bazik volkanit, radyolarit, çört, şeyl ara düzeyli çörtlü mikrit ve dolomitik kireçtaşlarından oluşan Orhaniye formasyonu "Akitard ortam-2" olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 2. Salda Gölü havzası hidrojeoloji haritası, kaynak ve kuyu konumları, Ekim-2021 yeraltısuyu kotu ve Haziran-2015 kimyasal analiz sonuçları (mek/l) (Varol vd. 2017'den değiştirilerek)

Havzada çok geniş alanlara gözlenen peridotit ve dunit birimleri genel olarak geçirimsiz kabul edilse de kırık çatlak sıklığına bağlı olarak yeraltısuyu içerebilmektedirler. Salda Gölü havzasında

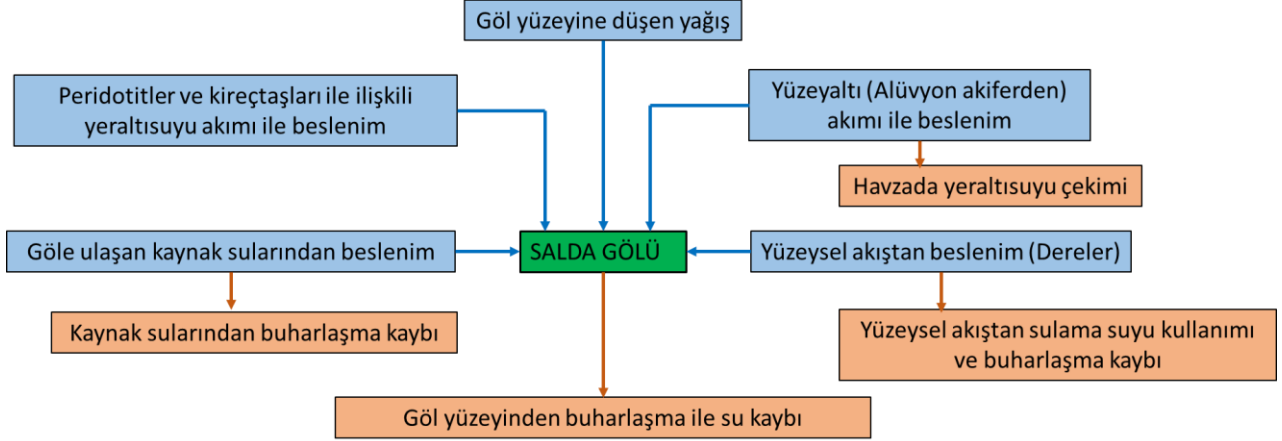
Marmaris peridotiti biriminin kırık ve çatlakları ile ilişkili kaynak boşalmaları tespit edilmiştir. Bu nedenle, Marmaris peridotiti ve dunit birimleri hidrojeolojik açıdan "Akitard ortam-3" olarak değerlendirilmiştir. Bölgede küçük alanlarda

yüzeyleyen Kızılıcaadağ ofiyolitli melanji ile içdir metamorfiteri geçirimsiz birimler olup "Akifüj ortam" olarak ayırtlanmıştır. (Varol vd. 2017).

3. Bulgular

3.1 Salda Gölü Hidroloji Parametreleri

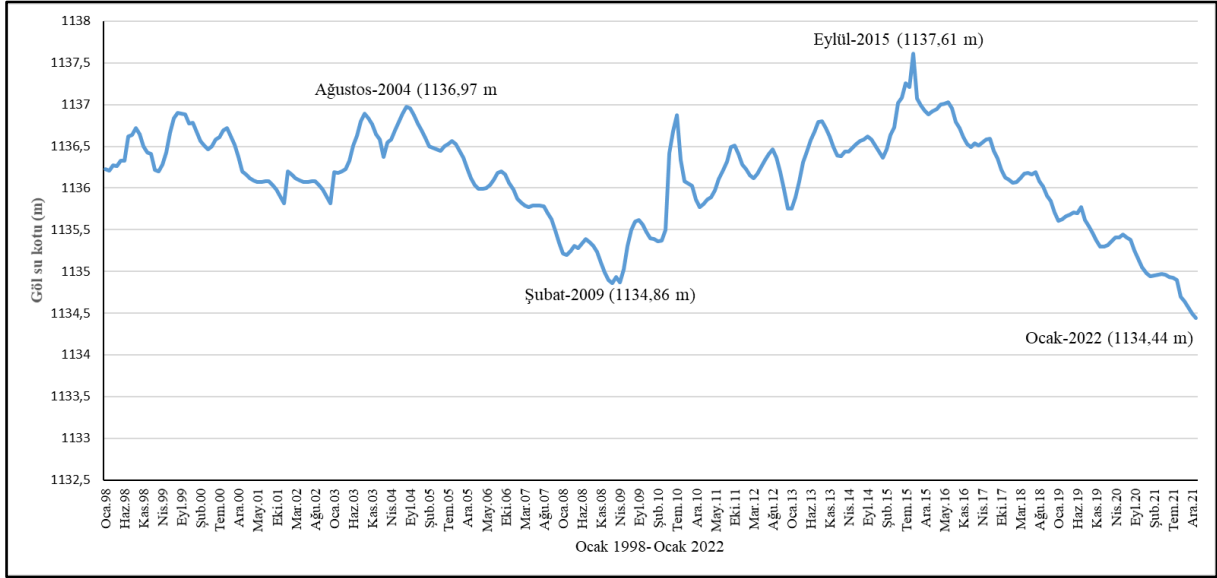
Salda Gölü havzasının hidrojeolojik özellikleri ve Salda Gölü'nün hidrolojik durumu değerlendirildiğinde, gölün besleniminin göl yüzeyine ve çevresine düşen yağışlar, sürekli ve mevsimlik akan dereler, kaynak suları ve yeraltısuyu akımı ile sağlandığı belirlenmiştir. Gölün boşalımı ise sadece buharlaşma ile gerçekleşmektedir (Şekil 3).



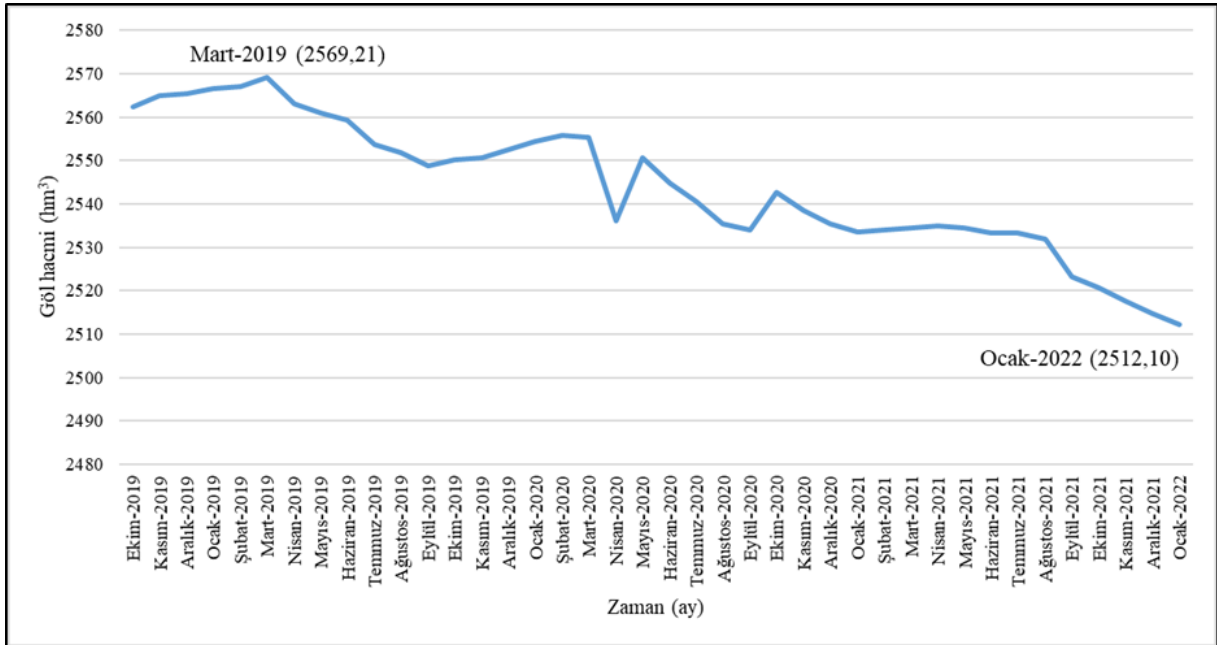
Şekil 3. Salda Gölü ilksel kavramsal modeli

Salda Gölü'nün beslenim-boşalım ilişkisine bağlı olarak Salda Gölü seviyesinde değişiklikler gözlenmektedir. DSİ XVIII. Bölge Müdürlüğü tarafından 1998-2022 yılları arasında yapılan göl seviye ölçümleri kullanılarak Salda Gölü seviye değişimleri irdelenmiştir (Şekil 4). Bu ölçüm aralığında en yüksek su seviyesi Eylül-2015'de 1137.61 m'dir. 2015 yılından önceki yüksek değer Ağustos-2004'de 1136.97 m olarak kaydedilmiştir. 2004 yılından 2009 yılına kadar Salda Gölü su kotunda düşüş meydana gelmiş ve Şubat-2009'da

1134.86 m olarak ölçülmüştür. 2009 yılından 2015 yılına kadar su kotunda yükselme gözlenmektedir. 2015 yılından itibaren de Salda Gölü su kotunda sürekli bir düşüm yaşanmaktadır. 2022 yılı Ocak ayında ölçülen su kotu 1134.44 m'dir. DSİ XVIII. Bölge Müdürlüğü tarafından bu kottaki göl alanı 43.03 km² ve hacmi 2512.10 hm³ olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 4. Ocak 1998-2022 Salda Gölü su kotları grafiği (DSİ XVIII. Bölge Müdürlüğü verileri)

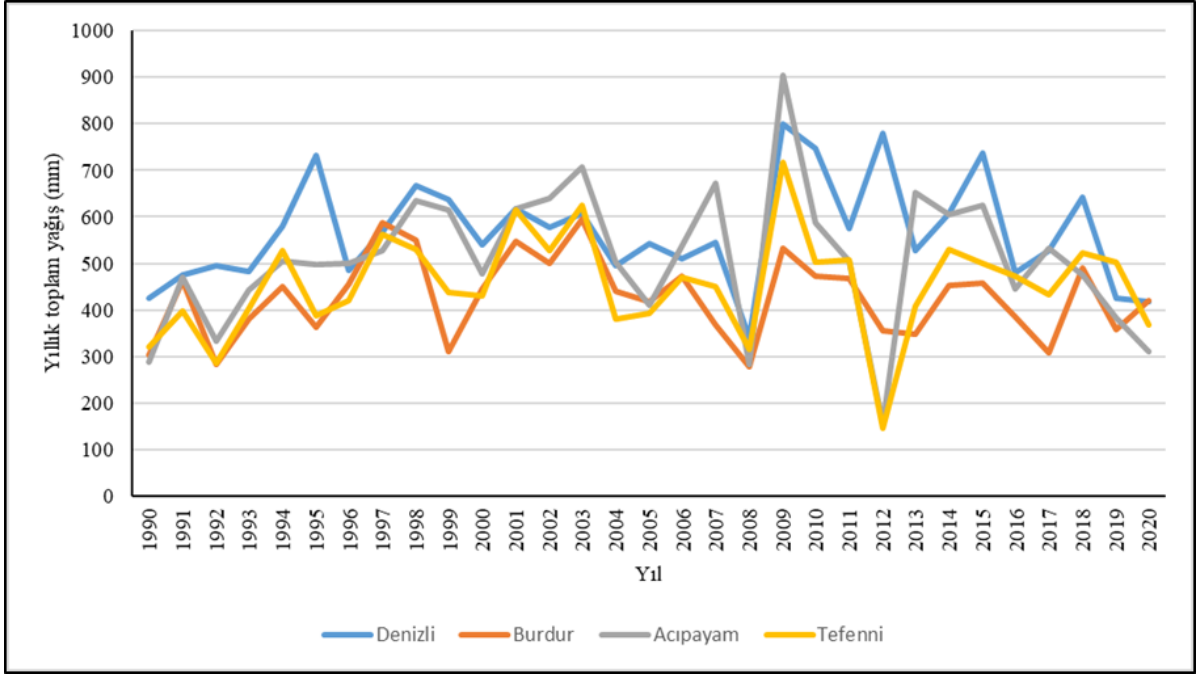


Şekil 5. Zamana bağlı göl hacim değişimleri (DSİ XVIII. Bölge Müdürlüğü verileri)

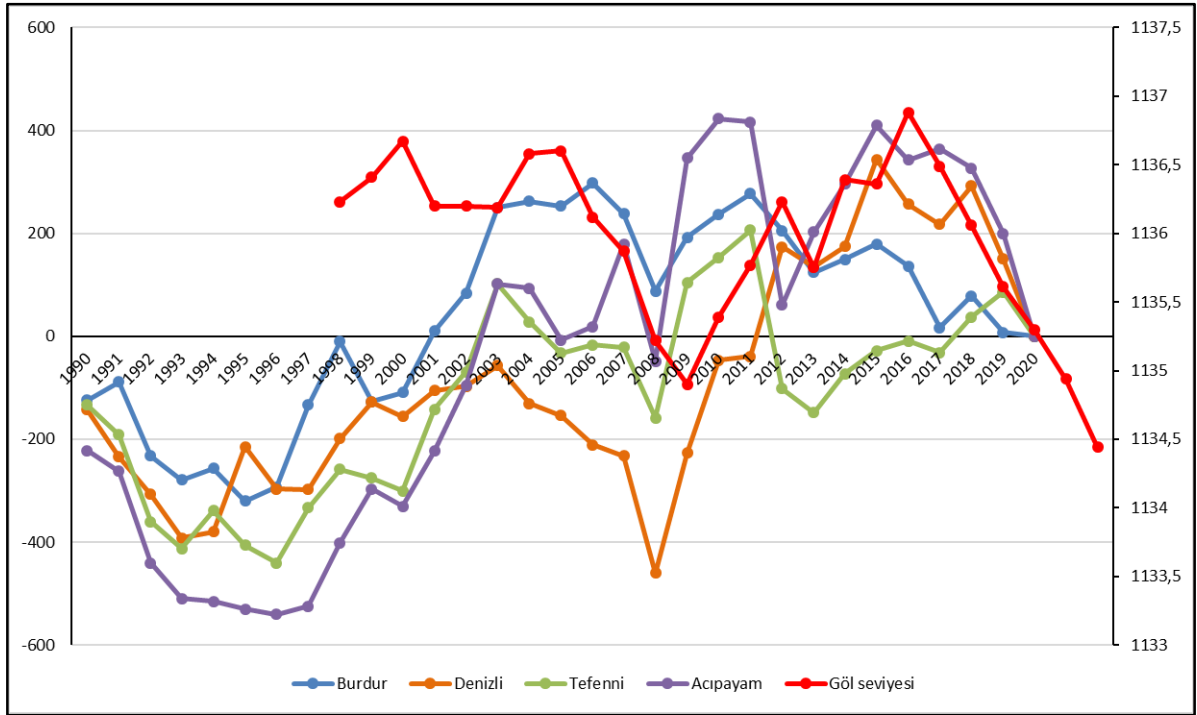
3.1.1. Yağış

Salda Gölü Havzası içerisinde ve çevresinde Denizli, Burdur, Acıpayam ve Tefenni Devlet Meteoroloji İstasyonları bulunmaktadır. Bu istasyonlarda 1990-2020 yılları arasında ölçülmüş yıllık toplam yağış verileri Şekil 6'da gösterilmiştir. Grafikte en yüksek yağış değerlerinin Denizli DMI'de ölçüldüğü görülmektedir. 1990-2020 yılları arasında ortalama yıllık yağış miktarı Denizli istasyonunda 567.25 mm, Burdur istasyonunda 427.54 mm, Acıpayam istasyonunda 511.10 mm ve Tefenni istasyonunda 554.51 mm olarak belirlenmiştir.

Gölün beslenimini sağlayan en önemli parametre olan yağış ile göl seviyesi arasındaki ilişkiyi inceleyebilmek için Salda Gölü havzasında bulunan meteoroloji istasyonlarında ölçülmüş yağış verileri irdelenmiştir. Salda Gölü'ne en yakın meteoroloji istasyonları olan Burdur, Denizli, Tefenni ve Acıpayam istasyonlarında yağışların uzun dönem trendlerinin yorumlanması için eklenik sapma grafikleri kullanılmıştır (Şekil 7).



Şekil 6. Denizli, Burdur, Acıpayam, Tefenni DMİ yıllık toplam yağış grafiği



Şekil 7. Yağış istasyonlarına ait eklenik sapma grafikleri ve Salda Gölü seviye değişimleri

Grafiklerde Denizli DMİ’de 2015, Burdur DMİ’de 2006, Acıpayam DMİ’de 2015 yıllarından sonra kurak dönem gözlenmiştir. Acıpayam DMİ’de ise 2008-2020 yılları arası kararlı dönem olduğu belirlenmiştir. Yapılan incelemelere göre, Salda Gölü havzası ve çevresinde bulunan yağış gözlem istasyonlarının benzer iklim özelliklerine sahip

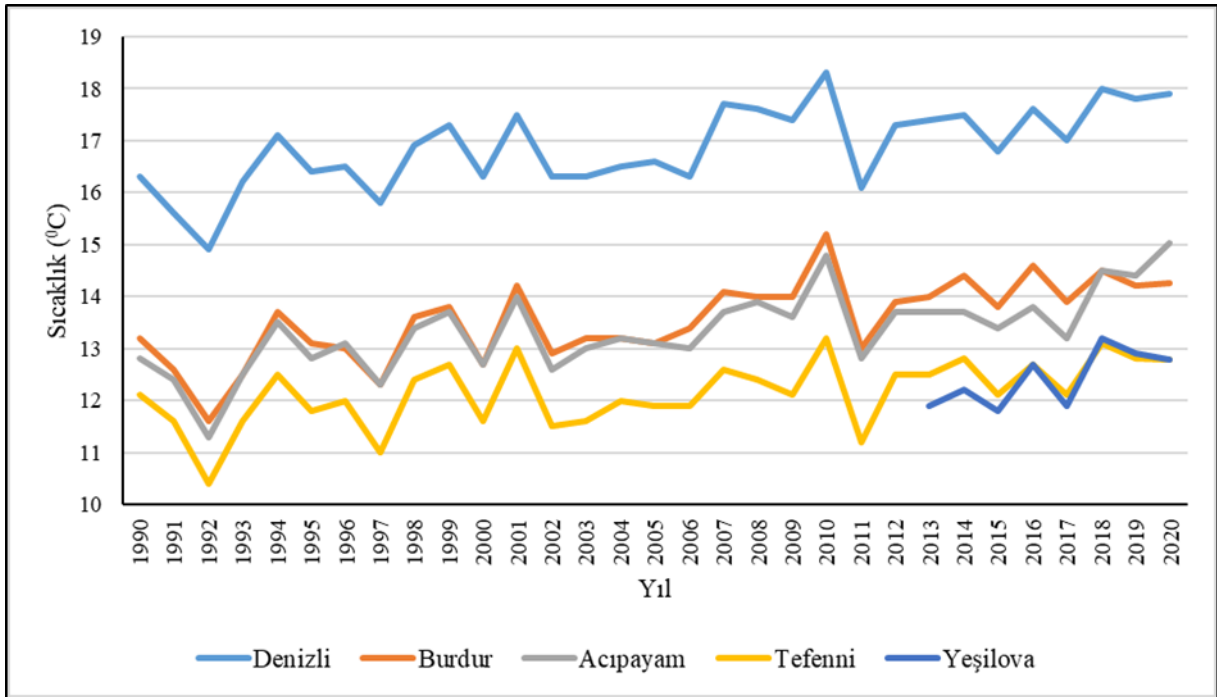
bölgelerde bulunması nedeniyle ölçüm yapılan yıllar için benzer yağış periyodları belirlenmiştir. Salda Gölü’nün en önemli beslenme elemanı yağıştır. Yağıştan beslenme hem göl yüzey alanına doğrudan beslenme hem de gölü besleyen yüzey sularında artış şeklinde gerçekleşmektedir. Yağış miktarının artışı bölgede yeraltısuyu seviyelerinde de artışa neden olmakta ve göle ulaşan yeraltısuyu akım miktarının

da artmasına fayda sağlamaktadır. Genel olarak Salda Gölü'nde en yüksek kotun ölçüldüğü 2015 yılından itibaren bölgeye düşen yağışlarda azalma olduğu tespit edilmiştir. Salda Gölü su kotunda 2015 yılından itibaren yaşanan düşüşün yağışın azalması ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir (Şekil 6, 7). Bu değerlendirmeler yağış miktarının Salda Gölü seviye değişimini denetleyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir.

3.1.2. Sıcaklık

Denizli, Burdur, Acıpayam, Tefenni ve Yeşilova Devlet Meteoroloji İstasyonlarında ölçülen aylık ortalama sıcaklık değerleri grafik üzerinde

gösterilmiştir (Şekil 8). Grafikte en yüksek sıcaklık değerlerinin Denizli DMİ'de ölçüldüğü görülmektedir. 1990-2020 yılları arasında Denizli DMİ'de yıllık ortalama sıcaklık değeri 16.87 °C, Burdur DMİ'de 13.54 °C, Acıpayam DMİ'de 13.34 °C ve Tefenni DMİ'de 12.14 °C olarak ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri Tefenni istasyonunda kaydedilmiştir. Yeşilova'da 2013-2020 yılları arasında ölçülen yıllık ortalama sıcaklık değeri ise 12.42 °C'dir. Burdur, Denizli ve Acıpayam istasyonlarında dalgalanmalar olsa da genel olarak 2007 yılından itibaren sıcaklık verilerinin arttığı görülmektedir.

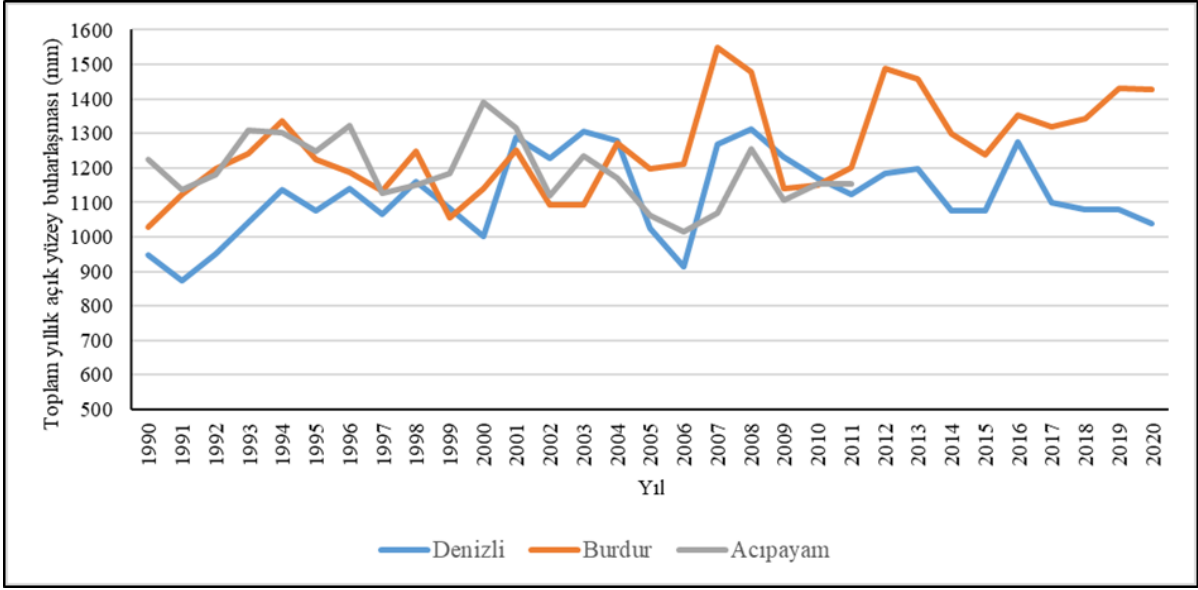


Şekil 8. Denizli, Burdur, Acıpayam, Tefenni, Yeşilova DMİ yıllık ortalama sıcaklık grafiği

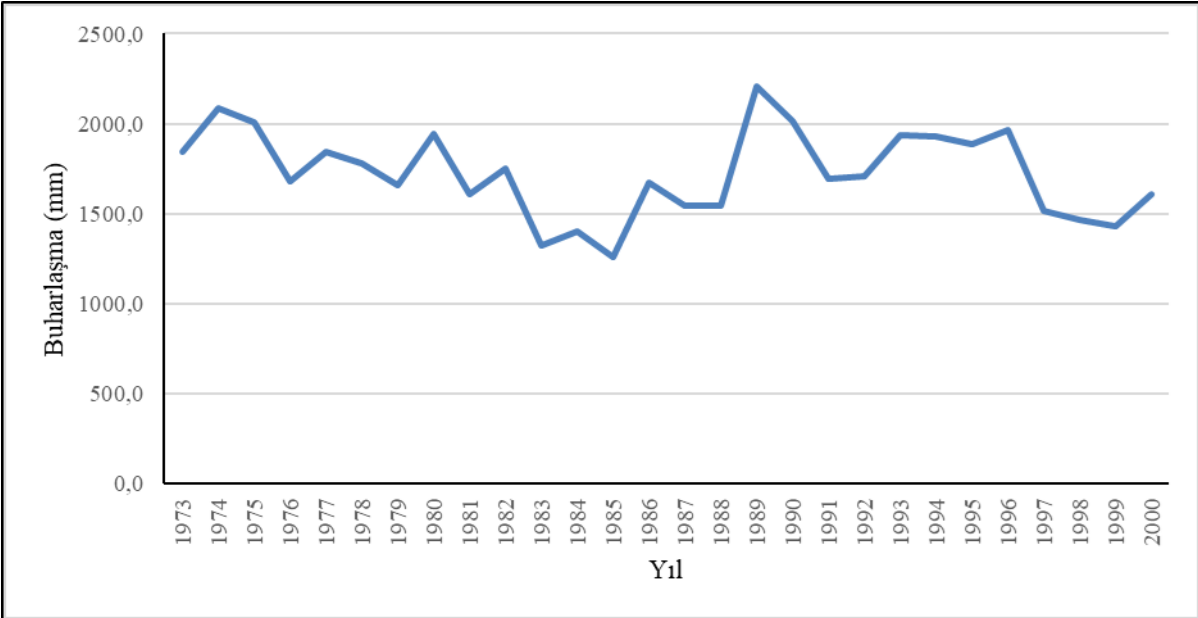
3.1.3. Buharlaşma

Denizli ve Burdur Devlet Meteoroloji İstasyonlarında 1990-2020 yılları arasında ve Acıpayam istasyonunda 1990-2011 yılları arasında Class A Pan tava ile tespit edilen yıllık toplam açık yüzey buharlaşma değerleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Yıllık ortalama açık yüzey buharlaşma değeri Denizli DMİ'de 1120.34, Burdur DMİ'de 1255.12 ve Acıpayam DMİ'de 1192.64 mm olarak tespit edilmiştir. En yüksek buharlaşma Burdur DMİ'de kaydedilmiştir. Salda Gölü'nden en önemli su kaybı

buharlaşma yoluyla gerçekleşmektedir. Göl yüzeyinden buharlaşma miktarı 1973-2000 yılları arasında DSİ XVIII. Bölge Müdürlüğü tarafından Burdur-Yeşilova-Bedirli istasyonunda ölçülmüştür (Şekil 10). Acıpayam DMİ'de 2011 yılından sonra buharlaşma ölçümleri yapılmamıştır. Bu nedenle, buharlaşmaya yönelik değerlendirmeler Burdur DMİ ölçümleri ile yorumlanmıştır. Burdur DMİ'de ölçülen buharlaşma değerlerine bakıldığında dalgalanmalar olsa da 2007 yılından itibaren buharlaşma değerlerinde artış olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Denizli, Burdur, Acıpayam DMİ toplam açık yüzey buharlaşma grafiği



Şekil 10. Yeşilova-Bedirli istasyonu buharlaşma değerleri açık yüzey buharlaşma grafiği

3.1.4. Yüzeysel akış

Salda Gölü'nü besleyen önemli yüzey suları Salda Deresi, Zahra Dere ve Değirmendere'dir. Zahra Dere menbasında 1997 yılında işletmeye açılan Doğanbaba Göleti, Değirmendere üzerinde ise 2006 yılında işletmeye açılan Yeşilova-Değirmendere Göleti bulunmaktadır. Göletler yapıldıktan sonra derelere bırakılan su miktarı ile ilişkili ölçüm bulunmamaktadır. Önceki yapılan çalışmalarda yağış miktarının arttığı yılların bazı aylarında bu derelere su bırakıldığı gözlenmiştir (Varol vd. 2017).

Ancak, Şubat 2021-Ekim 2022 yılları arasında yapılan arazi çalışmalarında Değirmendere ve Zahra Dere'de akışa rastlanmamıştır. Salda Dere'si Beyaz adalar civarında Salda Gölü'ne boşalmaktadır. Ancak, dere suları drenaj kanalları vasıtasıyla Salda Köyü ovalık alanın bir kısmına yayılmakta ve bölgede sulama suyu amaçlı olarak kullanılmaktadır. Salda Deresi'nin göle boşalım noktasında 10-1014 nolu Akım Gözlem İstasyonu (AGİ) istasyonunda sürekli ölçüm yapılmaktadır. Bu AGİ'de 2012-2019 yılları arasında ölçülen ortalama yıllık toplam akım değeri 10.53 m³/s'dir.

3.1.5. Kaynaklar

Salda Gölü çevresinde gölü besleyen çok sayıda su kaynağı bulunmaktadır. Kayadibi – Doğanbaba yolu üzeri, Niyazlar Köyü ve Yeşilova İlçesinde bulunan bazı kaynaklardan içme-kullanma suyu olarak da yararlanılmaktadır. Marmaris peridotiti ve dunit üyesinin kırık ve çatlaklarından boşalan bu kaynakların Mayıs-2021 ve Ekim-2022 arasında periyodik debi ölçümleri yapılmıştır. Yapılan izleme neticesinde göle ulaşabilen su kaynaklarının debilerinin Salda Köyü civarında 0.14-3.02 l/s ve Doğanbaba civarında 0.018-1.107 l/s olduğu tespit edilmiştir. Havzada Niyazlar civarında 0.03-0.087 l/s ve havzanın doğusunda Işıklar Köyü civarında 0.055-0.315 l/s olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında izleme çalışması yapılan bazı kaynakların debilerinde, Salda Gölü havzasında

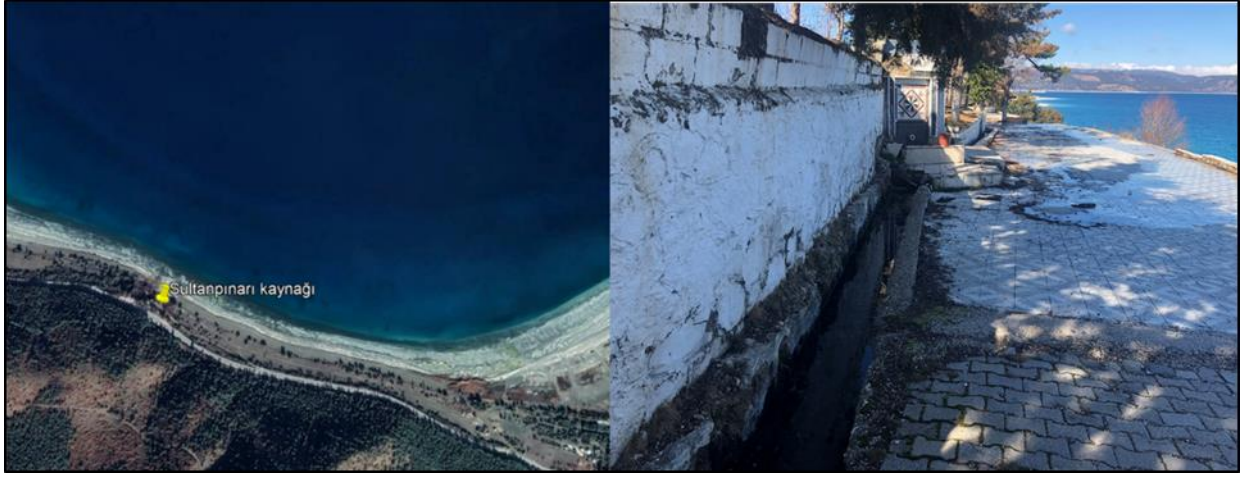
2015-2017 yılları arasında yaptığımız araştırma kapsamında gözlemlediğimiz debilere göre bariz düşümler olduğu görülmektedir. Bunlardan en belirgin olanı Salda Gölü kuzeyinde bulunan Pınar çeşmedir. Kaynağın Haziran-2015 yılındaki fotoğrafı ile Temmuz-2022’de çekilmiş fotoğrafı Şekil 11’de gösterilmiştir. Pınar çeşmenin debisi Haziran-2015’de yaklaşık olarak 0.65 l/s civarında iken bu çalışmada Ekim-2021 ve Temmuz-Ekim-2022 tarihlerinde kuru olduğu tespit edilmiştir. Bu kaynağın kullanımının olmaması ve debisini etkileyen hiçbir insan faktörü bulunmaması nedeniyle debi değerindeki düşümün tamamen yağış miktarı ile denetlendiği söylenebilir. 2015 yılında Salda Gölü’ne en yakın Tefenni DMİ’de ölçülen yıllık toplam yağış miktarı 499.1 mm’dir. Aynı istasyonda 2020 yılı yağış miktarı 368.8 mm olup günümüz ortalama yağış miktarı 377 mm olarak verilmiştir (İnt. Kyn.1).



Şekil 11. Pınar çeşme Haziran-2015 ve Temmuz-2022 görünümü

Salda Gölü çevresinde gölü doğrudan veya dolaylı olarak besleyen kaynaklar bulunmaktadır. Bu kaynaklardan yüksek debi ve doğrudan göle boşalımı olması nedeniyle en önemlisi Yeşilova-Salda karayolu üzerinde 738341/4154904 koordinatlarında bulunan Sultanpınarı Kaynağı’dır (Şekil 12). Söz konusu kaynak Marmaris peridotiti biriminden bir düzlem üzerinde yaklaşık 8-10 ayrı noktadan boşalımı olan bir kaynaktır. Kaynak Salda Gölü kenarında olup herhangi düzenli bir kullanımı

bulunmamaktadır. Yapılan arazi çalışmaları sırasında ortalama kaynak debisi yaklaşık 2.364 l/s olarak belirlenmiştir. Kaynak suları düzensiz ve yüksek kayıp oranı ile göle ulaşmaktadır. Sultanpınarı Kaynağı’nın kaptajının yeniden yapılarak boşalım düzlemi boyunca su kayıplarının en aza indirilmesi ve kaynaktan boşalan suların kontrol altına alınarak Salda Gölü’ne ulaşmasının sağlanması gölün beslenimi açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 12. Sultanpınarı kaynağının uydu görüntüsü üzerindeki konumu ve kaynak çıkış lokasyonu

3.1.6. Yeraltısuyu beslenimi

Salda Gölü havzasında 16 adet resmi kurumlara ait ve 123 adet belgeli şahıs kuyusu bulunmaktadır. Bu kuyularda alüvyon akifer altında Kızılcaadağ ofiyoliti ve Marmaris peridotiti kesilmiştir. Kuyulardan alüvyon akiferden yeraltısuyu alınmaktadır. Resmi kuyuların debileri 0.5-38.35 l/s arasında ve statik seviyeleri 1.80-21.50 m arasında değişmektedir. Kuyu derinlikleri ise 66-123 m arasındadır. Alüvyon akiferi temsil edecek şekilde seçilen kuyularda Şubat-2021 ve Ekim-2022 tarih aralığında kurak ve yağışlı dönemlerde 8 ayrı kuyuda statik seviye ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yeraltısuyu seviyesi Salda Köyü çevresinde 0.5-4.85 m ve Yeşilova'da 13.27-21.15 m olarak tespit edilmiştir. Havzada yeraltısuyu akım yönü Salda Gölü'ne doğrudur.

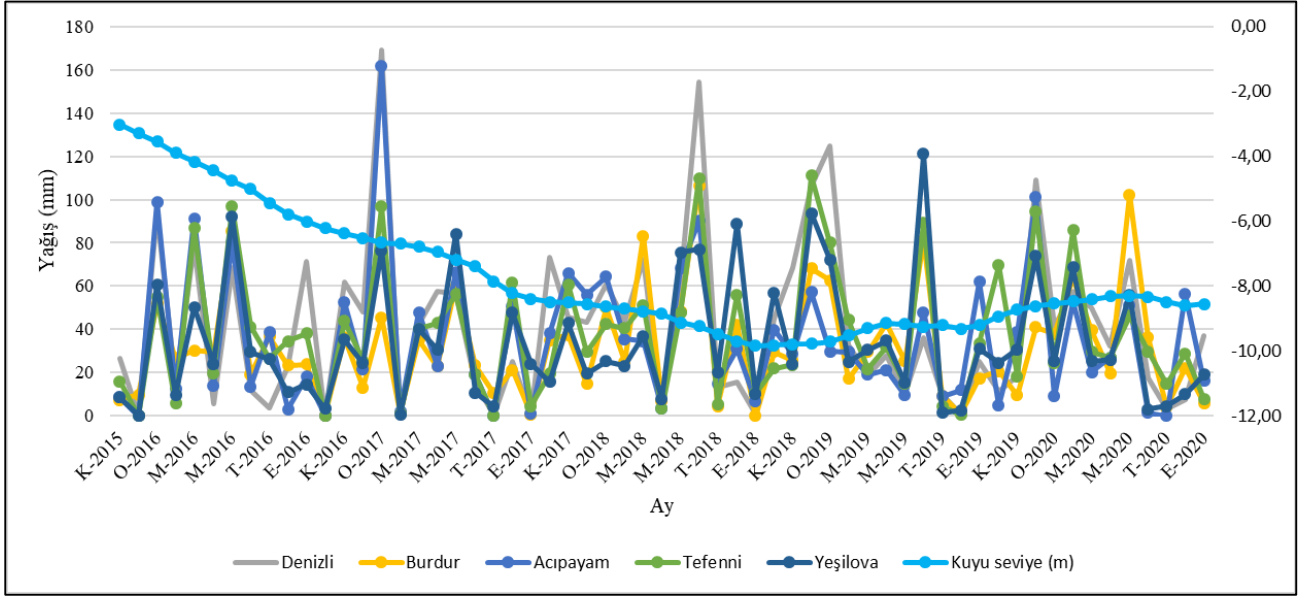
Ayrıca, Salda Gölü havzasında aylık rasat ölçümü DSI 18. Bölge Müdürlüğü tarafından Yeşilova-Kayadibi köyünde bulunan 42423 nolu kuyuda yapılmaktadır. Bu kuyuda 2016-2020 yılları arası Limnigraf (Manuel) ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde 2016 yılında 3.5 m, 2017 yılında 1.89 m ve 2018 yılında 1.15 m seviye düşümleri tespit edilmiştir. Genel anlamda bakıldığında 2016-2018 yılları arasında YAS seviye düşümleri gözlenmiş olmasına rağmen düşüm oranının giderek azaldığı görülmektedir. 2018 yılı Aralık ayından itibaren YAS seviyesinde artış başlamıştır. 2019 yılı YAS seviye yükselimi 1.09 m'dir. 2019 yılında başlayan YAS seviye yükselimi 2020-Haziran ayına kadar devam etmiştir. 2020-

Temmuz ayından itibaren 0.22 m'lik düşüm gerçekleşmiştir. 42423 nolu rasat kuyusu verisi ile Kasım-2015 ve Aralık-2020 yağış değerleri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu grafikte yağışa bağlı olarak YAS değerlerinde değişim gözlenmektedir (Şekil 13).

Salda Gölü kıyısında Doğanbaba-Kayadibi yolu boyunca ve Salda Deresi boşalım noktasının doğusunda pek çok alandan kireçtaşları ve peridotit birimleri içerisinde süzülen yağış suları yeraltısuyu beslenimleri şeklinde Salda Gölü'ne ulaşmaktadır (Şekil 14). Söz konusu yeraltısuyu çıkış alanları göl seviyesinin düşmesi ile görünür hale gelmiştir. Debileri mevsimsel olarak değişen yeraltısuyu çıkışlarının yağışlı dönem sonunda debilerinin arttığı ve yaz aylarında bazılarının kuruduğu görülmüştür.

3.2. Kavramsal model

Salda Gölü havzasında yapılan jeolojik, hidrojeolojik ve hidrolojik araştırmalar dikkate alınarak, havzada yeraltısuyu sisteminin aydınlatılması ve Salda Gölü'nün beslenme-boşalım süreçlerinin tanımlanması için havzayı temsil edecek şekilde jeoloji, hidrojeoloji ve hidrolojik özellikler değerlendirilerek kavramsal model oluşturulmuştur (Şekil 15).



Şekil 13. 42423 nolu rasat kuyu statik seviye değerleri (m) ve yağış miktarı (mm)



Şekil 14. Doğanbaba-Kayadibi yolu altı göle ulaşan yeraltı suyu çıkışları

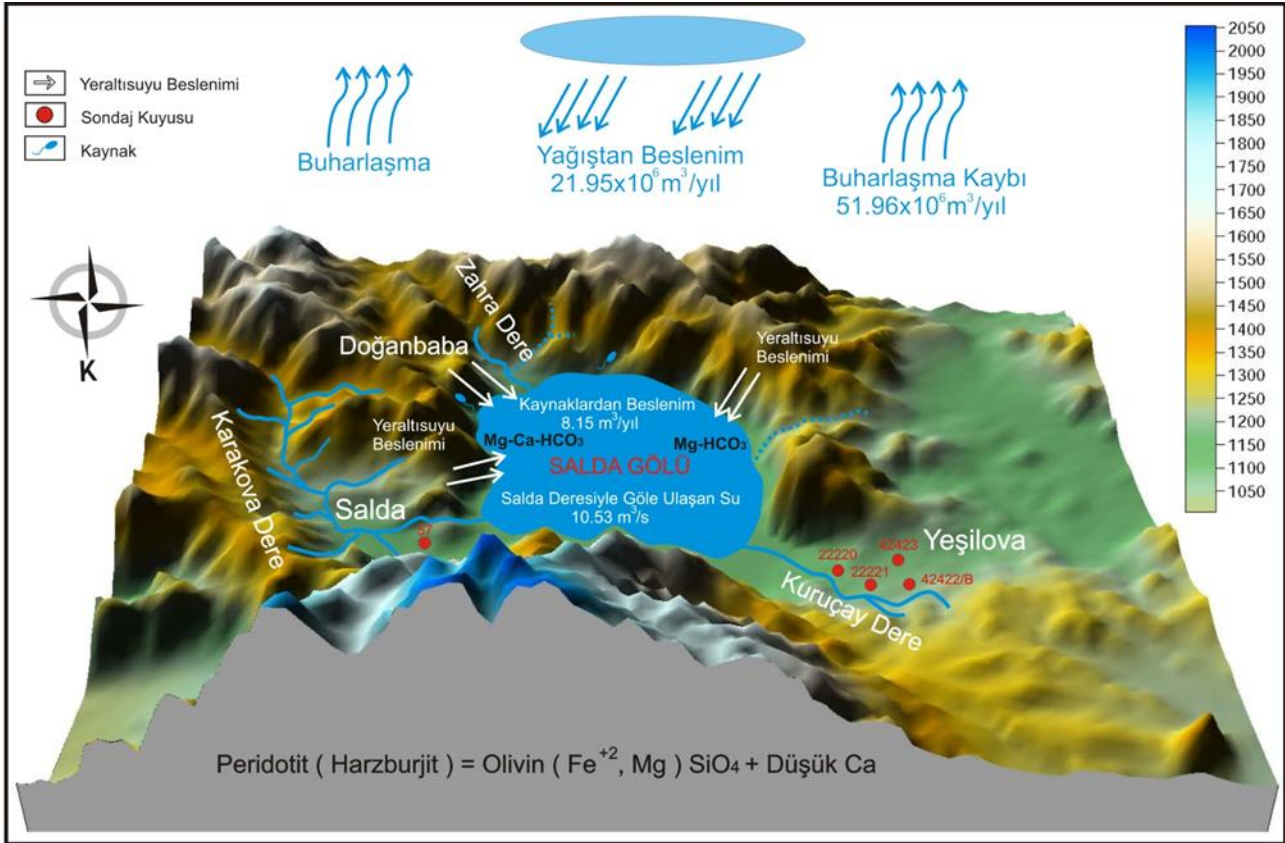
Havzanın büyük bir çoğunluğunda Marmaris peridotiti ve Dunit üyesi yüzeylemekte olup Kayadibi civarında Dutdere kireçtaşları, Yeşilova güneyinde ise Kızılcadağ ofiyolit ve melanji ile ova alanlarında ve dere yataklarında alüvyon gözlenmektedir. Havzada alüvyon birim içerisinde açılmış yaklaşık 85 adet sondaj kuyusundan yeraltı suyu alınmakta ve sulama amaçlı kullanılmaktadır. Ayrıca, Kayadibi köyü civarında yüzeyleyen kireçtaşı birimi ile göl etrafında geniş alanlarda bulunan Marmaris peridotiti birimlerinden de yüzeyaltı akışı ile Salda Gölü'ne yeraltı suyu beslenimi söz konusudur.

Salda Gölü havzasında yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarının hidrojeokimyasal yapısı daha önceki çalışmalar dikkate alınarak yorumlanmış ve kavramsal model üzerinde tanımlanmıştır.

Buna göre inceleme alanında yeraltı ve dere sularının IAH sınıflamasına göre Mg-HCO₃, Mg-Ca-HCO₃ ve Ca-Mg-HCO₃'lı sular sınıfında olduğu, göl sularında baskın su tipinin ise Mg-CO₃-HCO₃ olduğu belirlenmiştir (Varol vd. 2017, Davraz et al. 2019b). Salda Gölü havzasında geniş alanlarda yüzeyleyen

peridotit birimi, magnezyum ve demir açısından zengin olivin mineralini bulundurmaktadır. Ayrıca, Marmaris peridotiti birimi içerisinde yaygın olarak gözlenen harzburjit de çoğunlukla olivin ve düşük kalsiyumlu piroksenden (ortopiroksen) oluşan bir peridotit çeşididir (Bodinier and Godard 2014). Salda Gölü havzasında yapılan farklı bir çalışmada sismik araştırma sonuçlarına göre göl tabanında

olası peridotit çözünme bölgeleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada birkaç noktada belirlenen peridotit çözünme noktalarından alınan su ve tortu analizlerinde yüksek Mg^{+2} ve Fe^{+2} içerikleri tespit edilmiştir (Çaldırak and Kurtuluş 2018). Salda Gölü sularındaki yüksek Mg^{+2} içeriği bazik ve ultrabazik kayaç toplulukları (harzburjit, peridotit) ile ilişkilidir.



Şekil 15. Salda Gölü kavramsal modeli

Ayrıca, daha önceki yapılan araştırmalarda havza genelindeki su kaynaklarında baskın anyonun HCO_3 olduğu belirlenmiştir (Davraz et al. 2019b, Çaldırak and Kurtuluş 2018). Suyun pH'ı 8.2' nin üzerinde olduğunda CO_3^{2-} iyonları artmaktadır. pH değerinin düşüşüne bağlı olarak HCO_3^- iyonu egemen iyon olmaktadır (Şahinci 1991, Yüksel 2007). Salda Gölü havzasındaki yüzey ve yeraltı suyu örneklerinde de böyle bir ilişkinin varlığı dikkati çekmektedir (Varol vd. 2017).

Bu çalışma kapsamında yapılan arazi çalışmaları sırasında göl kıyısında çok sayıda yeraltı suyu beslenimi olduğu tespit edilmiştir. Bu lokasyonlar

göl seviyesinin düşmesi ile daha görünür hale gelmiştir. Çaldırak ve Kurtuluş (2018) tarafından yapılan çalışmada Salda Gölü'nde derinliğe bağlı olarak sıcaklık ve elektriksel iletkenlik değerleri irdelenmiş ve 15 m derinlikte özellikle Zahra Dere alüvyonlarından beslenme olduğu tespit edilmiştir.

Salda Gölü beslenimi yağış, yüzeysel akış, kaynak boşalmaları ve yeraltı suyu akımı ile gerçekleşmektedir. Salda Gölü Havzası için eş yağış (İzohyet) eğrileri yöntemi ile havzaya düşen ortalama yıllık yağış miktarı 510.14 mm olarak hesaplanmıştır. 2022 yılı Ocak ayında tespit edilen Salda Gölü alanı 43.03 km² olup, bu alan dikkate

alınarak Salda Gölü için yağıştan beslenme miktarı $21.95 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olarak hesaplanmıştır. Kapalı bir havza olan Salda Gölü havzasında bulunan sürekli ve mevsimsel dereler Salda gölüne boşalmaktadır. Sürekli derelerden sadece Salda Deresi'nde 2012-2019 yılları arasında ölçülen ortalama yıllık toplam akım değeri $10.53 \text{ m}^3/\text{s}$ 'dir.

Salda Gölü çevresinde göle önemli kayıplar ile ulaşan kaynak boşalımları bulunmaktadır. Göle ulaşan kaynaklarda Mayıs- 2021 ve Mayıs-2022 arasında yapılan debi ölçümlerine göre yaklaşık olarak ortalama $0.286 \text{ m}^3/\text{s}$ ($8.15 \text{ m}^3/\text{yıl}$) beslenme olacağı öngörülmektedir. Ancak, bu ölçülen debi miktarında akış yolu boyunca süzülme, su kullanımı vb. kayıplar hesaplanamamıştır. Salda Gölü etrafında bulunan yeraltısu beslenimleri ile ilgili ölçüm bulunmamaktadır. Gölün en önemli ve tek boşalım elemanı buharlaşmadır. Burdur-Yeşilova-Bedirli istasyonunda 1973-2000 yılları arasında ölçülen ortalama göl yüzeyinden buharlaşma miktarı $1725.3 \text{ mm}'\text{dir}$. Bu değer 0.7 tava düzeltme katsayısı ile çarpıldıktan sonra göl alanından gerçekleşen buharlaşma miktarı $51.96 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olarak hesaplanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Salda Gölü havzasının jeolojik, hidrojeolojik ve hidrolojik koşulları dikkate alındığında gölün besleniminin göl aynasına ve alt havza geneline düşen yağışlar, sürekli ve mevsimlik akan dereler, kaynak suları ve yeraltısu akımı ile sağlandığı görülmektedir. Bu durumda havza genelinde yüzey ve yeraltı suları ile ilgili herhangi bir değişim Salda Gölü sularını hem miktar hem de kalite açısından doğrudan etkileyecektir. Gölün en önemli beslenme elemanı yağış olsa da göle ulaşan dere, kaynak ve yeraltısu akımı gölün su seviye değişimini denetleyen unsurlardır.

DSİ XVIII. Bölge Müdürlüğü tarafından 1998-2022 yılları arasında Salda Gölü su seviye ölçümleri yapılmaktadır. 2022 yılı ocak ayında ölçülen su kotu $1134.44 \text{ m}'\text{dir}$. Bu kottaki göl alanı 43.03 km^2 ve hacmi 2512.10 hm^3 olarak belirlenmiştir. Salda Gölü

su seviye ölçümlerine göre 2015 yılından itibaren su kotunda sürekli bir düşüm yaşandığı görülmektedir.

Salda Gölü Havzası içerisinde ve çevresinde bulunan Denizli, Burdur, Acıpayam ve Tefenni Devlet Meteoroloji İstasyonlarında kaydedilen yağış verileri irdelenmiştir. Salda Gölü için yağıştan beslenme miktarı $21.95 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olarak hesaplanmıştır. Genel olarak Salda Gölü'nde en yüksek kotun ölçüldüğü 2015 yılından itibaren bölgeye düşen yağışlarda azalma olduğu tespit edilmiştir. Salda Gölü su kotunda 2015 yılından itibaren yaşanan düşüşün yağışın azalması ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Bu değerlendirmeler yağış miktarının Salda Gölü seviye değişimini denetleyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir.

Burdur, Denizli ve Acıpayam istasyonlarında dalgalanmalar olsa da genel olarak 2007 yılından itibaren sıcaklık verilerinin arttığı görülmektedir. Salda Gölü'nden en önemli su kaybı buharlaşma yoluyla gerçekleşmektedir. Salda Gölü alanından gerçekleşen buharlaşma miktarı $51.96 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olarak hesaplanmıştır.

Salda Gölü'nü besleyen önemli derelerden ikisi olan Değirmendere üzerinde ve Zahra Dere üzerinde göletler bulunmaktadır. Günümüzde bu derelerden göle yılın bütün aylarında beslenme olmadığı görülmektedir. Bu dere sularının göle ulaşmaması Salda Gölü su miktarı için önemli bir kayıptır. Sadece Salda Deresi'nde 2012-2019 yılları arasında ölçülen ortalama yıllık toplam akım değeri $10.53 \text{ m}^3/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır.

Salda Gölü su hacmindeki düşümün engellenebilmesi ve azaltılabilmesi için havzada gölün besleyen dereler üzerine mevcutlar dışında gölet yapımında izin verilmemesi ve bu göletlerden de mümkün olduğu kadar can suyunun dere yataklarına bırakılması gerekmektedir. 2018 yılında tamamlanan Kayadibi Göleti'ne su tutturulmamış olması ve Salda Göleti yapımının da durdurulmuş olması Salda Gölü için önemli kazanımlardır.

Salda Gölü çevresinde göle önemli kayıplar ile ulaşan kaynak boşalımları bulunmaktadır. Göle ulaşan

kaynaklarda Mayıs- 2021 ve Mayıs-2022 arasında yapılan debi ölçümlerine göre yaklaşık olarak ortalama 0.286 m³/s (8.15 m³/yıl) beslenim olacağı öngörülmektedir.

Salda Gölü havzasında yeraltısuyu bulunduran en önemli akifer birim alüvyondur. Alüvyon havzada Yeşilova, Doğanbaba ve Salda Köyü civarlarında geniş alanlarda, dere yataklarında ve Salda Gölü çevresinde ince bir şerit halinde yüzeylemektedir. Bölgede alüvyon akiferde açılmış çok sayıda sondaj kuyusu bulunmaktadır. Havzada yeraltısuyu akım yönü Salda Gölü'ne doğrudur. Bu kuyulardan su çekilmesi alüvyon akiferden Salda Gölü'ne ulaşan yeraltısuyu miktarını azaltacaktır. Bu nedenle havzada yeni sondaj kuyusu açılmasına izin verilmemeli ve kullanımları kontrol altına alınmalıdır. Çekilen su miktarının azaltılması için damlama sulama yöntemi gibi sulama suyu kayıplarını azaltan yöntemlerin kullanılması ve ekilen bitki deseninin az su kullanan türler olacak şekilde halkın bilinçlendirilmesi ve teşvik edilmesi gereklidir.

Salda Gölü havzasında yüzey ve yeraltı suları akım yönünün göle olması nedeniyle havzada bulunan kirleticilerin olumsuz etkisi göl kalitesini de etkileyecektir. Havzada gölü etkileyen en önemli kirletici parametre nüfusun geçim kaynağı olan tarımsal faaliyetler ile ilişkilidir. Bitkinin ihtiyacından fazla kullanılabilen tarım ilaçlarının yeraltısuyu ve yüzey sularına taşınımı ile kirlilik oluşmaktadır. Tarımsal faaliyetler sonucu yeraltısularında gözlemlenebilecek önemli kirletici maddeler azot türevleri ve pestisitlerdir.

Salda Gölü'nün beslenimine katkı sağlayan önemli unsurlardan biri de göle ulaşan kaynak sularıdır. Bu kaynaklardan en önemlisi olan Sultanpınarı Kaynağı suları düzensiz ve yüksek kayıp oranı ile göle ulaşmaktadır. Sultanpınarı Kaynağının kaptajının yeniden yapılarak boşalım düzlemi boyunca su kayıplarının en aza indirilmesi ve kaynaktan boşalan suların kontrol altına alınarak Salda Gölü'ne ulaşmasının sağlanması gölün beslenimi açısından büyük önem taşımaktadır.

Salda Gölü'nün son yıllarda turizm amaçlı tanıtımının yoğun şekilde yapılmasının hem avantaj hem de dezavantajı bulunmaktadır. Dezavantajı göle gelen ziyaretçi sayısının artışı ile gerekli koruma ve kontrol çalışmalarının zorlaşmasıdır. Avantajı ise koruma ve düzenleme çalışmalarının artırılarak devam etmesidir. Turizm amaçlı ziyaretçilerin artışı veya azalışı Salda Gölü sularının miktarı üzerinde önemli bir etki oluşturması olası görülmemektedir. Ancak, kurallara uyulmaması ve gerekli kontrollerin sağlanamaması durumunda ziyaretçi artışı su kalitesinde, ekolojik yapıda ve özellikle stromatolit oluşum sürecinin devamında önemli olumsuzluklara neden olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Tabiat Varlıklarını Koruma Genel Müdürlüğü adına "Salda Gölü Özel Çevre Koruma Bölgesi Biyolojik Çeşitlilik Araştırma Projesi" kapsamında yapılmış olup yazarlar, projeyi finansal olarak destekleyen Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na ve projeyi yürüten Ekoiz-Çevre firması yetkililerine teşekkür ederler.

5. Kaynaklar

- Balcı, N., Demirel, C., Kurt, M.A., 2018. Salda Gölünün Jeomikrobiyolojisi ve Güncel Stromatolit Oluşumunda Mikrobiyal Etkiler/Geomicrobiology of Lake Salda and Microbial Influences on Present-Day Stromatolite Formation. *Yerbilimleri*, **39**(1), 19-40.
- Bodinier, J.L., Godard, M. (2014). Reference module in earth systems and environmental science. *Treatise on Geochemistry*, **3**, 103–167.
- Braithwaite, C.J.R. and Zedef, V., 1996. Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Gölü, Turkey. *Journal of Sedimentary Research*, **66**, 991-1002.
- Çaldırak, H., Kurtuluş, B. 2018. Evidence of Possible Recharge Zones for Lake Salda (Turkey). *Journal of the Indian Society of Remote Sensing*, **46**(9), 1353–1364.
- Çalışkan, V., 2008. Human-induced wetland degradation: a case study of Lake Amik (Southern Turkey). Balwois (Ohrid, Republic of Macedonia), **27**, 1-10.

- Davraz, A., Sener, E., Sener, S., 2019a. Evaluation of climate and human effects on the hydrology and water quality of Burdur Lake, Turkey. *Journal of African Earth Sciences*, **158**, 103569.
- Davraz, A., Varol, S., Şener, E., Şener, Ş., Aksever, F., Kirkan, B., Tokgözlü, A., 2019b. Assessment of Water Quality and Hydrogeochemical Processes of Salda Alkaline Lake (Burdur/Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, **191**, 701.
- Dehghanipour, A.H., Moshir Panahi, D., Mousavi, H., Kalantari, Z., Tajrishy, M., 2020. Effects of water level decline in Lake Urmia, Iran, on local climate conditions. *Water*, **12**(8), 2153.
- Desta, H., Lemma, B., Albert, G., Stellmacher, T., 2015. Degradation of Lake Ziway, Ethiopia: A study of the environmental perceptions of school students. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, **20**(4), 243-255.
- Dursun, S., 2010. Effect of global climate change on water balance of Beyşehir Lake (Konya–Turkey). *Proceedings: BALWOIS*, 25-29.
- Ekoiz, 2022. Salda Gölü Özel Çevre Koruma Bölgesi Biyolojik Çeşitlilik Araştırma Projesi sonuç raporu. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Tabiat Varlıklarını Koruma Genel Müdürlüğü, Ankara
- Han, Q., Zhou, L., Sun, W., Wang, G., Shrestha, S., Xue, B., Li, Z., 2022. Assessing alterations of water level due to environmental water allocation at multiple temporal scales and its impact on water quality in Baiyangdian Lake, China. *Environmental Research*, **212**, 113366.
- Russell, M.J., Ingham, J.K., Zedef, V., Maktav, D., Sunar, F., Hall, A.J., and Fallick, A.E., 1999. Search for signs of ancient life on Mars: expectations from hydromagnesite microbialites, Salda Lake, Turkey. *Journal of the Geological Society*, **156**, 869-888.
- Shirokova, L.S., Mavromatis, V., Bundeleva, I.A., Pokrovsky, O.S., Bénézeth, P., Gérard, E., Pearce, C.R., and Oelkers, E.H., 2013. Using Mg Isotopes to Trace Cyanobacterially Mediated Magnesium Carbonate Precipitation in Alkaline Lakes. *Aquatic Geochemistry*, **19**, 1–24
- Şahinci, A., 1991. Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, Bölüm 2., s. 33, İzmir.
- Varol, S., Davraz, A., Aksever, F., Şener, Ş., Şener, E., Kirkan, B., Tokgözlü, A., 2017. Salda Gölü Sulak Alanı Hidrojeolojisi, Hidrojeokimyasal Özelliklerinin İzlenmesi Ve Kirlilik Durumunun Tespiti, TÜBİTAK-ÇAYDAG-114Y084 raporu
- Wei, W., Gao, Y., Huang, J., Gao, J., 2020. Exploring the effect of basin land degradation on lake and reservoir water quality in China. *Journal of Cleaner Production*, **268**, 122249.
- Yüksel, A., 2007. Üçtepe yöresinin (İmamoğlu – Adana) hidrojeolojik incelemesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51 sayfa, Adana.

İnternet Kaynakları

1. <https://tr.climatedata.org/asya/tuerkiye/burdur/tefenni> (13.01.2023)

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 045802 (1045-1055)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 045802 (1045-1055)

DOI: 10.35414/ akufemubid.1229833

Araştırma Makalesi / Research Article

Determining the Suitability of Lands for Agricultural Use with the Best-Worst Method: Ankara Province Example

Gamze AKYUZ¹, Sukran YALPIR^{1*}, Ela ERTUNC¹¹Konya Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Geomatics Engineering, Konya.

gamzeakyuz820@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2739-4671>Sorumlu Yazar e-posta*: syalpir@ktun.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2998-3197>eertunc@ktun.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6982-0459>

Geliş Tarihi: 05.01.2023

Kabul Tarihi: 01.08.2023

Abstract

The interaction of agricultural activities with the land starts with soil in the production part and continues until the consumption stage. Sustainable agricultural land for their use, a database regarding their current potential should be created and the land prepared based on this database should be evaluated by considering the use planning. The suitability of Ankara province lands for agricultural use by making use of the Geographical Information System analysis was carried out. To determine the suitability for agricultural use; Major Soil Groups, Land Use Capability Classes, soil depth, degree of erosion, elevation, slope, aspect, precipitation, and temperature criteria were used. This was done with the Best-Worst method, which is one of the multi-criteria decision-making approaches. It was ensured that the best and worst of the nine factors were determined by the decision makers. In the last layer, because of the analyzes made for the province of Ankara, the most appropriate land use map was created based on the natural abilities and capabilities of the lands. It has been determined that the most affecting criterion is Large Soil Groups, and Ankara's Kızılcahamam, Çankaya and Mamak districts are not very suitable for agricultural use, but other districts are generally suitable for use.

Keywords

Land quality; Best-Worst Method; Site selection; Geographic Information System

Best-Worst Yöntemi ile Arazilerin Tarımsal Kullanıma Uygunluklarının Belirlenmesi

Öz

Tarımsal faaliyetlerin arazi ile olan etkileşimi üretim kısmında toprak ile başlamakta ve tüketim aşamasına kadar devam etmektedir. Tarım topraklarının sürdürülebilir kullanımları için, mevcut potansiyellerine ilişkin veri tabanının oluşturulması ve bu veri tabanına göre hazırlanacak arazi kullanım planlaması dikkate alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, Ankara ilindeki arazilerin Coğrafi Bilgi Sistemi'nden yararlanarak tarımsal kullanıma uygunluk analizi gerçekleştirilmiştir. Tarımsal kullanıma uygunlukların belirlenmesi için Büyük Toprak Grupları, Arazi Kullanım Kabiliyet Sınıfları, toprak derinliği, erozyon derecesi, yükseklik, eğim, bakı, yağış ve sıcaklık kriterleri kullanılmıştır. Bu kriterlerin etki dereceleri, çok kriterli karar verme yaklaşımlarından biri olan Best-Worst Yöntemi ile yapılmıştır. Etken olan 9 kriterden en iyilerinin ve en kötülerinin karar vericiler tarafından belirlenmesi sağlanmıştır. Son aşamada Ankara ili için yapılan analizler sonucunda arazilerin doğal yetenek ve kabiliyetleri baz alınarak en uygun arazi kullanım haritası oluşturulmuştur. En fazla etkileyen kriterin Büyük Toprak Grupları olduğu, Ankara'nın Kızılcahamam, Çankaya ve Mamak ilçelerinin tarımsal kullanıma çok uygun olmadığı ancak diğer ilçelerin genelinin kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Arazi kalitesi; Best-Worst Yöntemi; Yer seçimi; Coğrafi bilgi sistemi

1. Introduction

Agriculture which one of the most important economic activities on earth is closely related to the soil that one of the sources of life. The interaction of agricultural studies with the land is an ongoing process from production to consumption. Perform of agricultural works on the land is factors which affect the land cover. For instance, the production of an agricultural work in unsuitable land conditions causes a decrease in yield (Alevkayalı and Tağlı 2020).

When examining the qualification of the land, it is an important element to predict the predisposition of the land in order to ensure a more sustainable and efficient use without damaging the land (Turan and Dengiz 2019). In order to sustainable agriculture, the use of agricultural technologies that do not cause damage to the region is as important as the protection of resources in the long-term use of natural resources. Synthetic production products are used uncontrolled in our country as well as in many developed countries of the world. Agricultural production is continued without taking into account the production techniques and the results caused by technology (Turhan 2005).

Natural resources are faced with an extraordinary use due to rapid population growth in all countries of the world, increasing regional consumption as a result, easy access to resources, industrialization and urbanization. While these situations expose the lands to misuse; it brings such as erosion, decrease in soil fertility and migration from rural areas to cities (Dağlı 2016). Unconscious use of resources is a risk to the agricultural sector which is the building block of sustainable rural development. In order to prevent risks in sectors such as agriculture, forestry, industry, transportation and settlement, it is necessary to *determine* the qualities and capacities of the lands and to make the most efficient use plan and map (Saykili *et al.* 2017). The well-maintained and controlled use of the lands within a plan will enable us to make optimum use of the existing

potentials of the living spaces and natural environment (Demir *et al.* 2011).

The best use of soils according to their suitability greatly helps the farmer (Vasu *et al.* 2018). In our country, there are no legal studies for the selection of suitable sites in the agriculture and livestock sector, and there is no clear regulation regarding this. As a result of this deficiency, enterprises carry out location selection in accordance with their own decisions and face some problems as a result of this. Conditions that are not suitable for enterprise such as soil type, weather conditions, distance to natural resources are some of these problems (Merican *et al.* 2017).

Geographic Information System (GIS) is one of the methods that facilitates conformity assessment in data collection. In order to obtain the data which transferred to the system quickly and reliably the Geographical Information System is used. The cultural and natural capacities of the lands are evaluated correctly and their correct use ensures sustainable rural development (Demir *et al.* 2011).

Topic of land suitability assessments which many applications in the literature GIS has been used (Albaji *et al.* 2017, Elbeih 2021, Ustaoglu *et al.* 2021). It is observed that different approaches are used in the studies that create of land suitability maps. Wang used the artificial neural networks method in his land suitability assessment study in 1994. In another study, fuzzy modelling was used and the land suitability was estimated with a weighted average (Kurtener *et al.* 2008).

Multi-Criteria Decision Analysis (MCDA) methods are widely used in spatial applied studies with GIS (Al-Ghobari and Dewidar 2021, Yegizaw and Ejegu 2021). The Best-Worst Method (BWM) which is one of the MCDA methods is a method used in applications such as rainwater, determination of agricultural plans, relocation of wheat storage facilities and risk determination in agricultural production (Aghaloo and Chiu 2020, Smith *et al.* 2021, Atta and Micheels 2020). In spatial applied studies result maps can be obtained with BWM and

Different soil classifications that differ according to the region you are in helps to use the areas more efficiently, the compatibility of the soil and the environment with each other and to keep the criteria up to date (Anonymous 2005). Knowing which major soil group the soil has makes it easy to predict the performance of the soil. Large Soil Groups (LSG) should be determined in determining the suitability of land for agricultural use. Soil groups that are alluvial soils, chestnut soils, brown soils, brown forest soils, non-calcareous brown forest soils, non-calcareous brown soils, reddish brown soils, coluvial soils in Ankara province.

2.2.2 Land Use Capability Classes (LUCC)

According to their land use capabilities, soils are examined in eight classes. While the first class lands are the most economical and highest quality lands, the areas that are not suitable for agricultural use and are not used even as pasture and forest areas constitute the eighth class (Anonymous 2005). For the suitability of the production of products, it is necessary to look at the land use capability classes. Study area has from I. class to VIII of the land.

2.2.3 Soil Depth

Soil depth is the distance from the bottom of the roots that meet the water and nutrient needs of the plants. In order to get the maximum yield from plants, soil depth which ensures good root development is required (Anonymous 2005). Soil depth is of great importance in agricultural production. The increase in depth indicates that the land is suitable for agriculture.

2.2.4 Degree of erosion

Lands which has a sloping surface and poor vegetation wear relatively more. Uncontrolled grazing of animals, increase in precipitation per m² and unconscious land use increase erosion. In addition, eroding lands are exposed to mineral loss. (Anonymous 2005). Erosion causes degradation of fertile soils. Therefore, lands with low erosion are preferred for the suitability of agriculture.

2.2.5 Elevation

Temperature changes due to altitude cause differences in vegetation in the regions (Akıncı *et al.* 2015). Increase in altitude causes decrease in relative humidity and temperature. This means that

the lands with low altitude are suitable for agricultural use.

2.2.6 Slope

One of the most important factors affecting wear is the slope. Increasing the slope rises erosion. On the other hand, if the slope is low or the land has no slope, it may have a negative effect on the drainage. Reasons such as the adaptation of plants and the protection of the land are among the factors affecting the slope. Damaged areas where the elevation is too high increase the wear. At the same time, there is difficulty in form, which reduces the quality of the land (Anonymous 2005).

2.2.7 Aspect

It can be said that aspect causes differences in agricultural production due to reasons such as sunbathing and exposure to wind between the north and south-facing slopes of an area. Plants need the sun for agricultural production. In this case, it requires the use of aspect as a criterion.

2.2.8 Precipitation

The amount of precipitation, the time of precipitation and the form of precipitation are of great importance in growing plants. During the development of plants, not only the water taken from the soil, but also the amount of water the plant contains is important (Kapluhan 2013). Precipitation is also a criterion used for suitability for agricultural use.

2.2.9 Temperature

Temperature is one of the most basic elements for growing plants and for efficient agriculture.

The decomposition of rocks and natural wastes occurs with the factor of precipitation and temperature. As a result of these decompositions, changes occur in the soil. While the rate of decomposition is directly proportional to the temperature, the organic matter accumulation is inversely proportional (Anonymous 2005).

It should be the right temperature for the plants. If the appropriate value is below or above, there will be difficulty in plant development, and this will damage the plant.

2.3 Best-Worst Method

Decision making is defined as the determination of one among various alternatives. Some criteria are determined for this definition. This decision making

process is called multi-criteria decision making (MCDM). MCDM methods began to be developed in the 1960s, when a number of methods were deemed necessary to facilitate the decision-making process in a situation where there are many criteria. It has been used primarily in decision theory and operations research, and then it also used in financial and economic fields (Cengiz 2012). The Best-Worst Method (BWM) used in the study is one of the MCDM methods.

Compared to other multi-criteria decision making methods, BWM has fewer pairwise comparisons. Decision makers are not required to make pairwise comparisons between all criteria. The calculation process is easy compared to other MCDM methods. The Best-Worst Method is a method that is based on determining the preference of the most important criterion over other criteria and the preference of other criteria over the least important criterion and determines the criterion weights accordingly. It is carried out by determining the best and worst criteria and comparing the best and worst criteria with other criteria (Ertunc and Uyan 2022).

The steps of the Best-Worst Method are as follows:

Step 1: Determination of decision-making criteria $\{C_1, C_2, \dots, C_n\}$.

Step 2: Determination of best and worst criteria.

Step 3: The decision-maker gives their preferences of the best criterion over all the other criteria using a number (e.g. 1 to 9) from the importance scale of Saaty (Table 2). As a result of this step, the vector called Best-Others (AB) which determines the preference from the best to the others is obtained. This vector looks like this; $A_B = (a_{B1}, a_{B2}, \dots, a_{Bn})$

Table 2. Importance degree scale (Saaty, 1987)

Importance Degree	Definition
1	Equally important
3	A little more important (less superiority)
5	Quite important (too superior)
7	Very important (absolute superiority)
9	Highly important
2, 6 and 8	Intermediate values

In vector AB, a_{Bj} represents the preference of the best criterion B over criterion j.

Step 4: By using a number from the importance scale, the decision maker determines the preference rate of other criteria over the preferred bad criterion. In this step, the vector showing the preference from the others according to the worst criterion is as follows; $A_W = (a_{1W}, a_{2W}, \dots, a_{nW})^T$ a_{jW} in the AW vector indicates the preference of the j criterion over the worst criterion.

Step 5: Determining the weights of the criteria (1).

$(w_1^*, w_2^*, \dots, w_n^*)$.

$$\left| \left(\frac{w_B}{w_j} \right) - a_{Bj} \right| \text{ and } \left| \left(\frac{w_j}{w_W} \right) - a_{jW} \right| \quad (1)$$

The expression that minimizes the maximum of the differences is converted into the linear optimization/programming below (2-3).

$\min \xi$

$$\left| \left(\frac{w_B}{w_j} \right) - a_{Bj} \right| \leq \xi, \forall j \quad (2)$$

$$\left| \left(\frac{w_j}{w_W} \right) - a_{jW} \right| \leq \xi, \forall j \quad (3)$$

$\sum w_j = 1; w_j \geq 0, \forall j$

Step 6: After the optimization process is performed, weights and ξ value are obtained. The ξ value is checked to check whether the criteria weights obtained are consistent. (Table 3). The consistency ratio (CR) is obtained by dividing ξ by the consistency index value (CI). The fact that the consistency ratio moves away from zero indicates that the consistency decreases.

Table 3. Consistency index value

a_{Bw}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TE	0.00	0.44	1.00	1.63	2.30	3.00	3.73	4.47	5.23

2.4 Preparation of data and determination of weights

In order to determine the suitability of Ankara province lands for agricultural use, criteria and the weights of these criteria should be determined. By using decision-making methods, it is stated how

important the criteria are for agricultural use. As a method, weights were calculated with the Best-Worst Method and maps were created with the Scoring Method. Comparisons are made between the importance values of the criteria. These criteria used in the study were evaluated by experts (consisting of 3 Agricultural and 5 Survey Engineers). Then, maps were created for 9 criteria with the Scoring Method. As a result, a map indicating its suitability for agricultural use was prepared.

The steps taken to determine the suitability of Ankara province lands for agricultural use are listed as follows;

1. Collection of data related to the study area,
2. Determination of criteria determining the suitability of lands for agricultural use for multiple decision making,
3. Obtaining expert opinions according to the Best-Worst Method,
4. Creating matrices and determining weights with the Best-Worst Method,
5. Obtaining the maps of the study area for each criterion by the Scoring Method,
6. Production of suitability for agricultural use map which is the final map
- 7.

it was aimed to determine the most appropriate area by determining the importance levels with BWM in determining the suitability of agricultural land for agricultural use in Ankara province.

It was ensured that the best and worst of the 9 criteria, which were effective in determining the suitability of agricultural lands for agricultural use, were determined by the decision makers. As a result of the determination of the best and worst criteria, firstly, it was ensured to determine the importance levels from the best to the others, with the evaluation matrix rated from 1 to 9, then from the others to the worst, the importance levels were determined by the evaluation matrix. The criteria used in the study are shown in Table 1.

After the criteria were determined, the best and worst criteria were determined by taking expert opinions. Then, the preference of the best criterion according to the other criteria, followed by the preference of the other criteria according to the

worst criterion was evaluated. Table 4 includes the evaluations. After the evaluation made by the decision makers, a linear programming was established using the MS Excel solver add-on. Weights were determined (Table 5).

After the weights were determined, the consistency index was calculated according to the dominance ratio of the best criterion to the worst criterion to calculate the consistency ratio. For this, land use capability (T2), which is the best criterion, is 8 times more important than the worst criterion (T9) (Table 5). Accordingly, the consistency index value is determined as 4.47. The consistency ratio was calculated by dividing the ξ value by the consistency index value (4).

$$CR = \xi/CI \text{ and } CR = 0.08 / 4.47 = 0.018 \quad (4)$$

Consistency Rate: CR, Consistency Index Value: CI

Table 4. Evaluation by decision makers

Best–Worst Step 2: Determining Best and Worst Criteria									
The Best Criteria	T2	The Worst Criteria		T9					
Best–Worst Step 3: Best to Other Evaluation (Finding A_B vector)									
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
From the Best Criterion (T2), The Preference Ratio According to Other Criteria	2	1	3	5	5	5	4	7	8
Best–Worst Step 4: Worst Rating From Other Criteria (Finding A_w vector)									
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Preference Rate According to the Worst Criterion from Other Criteria	8	9	7	6	4	4	5	3	1

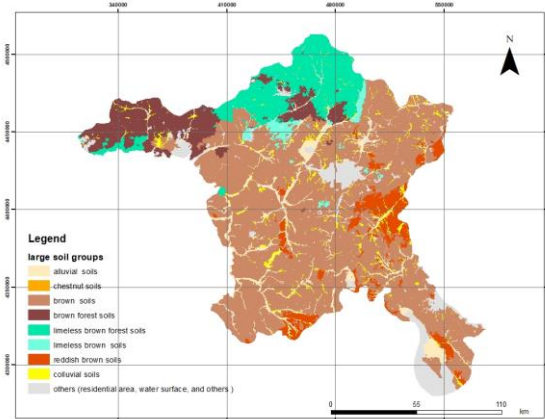
Table 5. Optimal weight values of the criteria

	KRİTERLER	KRİTER AĞIRLIKLARI
T1	Large Soil Groups	0.187
T2	Land Use Capability Classes	0.292
T3	Soil Depth	0.125
T4	Erosion Degree	0.075
T5	Elevation	0.075
T6	Slope	0.075
T7	Aspect	0.093
T8	Precipitation	0.053

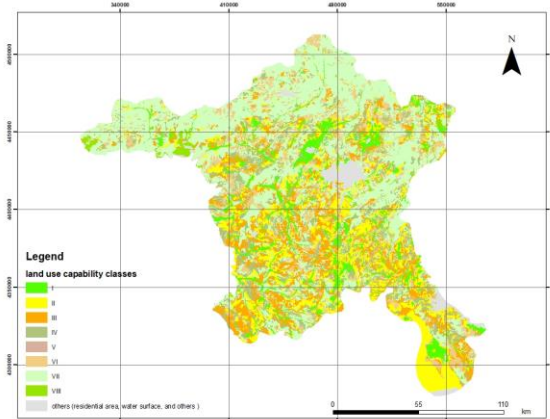
3. Results

Within the scope of the study, 1/25 000 scaled digital base maps obtained from the General Directorate of Maps was used. Large Soil Groups, Land Use Capability Classes, soil depth and erosion

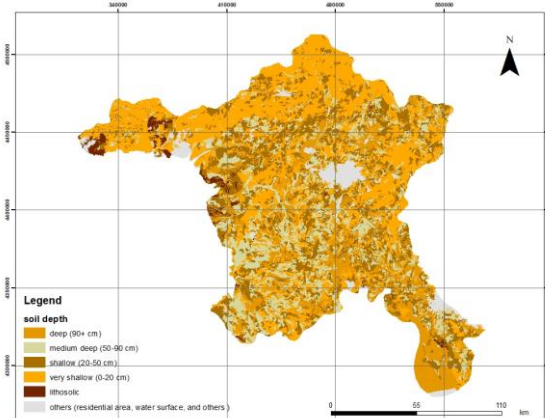
degree maps were produced by using soil maps with ArcMap 10.5 for the application. Then, the Digital Elevation Model of the study area was created. In this context, slope, aspect and elevation maps were created. Finally, temperature and precipitation maps were created using climate data. Maps in vector format were first converted to raster format and classified between 0-100 (Table 6).



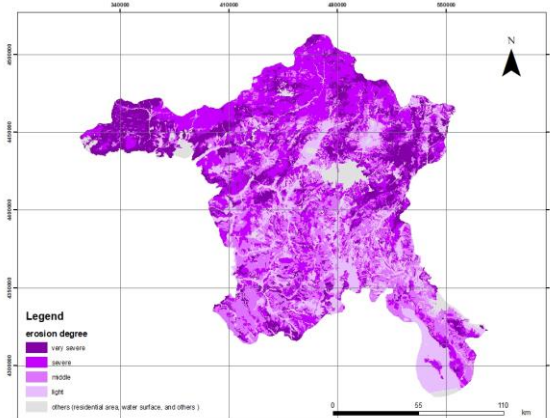
(a)



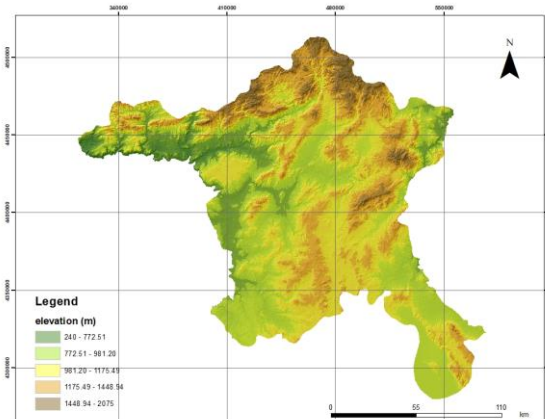
(b)



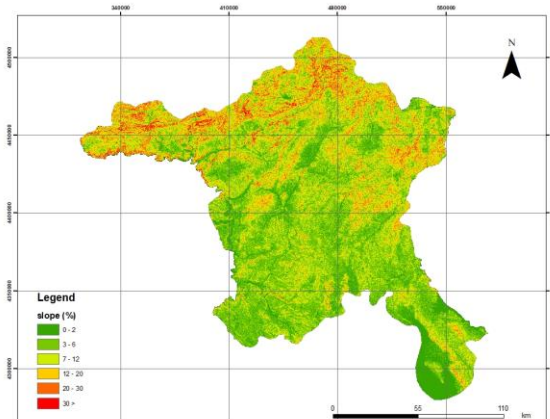
(c)



(d)



(e)



(f)

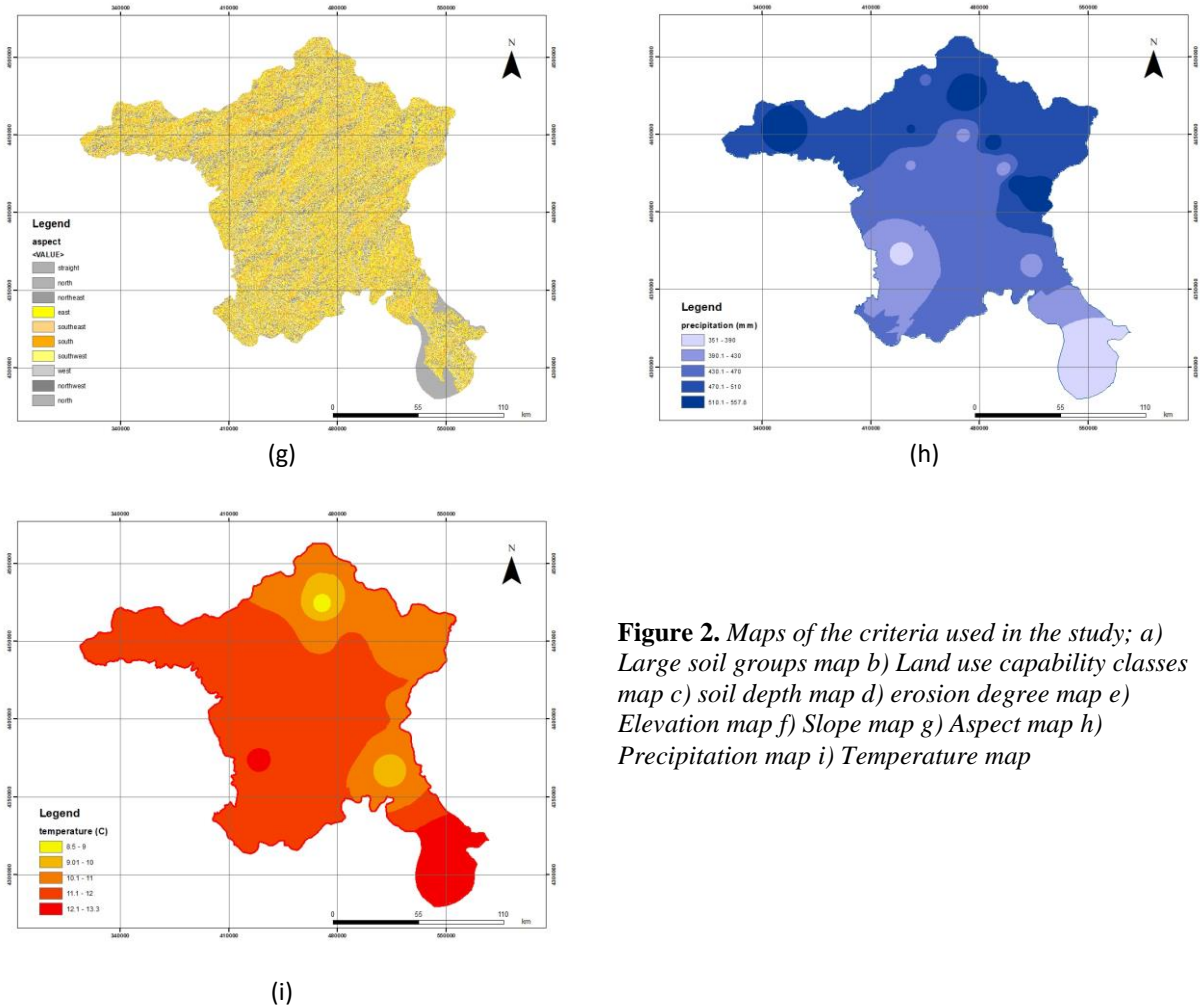


Figure 2. Maps of the criteria used in the study; a) Large soil groups map b) Land use capability classes map c) soil depth map d) erosion degree map e) Elevation map f) Slope map g) Aspect map h) Precipitation map i) Temperature map

In this last layer, a map of suitability for agricultural use was produced (Figure 3). In other words, suitability for agricultural use map has been reached by using the weights of the criteria affecting the suitability for agricultural use and the scores assigned to the criteria by the Scoring Method. The resulting map was prepared using four sub classes. These were determined as very suitable (4), suitable (3), not suitable (2), and not suitable at all (1). We can say that the most influencing criterion is the Large Soil Groups. We can see that Kızılcahamam, Çankaya and Mamak districts of Ankara are not very suitable for agricultural use, but the other districts are generally suitable for agricultural use.

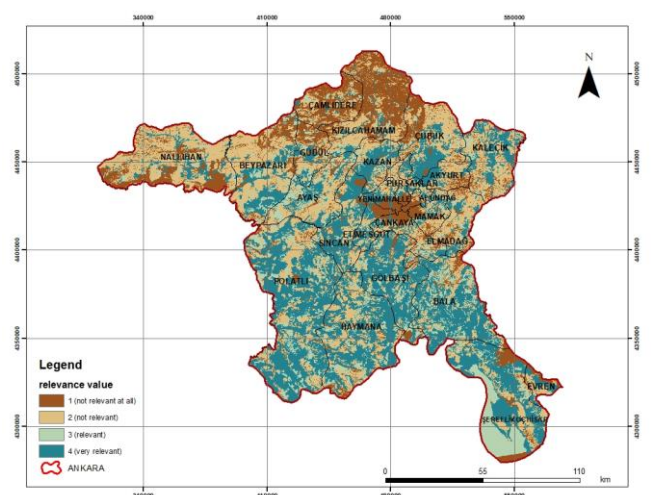


Figure 3. Agricultural suitability map of

Table 6. Weights of study criteria and scores of sub-criteria

CRITERIA	W	SUB CRITERIA	PUAN	CRITERIA	W	SUB CRITERIA	PUAN
(T1)	0.187	Alluvial and Colluvial Soil	100	(T6)	0.075	Straight (%0-2)	100
		Brown and Brown Forest Soils	80			Light (%2-6)	80
		Reddish Brown and Limeless Brown	70			Middle (%6-12)	60
		Limeless Brown and Forest Soils	60			Steep (%12-20)	40
		Chestnut Soils	40			Very Steep (%20-30)	20
(T2)	0.292	I, II,	100	(T7)	0.093	Precipitous (>%30)	10
		III IV	80			Straight	100
		V VI	40			South, Southeast,	80
		VII,	20			Southwest	60
		VIII	10			East,	40
(T3)	0.125	Deep (90+ cm)	100	(T8)	0.053	West	20
		Medium Deep (50-90 cm)	80			Northeast,	
		Shallow (20-50 cm)	60			Northwest North	
		Very Shallow (0-20 cm)	40			510.1-557.8 mm	100
		Lithosolic	20			470.1-510 mm	80
(T4)	0.075	Light	100	(T9)	0.026	430.01-470 mm	60
		Middle	80			390.1-430 mm	40
		Severe	40			351-390 mm	20
(T5)	0.075	Very Severe	20			12.1-13.3 C ⁰	100
		240-500 m	100			11.1-12 C ⁰	90
		500-1000 m	80			10.1-11 C ⁰	80
		1000-1500 m	60			9.01-10 C ⁰	70
		1500-2000 m	40			8.5-9 C ⁰	60
		>2500 m	20				

Table 7. Values of suitability for agricultural use in terms of area

Suitability Value	Area(ha)
1	454797.33
2	864434.63
3	290903.55
4	941518.33

A literature review about the study was made and the studies were examined. It has been seen that successful results will be obtained with the land use plan made to determine the areas suitable for agriculture. It proves that doing this with expert opinions will increase the success for efficient land use. The criteria used in the studies differ according to the regions examined. As indicated in Table 7, the province of Ankara has a large area suitable for agricultural use.

4. Discussion and conclusion

GIS is actually a combination of a wide variety of technologies, processes and methods. By transferring the data used in the study to the Geographic Information System, information

pollution is minimized. Thus, access to information becomes even easier.

The decision of location selection is of great importance in a long-term investment project of an enterprise. Site selection for the use of lands has become difficult nowadays. Appropriate site selection is a complex structure in which many criteria must be evaluated. In order to make a correct analysis, it is necessary to investigate the work to be done in detail and to determine the affecting criteria correctly. In such studies, the quality, data type and scale of the spatial data belonging to the criteria are important. The location-based criteria discussed in this study come from different data sources; It was obtained as raster, vector and position-based feature data. Raster and vector maps were arranged on the provincial border of Ankara, which is the study area, and data were obtained from the most appropriate scales.

The Best-Worst Method, which is in the multi-criteria decision-making approach, is one of the methods used to make these analyzes. The use of agricultural suitability analysis together with the GIS

enables us to reach real values more reliably and quickly. In addition, a database system is created, and old information is accessed. Necessary inquiries are made. Analysis of developments in the region can be carried out. When people want to invest in land, they can reliably buy it. In the study, a database is created by transferring soil properties to the computer environment with GIS. Thus, access to information becomes easier and healthier.

As a result of the analyzes made for the province of Ankara, the most suitable land use map was created based on the natural abilities and capabilities of the lands. In this study, nine criteria were examined and studied with the Best-Worst Method. In the resulting map, it has been determined that the northern and northwestern parts of Ankara and the central region are not very suitable for agricultural use. By determining the suitability of agricultural lands for use, natural resources are protected, agricultural productivity and quality increase. Such studies ensure the sustainable use of agricultural resources.

In order to deal with the study in more detail, verification can be made from the land (appropriate use of agricultural land) based on the most suitable land use map. In addition it can be helped to keep agricultural activities or urban areas under control by working on larger-scale maps by increasing the criteria with the opinions of the experts of the region.

5. References

- Aghaloo, K., and Chiu, Y. R., 2020. Identifying optimal sites for a rainwater-harvesting agricultural scheme in Iran using the best-worst method and fuzzy logic in a GIS-based decision support system. *Water*, **12(7)**, 1913.
- Akıncı, H., Özalp, A. Y., Özalp, M., and Turgut, B., 2015. Büyük barajların tarım arazileri üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve Artvin’de CBS ve AHP yöntemi kullanılarak alternatif tarım arazilerinin belirlenmesi. TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası, 15. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı, Ankara.
- Al-Ghobari, H., and Dewidar, A. Z., 2021. Integrating GIS-based MCDA techniques and the SCS-CN method for identifying potential zones for rainwater harvesting in a semi-arid area. *Water*, **13(5)**, 704.
- Albaji, M., and Alboshokeh, A., 2017. Assessing agricultural land suitability in the Fakkeh region, Iran. *Outlook on Agriculture*, **46(1)**, 57-65.
- Alevkayalı, Ç., and Tağıl, Ş., 2020. Edremit Körfezi’nde Tarımsal Arazi Kullanımı Uygunluk Düzeylerinin Değerlendirilmesi. *Coğrafya Dergisi*, **40**, 135-147.
- Anonymous 2005. Toprak ve Arazi Sınıflaması Standartları Teknik Talimatı, <https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.5403.pdf> (Access Date: 16.04.2020) (in Turkish)
- Atta, C., and Micheels, E. T., 2020. Identifying risk in production agriculture: an application of best-worst scaling. *International Food and Agribusiness Management Review*, **23(2)**, 283-299.
- Cengiz, D., 2012. Çok kriterli karar verme yöntemleri üzerine karşılaştırmalı analiz. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 114.
- Dağlı, D., and Çağlayan, A., 2016. Analitik geliştirme süreci ile optimal inceleme incelemesi: Melendiz Çayı bölümü örneği. *Türk Coğrafya Dergisi*, **66 (2016)**, 83-92.
- Demir, M., Yıldız, N. D., Bulut, T. Y., Yılmaz, S., and Serkan, Ö., 2011. Alan kullanım planlamasında potansiyel tarım alanlarının ölçütlerinin Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) yöntemi ile belirlenmesi (Ispir Örneği). *Journal of the Institute of Science and Technology*, **1(3)**, 77-86.
- Elbeih, S. F., 2021. Evaluation of agricultural expansion areas in the Egyptian deserts: A review using remote sensing and GIS. *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science*. **24 (3) 2**, 889-906.
- Ertunç, E., Uyan, M., 2022. Land valuation with Best Worst Method in land consolidation projects. *Land Use Policy*, **122**, 106360.
- Everest, T., Sungur, A., and Özcan, H., 2022. Applying the Best–Worst Method for land evaluation: a case study for paddy cultivation in northwest Turkey. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19(4)**, 3233-3246.

- Kapluhan, E., 2013. Türkiye’de kuraklık ve kuraklığın tarıma etkisi. *Marmara Coğrafya Dergisi*, **(27)**, 487-510.
- Kurtener, D., Torbert, H. A., and Krueger, E., 2008. Evaluation of agricultural land suitability: application of fuzzy indicators. In International Conference on Computational Science and Its Applications, Berlin, Heidelberg, 475-490.
- Mercan, Y., Yılmaz, E., Sezgin, F., and Ünal, H. B., 2017. Tarımsal işletme yeri seçiminde coğrafi bilgi sistemi destekli çok ölçütlü karar analizi uygulamaları. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, **6(Özel Sayı)**, 88-102.
- Saaty, T., L. 1987, The Analytic Hierarchy Process – What It is and How It is Used, *Mathematical Modelling*, **9(3-5)**, 161-176.
- Saykili, I., Birdal, A. C., and Tarık, T., 2017. En Uygun Arazi Kullanım Planlarının CBS ile İncelenmesi: Sivas İli Dikmencik Köyü Örneği. *Geomatik*, **2(3)**, 126-134.
- Smith, M., Lal, P., Oluoch, S., Vedwan, N., and Smith, A., 2021. Valuation of sustainable attributes of hard apple cider: A best-worst choice approach. *Journal of Cleaner Production*, **318**, 128478.
- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020. Tarım Arazileri Değerlendirme (TAD) Portalı, <http://tad.tarim.gov.tr/>
- Turhan, Ş., 2005. Tarımda sürdürülebilirlik ve organik tarım. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, **11(1-2)**, 13-24.
- Turan, İ. D., and Dengiz, O., 2019. Parametrik ve hiyerarşik modelsel yaklaşımla samsun ili arazilerinin tarımsal arazi uygunluk sınıfların belirlenmesi. *International Journal of Geography and Geography Education*, **40**, 490-506.
- Ustaoglu, E., Sisman, S., and Aydınoglu, A. C., 2021. Determining agricultural suitable land in peri-urban geography using GIS and Multi Criteria Decision Analysis (MCDA) techniques. *Ecological Modelling*, **455**, 109610.
- USGS, 2022. The United States Geological Survey, <https://www.usgs.gov/centers/eros/science/usgs-eros-archive-digital-elevation-shuttle-radar-topography-mission-srtm-non>.
- Vasu, D., Srivastava, R., Patil, N. G., Tiwary, P., Chandran, P., and Singh, S. K., 2018. A comparative assessment of land suitability evaluation methods for agricultural land use planning at village level. *Land use policy*, **79**, 146-163.
- Wang, F., 1994. The use of artificial neural networks in a geographical information system for agricultural land-suitability assessment. *Environment and planning A*, **26(2)**, 265-284.
- WorldClim, 2021. Global climate and weather data[Data set]. <https://www.worldclim.org/data/index.html>.
- Yegizaw, E. S., and Ejegu, M. A., 2021. Geospatial technology with the integration of MCDA to identify potential irrigation site for agricultural land management in Wanka watershed, Northwestern Ethiopia. *Journal of Degraded and Mining Lands Management*, **9(1)**, 3027.
- Yousefi-Babadi, A., Bozorgi-Amiri, A., and Tavakkoli-Moghaddam, R., 2021. Sustainable facility relocation in agriculture systems using the GIS and best–worst method. *Kybernetes*, **51(7)**, 2343-2382.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 045803 (1056-1071)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 045803 (1056-1071)

DOI: 10.35414/akufemubid.1180088

Araştırma Makalesi / Research Article

Evolution Metal of Contamination by Natural Background and Average Earth's Crust Values in The İnci Stream Sediments Around Chromite Deposits in Guleman (Alacakaya-Elazığ), Turkey

Leyla KALENDER¹, Hatice KARA^{1*}¹*Firat University, Department of Geological Engineering, 23119, Elazığ, Turkey.

leylakalender@firat.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6078-428X>

Corresponding e-mail *: haticekara@firat.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3441-9865>

Geliş Tarihi: 25.09.2022

Kabul Tarihi: 03.08.2023

Abstract

The total concentration of elements in the İnci stream sediments on the drainage network of chromite deposits was determined to evaluate the level of contamination by natural background, the average of ultramafic and mafic rocks in this study. The average concentration shows that toxic heavy metals originated from mineralizing in the İnci stream sediments that have a controlling influence on accumulation and transportation both lithologically and anthropogenically. The metal enrichment factors of Pb, As, Ni, Sr, and Ba, and geoaccumulation factor values (Igeo) of Pb, As, Sr, Ba, and Rb indicated that these values are higher than background values and heavily contaminated. The highest metal concentrations and assessments of contaminants were obtained from ultramafic rock normalization. Enrichment factor (EF), contamination factor (CF), and Igeo values indicate that primary ore metals are represented by Pb, Cu, Mn, Ni, and Cr. Cr's enrichment factor (EF) is moderate contamination due to the high Cr concentration in the host rock. However, Cr is extremely contaminated according to the Earth's average in the stream sediments around the chromites deposit. The calculated Cu, Ni, and Cr threshold values are higher than the probable effect level (PEL) and threshold effect level (TEL). That is why these regions should be evaluated for relationships between human health and geochemistry in further multidisciplinary studies and considered important in terms of potential Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn mineralization.

Keywords

Contaminant factor;
Enrichment factor;
Geoaccumulation
index; Guleman
chromite deposit;
Stream sediments

Guleman Kromit Yatağı Çevresindeki İnci Çayı Sedimentlerindeki Metal Kirliliğinin Temel Değer ve Ortalama Yerkabuğu Değerleri Tarafından Değerlendirilmesi (Alacakaya-Elazığ), Türkiye

Öz

Bu çalışmada, kromit yatağının drenaj ağı üzerindeki İnci Çayı çökellerindeki toplam element konsantrasyonu, temel değere göre, ultramafik ve mafik kayaların ortalamasını göre kirlilik düzeyi değerlendirilmiştir. Ortalama konsantrasyon, zehirli ağır metallerin, hem litolojik hem de antropojenik olarak birikim ve taşıma üzerinde kontrol edici bir etkiye sahip olan İnci Çayı çökellerindeki mineralleşmeden kaynaklandığını göstermektedir. Pb, As, Ni, Sr ve Ba'nın metal zenginleştirme faktörü ve Pb, As, Sr, Ba ve Rb'nin jeoakümülyasyon faktörü değerleri (Igeo), bu değerlerin temel değerlerden daha yüksek olduğunu ve yoğun şekilde kontamine olduğunu göstermiştir. En yüksek metal konsantrasyonları ve kirleticilerin değerlendirilmesi ultramafik kayaç normalizasyonundan elde edilmiştir. Zenginleştirme faktörü (EF), kirlilik faktörü (CF) ve Igeo değerleri, birincil cevher metallerinin Pb, Cu, Mn, Ni ve Cr ile temsil edildiğini göstermektedir. Cr'nin zenginleştirme faktörü (EF), ana kayadaki yüksek Cr konsantrasyonundan dolayı orta derecede kirlenmiştir. Ancak kromit yatağının etrafındaki akarsu çökellerinde Cr toprak ortalamasına göre aşırı derecede kirlenmiştir. Hesaplanan Cu, Ni ve Cr eşik değerleri olası etki seviyesinden (PEL) ve eşik etki seviyesinden (TEL) daha yüksektir. Bu nedenle bu

Anahtar kelimeler

Kirletici faktör;
Zenginleştirme faktörü;
Jeobirikim indeksi;
Guleman kromit yatağı;
Dere sedimanları

bölgeler insan sağlığı ve jeokimya arasındaki ilişkiler açısından, daha ileri multidisipliner çalışmalarda değerlendirilmeli ve potansiyel Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn mineralizasyonu açısından önemli kabul edilmelidir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

This study includes an assessment of metal contamination in stream sediments of Alpin Type chromite deposit, which is the largest chromite deposit in Türkiye (Fig. 1). The chromite ores occurred in Upper Cretaceous Guleman Ophiolites in Alacakaya (Fig. 2). Guleman ophiolite consists of two main units, both tectonites and cumulates. Other components of the ophiolite include basic volcanites, cumulates including dunites, wehrlite, clinopyroxenite, gabbros, diabase dykes, and sheetdyke complex. Tectonites are composed of chromite- and dunite-bearing harzburgites. In the study area were determined 500 chromite mineralizations were conducted by different researchers who were a distance from one centimetre to hundred meters, such as lens shape (Helke 1962, Engin 1985, Üşümezsoy 1990, Çakır 1994). The chromite formation occurs either in tectonites or cumulates, but the Cr₂O₃ tenor in tectonites is higher than in cumulates. The chromite ores are observed as usually disseminated and lens shape. Another unit outcropping in the study area is the Maden Group (Fig. 2). Maden Complex consists of ophiolitic rocks, sedimentary rocks, and some volcanic rocks (Aktaş and Robertson 1984). Some researchers called Maden Complex the Maden Group (Yılmaz et al. 1987, Yiğitbaş et al. 1993). Ertürk et al. (2018) studied the Maden lithological units and observed, from bottom to top, pelagic limestone, mudstone within lower volcano-sedimentary units, and diabase, pyroclastic rocks, andesites, and basalt within upper volcanic units. Upper Maastrichtian-Middle Eocene Caspian Group and Lower Miocene Lice Formation are the other units in the surroundings of the study area (Özkan 1983).

There are a lot of stream sediment studies around mafic and ultramafic host rock environments. The studies reveal the behaviour of Cr and Ni etc., toxic

metals and also calculated assessment index values show the contamination level with numerical values. Some of these studies are summarised below to explain the study's hypothesis. Also, why was such a stream sediment contamination assessment done next to the chromite deposit? The river bedload at the contaminated site contains sizable amounts of trace metals as well. However, the concentrations of Ni and Cr in the bedload are lower than those in the bed material. These trace elements are therefore largely stationary (Rhoads and Cahill 1999). Kalender (2012) studied waste and water contamination. Groundwater element content was correlated to the natural water content, and Al, Cd, Co, Cu, Mg, Nd, Fe, Ni, and Mn values are higher than the natural water chemical composition. The high metal concentration in samples indicated that the source of contamination should be due to surface weathering of the lithological units (harzburgite, dunite, pyroxenite, and alteration yield serpentinite) and by leaching of wastes. The study in waters has compelled research to detect metal content in the stream sediments and their environmental impact assessment.

Stream sediment contamination by trace elements is a significant issue on a global scale, mainly due to mineralization and mining activities. Moreover tailings and waste may have serious impacts on the environment for decades (Cook et al. 1990, Singh et al. 1997, Varol 2011, Kalender 2012, Romero et al. 2013). Chromite-bearing ultramafic rocks are caused by the toxic elements enrichment in the Munzur and Pülümür streams. Metal and metalloid concentrations were normalized to the upper crust average values were observed enrichments in Cr, Ni, Co, Cs, W, Pb, As, Sb, Au, Hg and Cr, Ni, Co, W for studied stream sediments. The calculated Igeo index values indicate Cr, Ni, As, Hg, Cd, and Cr, Ni, As in the Munzur and Pülümür streams due to the

ultramafic host rocks and mineralization products (Çimen et al. 2015). In order to investigate the function of TOC in the distribution of heavy metal pollution and assessment of contamination levels, Bakshe and Jugade (2021) evaluated the spatial distribution of potentially toxic heavy metals (Ni, Co, Cr, Hg, Cd, Pb, Cu, and Zn) and pH. (total organic carbon). Ni is related to pH, and chromium behaves according to pH and TOC values.

The study focuses on the contamination index values, which will be estimated according to the background values content of elements in the stream sediments in the sampling locations. The results are compared with the calculated contamination index values using the average ultramafic and mafic rock values. Considering the lithological characteristics, the effect of natural lithological units on contamination index values will be explained.

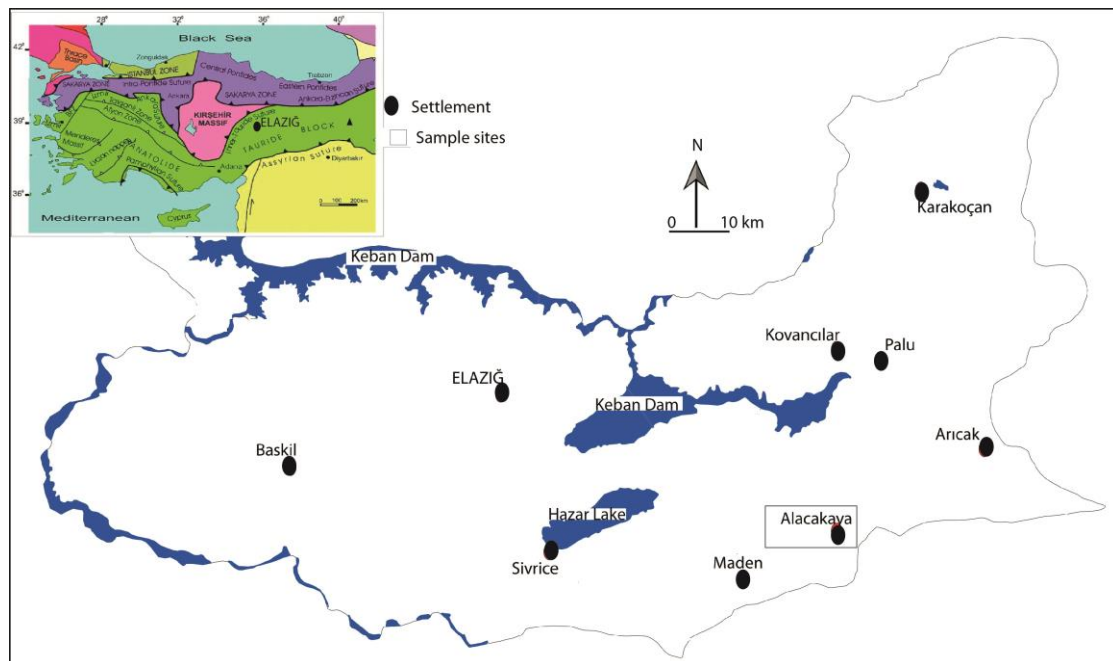


Figure 1. Location map of the study area.

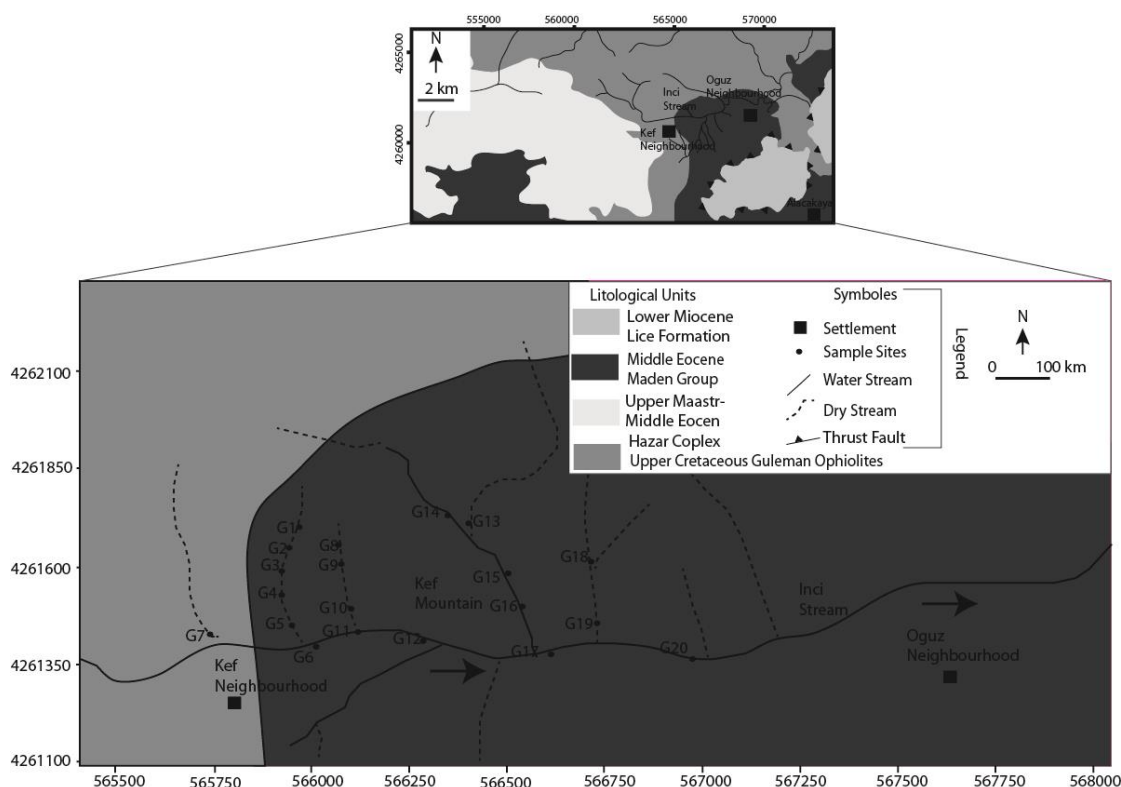


Figure 2. Sample sites on the geology map (Özkan 1983).

2. Material and Methods

2.1. Climatically

Maximum flow occurs from February through April. However, the minimum flow occurs from August to October. The annual mean rainfall during that period was 372 mm. Moreover, air temperature varied between 15.21°C (Elazığ) and 34.00°C between 1992 and 2001 (Data were taken from reports of the Elazığ Meteorology Department).

2.2. Sampling

In this study, according to previous studies (Kalender and Bölücek 2004, 2007, Kalender 2012), 20 stream sediment samples (from G1 to G20) were collected from the Inci Stream sediments (Fig. 2). Sampling site locations are given in Table 1.

Table 1. UTM ED 50 coordinates of the Guleman stream sediment samples.

Sample no	Y	X
G1	565965.63	4261695.84
G2	565945.56	4261648.1
G3	565923.9	4261596.16
G4	565920.1	4261535.11
G5	565947	4261447.85
G6	566017.6	4261396.75
G7	565936	4261379.27
G8	566073.13	4261658.47
G9	566074.28	4261605.59
G10	566098.42	4261497.52
G11	566111.98	4261431.54
G12	566160.29	4261433.41
G13	566399.81	4261719.96
G14	566428.39	4261648.13
G15	566501.97	4261579.14
G16	566523.81	4261505.56
G17	566611.41	4261373.13
G18	566718.69	4261613.81
G19	566734.97	4261453.06
G20	566972.47	4261355.83

When the water flow rate was low in September, samples were taken. Samples were eliminated using a sieve with a 2 mm-diameter aperture (BS10 mesh). These stream sediments with a weight of 2 kg taken at 50-100 m intervals along the stream shore sediments were used in polyethylene bags. They were then given numbers and allowed to dry at room temperature. Kurutulduktan sonra analize uygun partikül boyutu fraksiyonlarının (35, - 35 + 80, - 80 + 140, - 140 + 200, - 200 meş) belirlenmesi için farklı elek boyutlarına elenmiştir. Fine sand (75 m), silt, and clay (20 m) grain sizes exhibit significant concentrations of heavy metals in investigations of heavy metal pollution in sediments (Ackerman 1980, Kalender and Bölücek 2004, 2007, Kalender 2012). The 75-m fraction in the current study was utilized to represent medium-fine sand to silt. Mechanical wet sifting was used to separate the bulk samples from the 75 m sediment fraction. Using 15 grams, each sample was freeze-dried for 8 to 9 hours. The sieved fraction was dried at room temperature.

2.3. Chemical analysis

Acme Analytical Laboratories Ltd. (Canada) used ICP-OES to analyze the samples, which were collected at 0.5 gr. 0.5 gr samples were leached with 90 ml HCl- HNO₃- HF at 95 °C for one hour, diluted 150 ml and then analyzed by ICP-OES. Standard DS5 was used in the sediment analyses. The results are given in Table 2.

Table 2. Chemical analysis results of the Inci stream sediments. *=%; the other values are given in ppm.

Elements	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18	G19	G20
Mo	0.13	0.12	0.01	0.13	0.18	0.14	0.15	0.27	0.12	0.36	0.16	0.09	0.15	0.06	0.12	0.12	0.16	0.09	0.07	0.05
Cu	14.64	10.87	11.34	8.91	15.46	50.95	45.9	19.25	10.65	19.21	43.52	43.51	12.8	6.2	11	10.25	10.68	10.57	8.9	22.14
Pb	3.07	1.99	2.09	2.59	5.8	3.07	1.71	8.68	7.4	9.26	3.35	2.96	11.65	3.41	7.42	8.72	1.05	0.73	6.95	0.85
Zn	33.2	28.2	31.7	29.6	39.5	38	26.2	47	35	61.4	39.4	36.2	42.5	19.3	38.6	41.3	10.3	11	35.1	15.5
Ni	2358.8	2115.5	2156	1983.4	2393.3	383.3	931	1793.5	1581.5	2371	330.4	318.5	2218.5	2029	2268	2007.4	1347.6	1607.4	2099	836.6
Mn	1101	904	960	859	1190	690	651	1259	939	1464	852	809	1087	787	986	951	373	423	925	466
Fe*	6.79	6.27	6.31	6.04	7.24	5.14	5.82	6.97	6.28	8.5	4.56	4.47	6.4	5.47	6.43	6.04	2.55	2.7	6.05	2.9
As	1.5	0.7	1.7	1.1	1.6	2.7	1.5	2.9	1.4	2.7	3	2.3	1.8	1	1	2.5	1.2	1	2.7	1.3
Th	0.4	0.3	0.3	0.4	0.8	0.7	0.2	1.5	0.9	1.6	0.8	0.7	0.7	0.2	0.5	0.6	0.1	0.1	0.4	0.2
Sr	4.5	3.6	2	4.3	6.5	24.5	8.4	12.5	7.7	14	44.1	40.8	6.8	3.7	6.2	7.9	9.3	12.5	6.5	25.5
Cr	153.3	172.1	150.8	160.3	153.1	374.7	403	179.1	187.2	207.5	330	306.2	91.1	83.1	77.7	83.4	298.8	229.2	87.2	214.5
Ba	8.2	9.2	5.1	8.1	17.6	21.7	14.1	25.2	17.2	41.6	31.6	35.5	16.4	7.5	13.6	17.4	3.9	4.6	14.5	10.7
Ti*	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.061	0.01	0.011	0.011	0.014	0.049	0.04	0.006	0.003	0.01	0.007	0.006	0.005	0.006	0.016
Ga	0.9	0.8	0.8	0.9	1.4	5.7	2.7	2.8	1.9	3	7.5	7.1	1.2	0.6	0.9	1.1	1	1	1	3.1
Rb	1.7	1.6	1.4	1.7	3.3	2.6	1	7.2	4.4	8.3	3.7	2.8	2.9	1	2.5	2.7	0.4	0.4	2	0.7

3. Results and Discussion

3.1. Assessment of sediment contamination

In the interpretation of geochemical data, it is important to compare concentrations between contaminated stream sediment and uncontaminated rock. Because stream sediments can contaminate both mineralization and weathering of rocks, principal component analysis or factoring (according to correlation matrix) techniques can be used to identify the source of metals in stream sediments. Stream sediments were determined using multivariate statistical techniques and pollution indicators and presented a wide range of metal contaminants. The data obtained from the study area were evaluated by the contamination assessment methods below. These values have been estimated using uncontaminated background values and the average content of ultramafic and mafic rocks due to outcropping ophiolites and volcano-sedimentary rocks in the study area. Background values were taken from Başpınar (2006), and the average values were calculated from the content of trace elements in harzburgite, dunite, pyroxenite, gabbros, diabase, and basalts.

3.1. Contaminant factor (CF)

The CF is the ratio obtained by dividing the concentration of each metal in the sediment by the background value .

$$CF = C \text{ heavy metal } / C \text{ background}$$

CF values were interpreted as suggested by Hakanson (1980), where: $CF < 1$ indicates low contamination; $1 < CF < 3$ is moderate contamination; $3 < CF < 6$ is considerable contamination; and $CF > 6$ is very high contamination (Hakanson 1980).

3.2. Pollution load index (PLI)

PLI has been determined as the n th root of the product of the n CF:

$$PLI = \sqrt[n]{(CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \dots \times CF_n)}$$

When $PLI > 1$, it means that pollution exists; otherwise, if $PLI < 1$, there is no metal pollution (Tomlinson et al. 1980).

3.3. Geoaccumulation index (Igeo)

The geoaccumulation index (Igeo) is defined by the following equation:

$$I_{geo} = \log_2(C_n) / 1.5(N_n)$$

C_n , B_n and 1.5 value, respectively, is the concentration of metals examined in sediment samples, the metal's geochemical background concentration, and the background matrix correction factor due to lithospheric effects. According to Muller (1981), the geoaccumulation index consists of seven classes. These were $I_{geo} \leq 0$ indicates practically unpolluted; $0 < I_{geo} < 1$ is unpolluted to moderately polluted; $1 < I_{geo} < 2$ is moderately polluted; $2 < I_{geo} < 3$ is moderate to heavy polluted; $3 < I_{geo} < 4$ is heavily polluted; $4 < I_{geo} < 5$ is heavy to extremely polluted; $5 > I_{geo}$ is extremely polluted (Buhyan 2010, Varol 2011, Kalender and Çiçek Uçar 2013).

3.4. Enrichment factor (EF)

The enrichment factor (EF) is essential for determining the extent of heavy metal contamination deposition in river sediments (Sakan et al. 2009).

The relationship shown below is used to calculate the EF:

$$EF = \left(\frac{C_x}{C_{ref}} \right)_{\text{sediment}} / \left(\frac{C_x}{C_{ref}} \right)_{\text{background}}$$

Where C_x is the concentration of element x , and C_{ref} and background values (uncontaminated regional host rock) are the concentrations of the reference element in sediment (s) and mafic and ultramafic rocks on the Earth's crust, respectively. The reference elements are those whose

concentration in the sample medium is only affected by crustal sources, meaning they are unaffected by anthropogenic activity and have little occurrence variability. Ti, Ce, Sc, Mn, Zr, and Hf have all been utilized for this project (Romero 2013). Al and Fe are the most often utilized reference elements (Sterckeman et al. 2006, Sutherland 2000).

EF values were calculated using Al as a reference element and normalising the local background proposed by Sağıröğlü et al. (2009).

Iron (Fe) was used in this work as a reference for conservative element's geochemical normalization because of its relationship with fine solid surfaces, similar geochemistry to that of numerous trace elements, and tendency for uniform natural concentration (Buhiyan et al. 2010). Sakan et al. (2009) stated that the following was the interpretation of the EF values: EF 1 stands for minimal enrichment, 3, moderate enrichment, 5, moderately severe enrichment, 10, severe enrichment, 25, and > 50, extremely severe enrichment.

3.5. Sediment quality guidelines

The significance of screening for sediment contamination by comparing sediment concentration with the relevant quality standard is emphasized by sediment quality assessment guidelines (SQGs) (Swartz 1999, Mac Donald et al. 2000).

Persuad et al. (2000) and Mac Donald et al. (2000) discuss the reliability of the threshold effect level (TEL), probable effect level (PEL), lowest effect level (LEL), minimal effect threshold (MET), threshold effect concentration (TEC), and probable effect concentration (PEC) for assessing sediment quality conditions (1993).

The result of the chemical analysis of the Inci stream sediment samples is shown in Table 2. Table 3 shows the correlation matrix for each element. The elements' correlation coefficient results show a positive relation between Mo and Zn, Th, and Rb ($r > 0.74$). The highest negative

relation is shown between Cu and Ni ($r = -0.83$) but the positive correlation coefficients between Cu and Sr ($r = 0.75$), Cr ($r = 0.84$), Ti ($r = -0.86$), Ga ($r = 0.88$) are shown in the studied sediments. There are positive correlation relation between Ni and Mn ($r = 0.57$), Fe ($r = 0.62$); between Cr and Ti ($r = 0.68$), Ga ($r = 0.69$); between Mn and Fe ($r = 0.93$); between Th and Ba ($r = 0.82$), Rb ($r = 0.99$); between Sr and Ti ($r = 0.85$), Ga ($r = 0.95$); between Ba and Ga ($r = 0.73$), Rb ($r = 0.79$), As ($r = 0.75$), Zn ($r = 0.77$); between Ti and Ga ($r = 0.93$). Th and Rb results indicate the effect on metal enrichments of crustal contamination. Between Cu and Ni negative relation shows that these two metals behave differently in an aqueous environment due to their ionic potential values ($\text{Cu}^{1+} = 1.041$; $\text{Ni}^{2+} = 2.89$). Therefore, Cu and Ni can't precipitate together in the stream sediments. Between Cu and Sr, Ti and Ga relationship indicates the source rock is in mafic composition. Ni and Mn ionic radii are very close to each other (Ni^{2+} ; $r = 0.69 \text{ \AA}$; Ni^{3+} ; $r = 0.62 \text{ \AA}$ - Mn^{2+} $r = 0.80 \text{ \AA}$; Mn^{4+} $r = 0.60 \text{ \AA}$) that is considered the metals may be concentrated in the same minerals from volcano-sedimentary units just like Fe and Mn; Th, As, Ba, Ga, Rb, Zn; Sr, Ti, and Ga. High Ga indicates these elements are associated with clay minerals in the studied stream sediments. According to Clay minerals and Fe-oxy-hydroxide coated films function as element adsorbers, according to Alexakis (2011). Iron gave both anthropogenic and natural sources of resources some thought. Fe-oxides and hydroxides can form thin coating films on clays and other minerals, acting as carriers of elemental pollutants (Lazzari et al. 2004, Galan et al. 2003).

Cr mineralizations are dominant in the area, but Ni and Ti enrichment may be considered to originate from the Maden Group's basaltic and andesitic source rocks in the study area. The average Cr value is nine times higher than the Earth's crustal average; the average Ni value is eight times higher than the Earth's crustal average. However, the average Cr value is lower than the background values, and the average Ni value is 1.78 times higher than the background

values. This case explains the importance of regional lithological features when determining metal contaminations. For this reason, three different rock averages (background values, ultramafic and mafic rocks) and the median values of the studied sediment samples were used while calculating the pollution indices. The results of contamination factors (CFs, Igeo, and EF) values are present in Table 4. Table 4 summarises the calculated values of EF, Igeo, and EF for elements in the studied stream sediments according to the three different rock compositions. Among the studied metals, Mn>Ba>Th>Pb>Rb reported the highest ecological risk based on the calculations according to the ultramafic rock averages. The CF values ($1 < CF < 3$) for Cu, Zn, Ni, Cr, and Mn when based on background values, Cu, Zn, and Cr based on ultramafic rock average, and Ba based on mafic rock average, which denotes "moderate contamination"; the CF values > 3 for As and Ga based on both background and the average of ultramafic rock compositions, and As base on the average.

Table 3. Correlation matrix of elements in the Inci stream sediment.

Element	Mo														
Cu	0.14	Cu													
Pb	0.49	-0.24	Pb												
Zn	0.64	0.17	0.77	Zn											
Ni	0.15	-0.83	0.46	0.23	Ni										
Mn	0.58	-0.17	0.74	0.89	0.57	Mn									
Fe	0.48	-0.17	0.65	0.81	0.62	0.93	Fe								
As	0.42	0.48	0.44	0.67	-0.3	0.4	0.25	As							
Th	0.8	0.17	0.69	0.87	0.09	0.77	0.62	0.67	Th						
Sr	0.06	0.75	-0.19	0.1	-0.84	-0.22	-0.41	0.51	0.22	Sr					
Cr	0.17	0.84	-0.52	-0.17	-0.82	-0.44	-0.41	0.21	-0.02	0.61	Cr				
Ba	0.63	0.54	0.45	0.77	-0.31	0.51	0.35	0.75	0.82	0.63	0.29	Ba			
Ti	0.08	0.86	-0.16	0.22	-0.82	-0.15	-0.23	0.58	0.26	0.85	0.68	0.58	Ti		
Ga	0.18	0.88	-0.12	0.27	-0.84	-0.07	-0.21	0.61	0.36	0.95	0.69	0.73	0.93	Ga	
Rb	0.82	0.11	0.69	0.86	0.15	0.78	0.64	0.63	0.99	0.16	-0.05	0.79	0.18	0.29	Rb

Note: (p< 0.01)

Table 4. Statistical, CF, Igeo and EF values and some sediment quality standards for analysing Guleman Inci stream sediment samples. Background values (natural rocks/ Guleman Ophiolites and Maden Group); ** Clark values of the ultramafic rocks and mafic rock values were taken from Başpınar 2006,+ Ertürk et al. 2018, Mason 1966, Turekian and Wedepohl 1961, respectively.

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Mn	Fe (%)	As	Th	Sr	Ba	Ti (%)	Rb	Ga
Arithmetic Mean	0.134	19.34	4.64	32.95	1656.49	68.07	883.8	5.65	1.78	0.57	12.56	16.185	0.014	2.62	2.27
Minimum	0.01	6.2	0.73	10.3	318.5	37.9	373	2.55	0.7	0.1	2	3.9	<0.1	0.4	0.6
Maximum	0.36	50.95	11.65	61.4	2393.3	165	1464	8.5	3	1.6	44.1	41.6	0.06	8.3	7.5
Standard dev.	0.08	14.27	3.29	12.35	716.38	35.56	275.46	1.54	0.74	0.42	11.98	10.46	0.02	2.07	2.12
Threshold val.	0.29	47.88	11.21	57.64	3089.26	143.87	1434.72	8.74	3.26	1.4	36.53	37.1	0.05	6.76	6.5
Median	0.185	28.58	6.19	35.85	1355.9	101.45	918.5	5.525	1.85	0.85	23.05	22.75	0.03	4.35	4.05
Background v.	1.4	14.5	0.6												
Ultramafic rock av.	0.2	10	0.1	33	926;76,41*	100;190*	900; 1158*	0.16	0.6	<0,1; 1.27*	3;283*	1.7;115.38*	0.073;0.43*	0.6;15.54*	16.2;17,9*
Mafic rock av.	1.5	90	7	30	75	100	0.5	9.85	0.5	0.004	10	0.05	0.03	32.72	342.4
				115	130	23.5	0.15	8.63	2	1.18	342	0.15	8.63		
Assessment indices were calculated based on background values															
CF	0.13	1.97	10.32	1.09	2.26	1.01	1.2	34.53	3.08	—	7.68	13.38	0.19	7.25	4.05
Igeo	-1.16	0.23	2.93	0.02	0.01	0.045	0.003	11.27	0.98	—	1.09	1.88	-0.85	2.36	1.34
EF	0.14	1.97	10.31	1.11	2.26	0.93	0.026	Reference	3.08	—	7.68	14.3	0.005	7.26	4.05
Assessment indices were calculated based on average ultramafic rock values															
CF	0.925	2.86	61.9	1.195	18.07	1.02	6123.3	0.56	3.7	212,5	7.68	1082	11.1	21.75	7.56
Igeo	-8.11	0.32	17.53	0.11	0.09	0.04	43.75	0.17	1.18	-39,08	1.09	14.6	-35.25	7.07	1.56
EF	1.65	5.09	110.36	2.13	2.26	1.01	10916.71	Reference	3.08	378.85	4.11	1079.46	11.07	38.78	7.54
Assessment indices were calculated based on average mafic rock values															
CF	0.12	0.32	0.88	0.31	10.43	0.6	6123.33	0.64	0.93	0.72	0.07	2.28	0.24	0.13	0.65
Igeo	-1.08	0.04	0.25	0.03	0.05	0.03	43.75	0.19	0.3	-0.13	0.01	0.03	-0.77	0.04	0.13
EF	0.19	0.5	1.38	0.49	16.29	0.52	9564.59	Reference	1.44	1.13	0.11	1.99	0.21	0.21	0.57
PEL		108*	91	315	42.80*	160.4*	-	-	17	-	-	-	-	-	-
TEL	-	18.7*	35	123	15.9*	52.3*	-	-	5.9	-	-	-	-	-	-
PEC	-	32	36	120	23	-	-	-	33	-	-	-	-	-	-
TEC	-	150	130	460	49	-	-	-	9.8	-	-	-	-	-	-

PEL= Probable effect level (Smith et al. 1996). TEL= Threshold effect level (Smith et al. 1996). PEC= Probable effect concentrations (from Mac Donald et al. 2000). TEC=Threshold effect concentrations (from Mac Donald et al. 2000). PEL*= Probable effect level (Essien et al. 2009). TEL*= Threshold effect level (Essien et al. 2009).

of mafic rock composition, which denotes "considerable contamination"; the CF values >6 for Pb, Fe, Sr, Ba, and Rb based on background values, Pb, Ni, Mn, Th, Sr, Ba, Ti, Rb, Ga base on the average of ultramafic rock composition, and Ni and Mn base on the average of mafic rock composition which indicates a considerable risk. The Igeo values show that Ba, Sr, and Ga were "moderately to heavy polluted"; Rb and Pb were "heavily polluted"; Fe was "extremely polluted" for sediment according to base on background values. Mn, Pb, Ba, and Rb were the highest ecological risk according to base on the average of the ultramafic rock composition, and also Mn was a considerable risk due to the average of the mafic rock composition. EF values indicate that Ga was moderate enrichment, Rb and Sr were moderate-severe enrichment, and Pb and Ba were severe enrichment based on the background. Cu was moderate enrichment; Ti and Ga were severe enrichment; Rb was severe enrichment; Ba, Mn, Pb and Th were extremely enriched based on the ultramafic rock composition. Ni and Mn were extremely enrichment based on the mafic rock composition. Ni and Mn are important metals in the studied stream sediments. Many sample sites in the Middle Eocene Maden Group consist of basaltic and andesitic volcano-sedimentary rock. Calculated EF values show that Ni and Mn may be indicator metals in the studied stream sediments as Pb. Calculated threshold values according to Ni and Cr values are indicated that the calculated threshold values of Ni and Cr are higher than 72, 0.89 times PEL values, and 194; 2.57 times TEL values, respectively. The threshold value of Cu is 2.26 times higher than TEL and 1.49 times PEC as Pb and Zn threshold values are below PEL, TEL, PEC, and TEC values. The threshold values indicate that Ni, Cr, and Cu may be both ecotoxicological risks to the studied sediments and indicators for a new exploration mineral source. Giesy and Hoke (1990) determined that As > 8 and Cu > 50 "heavily polluted", and Cr; 25-75 "moderately polluted". In addition to As, Cu, and Cr median values (1.85, 28, and 240.5, respectively) in the Inci stream,

sediment was heavily polluted only in terms of Cr. Sediment quality assessment guidelines (SQGs) are an important and useful parameter for sediment pollution for determination and interpretation (Swartz 1999, Mac Donald et al. 2000). Extensive anthropogenic activities characterise chromite mining in the Guleman region since 1936. This is shown that the stream sediment has the highest metal concentrations, both natural and anthropogenic. Primary mineralization is chromites. There are many secondary minerals, pentlandite, magnetite, hematite, and ilmenite, around the Guleman chromite mining area (Başpınar 2006, Özek et al. 2017). At this moment, Cr and Ni enrichments were determined in the Inci stream area due to weathering of the chromites and pentlandite, millerite (nickel sulfide minerals), and the other Cr and Ni minerals. The higher Ti and Fe values are by weathering of the ilmenites. The high Cr, Mn, Ni, and Zn contents have been stated by the presence of montmorillonite in stream sediments by Alexakis (2011). This study is shown that lithological features and mineralization are effective on stream sediment metal concentrations. It is well-known that low mobility elements in flow direction and mechanically enrichment next to the source can be used as path-finder elements. In contrast, in locations away from the source, more mobile elements have low ionic potential values (<3) and are enriched in fine-grained sediments. They consider average ophiolite concentration a lithogenic source, especially observed Cr and Ni concentrations. " High Cr and Ni concentrations in the stream sediments of East Attica represent a case of pollution that occurs naturally", and As content is both natural and anthropogenic (Förstner and Müller 1981, Alexakis 2011). It was determined that the enrichment factor value was not expected when compared to the background (basic value) values. It has been determined that this situation is due to the high Cr concentration in the basement rocks in the region.

4. Conclusion

The study summarizes the discussion of the normalization values in the equations of the assessment pollution index. Hereby, the background values were selected from the average of regional ophiolitic and basaltic rocks and used the average of the Earth's crust ultramafic and mafic rocks. The assessment of contamination values was calculated in three stages. Due to many sample sites in mafic lithology, the highest contamination values in the Inci stream sediments were obtained from calculations by the average ultramafic rock compositions. Also, Guleman ophiolites are an important factor in the source of metals. Different ionic properties of metals and possible mineralizations have been the cause of contamination or high concentration in the Inci Stream sediments. Between Ni and Mn, Fe; Cu and Cr; Pb and Zn, Mn, Fe, Th, and Rb, positive correlation relationships suggest that they were transported from the same source. EF, CF, and Igeo values indicate that Pb represents primary ore metals; Cu, Mn, Ni, and Cr accompany the accessory elements such as Rb, Sr, Ba, Ga, Ti, and Th. All these elements have a high concentration to create an atoxic effect on the Inci stream sediments' ecosystem. The calculated Cu, Ni, and Cr threshold values are higher than PEL and TEL. These data suggest that Cu, Ni, and Cr are characteristic elements in terms of the background influences and ecotoxicological risks. There is a lot of factor on metal concentrations through drainage systems. Both lithologically anthropogenically and mineralizingly produced hazardous heavy metals in stream sediment are transported and accumulated under the control of the stream sediments. Of course, contamination is not an obstacle to mineral exploration. A possible Cu, Pb-Zn, Mn, Ni, and Cr mineralization may be explored. More multidisciplinary studies involving biologists, biochemists, and geologists are required in light of the growing understanding of the connections between human health and geochemistry in order to comprehend the biogeochemical cycle of specific metals and

evaluate the effects of urbanization on the sediments of these streams.

References

- Ackerman, F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of eustrine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, **1**, 518-527.
- Aktaş, G. and Robertson, H.F., 1984. The Maden Complex. SE Turkey: evolution of a Neotethyan active margin. J.E. Dixon. A.H.F. Robertson (Eds.). *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*, The Geological Society by Blackwell Scientific Publication. Oxford. London. Edinburgh. Boston. Palo Alto. Melbourne, 375-401.
- Alexakis, D., 2011. Diagnosis of stream sediment quality and assessment of toxic element contamination sources in East Attica, Greece. *Environment Earth Science*, **63**, 1369-1383.
- Başpınar, G., 2006. Platinum group element geochemistry of the Guleman (Elazığ) chromium deposits district. Master Thesis, Firat University Sciences Institute, Elazığ, 138.
- Baksh, P. and Jugade, R., 2021. Distribution Association and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals and Influencing Factors in Major Industrial Stream Sediments of Chandrapur District, Central India. *Water Air Soil Pollution*, **232**, 4-16.
- Buhiyan, M.A.H., Parvez, L., Islam, M.A., Dampare, S.B. and Suzuki, S., 2010. Heavy metal pollution of coal mine affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 384-392.
- Cook, J.A., Andrew, S.M. and Johnson, M.S., 1990. Lead, zinc, cadmium and fluoride small mammals from contaminated grass-land established on fluorspar tailings. *Water Air Soil Pollution*, **51**, 43-54.
- Çakır, Ü., 1994. Geological characteristics of the Batı Kef (Guleman-Elazığ) chromium deposit. *Geological Bulletin of Turkey*, **37**, 15-29.
- Çimen, O., Köksal Toksoy, F., Öztüfekçi Önal, A. and Örgün Tutay, Y., 2015. Environmental

- Contamination of Heavy Metals and Chrysotile Asbestos in The Munzur and Pülümür Streams (Tunceli, Turkey). *Ofioliti*, **40**, 27-36.
- Engin, T., 1985. Petrology of the peridotite and structural setting of the Batı Kef-Doğu Kef chromite deposits, Guleman, Elazığ, Eastern Turkey. *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*, I.M.M. Edinburg. England, 229-240.
- Ertürk, M.A., Beyarslan, M., Chung, S.L. and Lin Te-H., 2018. Eocene magmatism (Maden Complex) in the Southeast Anatolian Orogenic Belt: Magma genesis and tectonic implications. *Geoscience Frontiers*, **9**, 1829-1847.
- Essien, J.P., Antai, S.P. and Olajire, A.A., 2009. Distribution, Seasonal Variations and Ecotoxicological Significance of Heavy Metals in Sediments of Cross River Estuary Mangrove Swamp. *Water Air Soil Pollution*, **197**, 91-105.
- Förstner, U. and Müller, G., 1981. Concentration of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in River Sediments: Geochemical Background, Mans Influence and Environmental Impact. *Geological Journal*, 417-432.
- Galan, E., Gomez-Ariza, J.L., Gonzalez, I., Fernandez-Caliani, J.C., Morales, E., Giesy, J.P. and Hoke, R.A., 1990. Freshwater sediment quality criteria: Toxicity bioassessment, In sediment chemistry and toxicity of in-place pollutants. Ed: R. Baudo. J.P. Giesy and M. Muntao. Ann Arbor: Lewis Publishers 391.
- Hakanson, L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control a sediment logical approach. *Water Research*, **14**, 975-1001.
- Helke, A., 1962. The metallogeny of the chromite deposits of the Guleman area. *Economic Geology*, **57**, 954-962.
- Kalender, L. and Bölücek, C., 2004. Major and Trace Element Contamination of Groundwaters Stream Sediments and Plants of the Abandoned Mines in Keban District (Elazığ) of Eastern Anatolia, Turkey. *57. Geological Congress of Turkey*, 187-188.
- Kalender, L. and Bölücek, C., 2007. Environmental Impact and Drainage Geochemistry in the Vicinity of the Harput Pb-Zn-Cu Veins; Elazığ, SE Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **16**, 241-255.
- Kalender, L., 2012. Environmental impact and drainage geochemistry of the abandoned Keban Ag-Pb-Zn deposit working Maden Cu deposit and alpine type Cr deposit in the Eastern Anatolia, Turkey. *Geochemistry*, Ed: Dionisions Panagiotaras. in *Technology Croatian*, 345-370.
- Kalender, L. and Çiçek Uçar, S., 2013. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*, **134**, 73-84.
- Lazzari, A., Rampazzo, G. and Pavoni, B., 2004. Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. *Estuar Coast Shelf Science*, **59**, 429-440.
- Mac Donald, D.D., Ingersoll, C.G. and Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus based sediment quality guidelines for fresh water ecosystems. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, **39**, 20-31.
- Mason, B., 1966. Principles of geochemistry. John Wiley and Sons, New York, 328.
- Muller, G., 1981. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckarsund seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemanager Zeithung*, **105**, 157-164.
- Obiora, S.C., Chukwu, A., Toteu, S.F. and Davies, T.C., 2016. Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils Around Lead (Pb) - Zinc (Zn) Mining Areas in Enyigba, Southeastern Nigeria. *Journal Geological Society of India*, **87**, 453-462.
- Özek, G., Akgül, M., Nurlu, N. and Yapici, N., 2017. Geochemistry and tectonic setting of the Guleman ophiolite (Elazığ) and PGE contents of chromite and their host rocks. International Participation 40th Year Geology Symposium Adana/Turkey, v.1.
- Persaud, D., Jagumagi, R. and Hayton, A., 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario, Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment Toronto, Ontario, **27**.

- Rhoads, B.L. and Cahill, R.A., 1999. Geomorphological assessment of sediment contamination in an urban stream system. *Applied Geochemistry*, **14**, 459-483.
- Romero, A., Gonzalez, I. and Galan, E., 2013. Trace elements absorption by citrus in a heavily polluted mining site. *Journal of Geochemical Exploration*, **113**, 76-85.
- Sağıroğlu, A., Akgül, B., Akgül, M. and Kalender, L., 2009. Isotope geochemistry of the mineralizations relationship to Upper Cretaceous Elazığ Magmatites in the East Anatolia District: an approach to investigate the sources of metals and magmatites, TÜBİTAK, Project No:106Y175.
- Sakan, S.M., Djordjevic, D.S., Manojlovic, D.D. and Polic, P.S., 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environment Management*, **90**, 3382-3390.
- Shutherland, R.A., 2000. Bed sediment associated trace metals in an urban stream, Oahu. Hawaii. *Environmental Geology*, **39**, 611-627.
- Singh, M., Ansari, A.A., Muller, G. and Singh, I.B., 1997. Heavy metals in freshly deposit sediments of Gomti river (atributary of the Ganga river): effects of human activities. *Environmental Geology*, **29**, 246-252.
- Smith, S.L., Mac Donald, D.D., Koenleyside, K.A., Ingersoll, C.G. and Field, J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal of Great Lakes Research*, **22**, 624-638.
- Stercekeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N. and Schwartz, C., 2006. Trace elements in soil developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, **136**, 912-929.
- Swartz, R.C., 1999. Consensus sediment quality guidelines for PAH mixtures. *Environmental Toxicol Chemical*, **18**, 780-787.
- Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffery, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoland Wiss. Meeresunters*, **33**, 566-575.
- Üşümezsoy, Ş., 1990, On the formation mode of the Guleman chromite deposits (Turkey). *Mineral Deposita*, **25**, 89-95.
- Varol, M., 2011. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, **195**, 355-364.
- Yılmaz, Y., Yiğitbaş, E. and Yıldırım, M., 1987. Güneydođu Anadolu'da Triyas sonu tektonizması ve bunun jeolojik anlamı. Türkiye 7. Petrol Kongresi Bildiriler, 65-77.
- Yiğitbaş, E., Genç, S.C. and Yılmaz, Y., 1993. Güneydođu Anadolu Orojenik kuşağında Maden Grubu'nun tektonik konumu ve jeolojik önemi. A.Suat Erk Jeoloji Sempozyumu 2-5 Eylül Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, 251-264.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 045804 (1072-1080)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 045804 (1072-1080)

DOI: 10.35414/ akufemubid.1241354

Araştırma Makalesi / Research Article

Emet Espey Konsantratör Tesisi Düşük Tenörlü Kolemanit Konsantresinin Hidrosiklon ile Bor İçeriğinin Yükseltilmesi

Zehra Ebru SAYIN^{1*}, Ayşegül YİĞİT², Mehmet SAVAŞ³¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.² Pınar Mermer, Afyonkarahisar.³ Eti Maden Emet Bor İşletme Müdürlüğü Emet/Kütahya.Sorumlu yazar e-posta*: zerkan@aku.edu.tr
altinpinaraysegul@gmail.com
msavas69@hotmail.comORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1949-3127>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1960-773X>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0383-0793>

Geliş Tarihi: 24.01.2023

Kabul Tarihi: 24.06.2023

Öz

Bu çalışmada, Kütahya Emet Espey Konsantratör Tesisinde üretilen, ancak tenörünün düşük olması nedeniyle, sektörde ve/veya bor rafine ürünü borik asit üretiminde kullanılmayan -3 + 0 mm tane boyut dağılımına sahip, %32 - 38 B₂O₃ tenörlü kolemanit konsantresinin hidrosiklon ile bor içeriğinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Beslenen malzemenin yaklaşık %5'ini oluşturan düşük tenörlü ürün, stok sahalarında yaklaşık 500.000 ton birikmiş durumda olup, tesisin tasarımı gereği halen de üretilmeye devam edilmektedir. -3 + 0 mm tane fraksiyonunda olan bu düşük tenörlü ürünün kullanılabilir tenör olan en az %42 B₂O₃ içeriğine yükseltilmesi amacıyla yapılan çalışmaya kil açma/dağıtma işlemi ile başlanmıştır. Yapılan elek analizi sonuçları ile 1 mm tane boyutu üzerinde kalan ve malzemenin ağırlıkça %31'ini oluşturan kısmının %46,26 B₂O₃ içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. 1 mm tane boyutu altında kalan malzeme ile yapılan hidrosiklon çalışmalarında ise, en uygun sonuçlara %10 katı/sıvı oranında, 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkış çaplarında ve 1 bar besleme basıncında ulaşılmıştır. Elde edilen kullanılabilir konsantre tenörünün %44,73 B₂O₃, veriminin ise %98,44 B₂O₃ olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Bor; Kolemanit;
Hidrosiklon; Emet;
Kil

Increasing Boron Content of Low Grade Colemanite Concentrate at Emet Espey Concentrator Plant by Hydrocyclone

Abstract

In this study, it was aimed to upgrade the boron content of 32-38% B₂O₃ colemanite concentrate with -3 + 0 mm grain size distribution, which is produced in Kütahya Emet Espey Concentrator Facility, but cannot be used in the industry and/or in the production of boric acid, a boron refined product due to its low grade, by hydrocyclone. The low grade product, which constitutes approximately 5% of the feed material, has accumulated approximately 500,000 tons in the stock areas and is still being produced due to the design of the facility. The work carried out in order to increase this low grade product, which has a grain fraction of -3 + 0 mm, to a usable grade of at least 42% B₂O₃, started with the clay dispersing process. With the results of the sieve analysis, it has been determined that the part above 1 mm grain size and constituting 31% by weight of the material has a B₂O₃ grade of 46.26%. In hydrocyclone studies carried out with material which a particle size of less than 1 mm, the most suitable results were obtained at 10% solid/liquid ratio, 8 mm vortex - 6.4 mm apex outlet diameters and 1 bar feed pressure. It was determined that the usable concentrate grade obtained was 44.73% B₂O₃, and the yield was 98.44% B₂O₃.

Keywords

Boron; Colemanite;
Hydrocyclone; Emet;
Clay

1. Giriş

Bor mineralleri, evaporasyon yoluyla oluşmakta, içeriklerinde sodyum, kalsiyum veya magnezyum elementleri bulunmaktadır. Doğada 150'den fazla bor minerali olmasına rağmen ekonomik değer taşıyanlar tinkal, kolemanit ve üleksittir. Deterjandan silah sektörüne, uzay sanayiinden nükleer alana, fotoğrafçılık, boya ve kağıt sektörü gibi hemen hemen her alanda bor mineralleri kullanılmaktadır. Gerek çıkarılan bor minerallerinin kalitesi gerekse çıkarma koşullarının uygunluğu nedeniyle bor, Türkiye için büyük bir ekonomik kaynaktır (Yiğitbaşıoğlu 2004). Bor, rezerv açısından değerlendirildiğinde ise Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahip olan Türkiye'de; önemli bor yataklarından tinkal, Kırka/Eskişehir'de, kolemanit ise Emet/Kütahya, Bigadiç/Balıkesir ve Kestelek/Bursa'da bulunmaktadır (İnt. Kyn. 1). Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) ve tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)'dir. Ayrıca, Balıkesir – Bigadiç'te üleksit rezervi mevcuttur ve Bursa – Kestelek'te ise zaman zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir (İnt. Kyn. 1).

Bor minerallerinin, özelinde çalışmaya konu olan kolemanitin konsantratör tesislerinde zenginleştirilmesi sürecinde bir miktar kolemanit kayıp olarak atık barajlarına gönderilirken, üretimin yaklaşık %5'ini oluşturan ve yaklaşık 500.000 ton stoklarda birikmiş olan, 0-3 mm tane boyutundaki düşük tenörlü yıkanmış ürün sektörde ve/veya borik asit üretiminde kullanılamamaktadır. Bor'un dünya üzerindeki önemine istinaden, araştırmacılar bor üretimindeki kayıpları geri kazanmak amacıyla çeşitli araştırmalar yapmış ve yapmaktadırlar (Şensöz vd. 2021, Uçar ve Yargan 2009, Erkan vd. 2004, Yamık vd. 2004, Bentli vd. 2004, Erkan vd. 2003, Sönmez vd. 1997, Aytakin vd. 1988, Yazar 1973).

Bor mineralleri kil içeriği nedeniyle laboratuvarında zenginleştirme çalışmaları esnasında iri atıkları suda bekletme, mekanik karıştırıcıda açma/dağıtma ve son olarak da sınıflandırma yöntemi ile kil içerikli şlamın uzaklaştırılması ve kili uzaklaştırılmış bor ile çalışılması gerektiği çeşitli araştırmalarda

vurgulanmıştır (Erkan vd. 2004, Erkan vd. 2003, Aytakin vd. 1988, Yazar 1973).

Gravite ve merkezkaç kuvvetinden yararlanarak, özellikle ince tane boyutunda sınıflandırma konusunda çok etkili olan hidrosiklon, tanecikleri boyutlarına ve yoğunluklarına bağlı olarak ayırabilen, sınıflandırma, zenginleştirme ve kıvamlaştırma amacıyla kullanılan bir cihazdır. Klasik hidrosiklon çalışma prensibinde, hidrosiklon içindeki akış yörüngesinde partiküller çepere doğru bir merkezkaç kuvvet ve merkeze doğru bir direnç kuvvetinin etkisi altında kalmaktadır. Meydana gelen merkezkaç kuvvet partiküllerin çökme hızlarını arttırmaktadır ve böylece taneler hidrosiklonun yapısına bağlı olarak hacim veya özgül ağırlıklarına göre ayrılmaktadırlar. Hızlı çöken partiküller (iri/ağır taneler) siklon duvarına doğru itilirler ve bu kısımda akış az olduğundan partiküller alt çıkış yönünde hareket ederler. Yavaş çöken taneler (ince/hafif taneler) ise direnç kuvveti nedeniyle siklon merkezi civarındaki düşük basınç zonundan üst çıkış borusuna doğru hareket ederek ortamdan ayrılırlar (Yıldız 2010, Emrulloğlu 1985). Konik bölgenin en küçük kesitli kısmı hidrosiklon alt çıkış açıklığını (apex) oluşturmaktadır ve ayarlanabilir çapta imal edilmektedir. Girdap bulucu ise ayırma mekanizmasında etkindir çapı büyüdükçe (vortex) üst akım tane boyutu irileşmektedir. Siklon gövdesi çapı, besleme borusu çapı, üst ve alt çıkış çapları hidrosiklon ile çalışmada etkindir.

Çalışmada, kolemanit cevherinin konsantratör tesisi çıkışında ayrılan, 3 mm tane boyutu altında kalan yıkanmış, %32-38 B_2O_3 aralığındaki düşük tenörlü ürününün kilinden ayrılarak bor içeriğinin yükseltilebilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda kullanılan numune, Eti Maden Emet Bor İşletmesi Espey Konsantratör tesisi çıkışında yer alan ünitelerden -3 mm tane boyutuna ve %32-38 B_2O_3 içeriğine sahip stoğun üst ve yan yüzeylerinden mümkün olduğunca stoğu temsil edecek bir sistematik dahilinde, bir çok farklı noktadan tarama yöntemi ile, üzerindeki atmosferle

temas eden tabaka 10 cm kadar sıyrıldıktan sonra açılan yeni yüzeylerden alınmıştır. Alınan 200 kg numune (Şekil 1) harmanlanarak 65 °C'ye ayarlı kurutma dolabında kurularak yüzey nemi uzaklaştırılmıştır. Numune bölme ve azaltma işlemlerinde konileme-dörtleme ve Jones Riffle Tip numune bölücü kullanılmıştır. Tesis içerisindeki stok alanı Şekil 2'de kontrol edilmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmada kullanılan düşük tenörlü kolemanit numunesi.

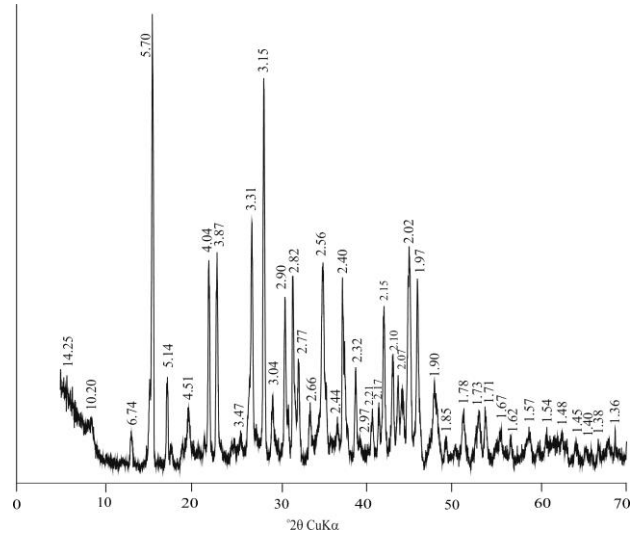


Şekil 2. Tesis içerisindeki stok alanı (int. Kyn. 2).

Deneysel çalışmalarda, ilk olarak numunelere farklı katı oranlarında ve karıştırma hızında mekanik aşındırma-dağıtma işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra düşük tenörlü ürünün tane boyut farkına göre zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Zenginleştirme parametreleri tenör ve verim açısından

incelenmiştir. Üründe safsızlık olarak yer alan demir ve arsenik, kolemanitten borik asit üretimi işleminde sorun teşkil etmediğinden bu çalışmada incelenmemiştir.

Karakterizasyon çalışmalarında, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde X-ışını difraksiyonu yöntemi ile XRD çekimi ve analizi yaptırılmıştır. Analiz sonucunda numunenin içeriğinin kolemanit olduğu belirlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Numunenin XRD analiz grafiği.

Kimyasal analiz için numuneler, Eti Maden İşletmeleri Ankara Analiz Laboratuvarlarına gönderilmiştir. Numunelere ait kimyasal analiz sonucu Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgedeki veriler incelendiğinde düşük tenörlü konsantrenin (Besleme Malı, BM) ortalama %37,20 B₂O₃ tenörüne sahip olduğu görülmektedir.

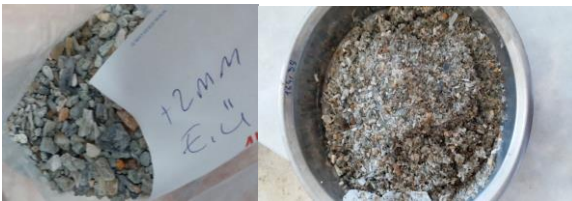
Numune içerisinde kil, topraklar halinde ve kolemanit yüzeyine sıvanmış durumda olduğundan zenginleştirme öncesinde, mekanik karıştırıcıda numune içerisindeki kile açma/dağıtma işleminin yapılması önem arz etmektedir. Kil açma çalışması %50 katı/sıvı oranında en uygun sonucu vermiştir. Çalışma koşullarının düzenlenmesinde, karıştırıcı hızı ve karıştırma süresinin kilin açılmasına etkisi elek analizleri ile gözlemlenmiş ve kademeli hız ayarı ile çalışılmasına karar verilmiştir. Tüm hidrosiklon çalışmalarında, toplam 30 dk olan mekanik karıştırıcıda açma/dağıtma süresinin; ilk 10 dk'sı

1100 dev/dk'da, devam eden 15 dk boyunca 1250 dev/dk ve son 5 dk ise 1400 dev/dk olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 1. Numunenin kimyasal bileşimi.

Bileşen	Birim	Sonuç
B ₂ O ₃	%	37,200
F	%	0,273
Na ₂ O	%	0,061
MgO	%	3,990
Al ₂ O ₃	%	3,590
SiO ₂	%	11,600
P ₂ O ₅	%	0,061
SO ₃	%	0,171
K ₂ O	%	1,330
CaO	%	21,800
TiO ₂	%	0,175
MnO	%	0,044
Fe ₂ O ₃	%	1,780
NiO	%	0,009
ZnO	%	0,007
As ₂ O ₃	%	0,289
Rb ₂ O	%	0,034
SrO	%	1,450
Cs ₂ O	%	0,060
Kızdırma Kaybı	%	16,000

Kil açma çalışmaları sonrası malzemenin tane boyut dağılımını ve tenör dağılımını tespit etmek için yaş elek analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen tane fraksiyonları susuzlandırılıp, etüvde 65°C'de kurutulmuştur. Çizelge 2'de numunenin bor oksit analizi sonuçları, Şekil 4'de +2 ve -2+1 mm tane fraksiyonlarına ait ürünlerin görseli verilmektedir. Analiz sonuçlarından ve görsellerden kolemanit kristallerinin yoğun olarak bu fraksiyonlarda biriktiği gözlenmektedir. Elde edilen verilerden hidrosiklon çalışmalarında kullanılacak malzemenin, numunenin belirlenen şartlarda hazırlanarak elenmesi ile 1 mm tane boyutu altında kalan kısmı olmasına karar verilmiştir.



Şekil 4. +2 mm ve -2+1 mm tane fraksiyonlarında kalan elenmiş malzemelerin görseli.

Çizelge 2. Numunenin bor oksit analizi sonuçları.

Tane Boyutu (mm)	Ağırlık %	Tenör %B ₂ O ₃	Dağılım % B ₂ O ₃
+1	30,95	46,26	37,77
-1+0,5	21,39	47,33	26,71
-0,5+0,212	16,09	45,93	19,49
-0,212+0,125	9,60	45,84	11,61
-0,125+0,063	1,65	37,99	1,65
-0,063+0,045	0,66	35,48	0,62
-0,045	19,66	2,69	1,40
BM Hesapla	100,00	37,62	
BM Analizle		37,91	

-1 mm'ye elenerek %10 katı/sıvı oranında hazırlanan malzeme, 44 mm gövde çaplı Mozley tip hidrosiklonla beslenerek, 5 dk rejime girmesi beklendikten sonra alt ve üst akımdan eş zamanlı numuneler alınmıştır. Hidrosiklon çıkış çaplarının belirlenmesi amacıyla yapılan birinci grup çalışma parametreleri Çizelge 3'de, katı/sıvı oranının belirlenmesi amacıyla yapılan ikinci grup çalışma parametreleri ise Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 3'deki parametrelerin tamamlanması ile elde edilen ürünlerin tenör ve verimleri değerlendirilmiştir ve Çizelge 4'de belirlenen apex ve vortex çapları kullanılmıştır.

Çizelge 3. Hidrosiklonunda birinci grup çalışma parametreleri.

Katı/Sıvı Oranı, %	Besleme Basıncı, bar	Apex, mm	Vortex, mm
10	1	4,5	8
		6,4	
	2	4,5	11,1
		6,4	
	1	4,5	14,3
		6,4	
2	4,5	14,3	
	6,4		

Hidrosiklon çalışmalarında giriş basınç ayarı 1 ve 2 bar olarak tercih edilmiştir. Hidrosiklon alt çıkış (apex çapı; 4,5 ve 6,4 mm) ve üst çıkış (vortex çapı; 8, 11,1 ve 14,3 mm) çapları değiştirilerek ayarlanabilir özellikte olan çıkışlar kullanılmıştır. Bu çaplar değiştikçe alınan ürünlerin içerikleri de değişir. En iyi verimi almak için en uygun çıkış

çaplarının belirlenmesi gerekmektedir. Deneysel çalışmalarının görseli Şekil 5’de verilmiştir.

Çizelge 4. Hidrosiklonlarda ikinci grup çalışma parametreleri.

Besleme Basıncı, bar	Apex, mm	Vortex, mm	Katı/Sıvı Oranı, %
1	6,4	11,1	5
			10
			15
		8	5
			10
			15



Şekil 5. a. Hidrosiklon Düzeneği, b. Genel Görüntüsü, c. Alt Çıkış (Apex) d. Üst Çıkış (Vortex) Parçaları

Çalışmada tercih edilen deney parametreleri, ön çalışmalar ile elde edilen örneklerin kil ve kolemanit içeriklerinin görsel olarak değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. Hidrosiklonlarda yapılacak her bir deney için yaklaşık 3'er kg katı numune kullanılmıştır.

3. Bulgular

Mekanik karıştırıcıda açma ve devamında yapılan elek analizi çalışmaları incelendiğinde, numunenin 1 mm tane boyutu üzerinin %46,26 B₂O₃ tenörüne sahip olduğu ve ana malzemenin ağırlıkça %31'ini oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu tespite istinaden çalışma tane boyutunun 1mm altında olmasına, 1 mm tane boyutu üstünde kalan malzemenin ise kullanılabilir ürün olarak başlangıçta elenerek ayrılmasına karar verilmiştir. Yapılan eleme ve kimyasal analizler sonucunda tane boyutu küçüldükçe %B₂O₃ tenörünün azaldığı tespit

edilmiştir. 1 mm tane boyutu altında kalan yaklaşık %33,75 B₂O₃ tenörüne sahip %69 oranındaki malzeme hazırlanarak belirlenen parametrelerde hidrosiklona beslenmiştir.

3.1 Birinci grup deney parametreleri ile çalışma

8 mm Vortex - 4,5 mm Apex Çıkışlarında;

%10 katı/sıvı oranında hazırlanan numune, 8 mm vortex - 4,5 mm apex çıkışları ile ayarlanan hidrosiklona 1 ve 2 bar giriş basınçlarında ayrı ayrı beslenmiştir. 1 bar basınçta yapılan çalışmanın %43,35 B₂O₃ tenör ve %82,34 B₂O₃ verim ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. 2 bar basınçta ise %39,68 B₂O₃ tenörlü malzeme %80,14 B₂O₃ verimi ile elde edilmiştir (Şekil 6).

8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlarında;

%10 katı/sıvı oranında hazırlanan numune, 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışları ile ayarlanan hidrosiklona 1 ve 2 bar giriş basınçlarında ayrı ayrı beslenmiştir. 1 bar basınçta yapılan çalışmanın %45,96 B₂O₃ tenör ve %97,73 B₂O₃ verimi ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. 2 bar basınçta yapılan çalışmada ise %38,95 B₂O₃ tenörlü malzeme %93,37 B₂O₃ verimi ile elde edilmiştir (Şekil 6).

11,1 mm vortex - 4,5 mm apex çıkışlarında;

%10 katı/sıvı oranında hazırlanan numune, 11 mm vortex - 4,5 mm apex çıkışları ile ayarlanan hidrosiklona 1 ve 2 bar giriş basınçlarında ayrı ayrı beslenmiştir. 1 bar basınçta yapılan çalışmanın %45,42 B₂O₃ tenör ve %65,43 B₂O₃ verimi ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. 2 bar basınçta yapılan çalışmada ise %46,33 B₂O₃ tenörlü malzeme %28,07 B₂O₃ verimi ile elde edilmiştir (Şekil 6).

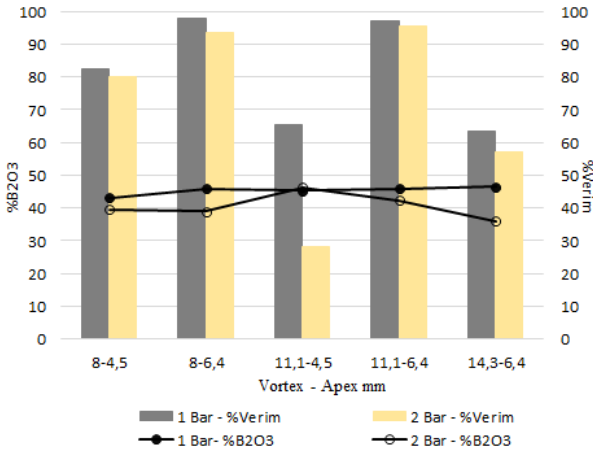
11,1 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlarında;

%10 katı/sıvı oranında hazırlanan numune, 11,1 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışları ile hazırlanan hidrosiklona 1 ve 2 bar giriş basınçlarında ayrı ayrı beslenmiştir. 1 bar basınçta yapılan çalışmanın %45,86 B₂O₃ tenör ve %96,92 B₂O₃ verimi ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. 2 bar basınçta yapılan çalışmada ise %42,27 B₂O₃ tenörlü malzeme %95,57 B₂O₃ verim ile elde edilmiştir (Şekil 6).

14,3 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlarında;

%10 katı sıvı oranında hazırlanan numune, 14,3 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışları ile ayarlanan hidrosiklona 1 ve 2 bar giriş basınçlarında ayrı ayrı beslenmiştir. 1 bar basınçta yapılan çalışmanın %46,44 B₂O₃ tenör ve %63,27 B₂O₃ verimi ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. 2 bar basınçta yapılan çalışmada ise %36,00 B₂O₃ tenörlü malzeme %57,19 B₂O₃ verimi ile elde edilmiştir (Şekil 6).

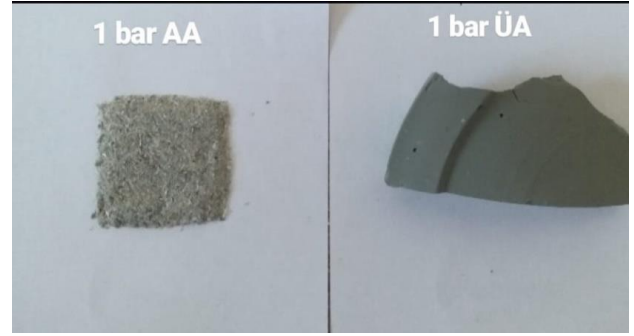
%10 katı/sıvı oranında tamamlanan çalışmalar ile en iyi sonuçların 1 bar basınçta elde edildiği tespit edilmiştir. Şekil 6'da 1 ve 2 bar basınçta yapılmış olan çalışmalardan elde edilen konsantrelerin tenör ve verim değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



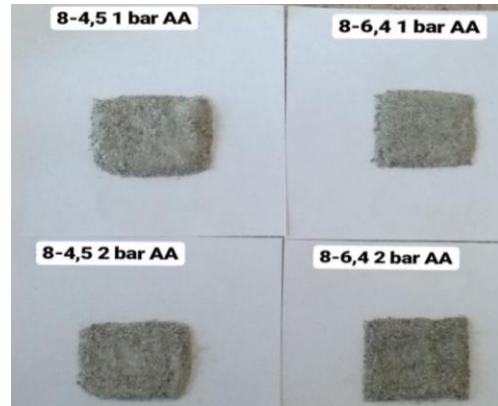
Şekil 6. 1 ve 2 bar basınçta vortex - apex değişimleri sonucu konsantrelerin tenör - verim grafiği.

1 bar besleme basıncında, hidrosiklon alt akım çıkışını sağlayan apex çapı daraldıkça kolemanit minerallerinin üst çıkışa yönlendiği ve dolayısıyla alt çıkış ürününün verimini düşürdüğü 8 - 4,5 mm ve 8 - 6,4 mm ile 11,1 - 4,5 mm ve 11,1 - 6,4 mm vortex ve apex çıkış çaplarının kullanıldığı çalışmalardan takip edilebilmektedir. 6,4 mm çaplı apex çıkışında, üst akım çıkışlarını sağlayan vortex çapının artması ise iri ürün olan kolemanitin 8 ve 11,1 mm çaplarında kalitesinin etkilenmediği, 14,3 mm üst çıkış çapında ise kolemanit tanelerinin kile karışarak üst çıkıştan gelmesi nedeniyle verimin düşmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Hidrosiklon besleme basıncının 2 bar'a yükseltilmesinde ise etkin bir ayırım sağlanamamıştır.

Şekil 7'de 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlarında, 1 bar basınçta yapılan çalışma ile elde edilen ürünlerin kurutulduktan sonraki alt (AA, konsantre, B₂O₃) ve üst (ÜA, atık, killi kısım) akım görselleri verilmektedir. Şekil 8'de apex değişimlerine yönelik 1 ve 2 bar besleme basınçlarında yapılan çalışmalardan elde edilen ürünlerin alt akım görselleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 7. 8 mm vortex - 6,4 mm apex, 1 bar AA ve ÜA görselleri.



Şekil 8. 8 mm vortex ile 4,5 ve 6,4 mm apex değişimlerinde 1 ve 2 bar'ın karşılaştırmalı AA görselleri.

Kolemanit minerali, beyaz ve grinin tonlarındaki renklere sahip bir mineral olduğundan, gang minerali olarak bulunan kil türlerinin ise yeşilin tonlarında renklere sahip olması kolemanit mineralinin zenginleştirilmesinde oldukça iyi bir ayırma özelliği oluşturmaktadır. Bu özellik göz ile ayırt edilebilmektedir. Görseller 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlarında elde edilen ürünlerde ki olumlu durumu ifade etmektedir.

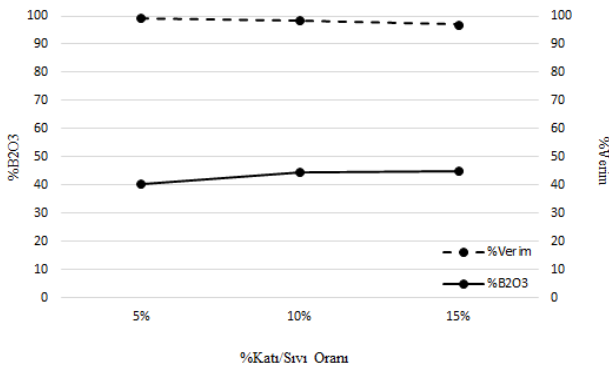
Grafik ve örnek görseller incelendiğinde en iyi sonuçların 11,1 - 6,4 mm (%45,86 B₂O₃ tenörü ve %96,92 B₂O₃ verimi) ve 8 - 6,4 mm (%45,96 B₂O₃

tenörü ve %97,73 B₂O₃ verimi) vortex ve apex çapları ile alındığı tespit edilmiştir.

3.2 İkinci grup deney parametreleri ile çalışma

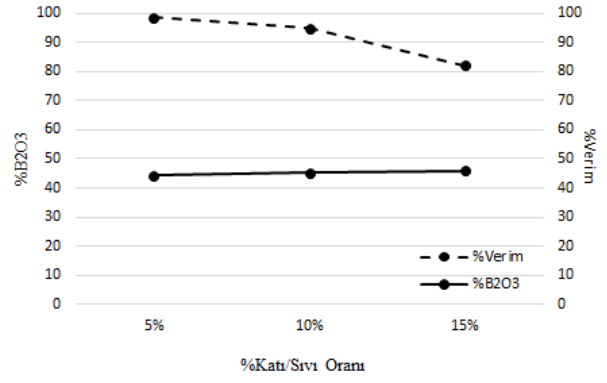
%10 katı/sıvı oranında tamamlanan birinci grup çalışmaları ile en iyi sonuçların 1 bar besleme basıncında 8 - 6,4 mm ve 11,1 - 6,4 mm vortex ve apex çapları ile alındığı tespit edildikten sonra koşulları optimize edebilmek amacıyla farklı katı/sıvı oranlarının çalışmaya etkisi incelenmiştir. 1 bar besleme basıncında, %5, 10 ve 15 katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır.

8 mm vortex ve 6,4 mm apex çıkış çaplarında %10 katı/sıvı oranında yapılan çalışmanın %45,96 B₂O₃ tenör ve %97,73 B₂O₃ verimi ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. %5 katı/sıvı oranında yapılan çalışmada %40,40 B₂O₃ tenörlü malzeme %99,30 B₂O₃ verim ile elde edilirken %15 katı/sıvı oranında yapılan çalışmada %45,07 B₂O₃ tenörlü malzeme %96,91 B₂O₃ verim ile elde edilmiştir (Şekil 9).



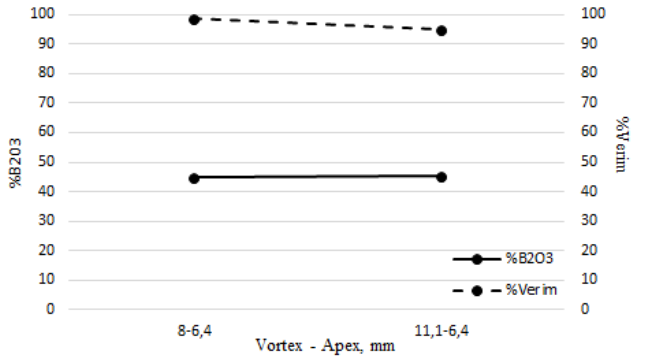
Şekil 9. 8 mm vortex – 6,4 mm apex çıkışlarında katı/sıvı oranına bağlı konsantrasyonun tenör – verim grafiği.

11,1 mm vortex ve 6,4 mm apex çıkış çaplarında %10 katı/sıvı oranında yapılan çalışmanın %45,86 B₂O₃ tenör ve %96,92 B₂O₃ verimi ile en uygun sonucu verdiği tespit edilmiştir. %5 katı/sıvı oranında yapılan çalışmada %44,25 B₂O₃ tenörlü malzeme %98,57 B₂O₃ verim ile elde edilirken %15 katı/sıvı oranında yapılan çalışmada %46,04 B₂O₃ tenörlü malzeme %82,07 B₂O₃ verim ile elde edilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. 11 mm vortex – 6,4 mm apex çıkışlarında katı/sıvı oranına bağlı konsantrasyonun tenör – verim grafiği.

%5, %10 ve %15 katı/sıvı oranı değişimlerinin tenör ve verim üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda her iki çıkış ayarları için de en iyi sonuçlar %10 katı/sıvı oranında elde edilmiştir (Şekil 11). Grafik incelendiğinde 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlarında daha iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 11. 8 ve 11,1 mm vortex değişimlerine göre konsantrasyonun tenör verim grafiği.

Sonuçlar ürünün kullanılabilirliği, tesis kapasitesi, çalışma şartları olmak üzere karşılaştırmalı olarak incelendiğinde en uygun koşulların; %10 katı/sıvı oranında, 1 bar besleme basıncında, 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışlı hidrosiklon ile elde edildiği tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucu elde edilen konsantrasyonun %45,96 B₂O₃ tenör ve %97,73 B₂O₃ verim değerine ulaştığı analiz ve hesap edilmiştir. Şekil 12'de ise çalışmaya ait görseller verilmektedir.



Şekil 12. 8 mm vortex - 6,4 mm apex %5, 10, 15 katı/sıvı oranlarında ÜA ve AA görselleri.

Hidrosiklon çıkışı ürün görsellerinden alt akımların daha beyaz-gri renklere ve taneli yapıda olduğu, üst akımların ise daha yeşil renklere ve kil formunda olduğu görülmektedir dolayısıyla bir zenginleştirmenin olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca alt akımlardan elde edilen %10 katı/sıvı oranındaki ürünün beyaz renge en yakın olduğu, yani bor içeriğinin en yüksek olduğunu görsel olarak da ispat edilmektedir.

4. Tartışma ve Sonuçlar

Mekanik karıştırıcıda %50 katı/sıvı oranında yapılan kil açma/dağıtma çalışması ve ardından yapılan elek analizi ile numunenin +1 mm tane boyutunda %46,26 B₂O₃ tenörüne sahip olduğu ve ana malzemenin ağırlıkça %31'ini oluşturduğu tespit edilmiştir. 1mm tane boyutu altında kalan, yaklaşık %33,75 B₂O₃ tenörüne sahip kısım ise hidrosiklon ile çalışılarak değerlendirilmiştir.

%10 katı/sıvı oranında gerçekleştirilen 1. grup hidrosiklon deney çalışmaları ile en uygun sonuçlara; 1 bar giriş basıncında yapılan, 8 - 6,4 mm ve 11,1 - 6,4 mm vortex ve apex değerleri ile ulaşılmıştır. 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışları ile hazırlanan hidrosiklon çalışmasından %45,96 B₂O₃ tenör ve %97,73 B₂O₃ verim ile konsantre elde edilmiştir. 11,1 mm vortex - 6,4 mm apex çıkışları ile hazırlanan hidrosiklon çalışmasından ise %45,86 B₂O₃ tenörlü konsantre %96,92 B₂O₃ verimi ile elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında en uygun sonuçlara %5, 10 ve 15 katı/sıvı oranlarının etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar değişmeyerek her iki çıkış açıklığı için %10 katı/sıvı oranının en uygun sonuçları verdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 8 mm vortex - 6,4 mm apex çıkış çaplarında hazırlanan hidrosiklon çalışmasında 1 bar basınçta %15 katı/sıvı oranı ile elde edilen %45,07 B₂O₃ tenör ve %96,91 B₂O₃ verimli konsantrenin de kullanılabilir değerde olduğu tespit edilmiştir.

Sonuçlar ürünün kullanılabilirliği, tesis kapasitesi, çalışma koşulları olmak üzere karşılaştırmalı olarak incelendiğinde en uygun çalışma koşullarının %10 katı/sıvı oranında, 1 bar besleme basıncında, 8 mm vortex - 6,4 mm apex hidrosiklon çıkışlarında olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler ile %45,96 B₂O₃ tenör ve %97,73 B₂O₃ verimli konsantre elde edilmiştir. Böylece 3 mm tane boyutu altında kalan, %32-38 B₂O₃ tenör aralığındaki yıkanmış ürün kullanılabilir tenöre (en az %42 B₂O₃) getirilerek katma değeri olan bir ürün elde edilmiştir. 1 mm tane boyutu üzerinde kalan ağırlıkça malzemenin %31'ini oluşturduğu kısım %46,26 B₂O₃ tenörlü kullanılabilir ürün olarak elde edilmiştir. 1 mm tane boyutu altında kalan %69 ağırlık oranındaki numune ile yapılan hidrosiklon çalışmalarından ise %45,96 B₂O₃ tenörlü ürün %50 ağırlık oranıyla konsantre olarak elde edilmiştir.

Sonuç olarak, başlangıçta %32-38 B₂O₃ tenör aralığındaki yıkanmış ürün eleme ve hidrosiklon çalışması sonucu, %46 B₂O₃ tenörü ile ana malzemenin %81'lik kısmı kullanılabilir ürün formunda elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ile yıllardır bekleyen ve sürekli olarak da tesise giren tüvenan cevher miktarının %5'i kadar stoğun üzerine ilave olan, -3 mm düşük tenörlü konsantre cevherler, borik asit üretiminde kullanılabilir ve ekonomiye ciddi katkılar sağlanmış olacaktır.

Diğer taraftan, depolama sahalarında yaklaşık 500.000 ton birikmiş olan yıkanmış ürün yaklaşık 23.000 m² alanı kaplamakta olup, değerlendirilmesi ile stoklama ve çevre sorunlarının önüne geçilecek ve stoklama alanlarında yaklaşık %81'lik alan tasarrufu sağlanarak katkıda bulunulmuş olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 17.KARİYER.220 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Aytekin, Y., Lübiç, C. ve Yamık, A., 1988. Kırka tinkal cevherinin flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin araştırılması. 2. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu. Ed Yavuz Aytekin, İzmir, 268-280.

Bentli, İ., Bursalı, L., Ediz, N. ve Tatar, İ., 2004. Emet - Hisarcık şlam atıklarının zenginleştirilmesi ve etiketlenmesi. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 87-90.

Emrullahoğlu, Ö. F., 1985. Cevher hazırlamada koyulaştırma, klasifikasyon, kömür hazırlama ve çözümlü problemler. 28, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 96 sf.

Erkan, Z. E., Akar, A. ve Savaş, M., 2003. Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık baraj atıklarının değerlendirilebilirliğinin araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (1), 161-174.

Erkan, Z. E., Akar, A. ve Savaş, M., 2004. Espey baraj atıklarının değerlendirilebilirliğinin araştırılması. II. Bor Çalıştayı, Zonguldak.

Sönmez, E., Özdağ, H. ve Savaş, M., 1997. Ses ötesi dalgaların kolemanit atıklarının zenginleştirilmesinde kullanımı. Türkiye 15. Madencilik Kongresi, Ankara, 319-323.

Şensöz, H., Sayın, Z. E., Savaş, M. ve Erdoğan, Y., 2021. Emet bor üretim tesisleri atıklarının lityum içeriğinin incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 1460-1469.

Uçar, A. ve Yargan, M., 2009. Emet Espey bor tesisi ince gölet atıklarından flotasyonla arsenik minerallerinin uzaklaştırılabilirliğinin araştırılması. Türkiye 21. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya, 487-492.

Yamık, A., Uçar, A., Şahbaz, O. ve Demir, U., 2004. Emet Espey konsantratörü -25 mm bor atıklarının

hidrosiklon ile zenginleştirilmesi. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.

Yarar., B, 1973. Düşük tenörlü kolemanit cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi. 3. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara, 571-588.

Yıldız, N., 2010. Cevher hazırlama ve zenginleştirme. ERTEM Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti., Ankara, 293-412.

Yiğitbaşıoğlu, H., 2004. Türkiye için önemli bir maden: bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2), 13 – 25.

İnternet Kaynakları

1-<https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>, (21.01.2022).

2-
https://earth.google.com/web/search/emet+eti+maden/@39.36625906,29.27548458,846.70677356a,873.66013868d,35y,0h,0t,0r/data=CigilgokCTUum3B3PkNAEUkZDFigOkNAGdl_3mfqODtAIU5jdCYsMDtA, (06.04.2023).